



Институт по Органична химия с Център по Фитохимия Българска академия на науките

**ЯМР изследване чрез *in situ* фотоиндукция на фотохимични
реакции**

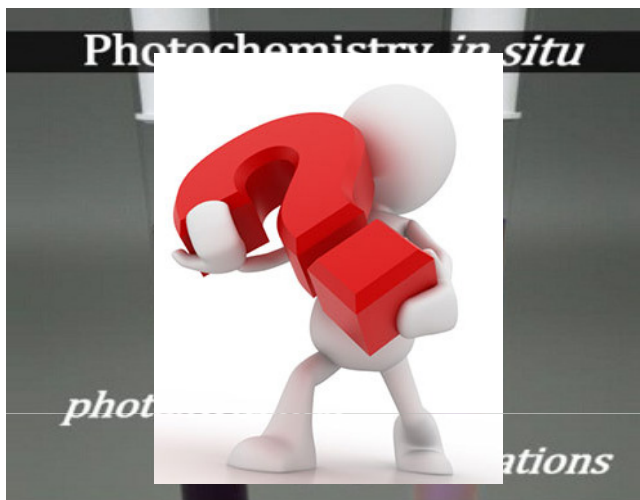
**д-р Мирослав Георгиев Дангалов
асистент в лаборатория “Център по ЯМР спектроскопия”**

за участие в конкурс за академичната длъжност "главен асистент" по професионално направление 4.2 Химически науки, научна специалност „Органична химия”

Съдържание:

- ***In situ* фотоактивация чрез светоизлъчващи диоди (LED) за изследване на механизмите на фотоиндуцирани реакции:**
 - *In situ* ЯМР фотоактивация;
 - *Ex situ vs in situ*;
 - Светоизлъчващи диоди (LED) за осветяване на ЯМР пробата;
 - Приложения;
- **Приложение на фотохимична индуцирана динамична ядрена поляризация (Photo-CIDNP):**
 - Същност на метода;
 - Източници на лъчение и пренос на лъчението;
 - Импулсни поредици за стандартни photo-CIDNP 1D ЯМР експерименти;
 - Приложения;

In situ ЯМР фотоактивация

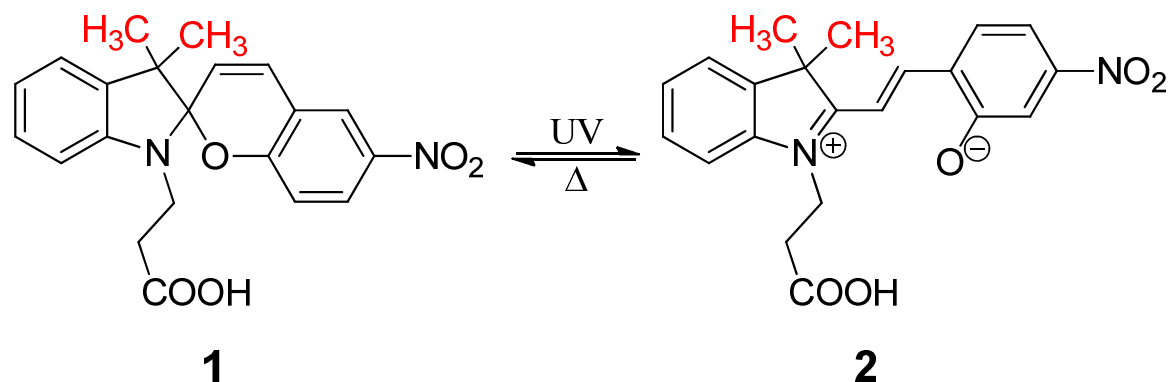


- Ниската чувствителност на метода;
- Трудности при регистрирането на интермедиати и преходни състояния със много кратки времена на живот (≤ 1 ms);
- *ЯМР спектроскопията е най-информативния метод по отношение на откриване и доказване на структури в разтвор;*
- *in situ* регистриране на реакционни интермедиати;
- Възможност за анализ на кинетиката и реакционните механизми;

Ex situ vs in situ

❖ *in situ* фотоактивацията позволява:

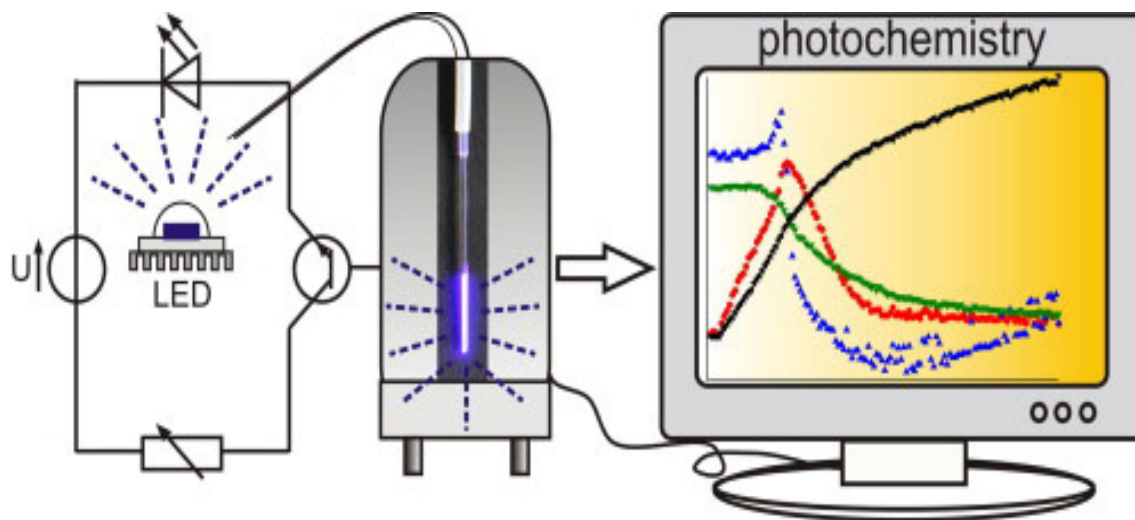
1. да се следи намаляването на реагентите и получаването на продуктите като функция на времето на облъчване;
2. липса на "мъртво" време за пренасяне на пробата вътре в ЯМР спектрометъра



