

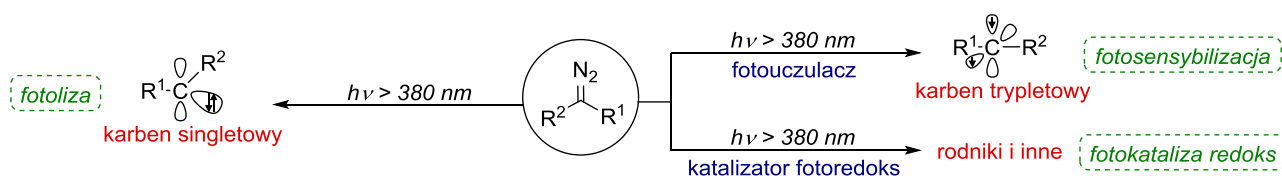
DIAZOALKANY DONOROWO-AKCEPTOROWE W REAKCJACH INDUKOWANYCH ŚWIATŁEM WIDZIALNYM

Katarzyna Orłowska

Od początków ludzkości światło słoneczne budziło zachwyt i zainteresowanie człowieka. Zjawiska zachodzące w jego obecności w Naturze, w tym proces fotosyntezy, do dziś stanowią inspirację dla naukowców wielu dziedzin. W rezultacie, w obrębie nauk chemicznych wyodrębniła się nowa dziedzina – *fotokemia*, której istotą są procesy indukowane światłem. Potencjał w nich drżący, dostrzegł już w 1912 roku włoski chemik G. Ciamician, który przewidywał zastosowanie tego odnawialnego źródła energii na skalę przemysłową. Choć dziś opracowano jeszcze niewiele procesów technologicznych, **wykorzystanie energii fotonów jest szeroko docenianym podejściem, pozwalającym na pokonywanie wysokich energii aktywacji i syntezę związków często niemożliwych do otrzymania za pomocą innych strategii oraz wielu produktów naturalnych i farmaceutyków.**

W ostatnich latach w branży chemicznej oczekuje się rozwiązań wpisujących się w zasady zielonej chemii. Szczególny nacisk kładziony jest na ekologię a więc wykorzystanie odnawialnych źródeł energii czy biomasy. Wraz ze swoimi zaletami, **procesy wykorzystujące światło widzialne są idealnym kandydatem do opracowywania alternatywnych metodologii oraz projektowania nowych reakcji.**

Transformacje zachodzące w obecności światła widzialnego są zatem tematem intensywnych badań i spotykają się z olbrzymim zainteresowaniem chemików syntetyków i przemysłu farmaceutycznego. Istotnym aspektem ich rozwoju jest odkrywanie prekursorów reaktywnych indywiduów. Na przełomie ostatnich lat udowodniono, że **diazo związki stanowią intrygującą grupę reagentów, będącą źródłem różnorodnych reaktywnych form - karbenów (w stanie singletowym lub trypletowym), rodników, a nawet ekwiwalentów karbinowych.** Karbeny singletowe generowane są na drodze *fotolizy* w wyniku absorpcji światła przez związek diazoorganiczny. W obecności fotouczulacza natomiast zachodzi *fotosensybilizacja* do karbenu trypletowego, a *fotokataliza redoks*, której istotą są indukowane światłem transfery pojedynczego elektronu pozwala na wygenerowanie rodników i innych indywiduów (Schemat 1).



Opracowywanie fotochemicznych reakcji z udziałem związków diazoorganicznych jest szczególnie pożądane, ponieważ dostępne metody ich aktywacji wymagają zastosowania toksycznych kompleksów metali ciężkich. **Niestety, w literaturze dostępnych jest niewiele informacji dotyczących przemian diazo związków zachodzących pod wpływem światła widzialnego, a do tej pory w tego typu reakcjach wykorzystano jedynie α -diazoestry oraz α -arylo- α -diazoestry.**

Aby, uzupełnić lukę w wiedzy na temat fotochemii związków diazoorganicznych, w swojej pracy skupiam się na badaniu reaktywności diazoalkanów donorowo-akceptorowych – poznanych już α -arylo- α -diazoestrów, a także innych - jeszcze nie przebadanych pochodnych. Głównym tematem moich zainteresowań badań jest przede wszystkim identyfikacja reaktywnych indywiduów generowanych w obecności światła widzialnego i dogłębne zbadanie mechanizmów, w które są zaangażowane.

W pierwszej części swoich badań opracowałam indukowaną światłem widzialnym metodę syntezy allenów z α -arylo- α -diazoestrów jako prekursorów karbenów oraz sulfidów propargilowych. Reagenty te tworząc ylidy, ulegają przegrupowaniu [2,3]-sigmatropowemu do produktu końcowego z wysokimi i dobrymi wydajnościami, bez dodatku fotokatalizatora.

W dalszej części projektu planuję rozszerzyć zakres badanych przeze mnie diazo związków do innych diazoalkanów donorowo-akceptorowych, które do tej pory nie zostały przebadane w warunkach fotochemicznych. W szczególności planuję zbadać enolowe związki diazoorganiczne oraz α -winylo- α -diazoestry. Ze wstępnych analiz przeze mnie przeprowadzonych wynika, iż absorbują one światło widzialne.