ΦΩΤΟ-ΟΡΓΑΝΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

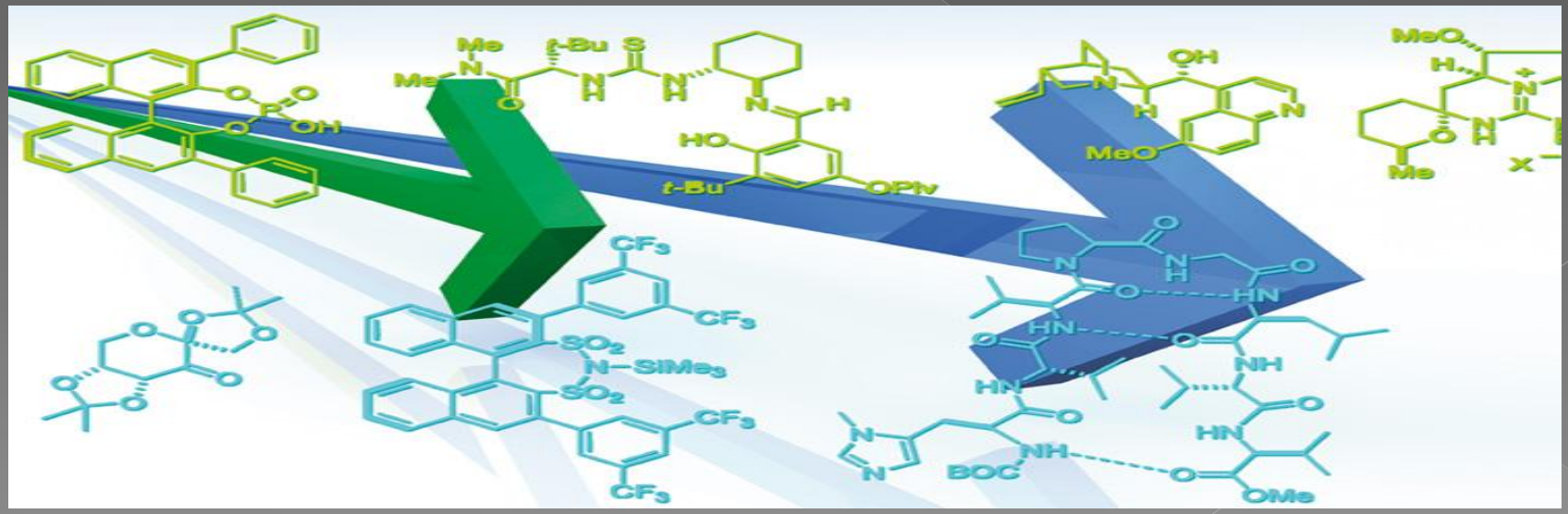
‘’ ΝΕΑ ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΜΟΝΟΠΑΤΙΑ’’

ΤΣΟΥΚΑΚΗ ΑΝΝΑ

ΝΕΟΦΥΤΟΣ ΔΙΟΝΥΣΗΣ

Γιατί Φωτοκατάλυση ;

- Σχετικά οικονομική.
- Χρησιμοποιούμε πηγές που το φάσμα τους ανήκει στο ορατό (ακτινοβολία ηλίου) για να γίνει η κατάλυση .
- Πληθώρα αντιδράσεων και νέες συνθετικές μέθοδοι .
- Μη τοξικοί καταλύτες.
- Εύκολοι στην χρήση.



Καταλύτες

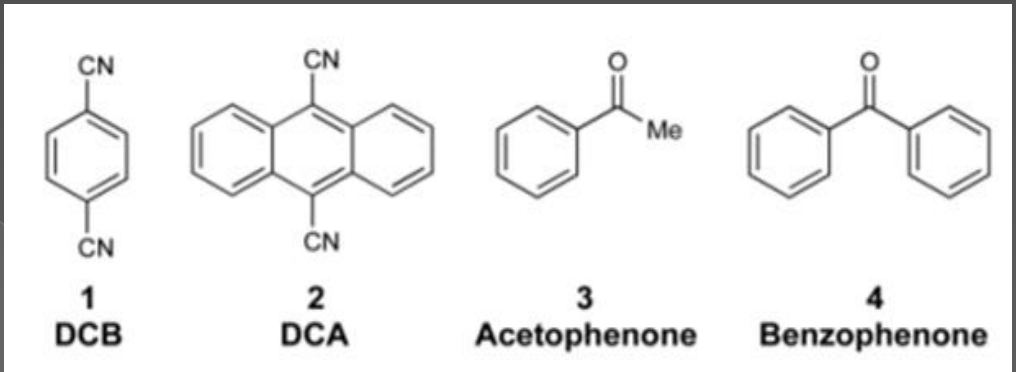
- Αυξάνουν την ταχύτητα και την πρακτικότητα μιας αντίδρασης
- Μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης ενεργοποιώντας τα αντιδρώντα
- Δίνουν μεγαλύτερες αποδόσεις

Φωτοκαταλύτες

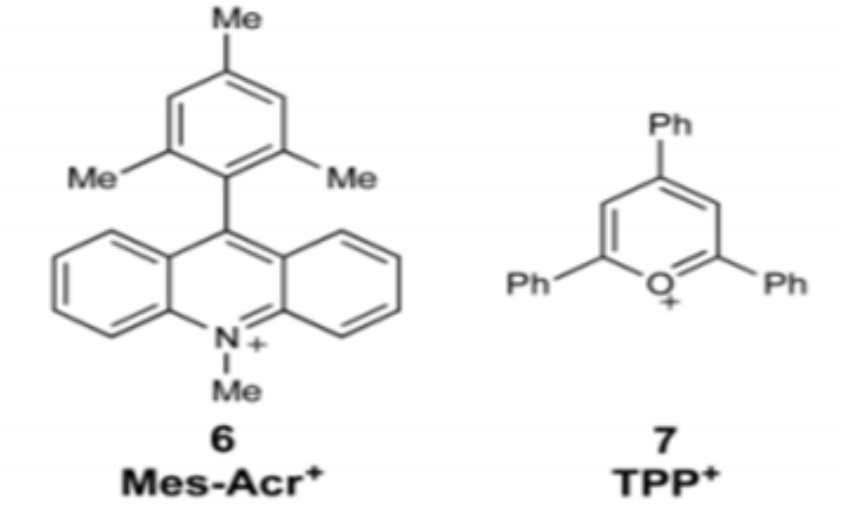
- Ειδική κατηγορία καταλυτών
- Φωτοευαίσθητοι, απορροφούν φωτόνια διαφόρων μηκών κύματος (αυτή η ενέργεια που απορροφούν χρησιμοποιείται για να ενεργοποιήσει τα αντιδρώντα)

Είδη φωτοκαταλυτών (1)

- Αρωματικά χρωμοφόρα (ουδέτερα)

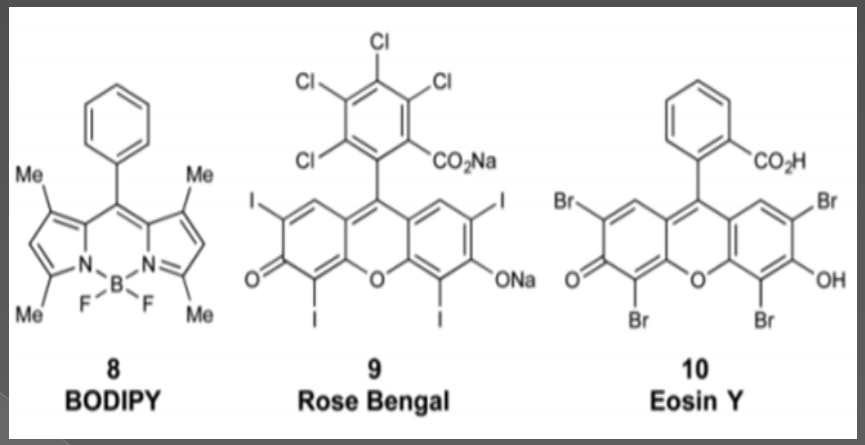


- Αρωματικά χρωμοφόρα (φορτισμένα)

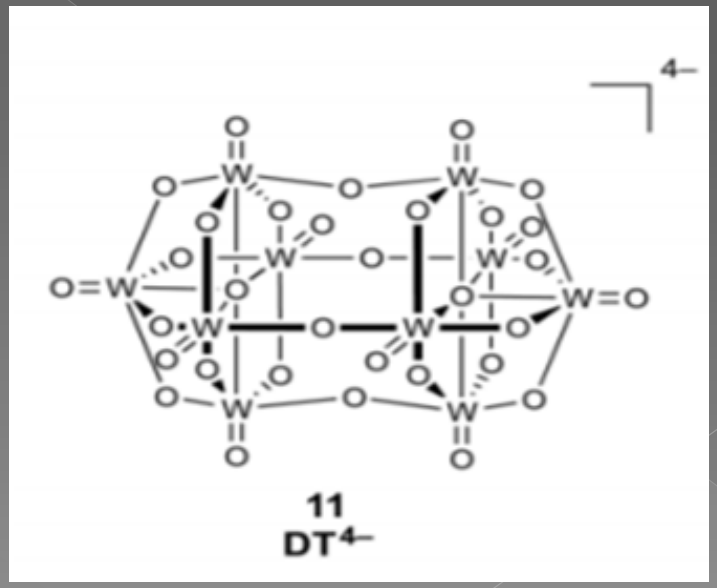


Είδη φωτοκαταλυτών (2)

- Παραγοντοποιημένες οργανικές χρωστικές

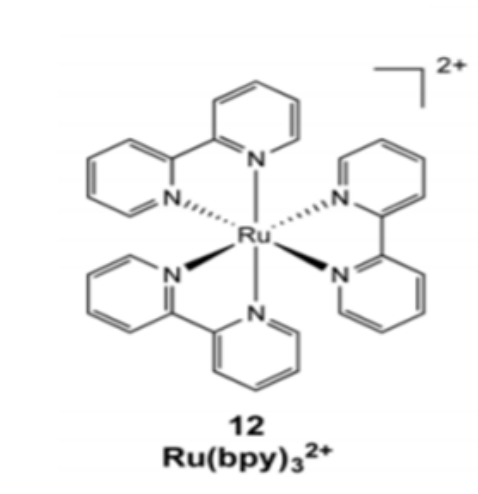


- Ανόργανα συμπλέγματα



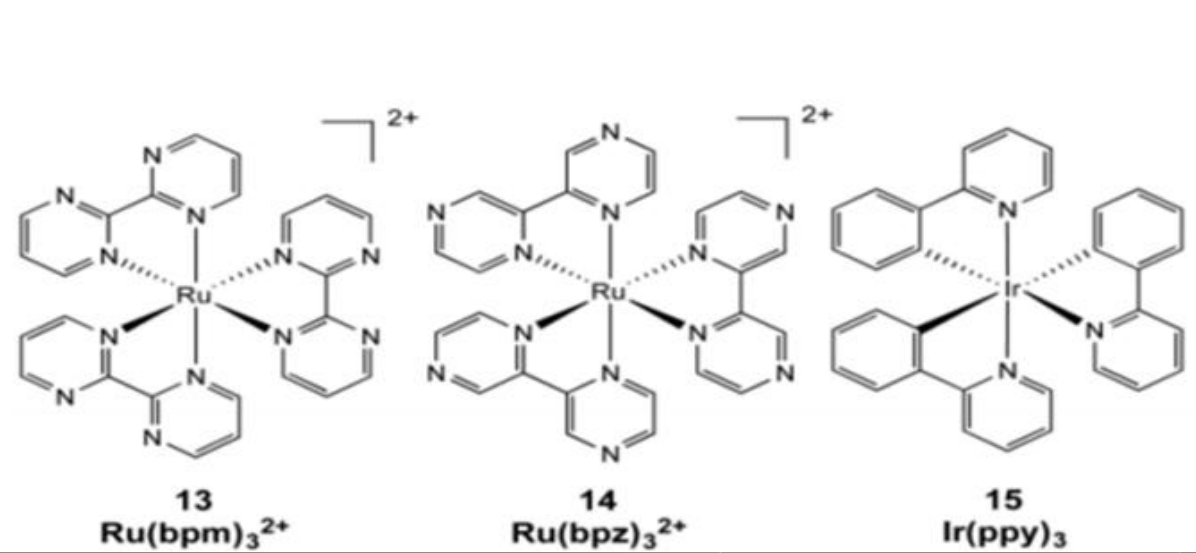
Είδη φωτοκαταλυτών (3)

- Σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης



12
$Ru(bpy)_3^{2+}$

16
$Ir(ppy)_2(dtbbpy)^+$



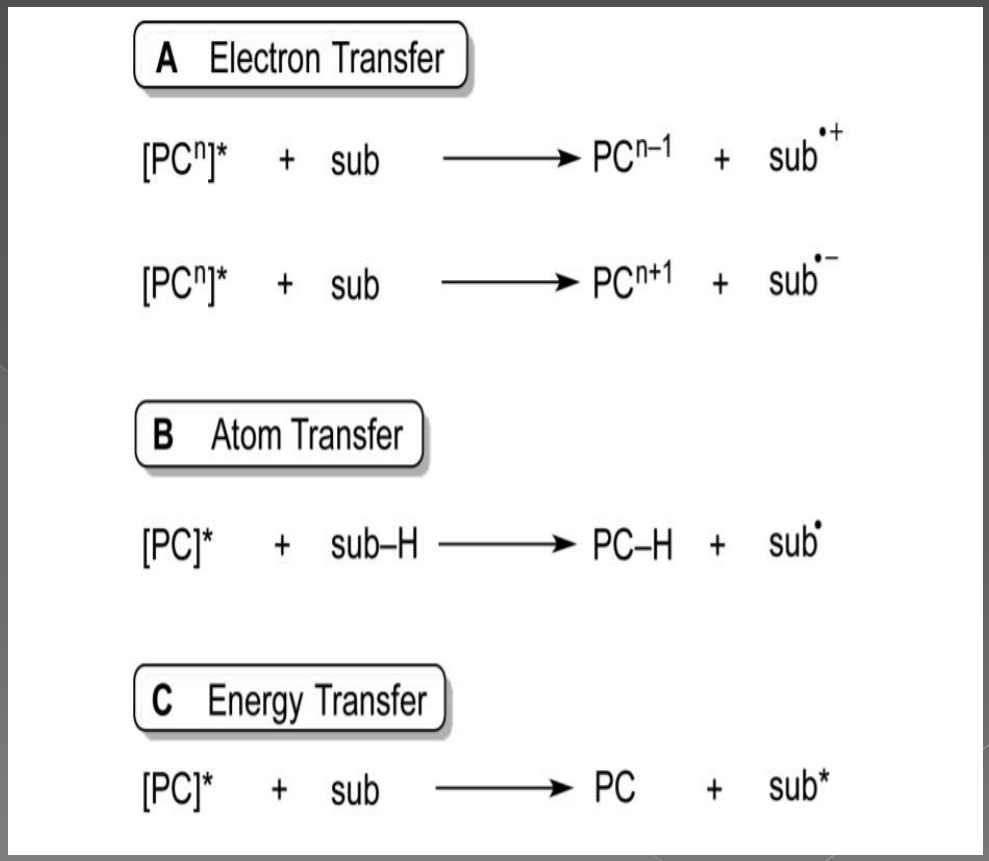
13
$Ru(bpm)_3^{2+}$

14
$Ru(bpz)_3^{2+}$

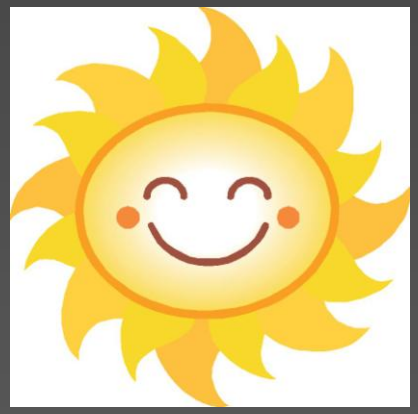
15
$Ir(ppy)_3$

Μηχανισμοί Φωτοκατάλυσης

- Μεταφορά ηλεκτρονίου
- Μεταφορά ατόμου υδρογόνου
- Μεταφορά ενέργειας



«Πράσινη» Χημεία



- Απεριόριστη πηγή ενέργειας - «Πράσινο» αντιδρών : ηλιακό φως

Περιοριστικοί παράγοντες ηλιακού φωτός

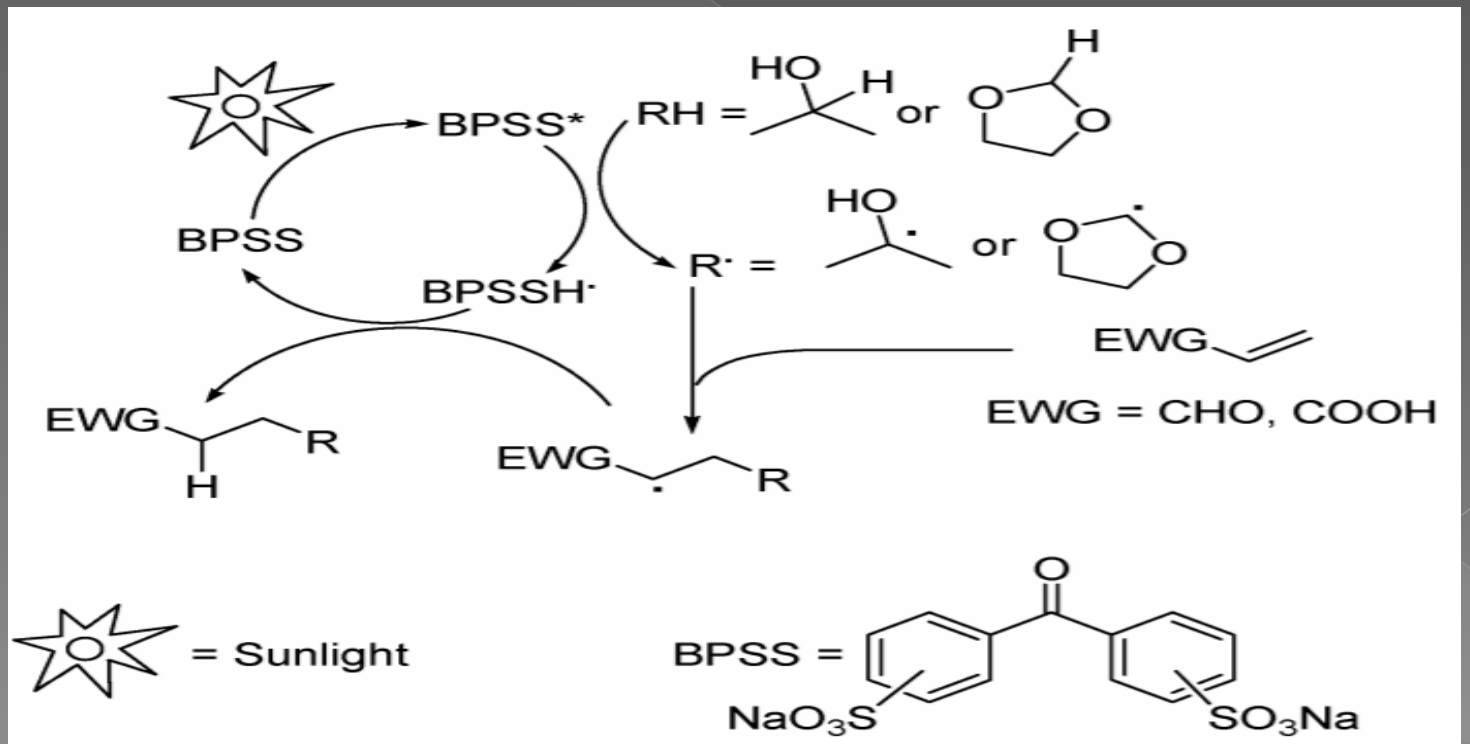
- Χαμηλή πυκνότητα φωτονίων

- Φωτόνια με ενέργεια μη κατάλληλη για απορρόφηση από τα αντιδρώντα

Φωτοκαταλύτες

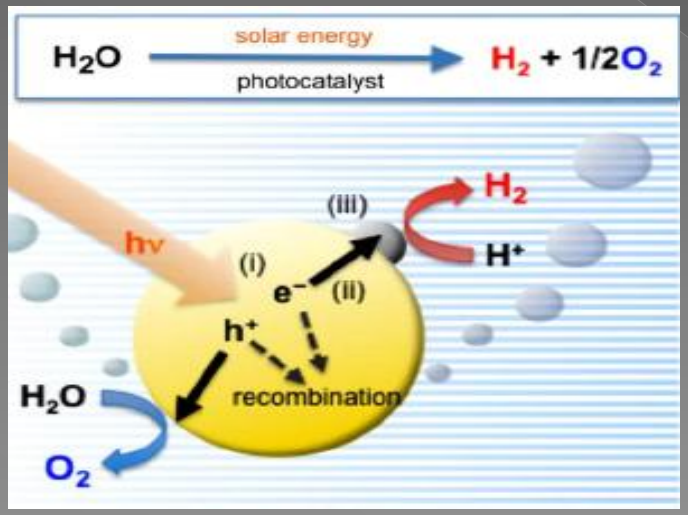
- Εκκινούν φωτοχημικές αντιδράσεις παρά τα δυο αρνητικά του ηλιακού φωτός.