Светоизлъчващи диоди (LED) за осветяване на ЯМР пробата

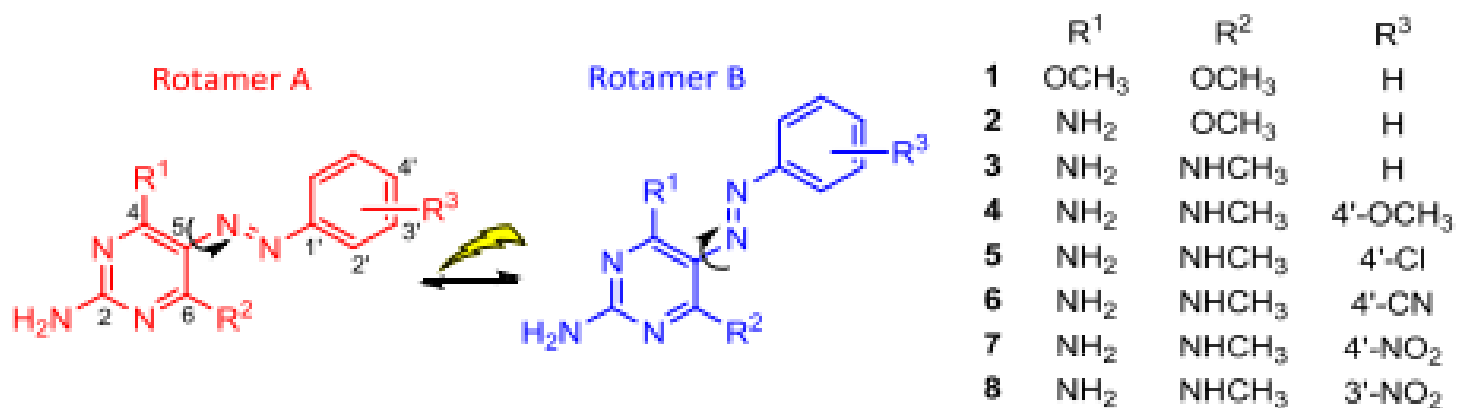
Предимства:

- лесна манипулация;
- ниска цена;
- огромно разнообразие от дължини на вълната (λ);
- позволяват директно да се превключват от ЯМР спектрометъра;

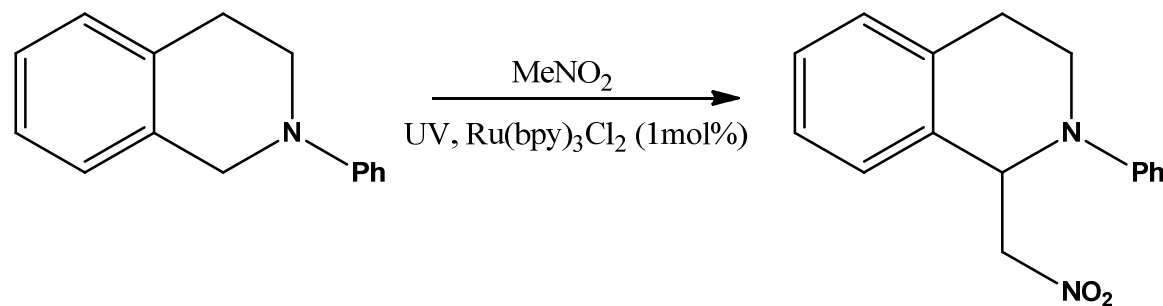


Приложения

➤ **Cis-trans** изомеризация: азобензен; бензен-1,3,5-трикарбоксиамид; 5-фенил-азопиримидини



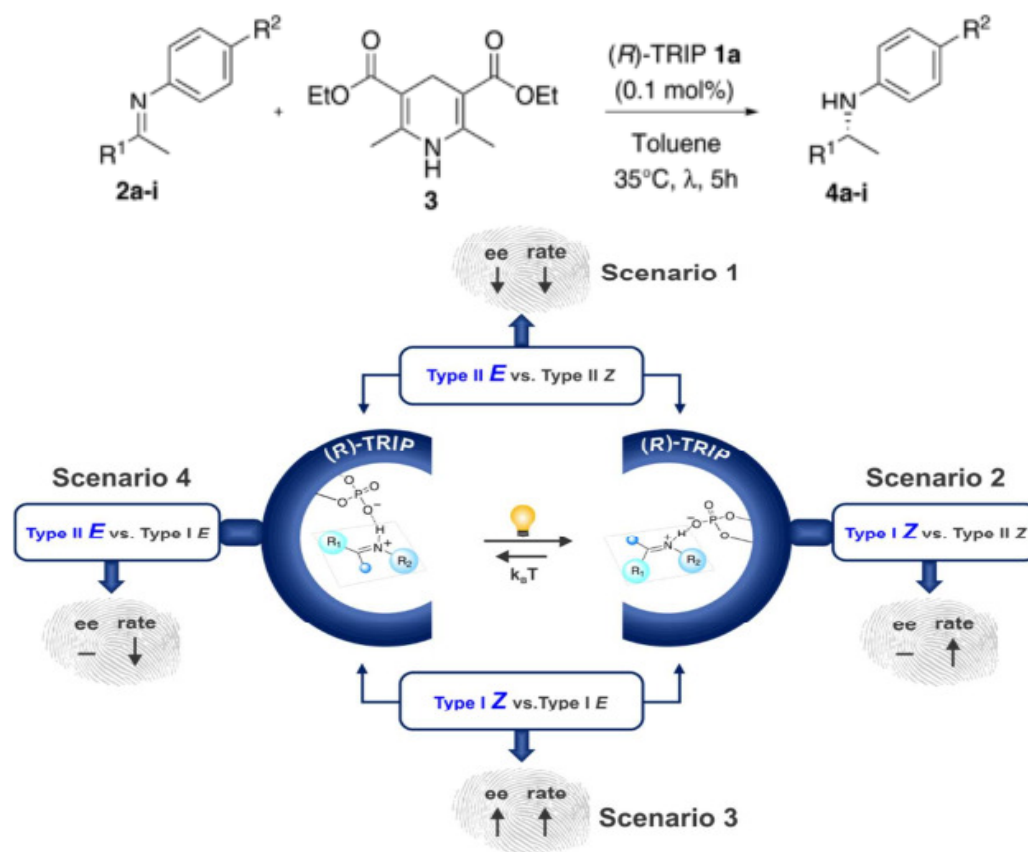
➤ **Аза-Хенри реакция** на нитрометан и фенил-тетраизохинолин:



Приложения

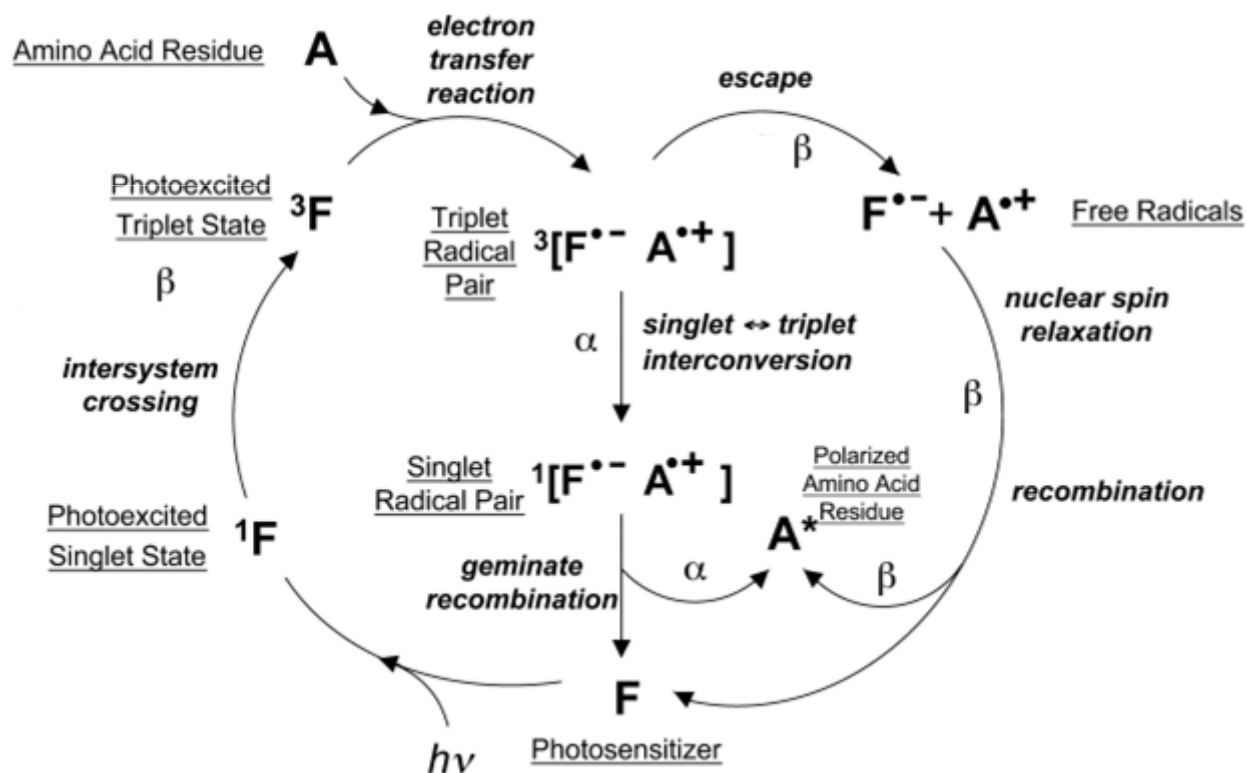
Асиметрично редуктивно аминирание катализирано от Брьонстедова киселина:

