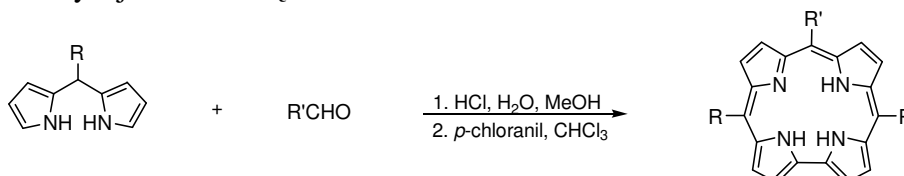


Mezo-podstawione korole – od syntezy do fotofizyki

prof.. dr hab. Daniel Gryko
Instytut Chemii Organicznej PAN

Korole są 'krewniakami' porfiryn posiadającymi jedno pojedyncze wiązanie pirol-pirol w miejsce jednego mostka metinowego. Ich chemia jest w ostatnich latach bardzo intensywnie badana. Jednym z większych wyzwań w chemii koroli jest usprawnienie syntezy *mezo*-podstawionych koroli bezpośrednio z aldehydów i pirolu. Pierwszy etap tej syntezy to kaskada substytucji elektrofilowych, która ze względu na zbliżoną reaktywność pierwszych produktów i pirolu prowadzi do mieszaniny dipirometanów, tripiranów, tetrapiranów itd. Utlenianie tych ostatnich za pomocą DDQ lub *p*-chloranilu prowadzi do koroli. Wydajność pierwszego etapu, która nie przekracza 30%, decyduje o niskiej wydajności całego procesu. Po wielu próbach udało nam się opracować zupełnie nowe warunki prowadzenia tej reakcji. Pirol i aldehyd rozpuszczane są w mieszaninie H₂O/MeOH. Po dodaniu HCl rozpoczyna się reakcja, która prowadzi poprzez dipirometan i tripiran do tetrapiranu. Ten ostatni dzięki zastosowaniu odpowiednich proporcji wody do metanolu wytrąca się dosyć selektywnie w warunkach reakcji. Dzięki zastosowaniu tego typu kontroli kinetycznej, udało nam się zwiększyć wydajności tetrapiranów (bilanów) do ok. 60%. Utlenienie tak otrzymanych bilanów prowadzi do koroli. Całkowite wydajności koroli zostały poprawione z około 10-15% do 25-30%.

Udało nam się także opracować analogiczną metodę syntezy *trans*-A₂B-koroli z dipirometanów i aldehydów. Spodziewany, katalizowany kwasem rozpad niezatłoczonych sterycznie dipirometanów nie zachodzi w tych warunkach i otrzymuje się korole z wydajnościami rzędu 50%.



Przeprowadziliśmy szeroko zakrojone badania mające na celu otrzymanie układów dwuchromoforowych składających się z korolu i innego chromoforu. Związki te posłużyły jako modele do badań przeniesienia energii i elektronów. Wspólnie ze współpracownikami zbadaliśmy przekrój czynny na absorpcję dwufotonową dla serii *mezo*-podstawionych koroli.