

Sinteza i fotokemija adamantil-fenil-diazometana

Becker, Kristin

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:909111>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-20**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Kristin Becker

SINTEZA I FOTOKEMIJA ADAMANTIL- FENIL-DIAZOMETANA

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2019.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za sintetsku organsku kemiju Zavoda za organsku kemiju i biokemiju Instituta Ruder Bošković u Zagrebu, pod mentorstvom dr. sc. Nikole Basarića, zn. savj., i neposrednim vodstvom dr. sc. Marije Alešković, zn. sur.

Nastavnik: izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković, Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „Supramolekulska kontrola fotokemijskih reakcija eliminacije (SupraPhotoE)” (IP-2014-09-6312)

Zahvale

Zahvaljujem se svom mentoru dr. sc. Nikoli Basariću na odabiru teme, mnogim savjetima, raspravama, ispravcima te ponajviše znanju koje sam dobila prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Veliko hvala svim kolegama iz LSOK-a na ugodnoj atmosferi, pomoći i svim savjetima, a ponajviše Tanji koja je tu bila uvijek kada stvari nisu išle kako su trebale. Također, hvala Mari koja je sa mnom radila dugotrajna mjerenja kvatnih prinosa, strpljivo ispravljala diplomski nekoliko puta i naučila me malo i hrvatskog jezika.

Prof. dr. sc. Vesni Petrović-Peroković hvala što je pristala biti službeni mentor na fakultetu i učinila polaganje diplomskog ispita ugodnim.

Hvala svim kolegama s faksa na bezbrojim kavama, raspravama, dugim noćima provedenim nad knjigama. Ispunili ste mi ovih pet godina znanjem i smijehom.

Najboljoj cimerici na svijetu, Nini Čorak hvala što je uvijek ostala pozitivna i hrabra. Svim starim prijateljima hvala što ste uvijek tu uz mene, čak i kada nas putevi razdvoje.

Lovri hvala na neupitnoj podršci i povjerenju.

I na kraju, najveće hvala mojim roditeljima Branki i Berndu te baki Kati na podršci i ljubavi bez kojih ništa od ovog ne bih uspjela postići.

Sadržaj

SAŽETAK	XI
ABSTRACT	XII
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Osnovna načela fotokemije i fotokemijskih reakcija	3
2.2. Fotokemijske reakcije iz viših pobuđenih stanja	10
2.3. Fotokemijsko nastajanje karbena reakcijama eliminacije dušika	15
2.3.1. <i>Fotokemija diazirina</i>	16
2.3.2. <i>Sinteza karbena eliminacijom dušika iz diazo-spojeva</i>	18
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. Opće napomene	25
3.2. Priprava spojeva	26
3.2.1. <i>Opći postupak priprave (adamantil)fenildiazometana</i>	26
3.2.1.1. <i>Priprava (adamantan-1-il)fenildiazometana (1)</i>	26
3.2.1.2. <i>Priprava (adamantan-2-il)fenildiazometana (2)</i>	27
3.2.2. <i>Priprava 2-cijanoadamantana (3)</i>	27
3.2.3. <i>Priprava adamantan-2-karboksilne kiseline (4)</i>	28
3.2.4. <i>Opći postupak priprave adamantoil-klorida</i>	29
3.2.4.1. <i>Priprava 1-adamantoil-klorida (5)</i>	29
3.2.4.2. <i>Priprava 2-adamantoil-klorida (6)</i>	29
3.2.5. <i>Opći postupak priprave adamantil-fenil-ketona</i>	30
3.2.5.1. <i>Priprava adamantan-1-il-fenil-ketona (7)</i>	31
3.2.5.2. <i>Priprava adamantan-2-il-fenil-ketona (8)</i>	31
3.2.6. <i>Opći postupak priprave adamantil-fenil-ke-ton-hidrazona</i>	32
3.2.6.1. <i>Priprava adamantan-1-il-fenil-ke-ton-hidrazona (9)</i>	32
3.2.6.2. <i>Priprava adamantan-2-il-fenil-ke-ton-hidrazona (10)</i>	33
3.3. Fotokemija (adamantan-1-il)fenildiazometana (1)	34
3.3.1. <i>Fotokemija (adamantan-1-il)fenildiazometana u cikloheksanu</i>	34
3.3.2. <i>Fotokemija (adamantan-1-il)fenildiazometana u metanolu</i>	35
3.3.3. <i>Fotokemija (adamantan-1-il)fenildiazometana u benzenu</i>	35
3.4. Fotokemija (adamantan-2-il) diazometana (2)	36
3.4.1. <i>Fotokemija (adamantan-2-il)fenildiazometana u cikloheksanu</i>	36

3.5. Termička reakcija (adamantan-1-il)fenildiazometana (1) u metanolu	36
3.6. Određivanje kvantnih prinosa fotoeliminacije dušika	37
3.7. Snimanje emisijskih spektara spojeva 1 i 2	40
3.8. Određivanje kvantnih prinosa fluorescencije spojeva 1 i 2.....	41
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA.....	42
4.1. Sinteza spojeva 1 i 2	42
4.2. Fotokemijske reakcije spojeva 1 i 2.....	45
4.2.1. Fotokemija (adamantan-1-il)fenildiazometana u metanolu.....	50
4.2.2. Kvantni prinosi fotokemijskih reakcija spojeva 1 i 2.....	54
§ 5. ZAKLJUČAK.....	55
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI).....	56
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	58
§ 8. DODATAK	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXVIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

SINTEZA I FOTOKEMIJA ADAMANTIL-FENIL-DIAZOMETANA

Kristin Becker

U okviru ovog rada provedena je sinteza (adamantan-1-il)fenildiazometana (**1**) i (adamantan-2-il)fenildiazometana (**2**) u svrhu istraživanja njihove fotokemijske reaktivnosti i fotofizičkih svojstava. Fotokemijska reaktivnost ispitana je reakcijama fotolize u otopinama cikloheksana, metanola i benzena uz pobudu na 300 nm u više pobuđeno singletno stanje. Produkti fotokemijskih reakcija izolirani su i okarakterizirani spektroskopskim metodama (^1H i ^{13}C NMR, MS). Za spojeve **1** i **2** utvrđeno je da daju produkte preko singletnih i tripletnih karbenskih međuprodukata. Mjerenjem kvantnih prinosa reakcije uz pobudu koja odgovara populaciji S_1 ili S_n utvrđeno je da spojevi reagiraju iz viših pobuđenih singletnih stanja, suprotno Kashinom pravilu. Nadalje, mjerenjem fluorescencije spojeva **1** i **2** ustanovljeno je da se spojevi zračenjem deaktiviraju iz viših pobuđenih stanja, također suprotno Kashinom pravilu. Navedeni rezultati od izuzetne su važnosti jer ukazuju na mijenjanje paradigmi u razumijevanju jedne od fundamentalnih reakcija u organskoj kemiji, reakcije fotokemijske eliminacije dušika iz diazoalkana.