- Συνθέσεις πολύπλευρες και με διευρυμένο πεδίο εφαρμογής



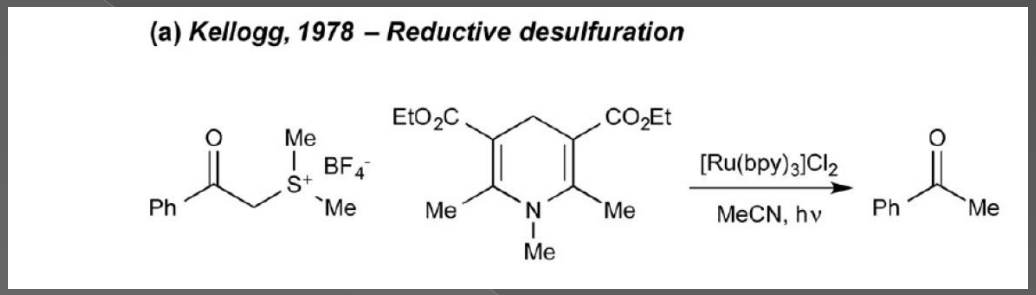
PHOTOREDOX ΟΡΓΑΝΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΓΙΑΤΙ ΚΑΙ ΠΩΣ :

- Διαχωρισμός νερού
- Αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο
- Χρήση σε φωτοβολταικά συστήματα
- Φωτοδυναμική θεραπεία

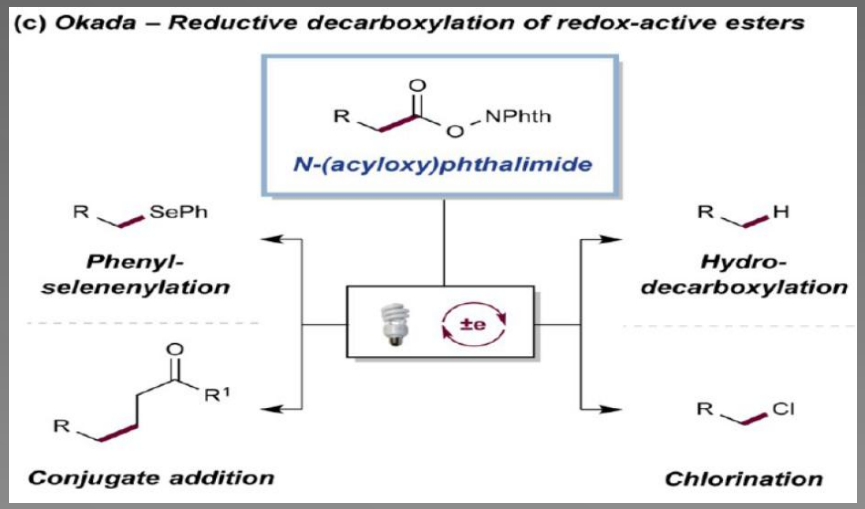


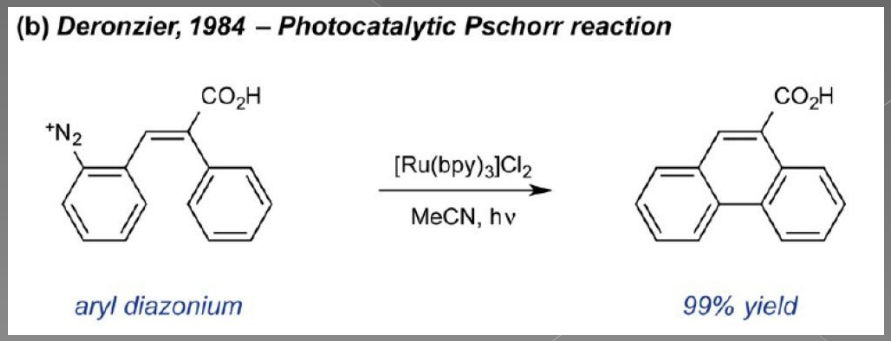
Και από Οργανική Χημεία ;;;;

- 1978 Ο Kellog κατάφερε με την χρήση μικρής ποσότητας $Ru(bpy)_3Cl_2$ (φωτοκαταλύτης) να ανάγει σουλφονικά ιόντα σε αλκάνια και θειοαιθέρες

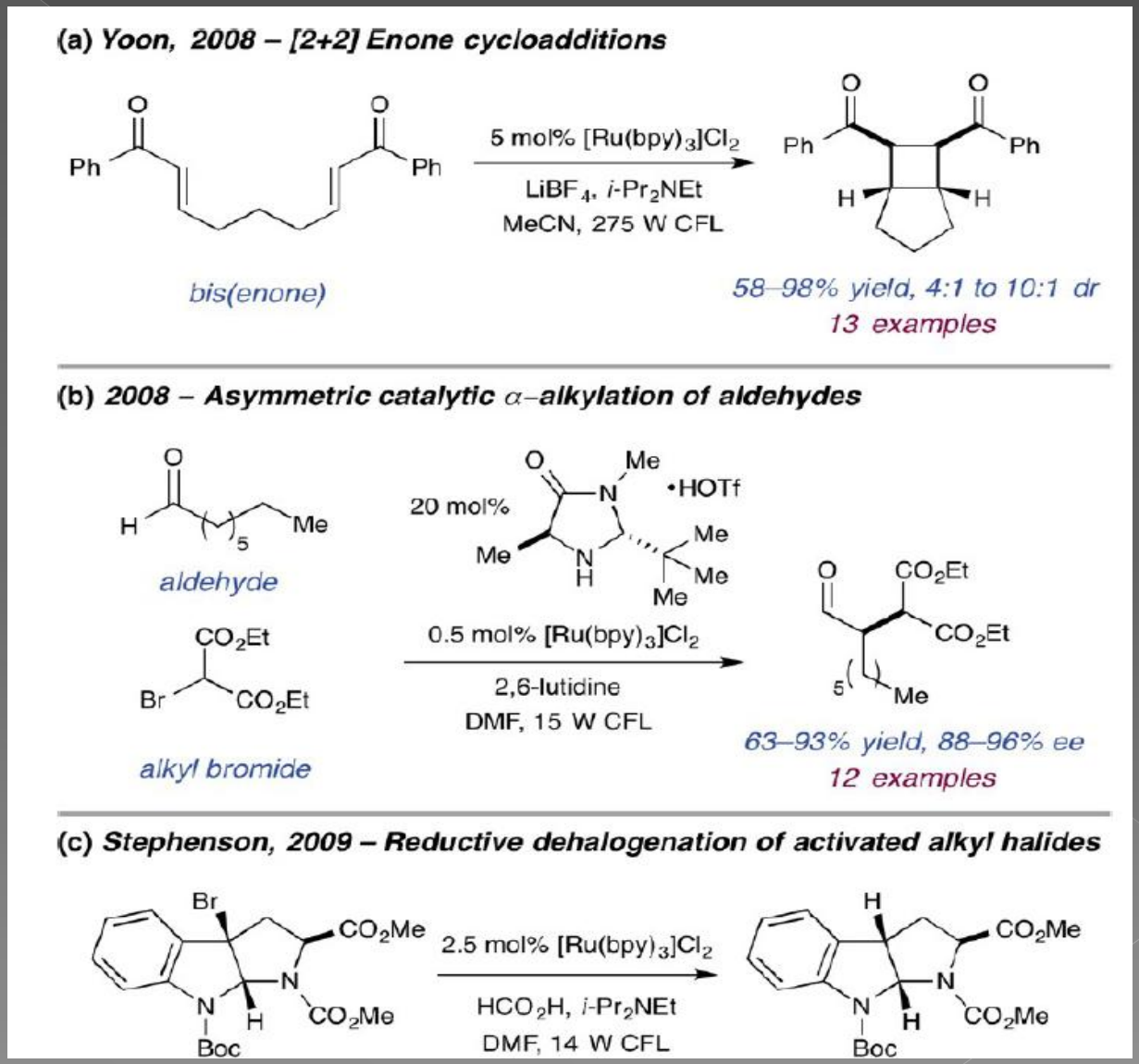


- οι Deronzier και Okada (1984)