➤ Влиянието на фотоизомеризация на двойната връзка на имини



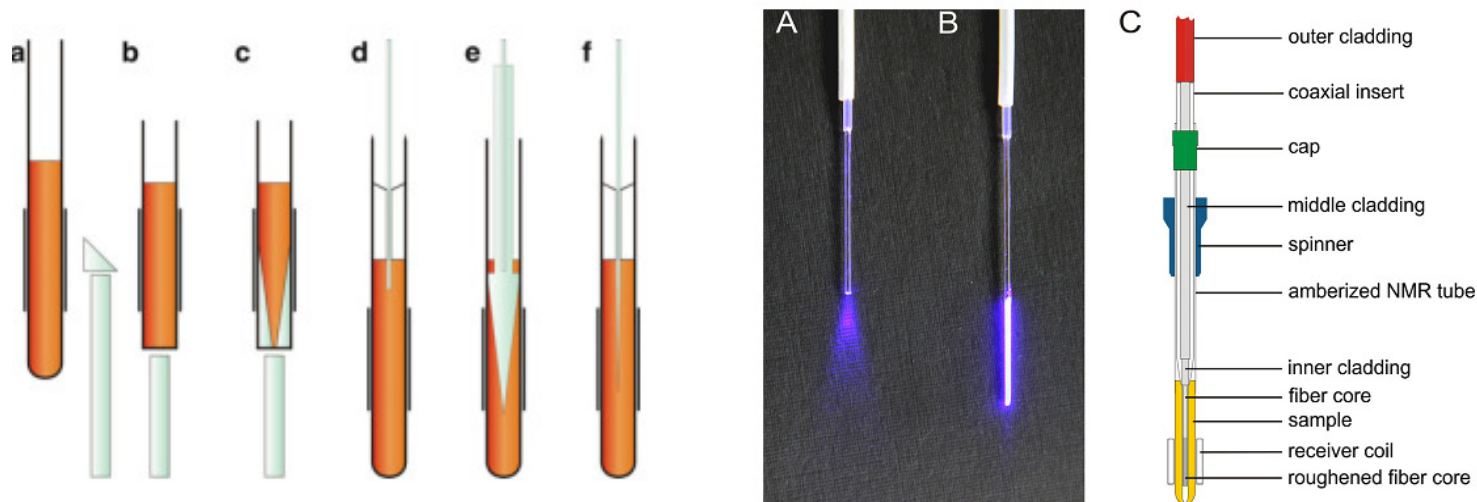
Приложение на фотохимична индуцирана динамична ядрена поляризация (Photo-CIDNP)

- ❖ В наноосекундната скала;
- ❖ **радикалови двойки**, а не свободни радикали; ~~R!~~
- ❖ Механизъм на радикалови двойки;

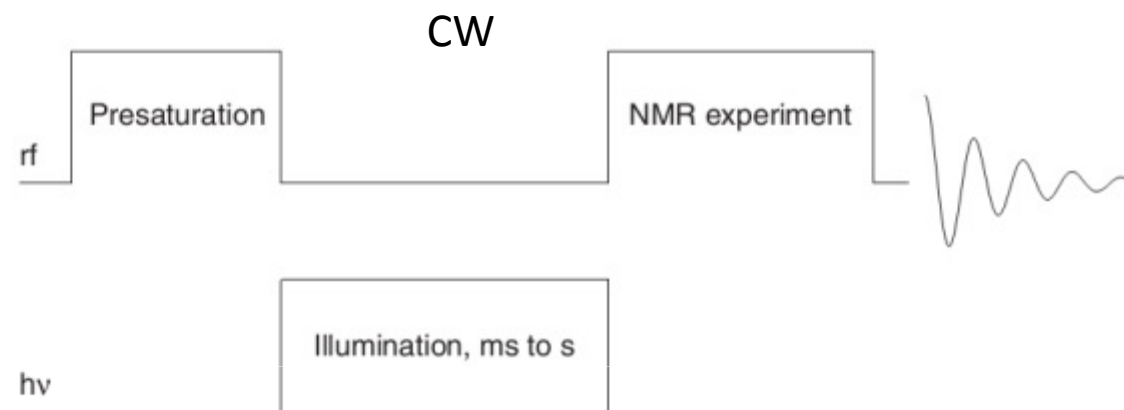


Източници на лъчение и пренос на лъчението

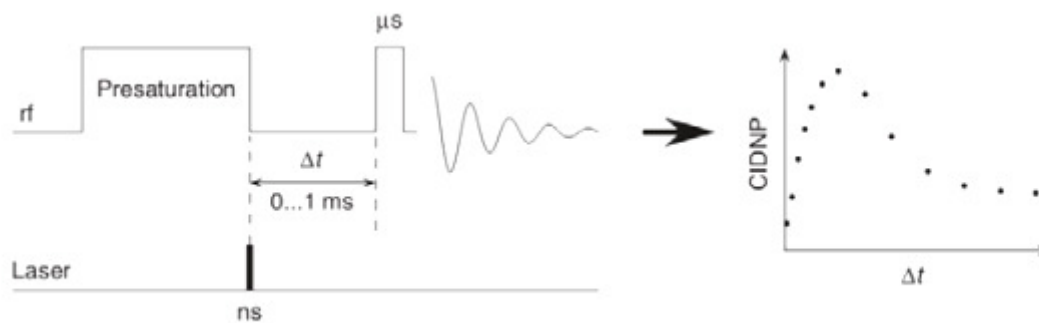
- ❖ Лазери: аргон-йонни (488/514 nm) и халогенидни ексимерни лазери (308/249 nm);
- ❖ Лампи с волтова дъга;
- ❖ Светодиоди;