(62 + XXVIII stranica, 12 slika, 2 tablice, 98 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: „anti-Kashina“ fotokemija, derivati adamantana, fotoeliminacija dušika, karbeni

Mentor: dr. sc. N. Basarić., zn. savj.

Neposredni voditelj: dr. sc. Marija Alešković, zn. sur.

Nastavnik (imenovan od strane Kemijskog odsjeka): izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković
 2. prof. dr. sc. Davor Kovačević
 3. doc. dr. sc. Morana Dulić
- Zamjena: doc. dr. sc. Ivan Kodrin

Datum diplomskog ispita: 21. siječnja 2019.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

SYNTHESIS AND PHOTOCHEMISTRY OF ADAMANTYL PHENYL DIAZOMETHANE

Kristin Becker

This master thesis features the synthesis of (adamant-1-yl)phenyldiazomethane (**1**) and (adamant-2-yl)phenyldiazomethane (**2**) and investigation of their photophysical properties and photochemical reactivity. The photochemical reactivity was investigated by conducting photochemical reactions in cyclohexane, methanol and benzene solution upon excitation at 300 nm, which corresponds to the excitation to higher singlet excited state. Products of photochemical reactions were isolated and characterized by spectroscopic methods (^1H and ^{13}C NMR and MS). For compounds **1** and **2** we found out that they form products via singlet and triplet carbene intermediates. Furthermore, measurement of the quantum yields of the reaction upon excitation corresponding to S_1 and S_n indicated that the compounds react from higher excited singlet states, contrary to the Kasha rule. Measurement of fluorescence for compounds **1** and **2** indicated that they deactivate by radiative transitions from higher singlet excited states, also contrary to the Kasha rule. The findings described in this thesis change the general paradigms of one of the fundamental organic chemical reaction, the photoelimination of nitrogen from diazoalkanes.

(62 + XXVIII pages, 12 figures, 2 tables, 98 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: „anti-Kasha“ photochemistry, carbenes, derivatives of adamantane, photoelimination of nitrogen

Mentor: Dr. Nikola Basarić, Senior scientist

Assistant mentor: Dr. Marija Alešković, Research associate

Supervisor (appointed by the Department of Chemistry): Dr. Vesna Petrović Peroković

Reviewers:

1. Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor

2. Dr. Morana Dulić, Assistant Professor

3. Dr. Davor Kovačević, Full Professor

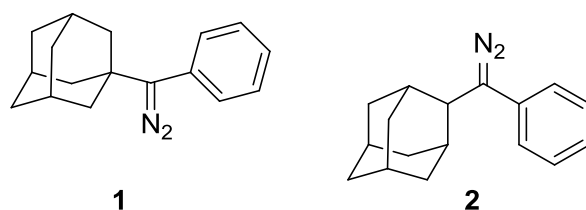
Substitute: Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor

Date of exam: 21st January 2019.

§ 1. UVOD

Karbeni su reaktivni intermedijeri veoma važni u organskoj sintezi te pronalaze široku primjenu u kemiji.¹ Ovisno o elektronskoj konfiguraciji mogu postojati kao tripletni ili singletni karbeni; obje vrste su vrlo reaktivne. Singletni karbeni se u reakcijama ponašaju kao nukleofili/elektrofili, vrlo često u usklađenim reakcijama, dok se tripletni karbeni ponašaju kao biradikali, koji ujedno nastaju kao međuprodukti u reakcijama tripletnih karbena. Samo neke od mnogobrojnih reakcija u kojima karbeni sudjeluju kao intermedijeri su primjerice adicije na dvostruku vezu (ciklopropanacije)², umetanje u C-H vezu³, reakcije dimerizacije⁴ itd. Osim sinteze u laboratoriju, karbeni pronalaze važnu primjenu i u industriji. Difluorokarben se koristi u sintezi tetrafluoretilena, prekursora Teflona⁵, a njihove reakcije umetanja u C-H vezu često su korištene u funkcionalizaciji raznih polimernih materijala⁶. Iako je kemija karbena, predmet izučavanja znanstvenika već više od 100 godina, opisana u više revijalnih članaka te poglavlja u knjigama,^{7,8,9,10} ostalo je niz nerazjašnjenih pitanja u ovom području kemije. Primjerice, poznato je da kod diazo-spojeva koji imaju α -H atome dolazi do eliminacije dušika te nastanka alkena, no pitanje je je li kod takvih spojeva karbeni stvarno nastaju ili dolazi do usklađene reakcije eliminacije.⁹

U okviru ovog diplomskog rada cilj je bio istražiti fotokemijsku reakciju eliminacije dušika iz dva različita diazo-spoja: (adamantan-1-il)fenildiazometana (**1**) i (adamantan-2-il)fenildiazometana (**2**), pri čemu spoj **2** ima α -C-H atom, a spoj **1** ne. Fotokemijska reaktivnost spoja **1** prethodno je ispitana¹¹, dok je spoj **2** do sad neistražen.



Slika 1. Strukturne formule diazo-spojeva **1** i **2** čija je fotokemijska reaktivnost proučavana u okviru diplomskog rada.

Priprava, izolacija i identifikacija spojeva **1** i **2** unutar ovog rada provedena je uobičajnim postupcima sintetske organske kemije. Sintetizirani diazo-spojevi prekursori su karbena čija se fotoreaktivnost ispitivala. Ključno pitanje je ustanoviti dolazi li do nastanka karbena tijekom fotoeliminacije dušika kod oba spoja ili se kod spoja **2** odvija usklađena eliminacija uz nastajanje alkena. Također, ispitana su fotofizička svojstva i mjereni su kvantni prinosi fluorescencije reakcija fotoeliminacije dušika spojeva **1** i **2** u različitim otapalima. Osim što smo pokazali da se reakcije nastajanja karbena odvijaju iz **1** i **2**, ustanovili smo i da se reakcije odvijaju iz višeg pobuđenog stanja, suprotno Kashinom pravilu.⁷

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Osnovna načela fotokemije i fotokemijskih reakcija¹²

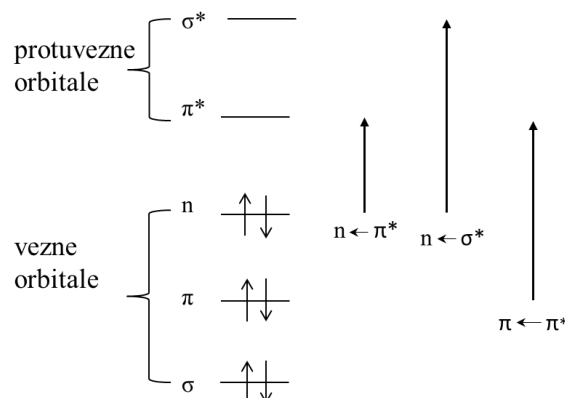
Osnovni uvjet inicijacije fotokemijske reakcije jest apsorpcija elektromagnetskog zračenja, odnosno apsorpcija fotona određene energije. Pri tome valja napomenuti da fotokemijsku reakciju mogu pokrenuti fotoni koji imaju dovoljnu energiju da pobude molekulu u više elektronsko pobuđeno stanje. Prvi zakon fotokemije (*Grotthus-Draperov zakon*) govori da je fotokemijski aktivno samo ono zračenje kojeg su molekule apsorbirale.¹ Apsorpcijom zračenja određene energije molekule prelaze u elektronski pobuđena stanja, a iznos energije dovoljan za elektronske prijelaze odgovara energiji zračenja valne duljine (λ) UV i vidljivog dijela elektromagnetskog spektra. O intenzitetu apsorpcije fotona na određenoj valnoj duljini λ govori molarni apsorpcijski koeficijent, ε . Iznos molarnog apsorpcijskog koeficijenta govori o tome kolika je vjerojatnost apsorpcije na određenoj valnoj duljini, pri čemu veći iznos ε , više od $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ukazuje na visoku molarnu apsorptivnost molekule, odnosno na veliku vjerojatnost prijelaza iz osnovnog stanja u neko više elektronsko pobuđeno stanje. O povezanosti apsorpcije zračenja i koncentracije molekula koje ga apsorbiraju govori nam *Beer-Lambertov zakon*:

$$A = \varepsilon \times c \times l \quad (1)$$

pri čemu je A apsorpcija na određenoj λ , c je množinska koncentracija otopine, a l je duljina puta svjetlosti koja prolazi kroz uzorak izražena u cm. izražena u cm.

Drugi zakon fotokemije (*Stark-Einsteinov zakon*) govori nam da je apsorpcija svjetla kvantizirani proces, a apsorbira se jedan kvant energije, odnosno dolazi do apsorpcije jednog fotona. Ako elektronsku strukturu molekule promatramo unutar molekularno orbitalne (MO) teorije, elektronske prijelaze možemo definirati kao prijenos elektrona među orbitalama različitih energija. Prelazak elektrona iz popunjene orbitale niže energije u nepopunjenu orbitalu više energije moguć je samo ako molekula apsorbira UV ili Vis zračenje dovoljne

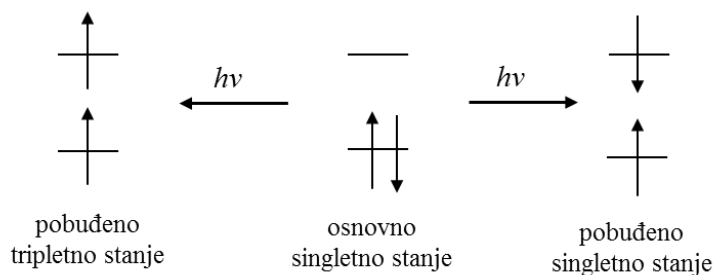
energije (razlika u energiji tih dviju orbitala mora odgovarati energiji apsorbiranog fotona, $\Delta E = h\nu$). U fotokemijskim reakcijama najčešći elektronski prijelazi prikazani su na slici 1.¹³



Slika 2: Najvažniji elektronski prijelazi u fotokemijskim reakcijama.

Kada su svi elektroni u organskoj molekuli u veznim orbitalama, molekula je u osnovnom stanju. U fotokemijskoj reakciji apsorpcijom kvanta svjetla dolazi do pobuđivanja elektrona u prazne MO i molekula prelazi u elektronski pobuđeno stanje. U organskoj kemiji najzanimljiviji su $n \leftarrow \pi^*$ i $\pi \leftarrow \pi^*$ prijelazi elektrona, a pobuđivanje u prvo pobuđeno singletno stanje najčešće odgovara prijelazu elektrona iz popunjene molekularne orbitale najveće energije (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) u nepopunjenu molekularnu orbitalu najniže energije (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO).

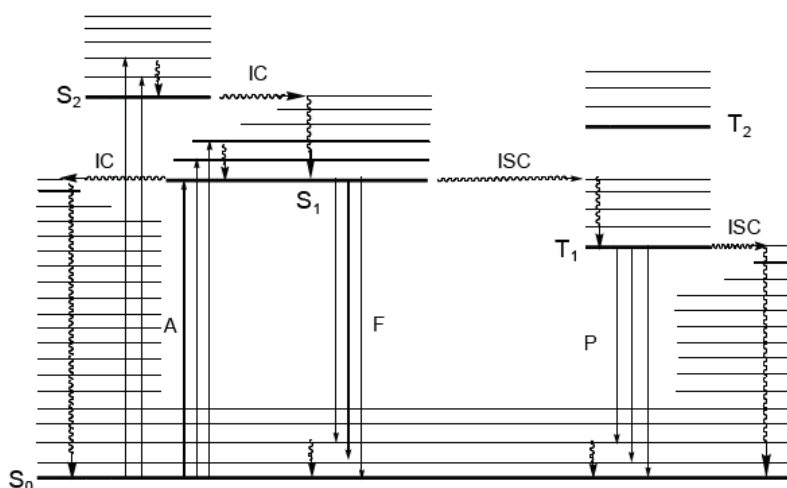
Molekule u pobuđenom stanju mogu biti različitog multipliciteta koji ovisi o ukupnom elektronskom spinu, S_u . U osnovnom stanju molekule elektroni se nalaze u veznim orbitalama. Ako molekula ima konfiguraciju popunjene ljuske s po dva sparena elektrona antiparalelnih spinova, tada kažemo da se nalazi u osnovnom singletnom stanju, S_0 . Apsorpcijom zračenja određene energije elektron prelazi u praznu orbitalu i može zauzeti paralelni ili antiparalelni spin. Ako se molekula nađe u stanju s elektronima antiparalelnih spinova, tada je to stanje singletno (S), a ako su elektroni nesparesni, odnosno imaju paralelne spinove, tada je stanje tripletno (T) (slika 3). Tripletno pobuđeno stanje uvijek je niže energije od singletnog.



Slika 3: Shematski prikaz pobude u tripletno i singletno elektronsko stanje.

Svi prijelazi između orbitala nisu jednako vjerojatni i njihova vjerojatnost iskazuje se kao oscilatorska moć, f . Maksimalnu oscilatorsku moć ($f = 1$) imaju „savršeno dozvoljeni prijelazi“ $\pi \leftarrow \pi^*$, dok pri zabranjenim prijelazima f poprima vrijednost 0. Oscilatorska moć je kvantno-mehanička veličina koja je povezana s molarnim apsorpcijskim koeficijentom. Vrijednost oscilatorske moći 1 analogna je molarnom apsorpcijskom koeficijentu vrijednosti $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. O vjerojatnosti elektronskog prijelaza prilikom apsorpcije elektromagnetskog zračenja govore nam izborna pravila. Prvo izborno pravilo kaže da je dozvoljen samo prijelaz između stanja istog multipliciteta, a zabranjen među stanjima različitih multipliciteta. Nadalje, dozvoljeni su prijelazi među orbitalama čije se elektronske gustoće dobro prekrivaju. Stoga simetrije orbitala koje sudjeluju u elektronskom prijelazu također igraju ulogu u vjerojatnosti elektronskog prijelaza. Tako je elektronski prijelaz $\pi \leftarrow \pi^*$ dozvoljen i vjerojatan, dok je $n \leftarrow \pi^*$ formalno zabranjen, odnosno malo vjerojatan.