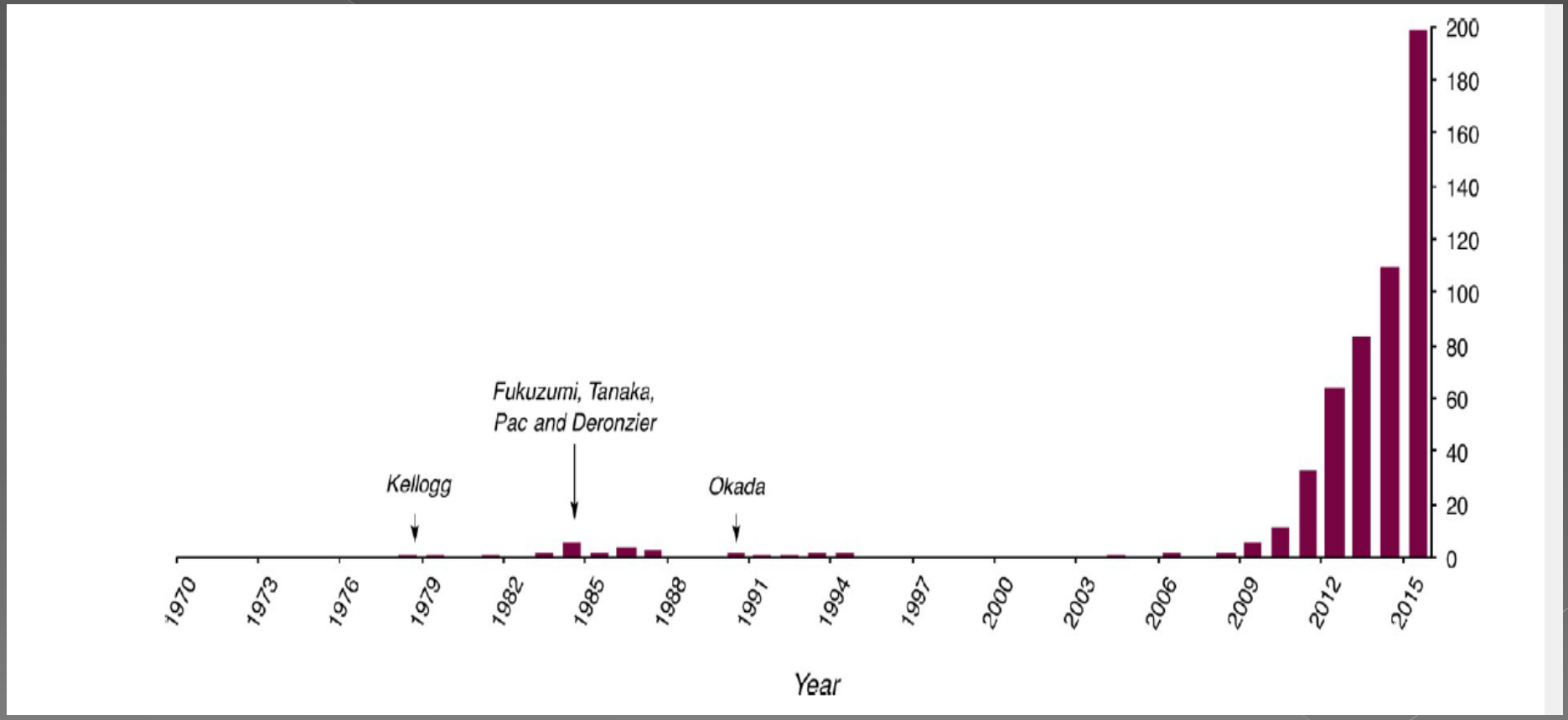




- οι Yoon 2008, MacMillan 2008 και Stephenson 2009

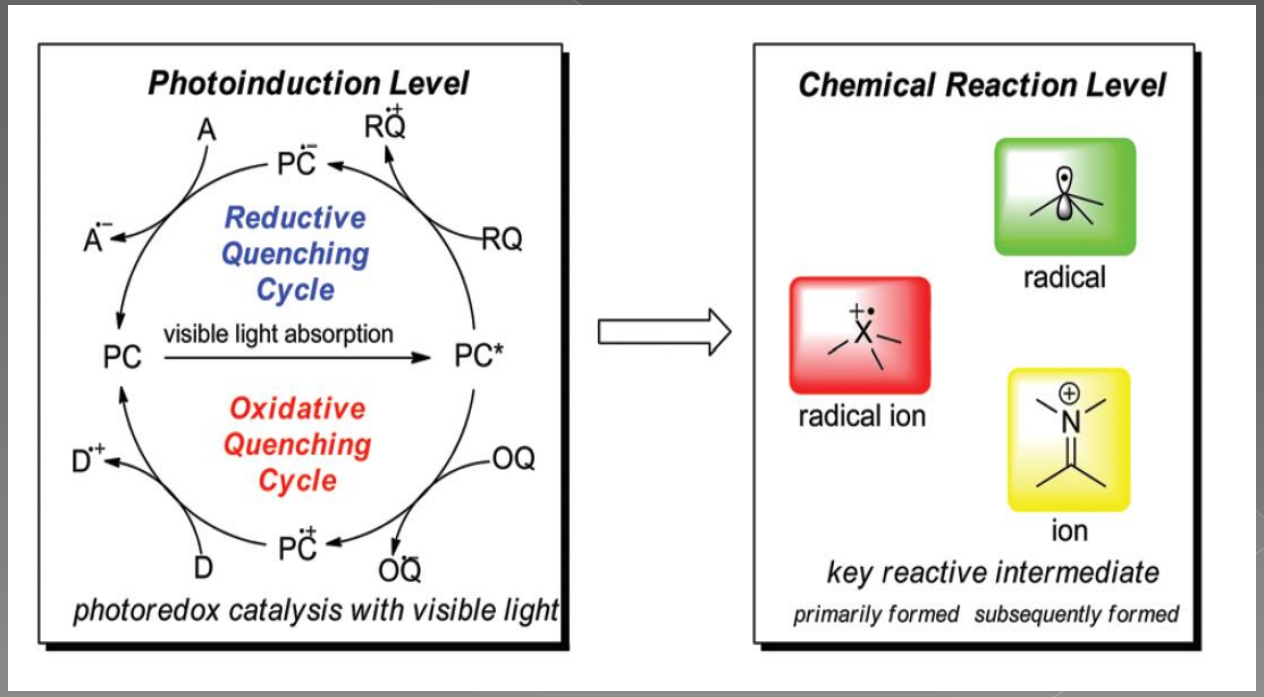


Από εκεί και πέρα το θέμα ξέφυγε ….



ΠΩΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΟΥΝ ΟΜΩΣ ΟΙ PHOTOREDOX ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ;

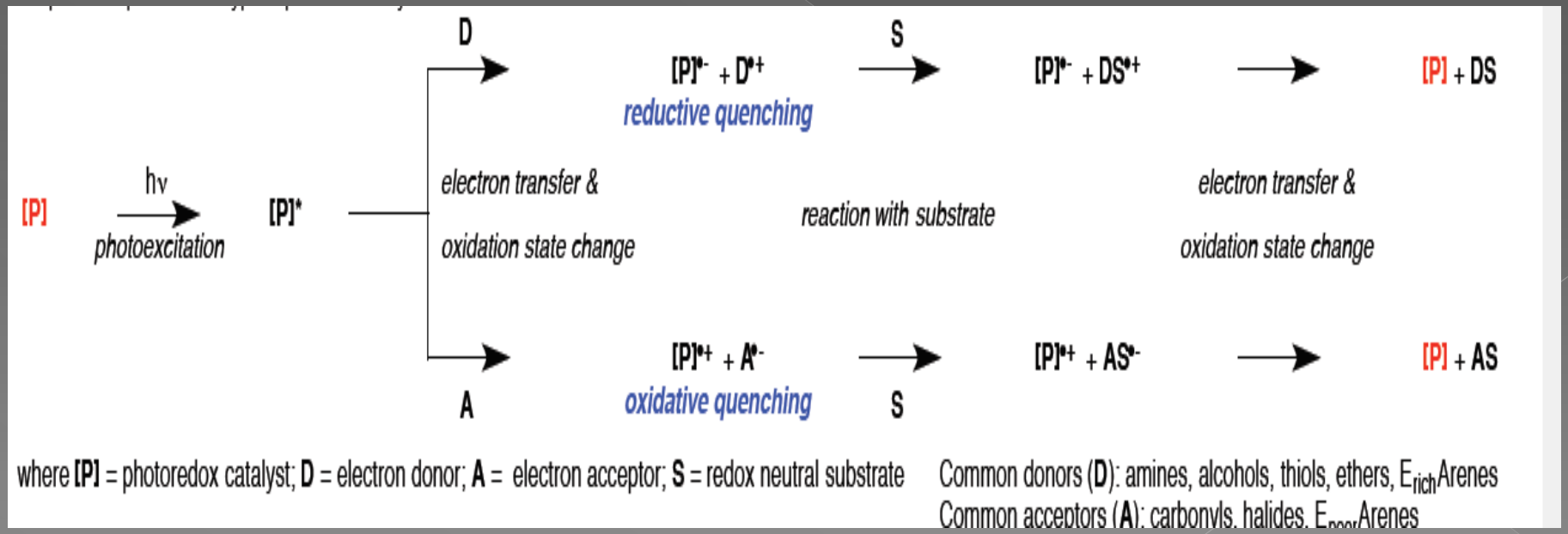
- Μετατρέπουν την ενέργεια του ορατού φωτός σε χημική ενέργεια προωθώντας τον σχηματισμό σταθερών ενδιαμέσων τα οποία εν συνεχεία θα αντιδράσουν με το υπόστρωμα εκκινώντας έναν καταλυτικό κύκλο ..