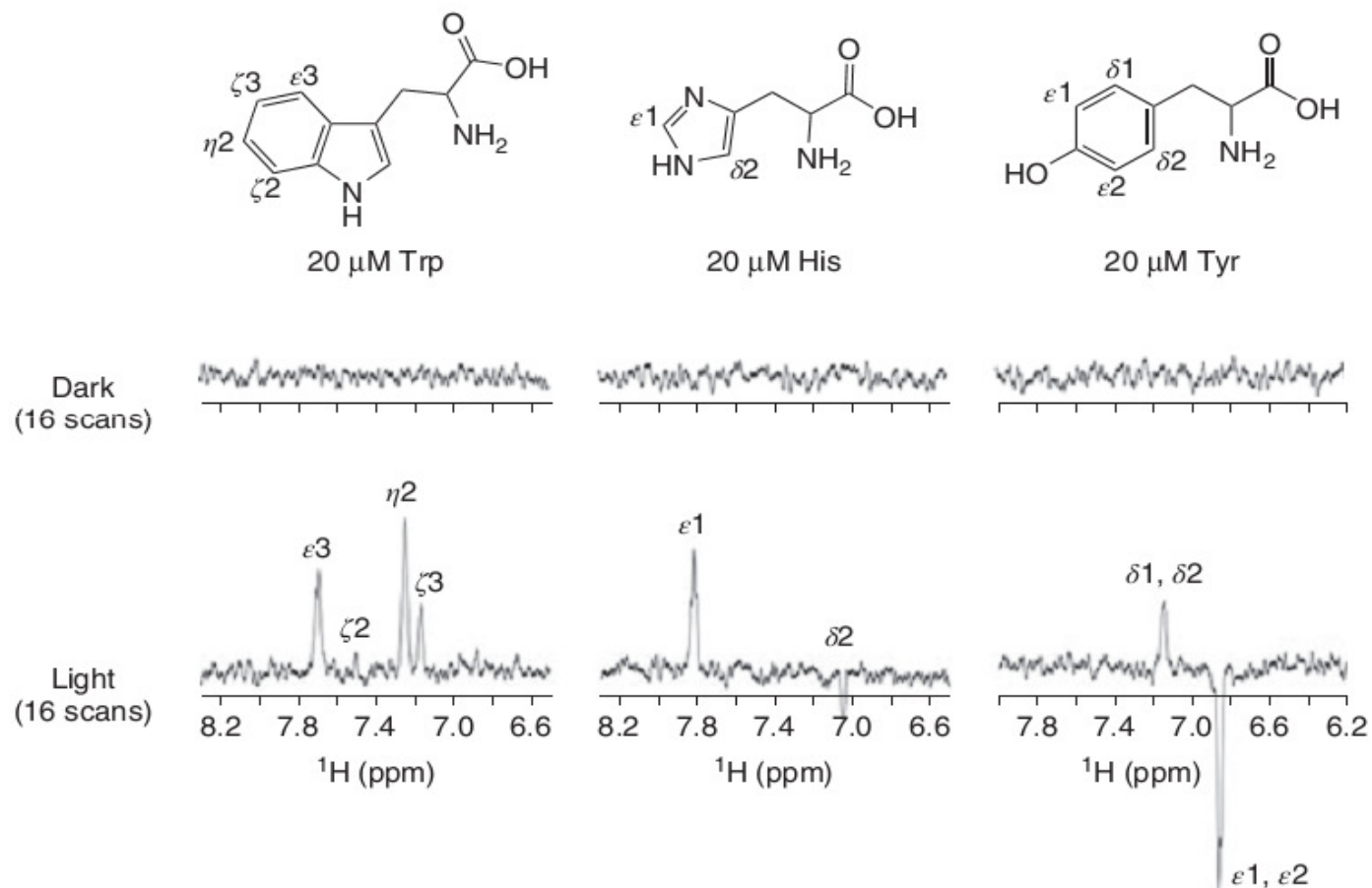
Импулсни поредици за стандартни photo-CIDNP 1D ЯМР експерименти



“time resolved”

