

Streszczenie

Pochodne flawiny, ważne związki redoks-aktywne w systemach biologicznych, zyskały znaczną popularność jako zrównoważone i wszechstronne fotokatalizatory organiczne. Nadrzędnym celem badań była synteza oraz systematyczne zbadanie nowych analogów flawiny w celu optymalizacji ich właściwości spektralnych, fotofizycznych i fotochemicznych dla zaawansowanych zastosowań fotokatalitycznych. Niniejsze kompleksowe studium obejmowało cztery podstawowe grupy związków powiązanych z flawiną: izoalloksazyny, 5-deazaizoalloksazyny, alloksazyny oraz 5-dezaalloksazyny.

Szczegółowe badania wykorzystywały spektroskopię stacjonarną i czasowo-rozdzielczą, w tym absorpcję UV-Vis, pomiary fluorescencji, czasowo skorelowane liczenie pojedynczych fotonów (TCSPC) do określania czasów życia (τ_F , τ_Δ) oraz laserową fotolizę impulsową (LFP).

Badania pozwoliły opracować modułowe strategie syntezy, w szczególności reakcje sprzęgania C–C katalizowane palladem typu Suzuki, w celu wprowadzenia grup arylowych do rdzenia flawiny. Ta modyfikacja umożliwiła precyzyjne dostrojenie właściwości fotofizycznych, prowadząc do pożądaných przesunięć batochromowych (do 3100 cm^{-1} , dla przejść $S_0 \rightarrow S_1$) oraz umożliwiając skuteczną redukcję generacji tlenu singletowego (Φ_Δ) w kilku pochodnych izoalloksazyny, deazaizoalloksazyny i alloksazyny, sprzyjając tym samym mechanizmom fotooksydacyjnego transferu elektronów. Z drugiej strony, inne zmodyfikowane pochodne, takie jak tetrametyloalloksazyny (TMeAll), zostały zidentyfikowane jako wysoce wydajne fotosensybilizatory tlenu singletowego ($^1\text{O}_2$) (Φ_Δ do 0,98), wykazując potencjał do fotoutleniania typu II oraz jako czynniki wrażliwe na redoks w obrazowaniu biologicznym.

Co więcej, ta praca rozszerzyła zakres katalizy flawinowej na trudne przemiany redukcyjne. Opracowano nowe systemy oparte na wysoce redukującym anionie izoalloksazyny w stanie wzbudzonym ($2a^-$), który wykazuje szacowane potencjały utleniające $E_{\text{ox}}^* \approx -1,50\text{ V}$ względem SCE w stanie singletowym, zdolne do dehalogenowania i sprzęgania C–P, nawet w warunkach tlenowych.

Interesujące wyniki uzyskano w badaniach z zastosowaniem pochodnych 5-dezaalloksazyny (5-DAll). Aby uzyskać te struktury, opracowano trzy strategie syntez w zależności od wzoru podstawienia w pozycji 5: 1) pochodne niepodstawione uzyskiwano poprzez formylację anilinouracyłów metodą Vilsmeiera-Haacka, 2) pochodne 5-arylowe syntezowano w reakcji trzyskładnikowej aniliny, aldehydu aromatycznego i kwasu barbiturowego, oraz 3) pochodne 5-trifluorometylowe przygotowywano przez trifluoroacetylację anilinouracyłów, a następnie kondensację. Pochodne 5-DAll charakteryzują się fotostabilnością i wykazują wyjątkowo silne właściwości redukcyjne ($E_{\text{ox}}^* \approx -3,3\text{ V}$ w stosunku do SCE), umożliwiając redukcję bardzo obojętnych substratów, takich jak fluorki aryłowe, poprzez kolejny mechanizm fotoindukowanego przeniesienia elektronu (conPET).

Praca ta w znacznym stopniu przyczynia się do racjonalnego projektowania fotokatalizatorów flawinowych do zrównoważonej i selektywnej syntezy organicznej.