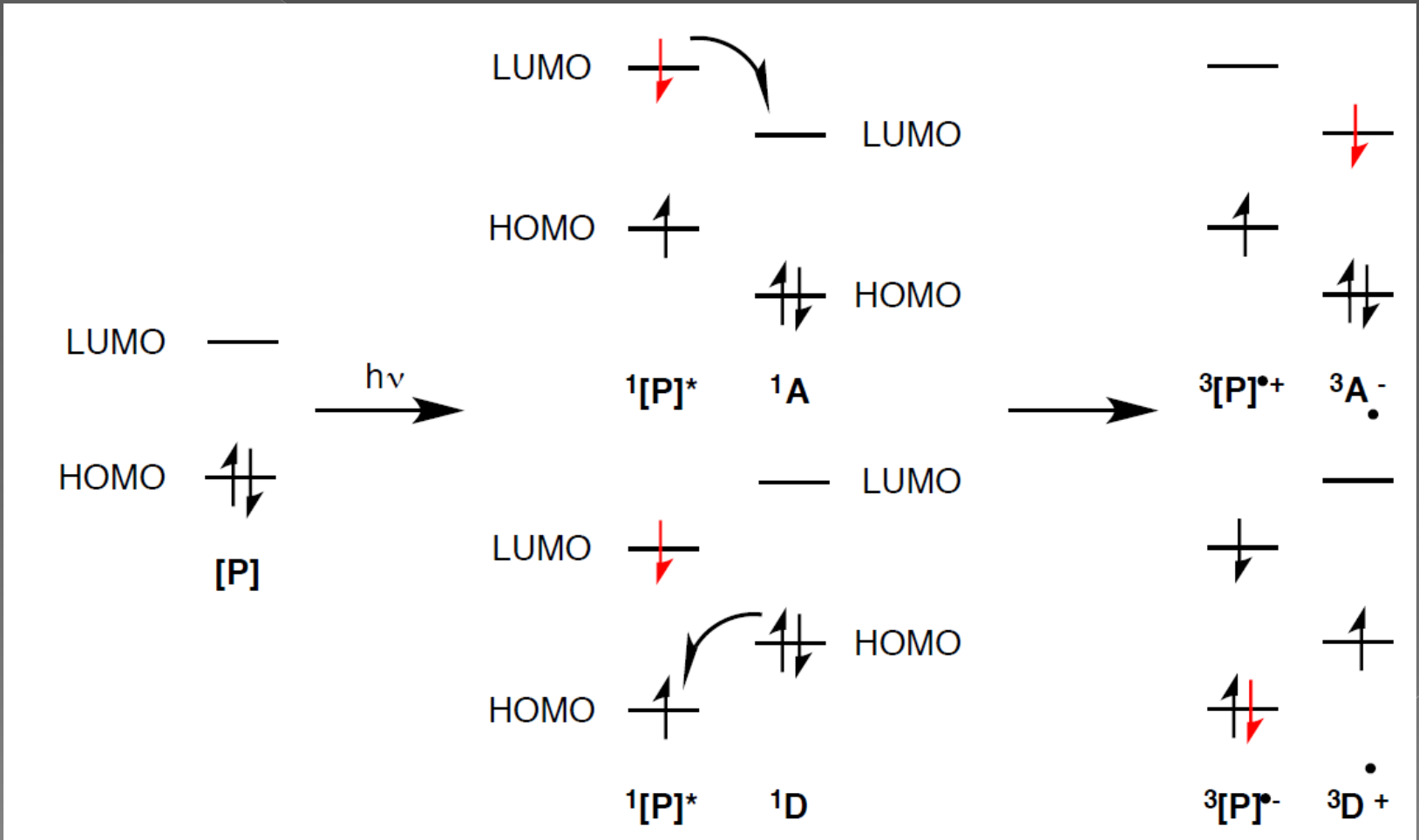


ΕΜΒΑΘΥΝΟΝΤΑΣ

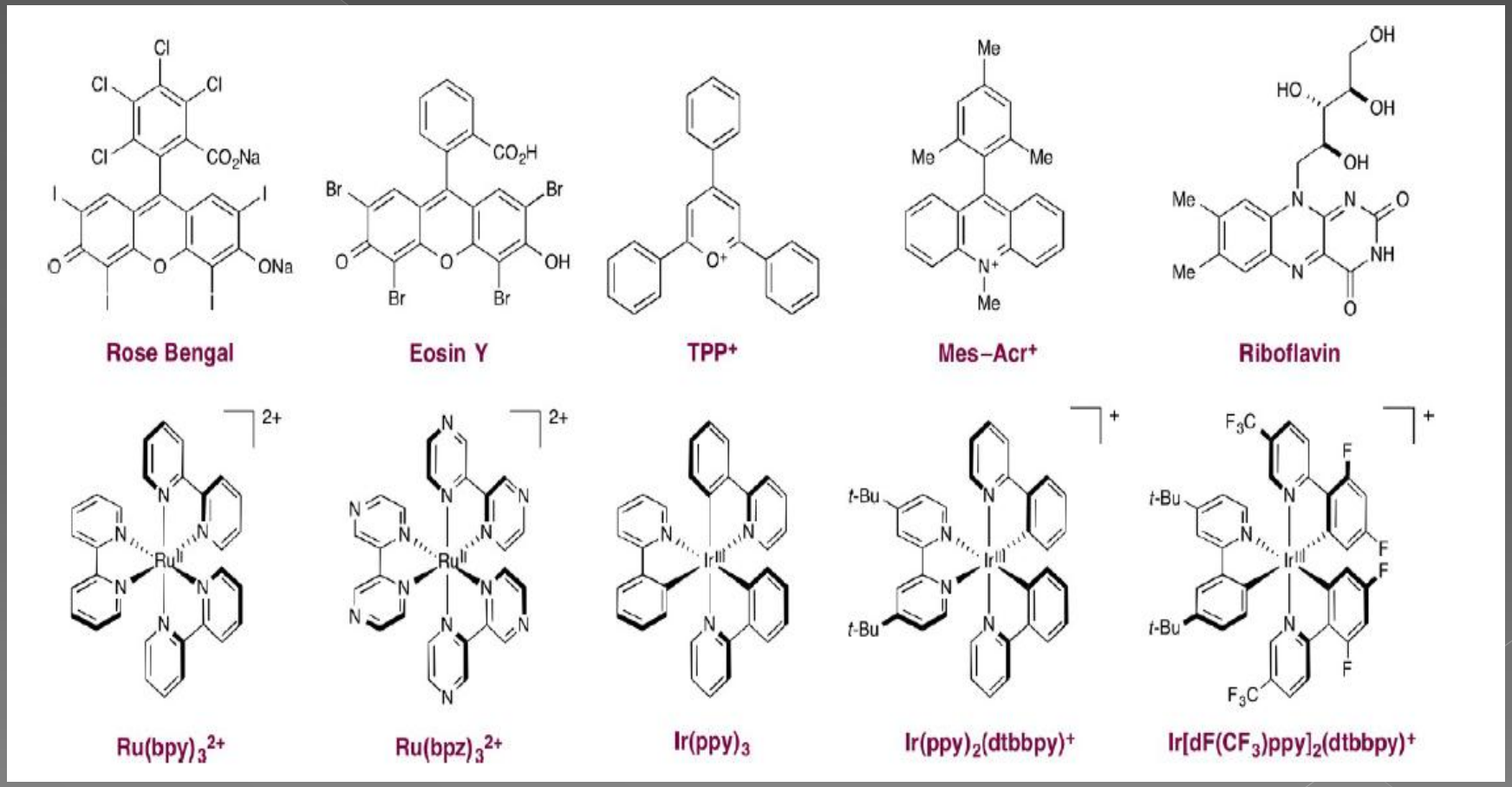
Η Photoredox κατάλυση είναι μια διαδικασία μεταφοράς ενός από το φως διεγερμένου ηλεκτρονίου (PET Catalysis)

- Κατά την διαδικασία αυτή ένα ηλεκτρόνιο το οποίο έχει διεγερθεί μεταφέρεται από έναν δότη ηλεκτρονίων σε έναν δέκτη ηλεκτρονίων
- Οι photoredox καταλύτες μπορούν να δράσουν και ως δότες (οξειδωτικά) και ως δέκτες ηλεκτρονίων (αναγωγικά) ανάλογα με το οργανικό υπόστρωμα!

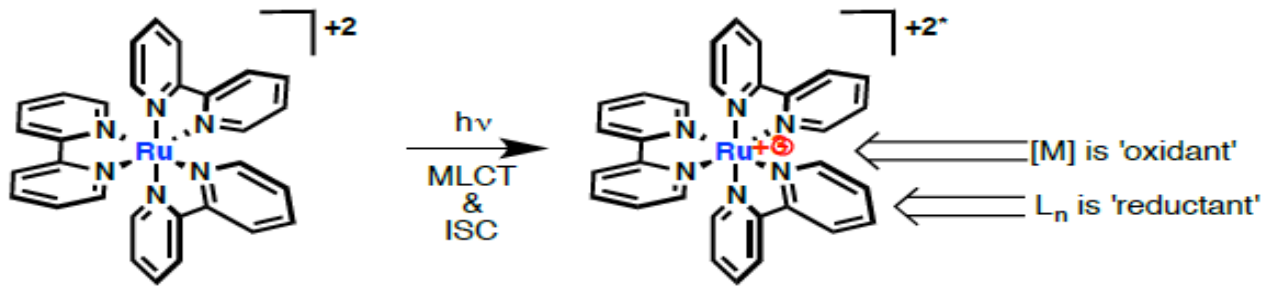



LUMO
HOMO
[P]
hν
LUMO
HOMO
LUMO
HOMO
1[P]*
1A
LUMO
HOMO
1[P]*
1D
LUMO
HOMO
3[P]•+
3A•-
3[P]•-
3D•+

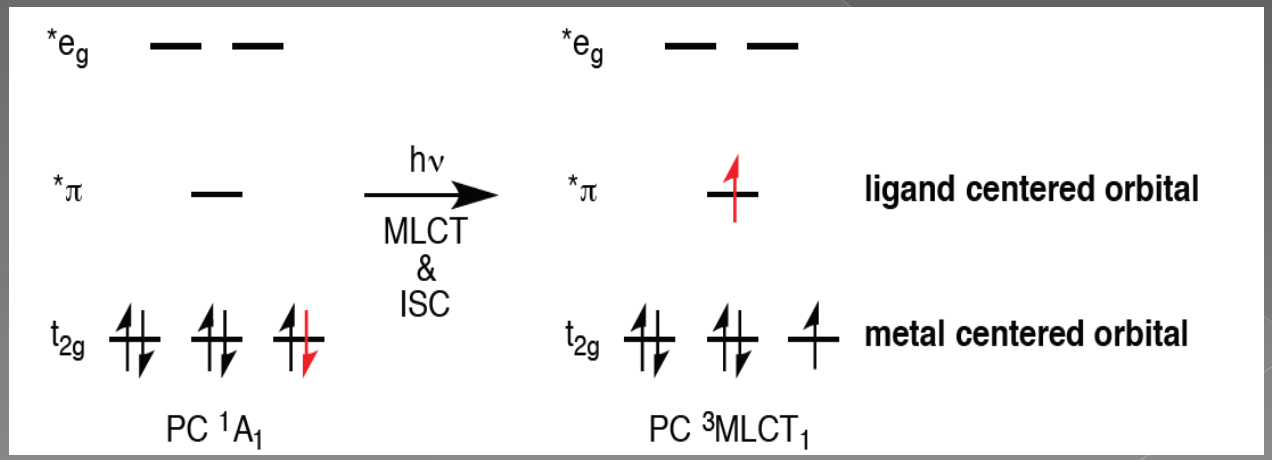
ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΙ PHOTOREDOX ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ



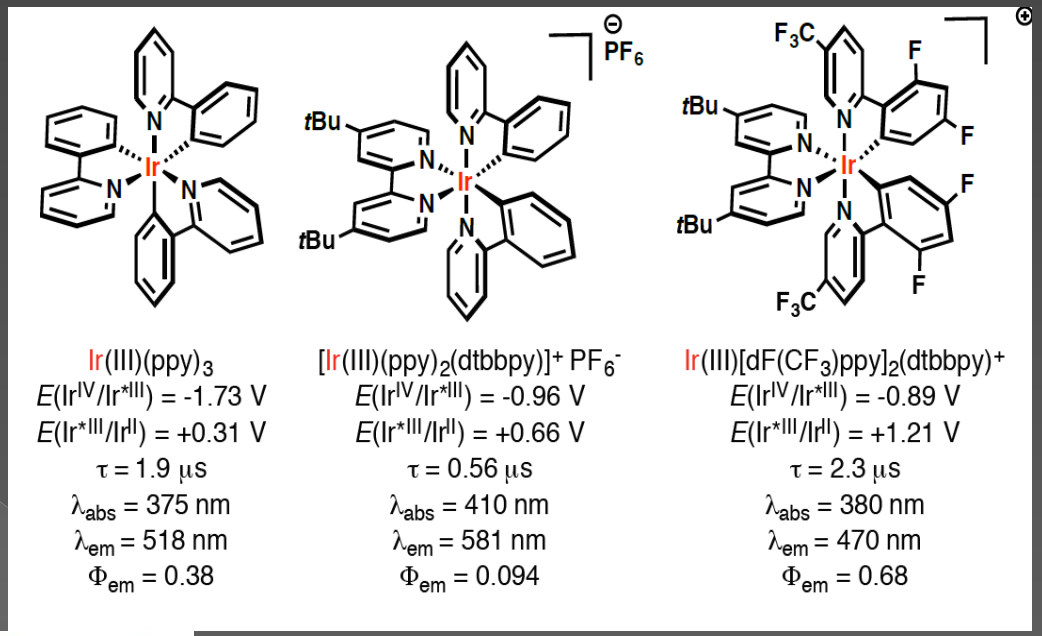
$Ru(bpy)_3^{+2}$

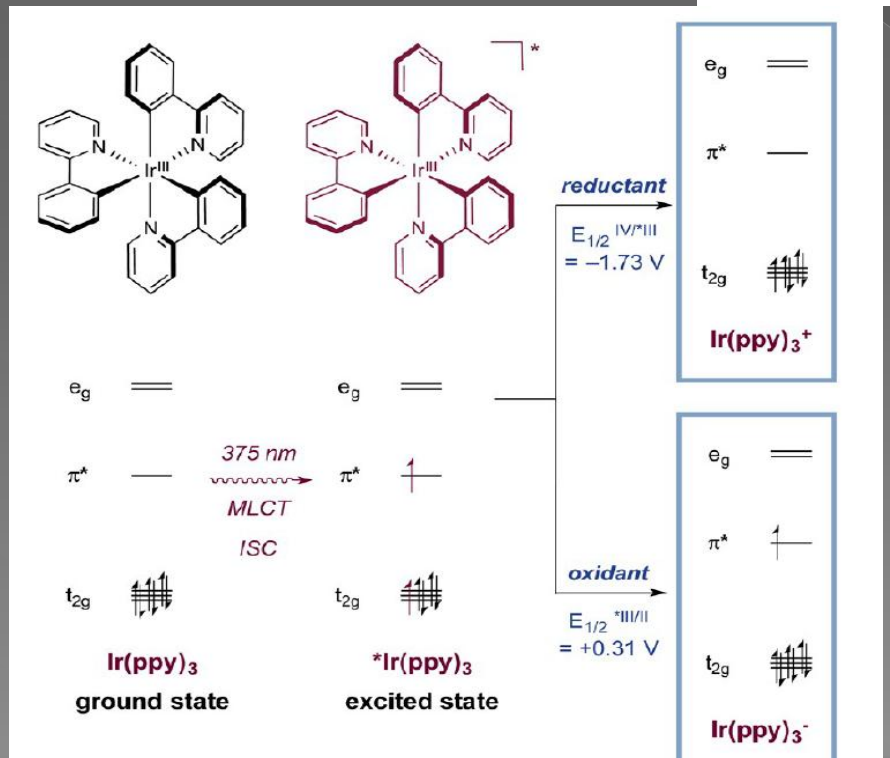


$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	$[Ru(bpy)_3]^{2+}$
$E(Ru^{III}/Ru^{*II}) = -0.81$ V	= reduction potential (vs. SCE)
$E(Ru^{*II}/Ru^{I}) = +0.77$ V	= oxidation potential (vs. SCE)
$\tau = 1.1$ μs	= lifetime of triplet excited state
$\lambda_{abs} = 452$ nm	= wavelength of max. absorption
$\lambda_{em} = 615$ nm	= wavelength of max. emission
$\Phi_{em} = 0.095$	= quantum yield of emission