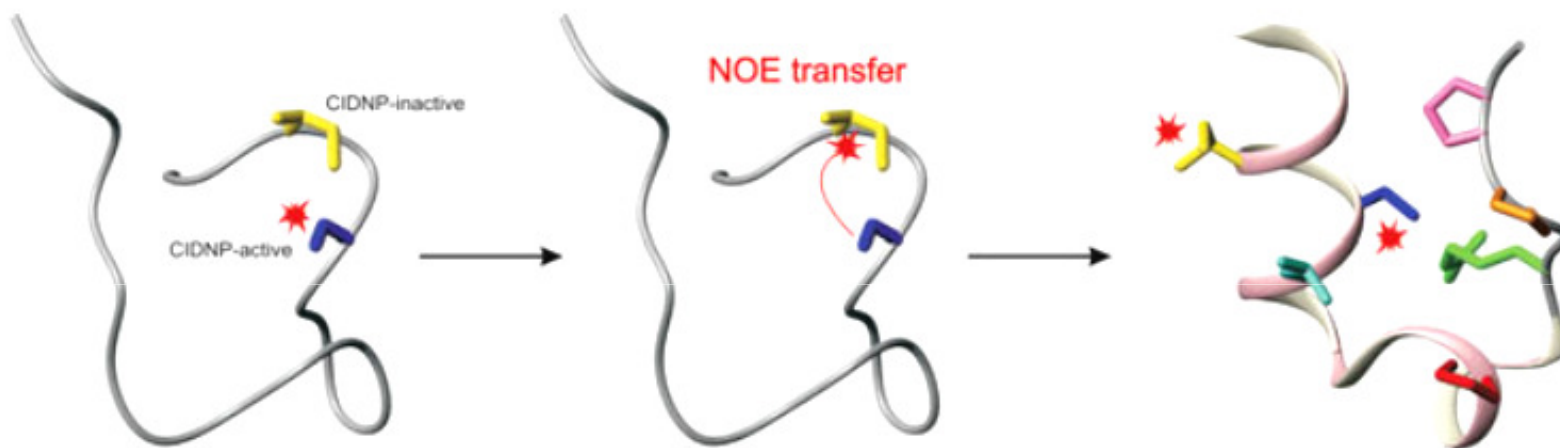


Приложения: Аминокиселини и протеини

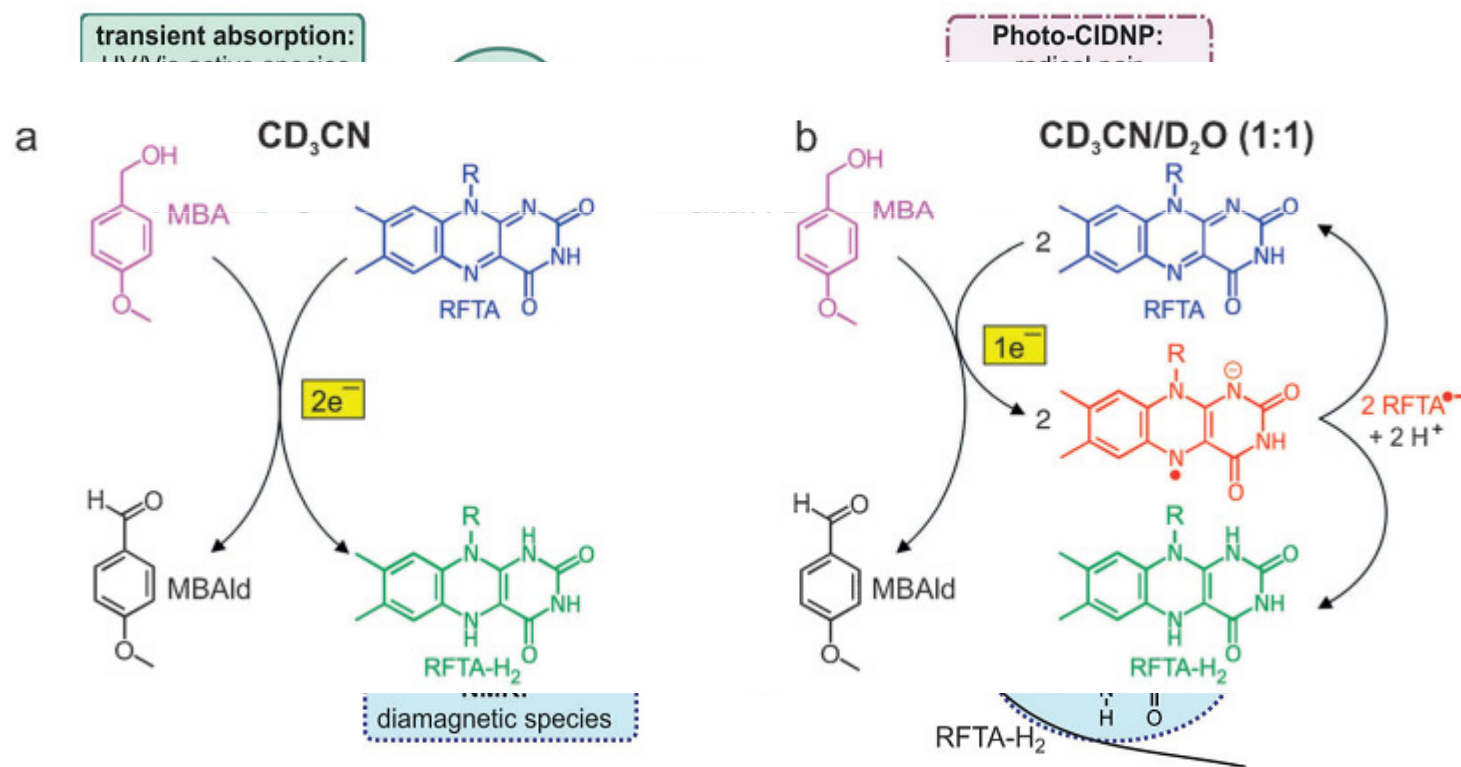


Приложения: Аминокиселини и протеини

“NOE pulse-labeling”

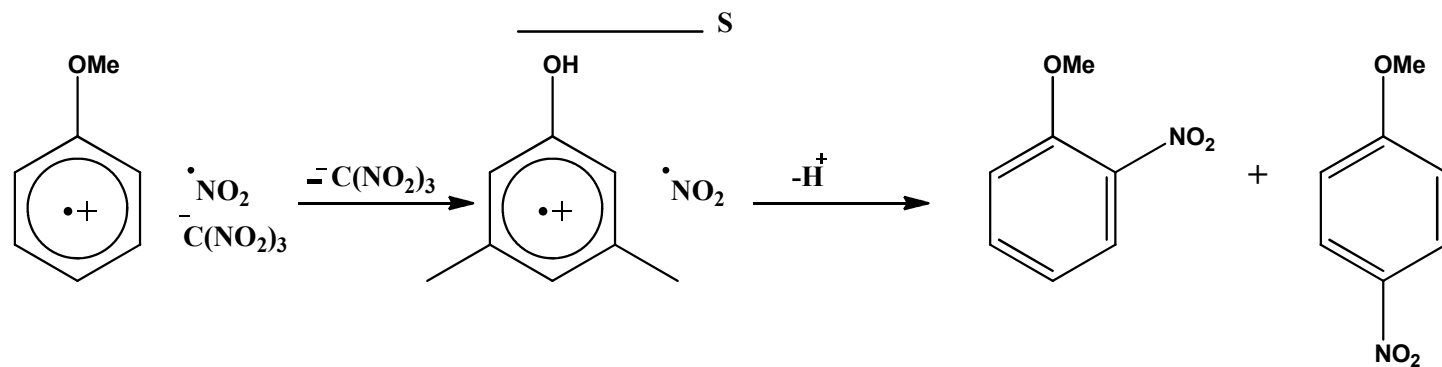
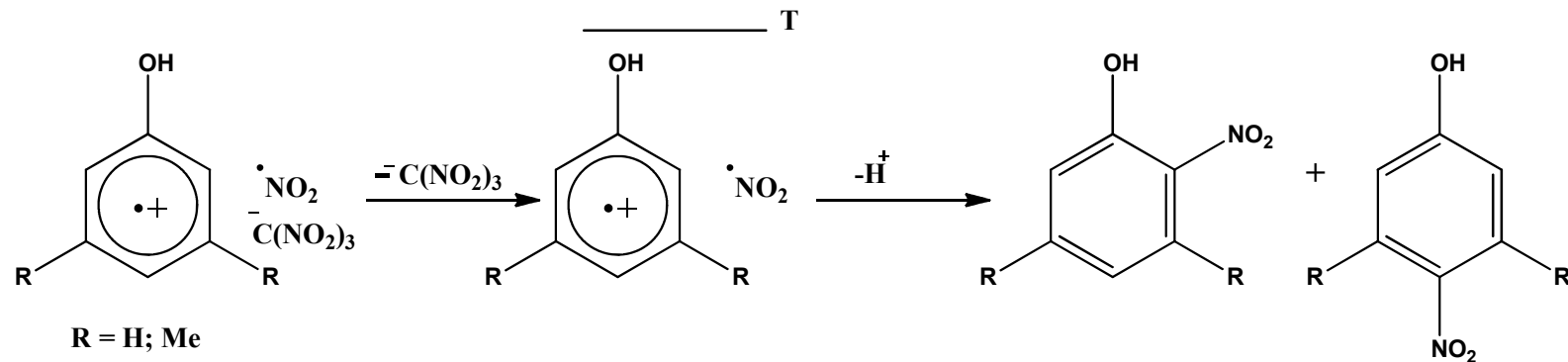