Apsorpcijom fotona molekula prelazi u pobuđeno stanje. Nakon populacije pobuđenog stanja, molekula se može deaktivirati na razne načine, koji mogu uključivati kemijsku reakciju što predstavlja fotokemijski način deaktivacije, ili se u konačnici molekulska struktura ne mijenja te tada govorimo o fotofizičkim procesima. Koji će put odabrati pobuđena molekula ovisi o vremenu života pobuđenog stanja molekule te o intra- i intermolekulskim međudjelovanjima u sustavu. Elektronska stanja molekule i prijelazi među njima prikazuju se dijagramom Jablonskog (slika 4).



Slika 4: Dijagram Jablonskog. A - apsorpcija, F - fluorescencija, P - fosforescencija, IC - unutarnja pretvorba, ISC - međusustavno križanje, vijugava strelica - vibracijsko opuštanje (relaksacija). Prilagođeno prema referenci 1.

Svako elektronsko stanje molekule ima više vibracijskih razina. Deblje horizontalne linije na dijagramu predstavljaju elektronska stanja (singletna i tripletna), a tanje linije predstavljaju vibracijske podrazine pojedinog elektronskog stanja. Ravnim strelicama označeni su prijelazi koji dovode do apsorpcije ili emisije fotona, a valovitim strelicama prijelazi bez zračenja. Na dijagramu Jablonskog prikazani su procesi:

1. Apсорpcija je brz proces pri kojem molekula apсорbira foton te ovisno o količini apсорbirane energije (ΔE) prelazi u više elektronsko pobuđeno stanje (S_n , $n \geq 1$). Franck-Condonovo načelo nam govori da su jezgre molekula puno teže od elektrona i prilikom brzih elektronskih prijelaza kao što je apсорpcija elektromagnetskog zračenja ($\sim 10^{-15}$ s) ne dolazi do promjena u položaju jezgri, tj. promjena u geometriji molekule. Takvi elektronski prijelazi prikazuju se vertikalnim strelicama. Svaka vibracijska energetska razina ima pridruženu valnu funkciju. Vjerojatnost svakog prijelaza je određena stupnjem preklapanja valnih funkcija osnovnog i pobuđenog stanja, zvanim Franck-Condonovim faktorom. Bolje preklapanje znači vjerojatniji prijelaz karakteriziran jačim intenzitetom u spektru, odnosno većom vrijednošću oscilatorske moći i molarnog apсорpcijskog koeficijenta.
2. Najčešće nakon apсорpcije fotona molekula sadrži višak vibracijske energije te prolazi kroz proces vibracijske relaksacije. Ako se pobuđena molekula nalazi u vibracijskom

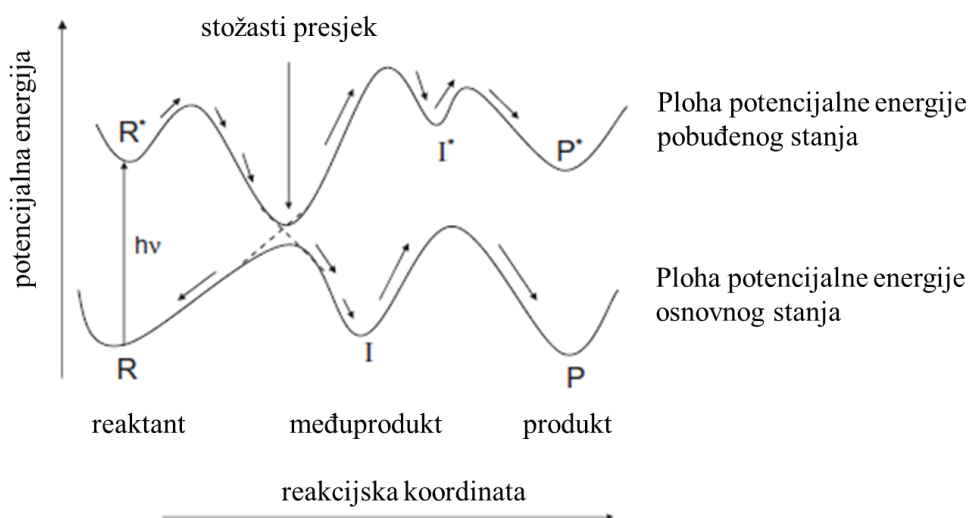
stanju $v > 0$ određenog elektronskog stanja (S_n ili T_n), sudarima sa susjednim molekulama (npr. molekulama otapala) prenosi tu energiju u obliku topline i prelazi u osnovno vibracijsko stanje, npr. $S_1 (v = 2) \rightarrow S_1 (v = 0)$. Vibracijska relaksacija odvija se nakon apsorpcije u vremenu od 10^{-15} do 10^{-11} s. Vibracijska relaksacija uključuje i proces unutarnje pretvorbe (engl. *internal conversion*) koji vodi do deaktivacije iz višeg elektronski pobuđenog stanja u osnovno stanje istog multipliciteta, a bez emisije zračenja ($S_2 (v=0) \rightarrow S_1 (v=n)$). Ako je razlika u energiji vibracijskih razina tih stanja mala, tada će prijelaz biti vjerojatan i veoma brz. Prijelaz između stanja S_1 i S_0 u pravilu nije brz jer im je energetska razlika obično velika.

3. Fluorescencija i fosforescencija su procesi deaktivacije iz pobuđenih stanja uz emisiju zračenja. Fluorescencija je proces emisije fotona bez promjene spinskog multipliciteta, dok fosforescencija uključuje promjenu spinskog stanja. Koja će se emisija dogoditi, ovisi o prirodi pobuđenog stanja molekule i o prirodi prijelaza. Fluorescencija se najčešće događa iz singletnog pobuđenog stanja, najčešće S_1 , i odvija se u vremenu od 10^{-12} do 10^{-6} s. Fosforescencija je proces emisije fotona koji se najčešće odvija iz tripletnog pobuđenog stanja i s obzirom da je spinski zabranjen proces odvija se sporije, u vremenu od 10^{-6} do 10^{-2} s. Budući da je tripletno pobuđeno stanje niže energije od singletnog, fosforescencija je emisija veće valne duljine od fluorescencije.
4. Međusustavno križanje (engl. *intersystem crossing*) je prijelaz među stanjima različitog multipliciteta bez emisije fotona. Prijelaz može biti iz singletnog u tripletno stanje ili obrnuto. Iako je ovakav prijelaz „zabranjen“, zbiva se kod mnogih pobuđenih molekula.

Relaksacija molekula bez emisije zračenja koja se događa pri prijenosu energije s jedne molekule na drugu često se koristi u fotokemiji. Pobuđena molekula (senzibilizator) pobuđuje drugu molekulu (gasioc) pri čemu se senzibilizator deaktivira u osnovno stanje, dok se gasioc pobuđuje te nakon toga može stupati u fotokemijske reakcije.