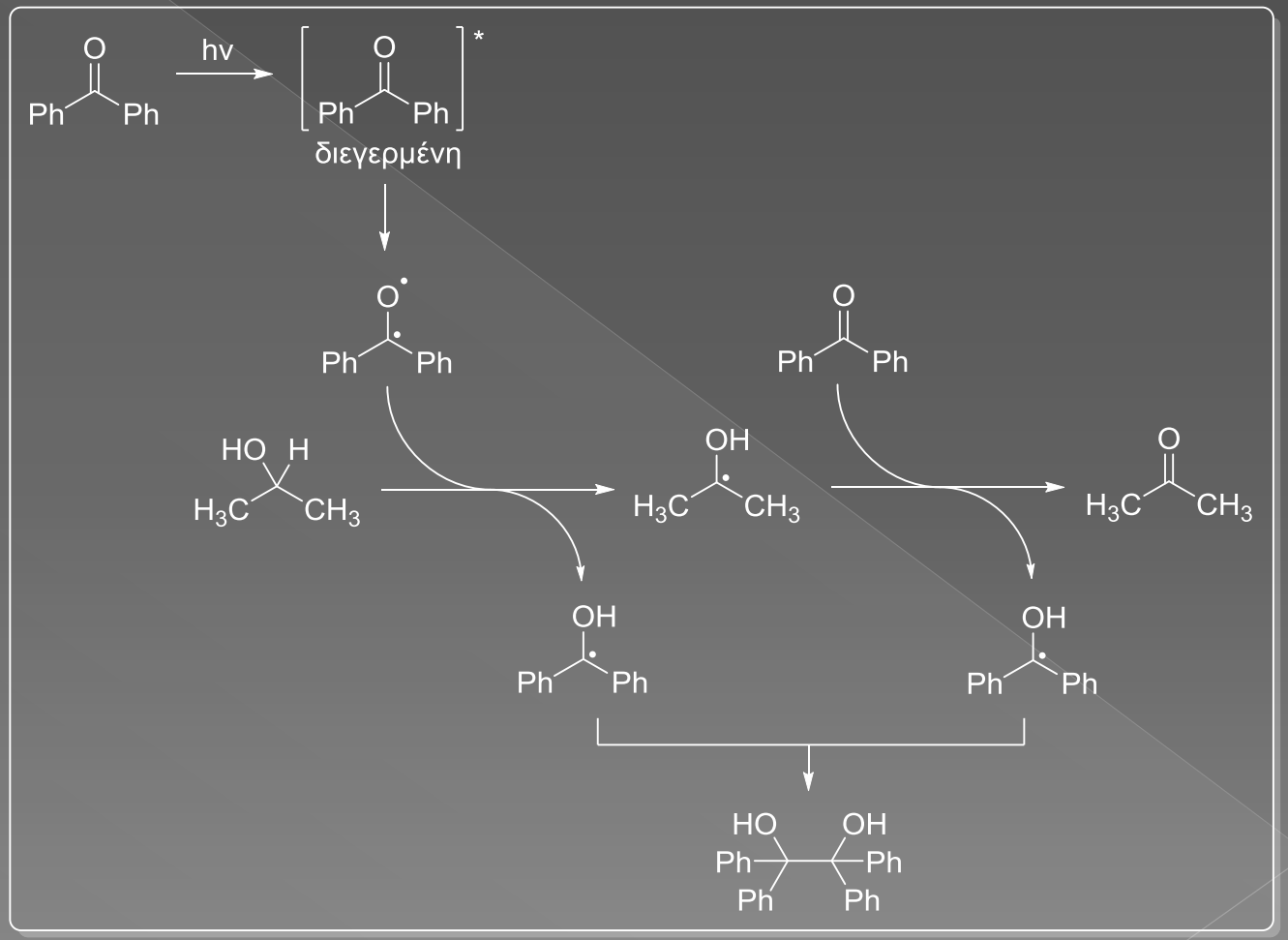


$Ir(ppy)_3$


Ir(III)(ppy)3
E(IrIV/Ir*III) = -1.73 V
E(Ir*III/IrII) = +0.31 V
τ = 1.9 μs
λabs = 375 nm
λem = 518 nm
Φem = 0.38
[Ir(III)(ppy)2(dtbbpy)]+ PF6-
E(IrIV/Ir*III) = -0.96 V
E(Ir*III/IrII) = +0.66 V
τ = 0.56 μs
λabs = 410 nm
λem = 581 nm
Φem = 0.094
Ir(III)[dF(CF3)ppy]2(dtbbpy)+
E(IrIV/Ir*III) = -0.89 V
E(Ir*III/IrII) = +1.21 V
τ = 2.3 μs
λabs = 380 nm
λem = 470 nm
Φem = 0.68


375 nm
MLCT
ISC
Ir(ppy)3
ground state
*Ir(ppy)3
excited state
reductant
E1/2 IV/*III = –1.73 V
oxidant
E1/2 *III/II = +0.31 V
Ir(ppy)3+
Ir(ppy)3-

ΚΑΙ ΟΣΟΝ ΑΦΟΡΑ ΤΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ;



Ένας Ιδανικός Φωτοκαταλύτης

- Χρωστικές που απορροφούν πολύ έντονα στο ορατό όπως το Μπλε του μεθυλενίου και το Rose Bengal χρησιμοποιήθηκαν ιδιαίτερα πολύ σε φωτοχημικές αντιδράσεις κυρίως διεγείροντας ένα άτομο οξυγόνου μέσα από μία φωτοευαίσθητη διαδικασία

Table 1. Electrochemical characteristics of the ground and excited states of some selected dyes in comparison with $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.[a]

Dye	E_{red} ($PC/PC^{\bullet-}$)	E_{ox} ($PC^{\bullet+}/PC$)	E^*_{red} ($PC^*/PC^{\bullet-}$)	E^*_{ox} ($PC^{\bullet+}/PC^*$)
Fluorescein	−1.23[b]	0.83[b]	1.21[b]	−1.61[b]
Eosin Y	−1.14[b]	0.72[b]	1.18[b]	−1.60[b]
Methylene blue	−0.15[c]		1.72[c]	
Rhodamine 6G	−0.95[c]		1.44[c]	
Rose Bengal	−0.78[d]	1.09[d]	0.99[d]	−0.68[d]
$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	−1.33[e]	1.29[e]	0.84[e]	−0.86[e]

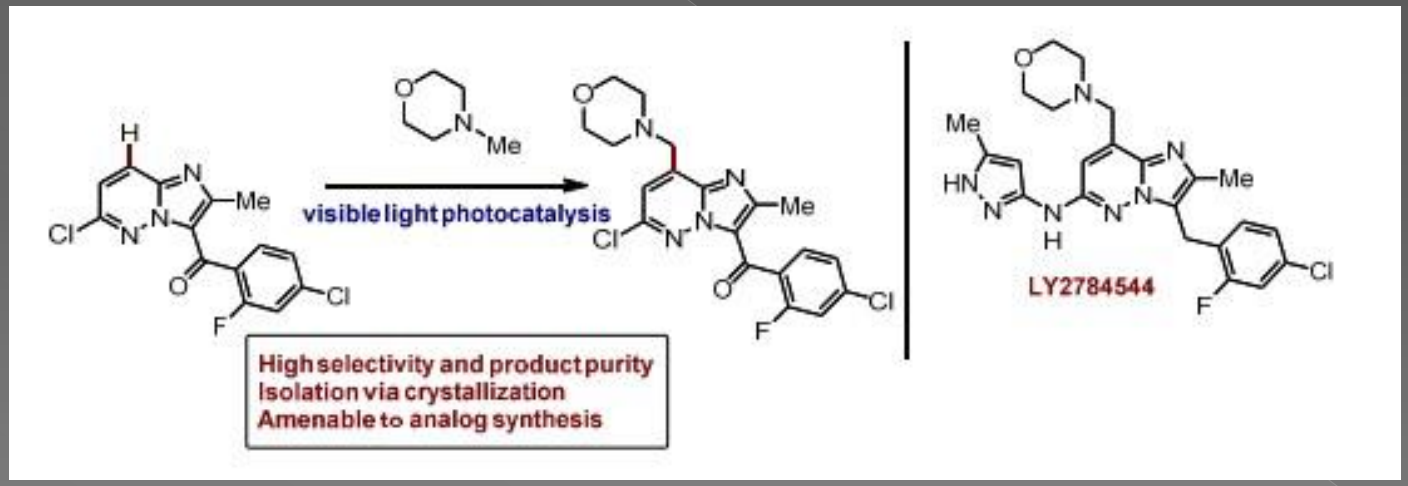
[a] Potentials in V vs. SCE. [b] From ref. [8]. [c] From ref. [9]. [d] From ref. [10]. [e] From ref. [2c].

Χαρακτηριστικές αντιδράσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν μέσω Photoredox οργανοκατάλυσης

- Αναγωγική απόσπαση αλογόνου
- Αναγωγή χαρακτηριστικών ομάδων αζώτου
- Απόσπαση προστατευτικών ομάδων
- Αναγωγική διάνοιξη δακτυλίων Εποξειδίων και Αζιριδινών
- Οξειδώσεις
- Ριζικές κυκλοποιήσεις
- Κυκλοπροσθήκες
- Αντιδράσεις Diels-Alder μέσω κατιονικών ριζών
- Πυρηνόφιλες προσβολές
- Ασύμμετρος σχηματισμός δεσμών άνθρακα – άνθρακα
- Διπλή κατάλυση με άλλο μεταλλικό καταλύτη

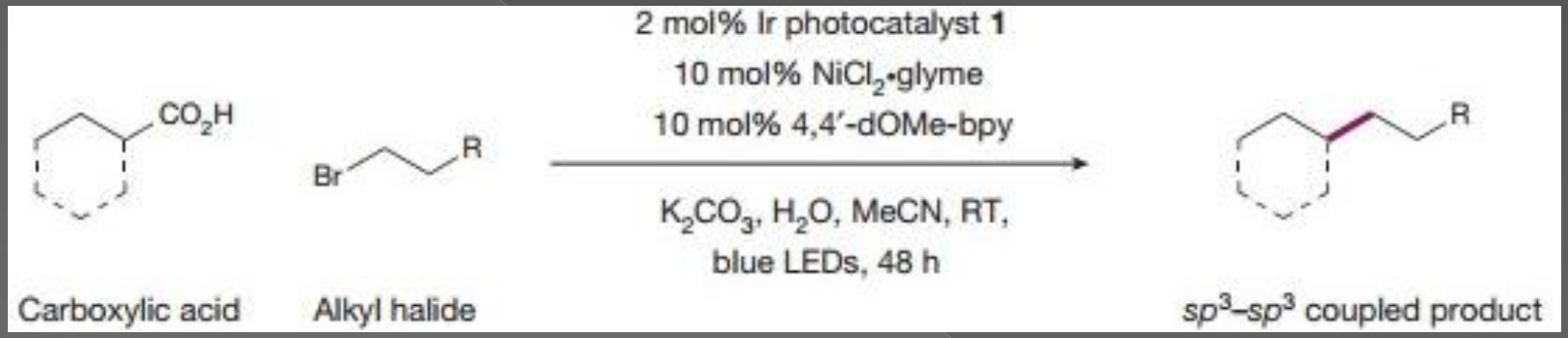
Εφαρμογές (1)