Приложения: фотокаталитичната реакция на флавино-катализирано окисление на бензилов алкохол



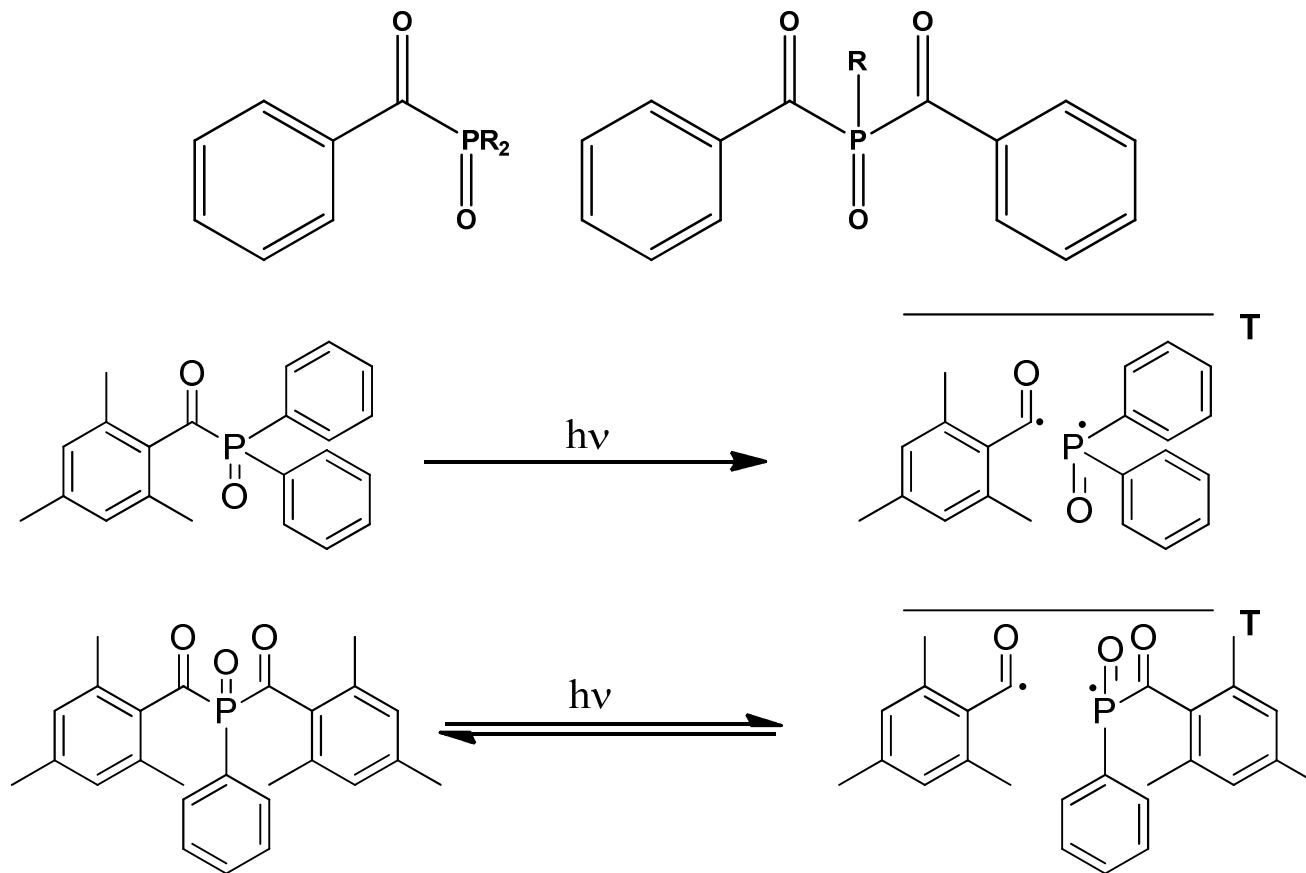
Приложения: Фотохимично нитриране на феноли и анизоли с тетранитрометан

