

Asymetryczne hydroksylowanie związków karbonylowych tlenem singletowym generowanym fotochemicznie

Dominika Walaszek

Promotor: prof. dr hab. Dorota Gryko

Celem mojej pracy było opracowanie wydajnej i stereoselektywnej metody hydroksylowania związków karbonylowych tlenem singletowym generowanym fotochemicznie. Reakcja oryginalnie prowadzona w obecności *mezo*-tetrafenyloporfiryny (fotosensybilizator) oraz prostych organokatalizatorów (aminokwasów lub eterów sililowych diaryloprolinoli) pozwalała uzyskać pożądane produkty z umiarkowanymi wydajnościami i enancjoselektywnościami.

W ramach swoich badań, przeprowadziłam optymalizację warunków oraz struktury organokatalizatora reakcji modelowej – hydroksylowania 3-fenylopropanalu. Udowodniłam, że rolę organokatalizatora może pełnić wiele cyklicznych amin II-rzędowych, przy czym w reakcjach katalizowanych imidazolidynonami otrzymywałam produkt o konfiguracji *S*, podczas gdy w reakcjach prowadzonych w obecności II-rzędowych amidów L-proliny, dominował enancjomer *R*.

W kolejnej części projektu otrzymałam 5 nowych chiralnych porfiryn podstawionych amidami L-proliny oraz przetestowałam je w roli katalizatorów bifunkcyjnych. Otrzymane pochodne generowały tlen singletowy niemal równie efektywnie jak używana wcześniej, *mezo*-tetrafenyloporfiryna, jednak ulegały w jego obecności niepożądanym procesom utleniania, przez co wykazywały minimalną aktywność w reakcji hydroksylowania.

Na podstawie analizy składu mieszaniny reakcyjnej (metodami UPLC-MS oraz GC-MS), udowodniłam, że badana przeze mnie reakcja przebiega według mechanizmu enaminowego. Kluczowym etapem cyklu katalitycznego jest tworzenie się zwitterjonu – adduktu enaminy i tlenu singletowego oraz jego dalsze przekształcenia. Odkryłam, że trzy podstawowe czynniki zdolne do przesuwania równowagi reakcji w stronę pożądanego produktu hydroksylowania to: rodzaj rozpuszczalnika, temperatura oraz stabilne pH.

Za swoje najistotniejsze osiągnięcie uważam opracowanie warunków reakcji hydroksylowania chiralnych β -podstawionych aldehydów. Hydroksylowanie enancjomerycznie czystego 3,4-difenylobutanalu prowadziło do 3,4-difenylobutano-1,2-diolu z bardzo wysoką stereoselektywnością. Pragnę podkreślić, że diole tego typu nigdy wcześniej nie zostały otrzymane, nawet w formie mieszaniny racemicznej, a opracowanie stereoselektywnej metody syntezy zdecydowanie zwiększy ich dostępność oraz może przyczynić się do odkrycia ciekawych właściwości i zastosowań.