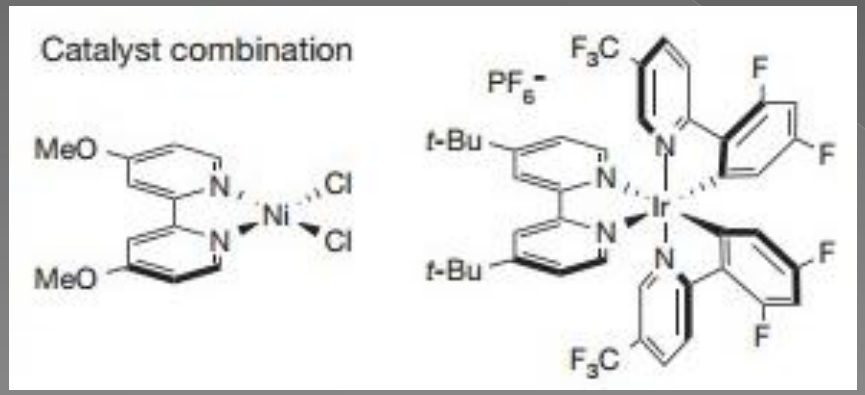
- Αναστολέας της JAK2 (μυελο-πολλαπλασιαστικές διαταραχές)



Εφαρμογές (2)

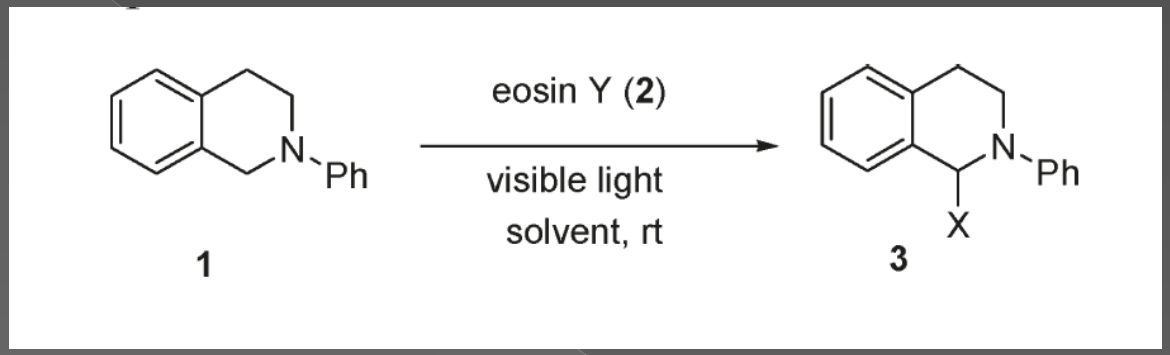
- Δημιουργία δεσμού C-C (sp3-sp3)



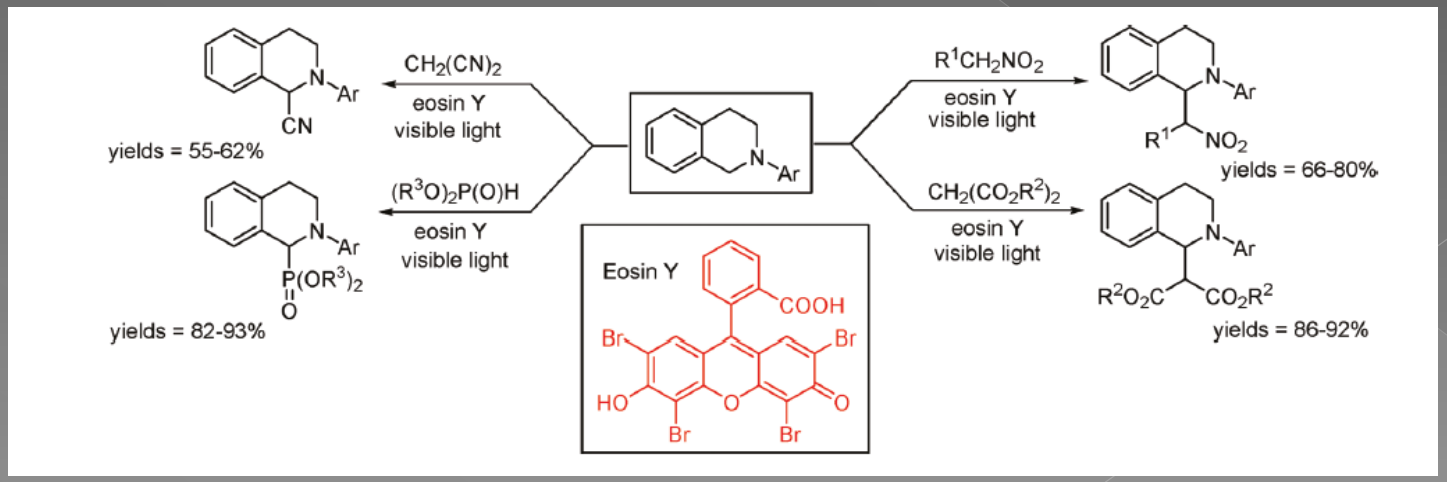


Εφαρμογές (3)

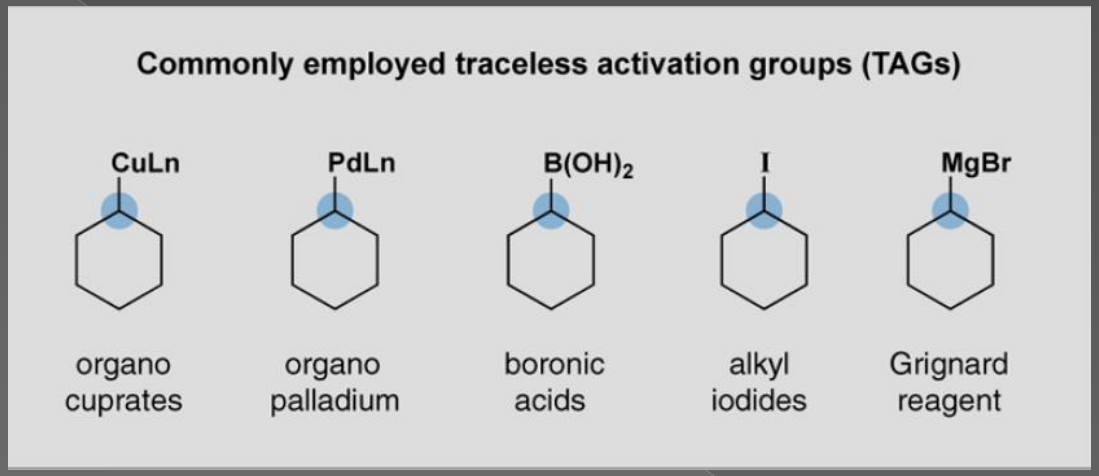
- Ασύμμετρος σχηματισμός δεσμών άνθρακα – άνθρακα

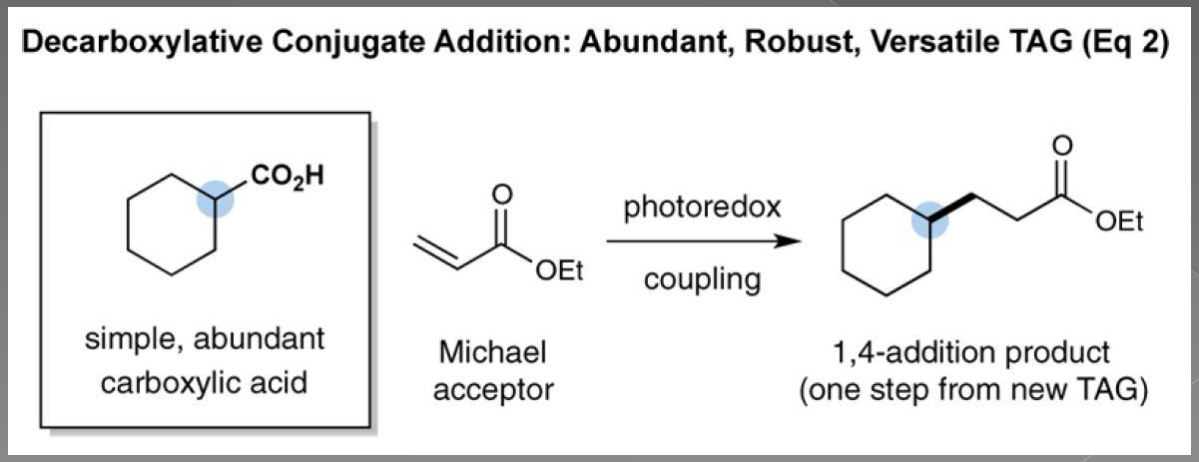


Οι αντιδράσεις γίνονται κάτω από ήπιες συνθήκες χωρίς αποκλεισμό της υγρασίας η του αέρα με έκθεση σε φυσικό φώς