Detaljan opis bilo koje kemijske reakcije daje ploha potencijalne energije (PES) koja pokazuje ovisnost potencijalne energije reaktanata, produkata, prijelaznih stanja i međuprodukata o reakcijskoj koordinati. Za razliku od termičkih reakcija gdje je dovoljna jedna ploha potencijalne energije za opis reakcije, za opis fotokemijske reakcije najčešće su

potrebne najmanje dvije: ploha potencijalne energije osnovnog i ploha potencijalne energije pobuđenog stanja. U adijabatskim fotokemijskim reakcijama molekule se kreću samo po jednoj plohi, i to onoj pobuđenog stanja, no takve reakcije su rijetke i događaju se samo ako se plohe osnovnog i pobuđenog stanja ne križaju tijekom cijele reakcijske koordinate. Uglavnom su fotokemijske reakcije dijabatski procesi i uključuju više ploha potencijalne energije. Pojednostavljeni prikaz jedne od takvih reakcija prikazan je na slici 5.



Slika 5: Plohe potencijalne energije osnovnog i pobuđenog stanja molekule. Strelice predstavljaju kretanje molekule po reakcijskoj koordinati.¹⁴

Jednom pobuđena molekula (R^*) može proći kroz tri fotokemijska procesa.

1. Mnoge fotokemijske reakcije uključuju prelazak molekule s plohe potencijalne energije pobuđenog na plohu osnovnog stanja. Takav prelazak je moguć ako se te dvije plohe gotovo dodiruju, odnosno ako je geometrija pobuđenog stanja (minimum) slična geometriji molekule na plohi potencijalne energije osnovnog stanja (maksimum). Takvo područje ploha potencijalne energije nazivamo stožastim presjekom. Pobuđena molekula može doći do područja na plohi potencijalne energije pobuđenog stanja koje se siječe s plohom potencijalne energije osnovnog stanja. Kroz stožasti presjek molekula može prijeći ("procuriti") iz pobuđenog stanja u osnovno stanje gdje termičkim reakcijama nastaje produkt ili se naprosto bez kemijske reakcije regenerira početni reaktant u S_0 .

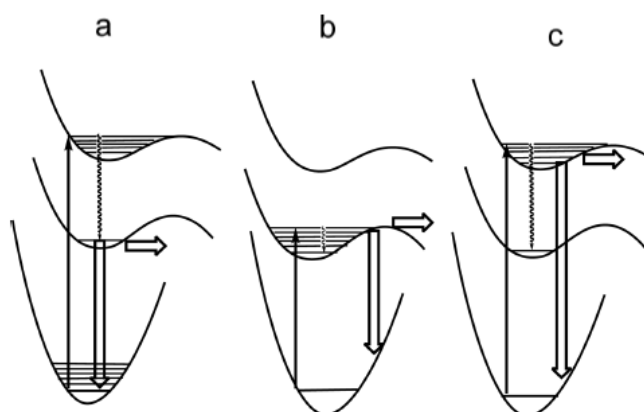
2. Fotokemijskom reakcijom može nastati jedan ili više međuprodukata koji su u osnovnom stanju: $R^* \rightarrow I \rightarrow P$. Takav tijek fotokemijskog procesa neizbježan je ukoliko se molekula nađe u tripletnom pobuđenom stanju. Tu pripadaju reakcije u kojima dolazi do nastajanja radikala, biradikala, karbena, nitrena itd.
3. Pretvorba reaktanata u produkte može se odvijati na plohi potencijalne energije pobuđenog stanja pri čemu govorimo o adijabatskim reakcijama. Cijepanje i stvaranje veza odvija se na plohi potencijalne energije pobuđenog stanja, a nastali produkt se potom deaktivira u osnovno stanje zračenjem ili procesom bez zračenja.

Većina fotokemijskih i fotofizikalnih procesa odvija se iz najniže vibracijske razine najnižeg pobuđenog singletnog (S_1) ili tripletnog (T_1) stanja. Upravo o tome govori Kashino pravilo koje kaže da emisija fotona ne ovisi o valnoj duljini pobude. Kashino pravilo može se proširiti i na fotokemijske reakcije, pa se prema tome fotokemijske reakcije odvijaju iz najniže vibracijske razine najnižeg pobuđenog singletnog ili tripletnog stanja. Kashino pravilo posljedica je znatno bržih procesa unutarnje pretvorbe nego što su fluorescencija, fosforescencija ili kemijske reakcije. Vrijeme života pobuđene molekule u tripletnom stanju duže je od vremena života molekule u singletnom stanju jer je međusustavno križanje „zabranjen“ prijelaz koji zahtijeva promjenu spina elektrona. Budući da tripletna stanja žive duže od singletnih, vjerojatnost odvijanja kemijske reakcije iz tripletnog pobuđenog stanja je mnogo veća.

2.2. Fotokemijske reakcije iz viših pobuđenih stanja⁷

Jedno od fundamentalnih pravila u fotokemiji je već spomenuto Kashino pravilo. Ono povezuje procese pobude i emisije te govori da se emisija fotona (fluorescencija i fosforescencija) ili fotoreakcija odvija u značajnom iskorištenju isključivo iz najnižeg pobuđenog stanja odgovarajućeg multipliciteta (S_1 ili T_1), neovisno o početnom pobuđenom stanju, tj. neovisno o valnoj duljini pobude. Slijedeći to pravilo, molekule pobuđene u viša pobuđena stanja S_n ili T_n ($n > 1$), prije emisije ili fotoreakcije iz S_1 ili T_1 stanja, prolaze kroz procese djelomične deaktivacije – vibracijske relaksacije (VR) odnosno unutarnje pretvorbe (IC) i međusustavnog križanja (ISC). Razlog tome su male razlike u energiji vibracijskih i elektronskih viših pobuđenih stanja. Manje razlike u energiji omogućavaju brze procese depopulacije u niža pobuđena stanja. Međutim, energijska razlika između osnovnog stanja i S_1 ili T_1 uglavnom je velika, što znači da se procesi deaktivacije bez zračenja iz najnižeg singletnog ili tripletnog pobuđenog stanja u osnovno stanje odvijaju sporo te da emisija fotona uspješno kompetira s tim sporim procesima. Mnogi eksperimenti fluorescencijske spektroskopije provedeni na različitim fluoroforima potvrđuju učestalost Kashinog pravila.¹⁵

Međutim, sve veći broj iznimaka ovog pravila stvorio je novi pojam u fotokemiji, tzv. „anti-Kashina fotokemija“ koja govori da fotokemijske reakcije iz viših pobuđenih stanja mogu kinetički kompetirati sumi procesa relaksacije u S_1 stanje, čineći njegovu populaciju prije odvijanja same reakcije nemogućom. Interes za proučavanje ovog efekta narastao je početkom 21. stoljeća, ali pojam „anti-Kashine“ fotokemije nije nov. Još 1978. godine Turro i suradnici¹⁶ pokušali su objasniti taj fenomen na velikom skupu fotoreakcija pokušavajući shvatiti koji se efekti mogu pripisati reakcijama iz viših pobuđenih stanja koje su podijelili u dvije skupine, ovisno o stanju iz kojeg se odvijaju. Mogući procesi prikazani su na slici 6.