❖ Фотохимично нитриране на феноли и анизоли с тетранитрометан



Приложения: α-разкъсване на карбонилни съединения

➤ Моно- и бисацилфосфиноксиди

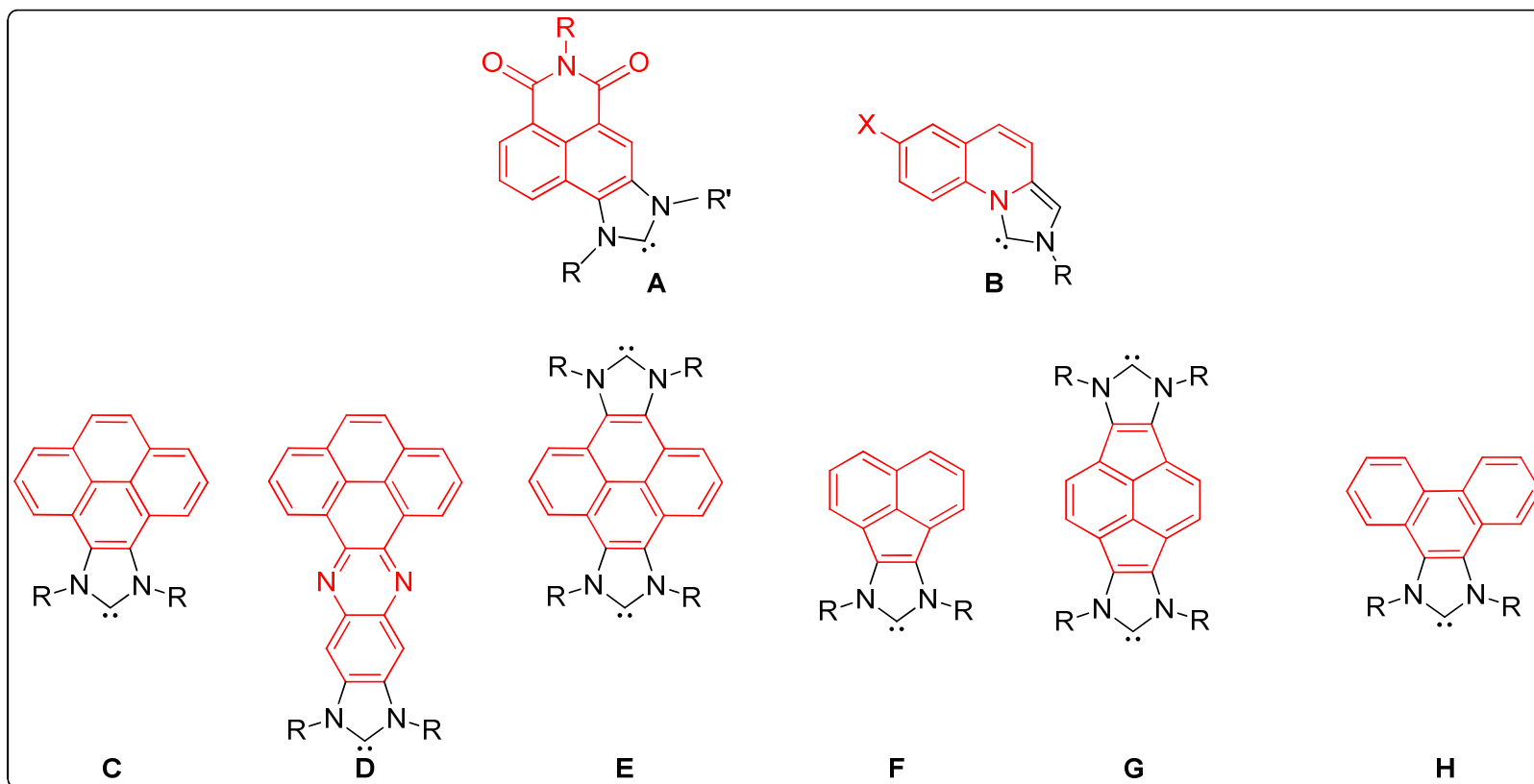


Бъдещи творчески планове

Фотоиницирани реакции с участието на N-хетероциклени карбени:

➤ Реакции на кръстосано свързване за създаване на C-C, C-N връзки;


➤ Органокаталитични реакции;





Cite this: DOI: 10.1039/c7ta08441b

Pd-nanodot decorated MoS₂ nanosheets as a highly efficient photocatalyst for the visible-light-induced Suzuki–Miyaura coupling reaction†

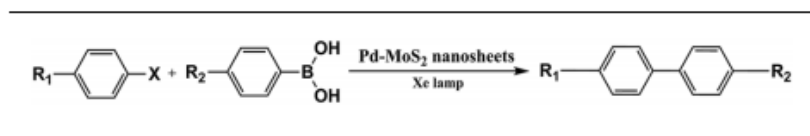
Hyeon Ho Shin, Eunmi Kang, Haeli Park, Taejun Han, Chul-Ho Lee and Dong-Kwon Lim *

In this work, we demonstrate that the incorporation of MoS₂ nanosheets with Pd nanodots is a promising way for promoting the visible-light-induced Suzuki–Miyaura C–C coupling reaction. The MoS₂ nanosheets decorated with Pd nanodots showed very high photocatalytic activity. The turnover frequency for the biphenyl product was >1600 h⁻¹ even under sunlight illumination at room temperature. Mechanistic studies show that the high catalytic activity originated from the efficient electron–hole pair generation mechanism of MoS₂ under visible-light illumination instead of purely thermal effects.

Received 24th September 2017
Accepted 10th November 2017

DOI: 10.1039/c7ta08441b

rsc.li/materials-a



Entry	X	R ₁	R ₂	Conversion (%)	Selectivity (%)	TOF ^a (h ⁻¹)
1	I	H	CH ₃	99.3	96.3	5100
2	I	H	OCH ₃	97.3	>99.9	5189
3	I	H	COCH ₃	83.4	84.49	3758
4	I	H	NO ₂	46.4	88.96	2201
5	I	NO ₂	H	97.7	30.99	1615
6	I	OH	H	59.8	96.21	3068
7	I	CH ₃	H	94.9	97.11	4915
8	I	OCH ₃	H	99.7	99.8	5307
9	Br	H	H	79.5	>99.9	4240
10	Cl	H	H	32.1	>99.9	1712

Благодаря за вниманието!