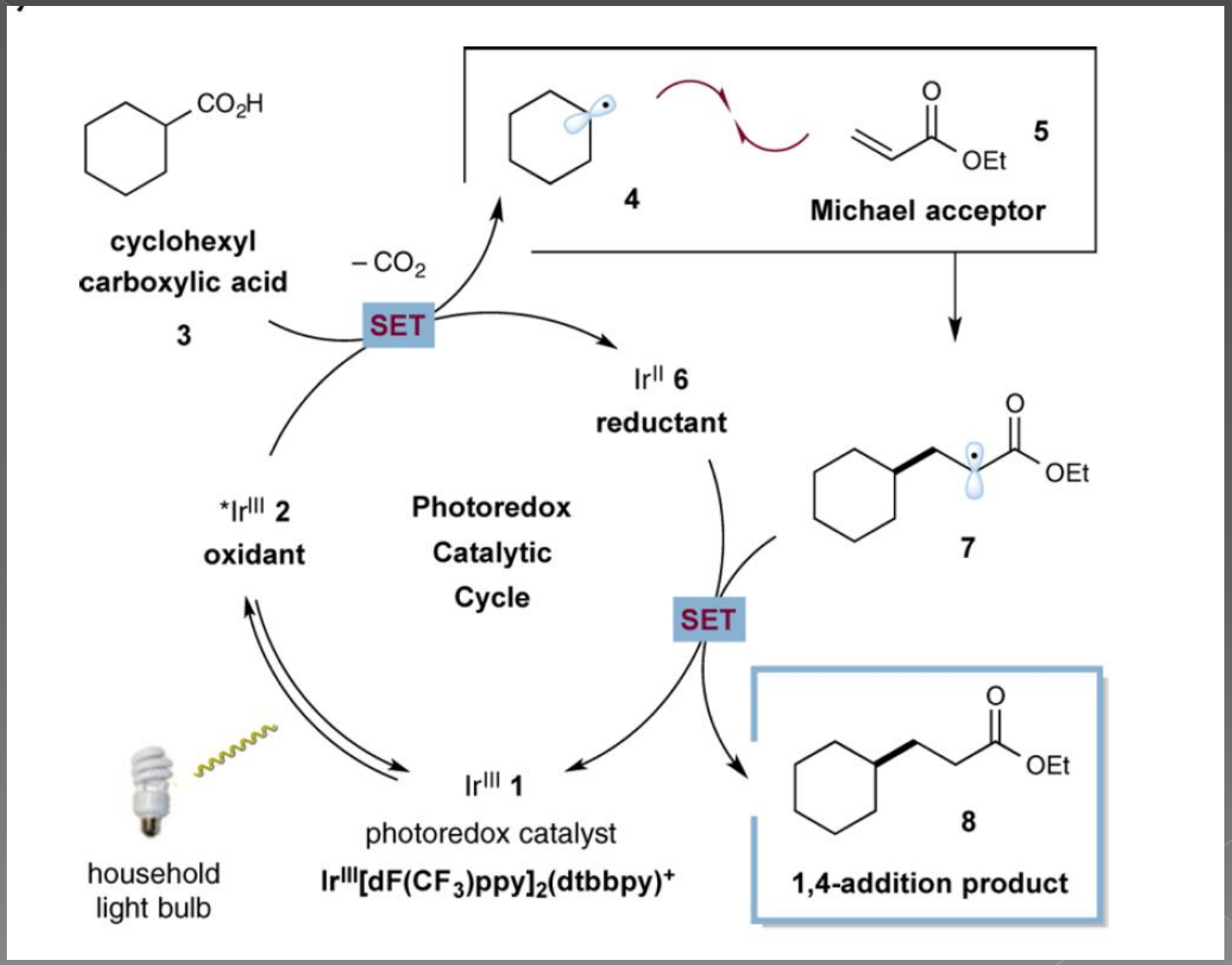


Εφαρμογές (4)
(προσθήκες και σύνθεση της πρεγκαμπιλίνης)





Lingling Chu, Chisa Ohta, Zhiwei Zuo, and David W. C. MacMillan (2015) , Carboxylic Acids as A Traceless Activation Group for Conjugate Additions: A Three-Step Synthesis of (±)-Pregabalin , JACS , 10886,1887,1889



Lingling Chu, Chisa Ohta, Zhiwei Zuo, and David W. C. MacMillan (2015) , Carboxylic Acids as A Traceless Activation Group for Conjugate Additions: A Three-Step Synthesis of (±)-Pregabalin , JACS , 10886,1887,1889

Πρεγκαμπαλίνη (Pregabalin)

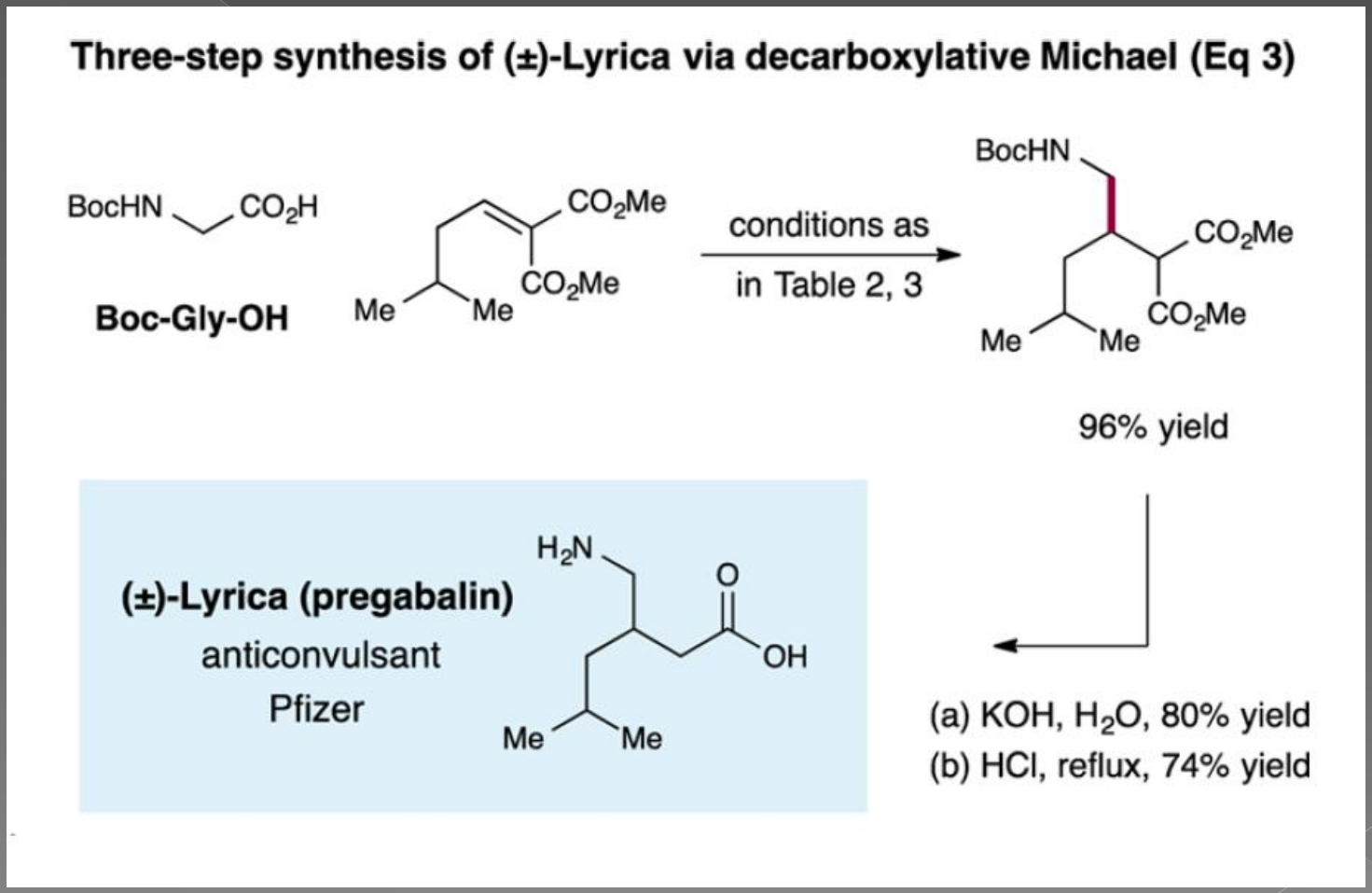
- Ανάλογο του γ-αμινοβουτυρικου οξέος (GABA)
- Συνδέεται με επικουρική ομάδα α2-δ των ενεργοποιημένων διαύλων ασβεστίου στο κεντρικό νευρικό σύστημα
- Εκτοπίζει δραστικά την [3 H]-γκαμπαπετίνη

ΧΟΡΗΓΕΙΤΑΙ

- Αντιμετώπιση νευροπαθητικού άλγους
- Επιληψία
- Γενικευμένο άγχος

Πηγή Γαληνός (διαδικτυακή υπηρεσία πληροφόρησης για φαρμακευτικά σκευάσματα.)

Σύνθεση της πρεγκαμπιλίνης.



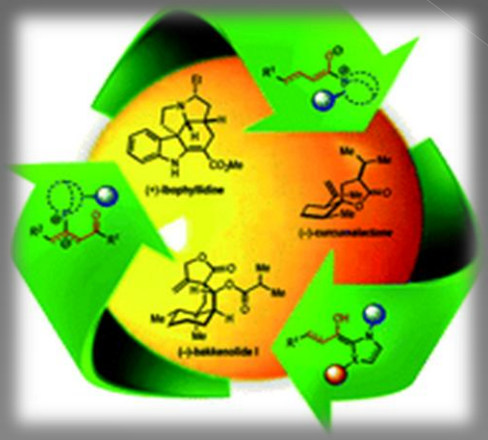
Lingling Chu, Chisa Ohta, Zhiwei Zuo, and David W. C. MacMillan (2015) , Carboxylic Acids as A Traceless Activation Group for Conjugate Additions: A Three-Step Synthesis of (±)-Pregabalin , JACS , 10886,1887,1889

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Lingling Chu, Chisa Ohta, Zhiwei Zuo, and David W. C. MacMillan, (2015) , Carboxylic Acids as A Traceless Activation Group for Conjugate Additions: A Three-Step Synthesis of (±)-Pregabalin , JACS , 10886,1887,1889
- Nathan A. Romero and David A. Nicewicz ,(2016) , Organic Photoredox Catalysis, Chem. Rev , B , C
- Christopher K. Prier, Danica A. Rankic, and David W. C. MacMillan , (2013) , Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis , Chem. Rev, A , B , C , E
- Megan H. Shaw, Jack Twilton, and David W. C. MacMillan , Photoredox Catalysis in Organic Chemistry , Chem. Rev , 1-9 ,
- Kazimer L. Skubi, Travis R. Blum, and Tehshik P. Yoon , Dual Catalysis Strategies in Photochemical Synthesis , Chem. Rev , 1 – 5 ,
- Davide Ravelli, Maurizio Fagnoni and Angelo Albini, (2013) , Photoorganocatalysis. What for? , *Chem. Soc. Rev. , 1-7*
- Kazimer L. Skubi, Travis R. Blum, Tehshik Yoon "Dual Catalysis Strategies in Photochemican Synthesis" *Chemical Reviews* A-C
- Daniele Dondi, Stefano Protti, Angelo Albini, Sonia Manas Caprio, Maurizio Fagnoni (2009) "Synthesis of γ-lactols, γ-lactones and 1,4-monoprotected succinaldehydes under moderately concentrated sunlight" *Green Chemistry* 1653-1659
- James J. Douglas, Kevin P Cole, and Corey R. J. Stephenson (2014) "Photoredox Catalysis in a Complex Pharmaceutical Setting: Toward the Preparation of JAK2 Inhibitor LY2784544" *JOC The Journal of Chemistry* 1-17
- Craig P. Johnston, Russell T. Smith, Simon Allmendinger & David W. C. MacMillan (2016) "Metallaphotoredox-catalysed sp3–sp3 crosscoupling of carboxylic acids with alkyl halides" *Letter* 322-325

ΕΥΧΑΡΙΣΤΟΥΜΕ ΘΕΡΜΑ

Κόκοτος Χριστόφορος
Επίκουρος Καθηγητής Οργανικής Χημείας.

ΣΑΣ ΕΥΧΑΡΙΣΤΟΥΜΕ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ

- ΤΣΟΥΚΑΚΗ ΑΝΝΑ
- ΔΙΟΝΥΣΗΣ ΝΕΟΦΥΤΟΣ