Slika 6: Plohe potencijalne energije za moguće fotokemijske reakcije iz: a) S_1 stanja, b) više vibracijske razine S_1 stanja, c) višeg pobuđenog stanja S_n ($n > 1$).⁵

Eksperimentalno je teško razlikovati procese prikazane na slici 6a i 6b. U slučaju procesa prikazanog na slici 6b, fotoreakcije iz više vibracijske razine S_1 stanja moguće su jer su brzine tih reakcija usporedive s brzinama vibracijskih relaksacija ($10^{-11} - 10^{-12}$ s). Za razliku od fotoreakcija, emisije se najčešće odvijaju u vremenskom rasponu od $10^{-8} - 10^{-10}$ s i kinetički ne kompetiraju relaksaciji u najnižu vibracijsku razinu. U slučaju procesa prikazanog na slici 6c, vibracijske relaksacije u pobuđeno S_n stanje mogu biti brze, ali unutarnja pretvorba u S_1 stanje je prespora i omogućuje fotoreakciju iz višeg elektronski pobuđenog stanja. Važan pomak u istraživanju procesa koji su pokazivali odstupanja od Kashina pravila bio je razvitak novih eksperimentalnih tehnika koje su uključivale poboljšanje lasera i osjetljivosti detektora omogućujući bolja istraživanja emisije fluorofora. Razvitkom pikosekundne i femtosekundne spektroskopije znanstvenici su mogli direktno mjeriti vrijeme života molekula u pobuđenim stanjima i studirati njihovu dinamiku. Razvijene su i tehnike za mjerenje fluorescencijskih spektara iz viših pobuđenih stanja populiranih prijenosom energije između dvije molekule u tripletnom pobuđenom stanju, procesom koji se naziva triplet-tripletna anihilacija.^{17,18} Većina tehnika je razvijana u svrhu kvantitavne analize vibracijskih relaksacija kod molekula pobuđenih u viša stanja, određivanja života molekula u višim pobuđenim S_n stanjima i proučavanju različitih procesa deaktivacije.

Dvije pretpostavke objašnjavaju fotokemijsku reakciju iz višeg pobuđenog stanja:

1. unutarnja pretvorba iz S_n u S_1 stanje je spora ili

2. vrijeme života molekule u S_n stanju je relativno kratko, ali je fotokemijska reakcija iz S_n stanja brza.

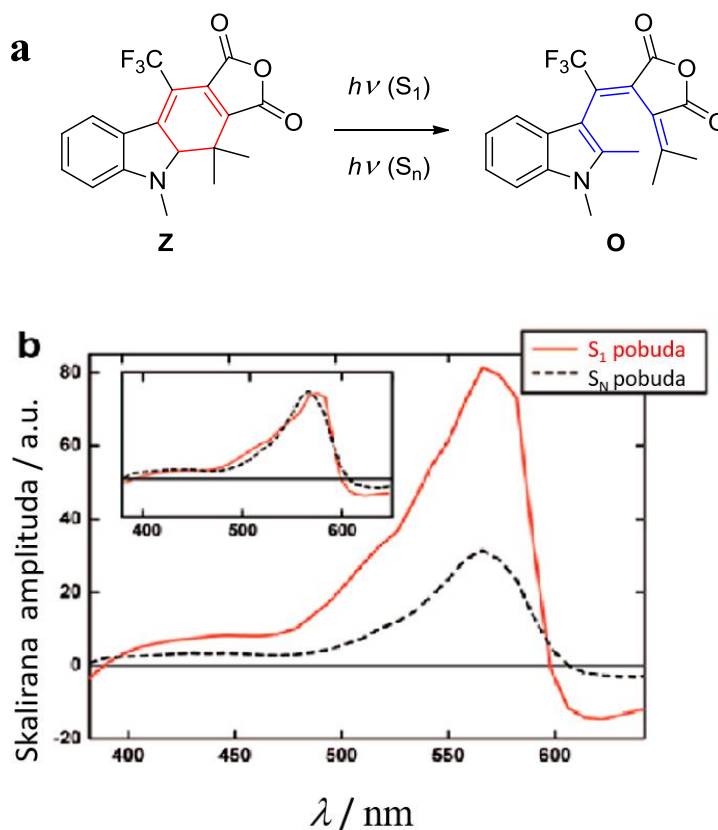
U principu, „anti-Kashin“ efekt moguće je detektirati snimanjem emisijskih spektara uz različite valne duljine pobude, a pojava nove vrpce u emisijskom spektru na valnoj duljini kraćoj od apsorpcije koja odgovara pobudi u S_1 (engl. *short-wavelength band*) ukazuje na „anti-Kashin“ efekt. Međutim, da bismo pripisali tu pojavu reakciji ili emisiji iz višeg pobuđenog stanja potrebno je isključiti sve faktore koji nas mogu navesti na pogrešan zaključak: nečistoće u uzorku ili stvaranje dimera ili konformera molekula u osnovnom stanju koji mogu uzrokovati emisiju na nižim valnim duljinama (engl. *inner-filter effect*) pa čak i unutarnje pretvorbe između dva singletna pobuđena stanja bliskih energija (npr. $S_{\pi\pi^*} \leftarrow S_{n\pi^*}$).

Osim promjene u emisijskom spektru može se pratiti ovisnost kvantnog prinosa reakcije (Φ_r) ili kvantnog prinosa fluorescencije (Φ_f) o valnoj duljini.⁵ Ukoliko dođe do smanjenja Φ_f pri većim energijama pobude, jedna od mogućnosti je odvijanje fotoreakcije iz višeg pobuđenog stanja.¹⁹ Tehnika ultrabrze tranzijentne spektroskopije pokazala je da u slučaju trifenilmetanskih^{20,21,22} i cijanoketonskih²³ bojila veliki broj molekula pobuđenih u S_2 stanje ne pokazuje fluorescenciju iz S_1 stanja već dolazi do fotokemijske reakcije iz S_2 stanja. Pojava različitih fotoprodukata ekscitacijom različitim valnim duljinama također može biti posljedica fotokemijske reakcije iz višeg pobuđenog stanja. Veliki broj faktora koji uzrokuju pojave nalik na „anti-Kashinu“ emisiju i fotokemiju ukazuju na potreban oprez prilikom proučavanja neočekivanih i novih svojstava u ekscitacijskim i emisijskim spektrima.

