



GÖTEBORGS UNIVERSITET

Photoredox catalysis harnessing oxygen-centered radicals

Alica Ondřejková

Institutionen för kemi och molekylärbiologi
Naturvetenskapliga fakulteten

Akademisk avhandling för filosofie doktorsexamen i Naturvetenskap, inriktning kemi (NNAVKEM0), som med tillstånd från Naturvetenskapliga fakulteten kommer att offentligt försvaras tisdag den 2 Maj 2023 kl. 9.00 i Sal KB, Institutionen för kemi och molekylärbiologi, Kemigården 4, Göteborg.

ISBN:978-91-8069-225-0 (PRINT)

ISBN: 978-91-8069-226-7 (PDF)



GÖTEBORGS UNIVERSITET

Svensk summering

Synligt ljus är en riklig och förnybar energikälla med stor kapacitet att katalysera kemiska reaktioner. Fotoredoxkatalys utnyttjar denna energi för att generera högenergirika radikalintermediat och använder strategiskt dessa reaktiva intermediat i varierande kemiska reaktioner. Vidare möjliggör fotoredoxkatalys för kemiska reaktioner som skulle vara svåra, om inte omöjliga med hjälp av traditionell kemi och det gör det dessutom under betydligt mildare och miljövänliga betingelser.

Av särskilt intresse i denna avhandling är syrecenterade radikaler eftersom dessa intermediat erbjuder stora möjligheter för organisk syntes om de utnyttjas effektivt. Eftersom framställandet av syrecenterade radikaler är en pågående utmaning, så syftar arbetet i denna avhandling till att utveckla nya och tillförlitliga strategier för att komma åt dessa intermediat med hjälp av fotoredoxkatalys. I denna avhandling presenteras undersökningar av syrecenterade radikaler, specifikt alkoxiradikaler, framställda med hjälp av prekursorer innehållande hypervalent jod (III), *N*-tiazoletioner och redox aktiva karbonater. De syrecenterade radikalerna bildas vid fotomedierad klyvning av en given funktionell grupp. Genom att utnyttja förmågan hos syrecenterade radikaler att initiera protonöverföringsprocesser möjliggjordes utvecklingen av tre distinkta fotokatalytiska metoder för direkt och selektiv funktionalisering av vanligt förekommande alifatiska C (sp³) - och C (sp²) -H-bindningar. Dessutom presenteras i denna avhandling CO₂-berikad metanol som en ny alkoxiradikal-prekursor som möjliggör en tidigare utforskad strategi för generering och användning av motsvarande alkoxikarbonatradikal på ett fotokatalytiskt sätt. Detta arbete visar också en enastående tillämpning av en metallnål som en källa till järn för fotoredox/järn dual katalys. Denna katalys gjorde det möjligt att kemoselektivt omvandla alkoholer till cykliska etrar och bromoketonderivat. Vidare beskriver denna avhandling en metod där Fe(acac)₃ används som fotokatalysator med ett okonventionellt kort exiterat tillstånd, för oxidativ fragmentering av etrar och acetaler till bromoketoner.

Arbetet i den här avhandlingen beskriver inte bara en repertoar av milda och robusta fotokatalytiska metoder för generering av syrecenterade radikaler utan beskriver också deras användning i syntetiska transformationer till värdefulla produkter, såsom olika funktionaliserade cykliska etrar, acetaler, kromaner och bromoketoner. Dessa forskningsresultat bidrar till vidare förståelse av den grundläggande reaktiviteten hos syrecenterade radikaler i protonöverföringsprocesser. Dessutom visas möjligheten att använda vanligt förekommande järn som ett mer hållbart alternativ till vanliga fotokatalysatorer och öppnar därmed nya dimensioner för fotoredoxkatalys.

Keywords: syrecenterade radikaler, fotoredoxkatalys, C-H funktionalisering, synligt ljus