Zanimljiv primjer fotoreakcija iz viših pobuđenih stanja su reakcije fotoizomerizacije. Ovisnost kvantnog prinosa i vremena života pobuđenih molekula o pobudi u S_1 ili S_2 stanje uočena je kod azobenzena^{24,25} i njegovih derivata.²⁶ *Cis-trans* i *trans-cis* fotoizomerizacija azobenzena pomno je istražena reakcija. Eksperimenti tranzijentne spektroskopije pokazali su da mehanizam izomerizacije ovisi o valnoj duljini pobude, odnosno o tome odvija li se $n \leftarrow \pi^*$ ili $\pi \leftarrow \pi^*$ pobuda. Ukoliko se pobuđuje molekula *trans*-azobenzena valnom duljinom koja odgovara $\pi \leftarrow \pi^*$ pobudi, 50 % molekula relaksira se u vibracijsku razinu S_1 stanja koju je nemoguće populirati $n \leftarrow \pi^*$ pobudom. Ako molekule *cis*-azobenzena podvrgnu valnoj duljini

pobude koja odgovara $\pi \leftarrow \pi^*$ prijelazu, 30 % populacije izomerizira u *trans*-azobenzen preko S_n/S_1 stožastog presjeka.²⁷

Reakcije otvaranja prstena također se mogu odvijati iz viših pobuđenih stanja i mnoge fotokromne molekule pokazuju veće prinose i veće konstante brzina reakcija u slučaju pobude u više elektronsko stanje.²⁸ Derivati diariletana u reverzibilnim reakcijama zatvaranja prstena pokazuju puno veće prinose u uvjetima dvofotonske apsorpcije koja vodi do viših pobuđenih stanja u usporedbi s jednofotonskom apsorpcijom.²⁹ Otvaranje prstena u reakciji prikazanoj na slici 7 također se događa iz višeg pobuđenog stanja.³⁰



Slika 7: a) Fotoreakcija otvaranja prstena. Odvija se pobudom u S_n i S_1 stanje. b) Spektri povezani s vremenom nestajanja (engl. *decay associated spectra*, DAS) S_1 stanja nakon pobude u S_1 stanje (crveno) i S_n stanje (crno). Prilagođeno prema referenci 7.

Prinosi reakcije razlikuju se ukoliko se molekula **Z** pobuđuje u S_1 stanje (570 nm) ili S_n stanje (340 nm) što se vidi iz DAS spektra S_1 stanja prikazanog na slici 7. Smanjen intenzitet u spektru u slučaju pobude u S_n stanje (koji odgovara brojnosti molekula koje se deaktiviraju iz

S_1 , crna linija) u usporedbi s pobudom u S_1 stanja (crvena linija) ukazuje da se pri pobudi u S_n svega 38% molekula relaksira do S_1 , dok ostale molekule (62 %) zaobilaze S_1 stanje te se reakcija izomerizacije u Z-izomer odvija direktno iz S_n stanja.

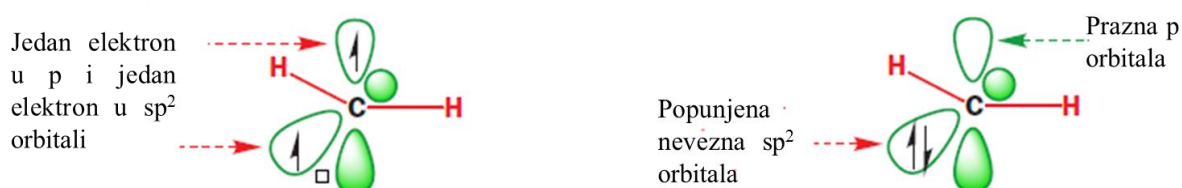
Kao i kod većine reakcija koje slijede „anti-Kashinu“ fotokemiju, kod ovakvih reakcija fotokromnih molekula povećanje kvantnog prinosa pri nižim valnim duljinama pobude ponekad je posljedica odvijanja reakcija iz viših vibracijskih nivoa S_1 stanja, a ne višeg pobuđenog singletnog stanja.³¹ Razlikovati te fotoreakcije je teško, naročito zbog brzih $S_n \leftarrow S_1$ prijelaza na stožastim presjecima tih dviju ploha potencijalne energije što ukazuje na dodatan preprek prilikom donošenja zaključaka o reakcijama iz viših pobuđenih stanja.

Učinkovitost bilo kojeg procesa u sustavu induciranog pomoću svjetlosti ovisi o njegovoj sposobnosti pretvaranja svjetlosne energije u kemijsku, električnu ili mehaničku s minimalnim gubitkom energije. Razumijevanje efekata i reakcija koje se odvijaju „anti-Kashinom“ fotokemijom moglo bi dovesti do novih tehnoloških otkrića i boljeg shvaćanja mnogih bioloških procesa. Višak energije dobiven pobudom u viša stanja može umjesto neradijativnih procesa deaktivacije, biti iskorišten za postizanje bolje učinkovitosti fotokemijskih reakcija kao što su prijenosi elektrona ili protona, „umjetna fotosinteza“ itd. Također, pobudom u viša elektronska stanja otvara se mogućnost većeg broja reakcijskih koordinata koje mogu dovesti do željenog produkta, kojeg je možda nemoguće dobiti pobudom u S_1 ili T_1 pobuđeno stanje. Zanimljivu primjenu „anti-Kashina fotokemija“ pronalazi u području biooslikavanja (engl. *bioimaging*) gdje kontrolom valne duljine ekscitacije molekula prolazi kroz proces fluorescencije ili fosforescencije.³²

2.3. Fotokemijsko nastajanje karbena reakcijama eliminacije dušika

Za proučavanje mehanizama fotokemijskih reakcija od velike je važnosti potpuna karakterizacija nastalih međuprodukata u reakciji. Jedni od važnijih pripadnika skupine reaktivnih međuprodukata su karbeni te su predmet proučavanja mnogih istraživanja, a od interesa znanstvenika su njihova sinteza, reaktivnost, selektivnost u reakcijama, te korelacija strukture i stabilnosti.¹⁰ Potrebno je napomenuti da se karbeni ne pojavljuju samo kao međuprodukti u reakcijama, već i kao stabilne molekule.^{33,34} Nove moderne metode organske sinteze koriste stabilne karbenske katalizatore.^{35,36}

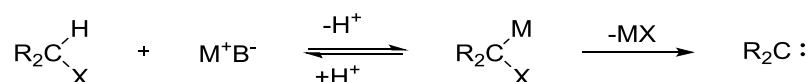
Karbeni su neutralne molekule s ugljikovim atomom koji ima samo šest valentnih elektrona. Dva nevezna elektrona mogu biti sparena - singletni karben, ili nesparena - tripletni karben, koji su prikazani na slici 8. Elektronska struktura molekule karbena ovisi o njejoj geometriji. Ako je molekula karbena linearna, ugljikov atom je sp -hibridiziran te su dva nepodijeljena elektrona nesparena i nalaze se u degeneriranim p -orbitalama. Takav se karben nalazi u tripletnom stanju. Savijanjem molekule karbena ugljikov atom postaje sp^2 -hibridiziran i dva elektrona se sparuju u sp^2 -orbitali stvarajući singletni karben. Kao reaktivne vrste karbeni se mogu detektirati tranzijentnom spektroskopijom, a tripletni karbeni se zbog nesparenih elektrona mogu detektirati i spektroskopijom elektronske spinske rezonancije (engl. *electron spin resonance*, ESR).



Slika 8: Tripletni i singletni karben.³⁷

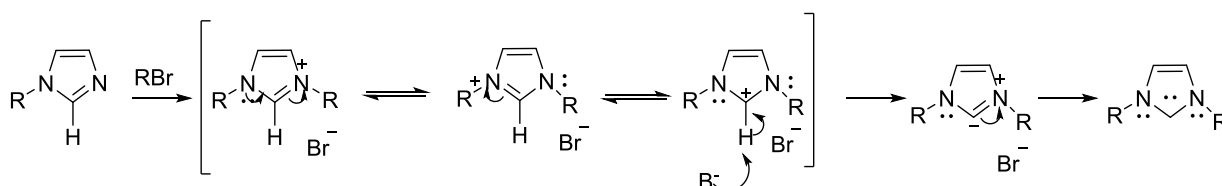
Zbog važnosti karbena u organskoj kemiji, otkriveni su mnogi načini njihove sinteze, a neki primjeri uključuju bazom kataliziranu α -eliminaciju, deprotoniranje kationa te eliminaciju dušika.³⁸ U reakciji α -eliminacije proton i izlazna skupina nalaze se na istom ugljikovom atomu. Jaka baza katalizira nastajanje karbaniona iz kojeg eliminacijom elektron-odvlačeće izlazne skupine nastaje karben. Reakcija se često odvija uz nastajanje karbenoida –

međuprodukata sličnih karbenima s metalom (najčešće litijem) vezanim za ugljik. Odabir baze ovisi o strukturi halogenalkana. Za sintezu karbena iz trihalogenmetana (npr. kloroforma) mogu se koristiti hidroksidi ili alkoksidi, a za stvaranje karbena iz dihalogenalkana potrebne su jače baze kao što je litijev diizopropilamid (LDA) ili *t*-BuLi/*t*-BuOK. Sinteza karbena α -eliminacijom uz nastajanje karbenoida prikazana je na shemi 1.³⁹



Shema 1: Sinteza karbena α -eliminacijom uz nastajanje karbenoida.²⁸

Deprotoniranje kationa način je sinteze stabilnih karbena u kojoj su kation i nastali karben stabilizirani susjednim slobodnim elektronskim parom. Primjer reakcije u kojoj se dobiva karben deprotoniranjem alkiliranog imidazola prikazan je na shemi 2.³⁸



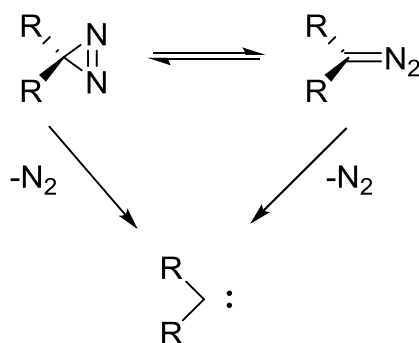
Shema 2: Mehanizam sinteze karbena deprotoniranjem alkiliranog imidazola u prisutnosti jake baze B^- .²⁹

Nastajanje karbena reakcijama eliminacije dušika široko je i detaljno proučavano područje organske sinteze i može se postići termički ili fotokemijski.²³ U potpoglavljima 2.3.1. i 2.3.2. bit će detaljnije objašnjena sinteza karbena eliminacijom dušika iz diazirina i diazo-spojeva.

2.3.1. Fotokemija diazirina

Diazirini su spojevi s dvostrukom N-N vezom povezanom u tročlanom prstenu. Prvi alkilni diazirin sintetiziran je 1960. godine te su odmah nakon njegove sinteze diazirini prepoznati kao dobri reaktanti u fotokemijskoj i termičkoj sintezi alkil- i dialkylkarbena.⁴⁰ Prednost diazirina u odnosu na diazo-spojeve je njihova stabilnost, inertnost prema otapalima u razrijeđenim otopinama te jednostavnost rukovanja prilikom sinteze. Potom, lako ih je detektirati zbog jake apsorpcije u IR i području, a moguće ih je detektirati i u UV-Vis

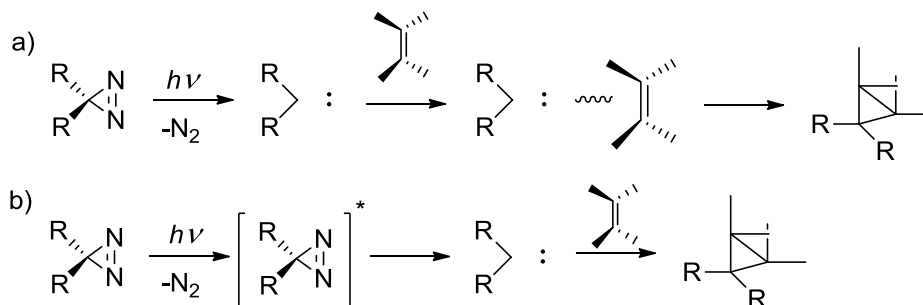
području (slaba apsorpcijska vrpca). Najvažnije fotoreakcije diazirina su direktna sinteza karbena i izomerizacija u diazo-spojeve otvaranjem prstena (shema 3), detaljnije objašnjena kasnije u ovom poglavlju.



Shema 3: Najvažnije fotoreakcije diazirina.

Iako bi prvi zaključak mogao biti da fotoreakcija eliminacije dušika iz diazirina slijedi jednostavan mehanizam, različiti udio produkata prilikom termičke i fotokemijske sinteze alkilnih diazirina ukazuje na suprotno.^{41,42} Najjednostavnije objašnjenje ovih rezultata je nastajanje različitih intermedijera u reakcijama no njihova točna struktura još uvijek nije utvrđena. Neki od mogućih intermedijera su kompleks karbena s olefinom (engl. *puni naziv* COC), pobuđeni karben, diazo-spoj, pobuđeni diazirin i biradikal. Svi intermedijeri najvjerojatnije su uključeni u jedan od dva moguća mehanizma prikazanih na shemi 4: COC mehanizam^{43,44} ili tzv. mehanizam koji uključuje pregrađivanje u pobuđenom stanju (engl. *rearrangement in the excited-state*, RIES).^{45,46,47} Iako COC mehanizam odgovara eksperimentalnim podacima (nastalim produktima), kompleks karbena s olefinom nikad nije eksperimentalno dokazan te ab initio računi nisu pronašli minimum na plohi potencijalne energije (engl. *potential energy surface*, PES) koji odgovara kompleksu u reakciji klorkarbena s olefinom.⁴⁸ Međutim, pronađen je stabilni π -kompleks benzena i karbena koji ukazuje da bi se COC mehanizam mogao odvijati u aromatskim sustavima.^{49,50} Ostali mogući intermedijeri uključuju pregradnju pobuđenog diazirina u RIES mehanizmu. Eksperimentalni podaci dobiveni reakcijama različitih diazirina pokazali su da se neki produkti nastali u reakcijama mogu dobiti isključivo iz intermedijera nastalih iz pobuđene molekule diazirina.^{51,52} Platz i suradnici su mjerenjem fluorescencije pokazali da se u pobuđenom stanju diazirina odvijaju procesi koji kompetiraju fluorescenciji. Pritom je intenzitet fluorescencije diazirina koji se ne mogu pregraditi u intermedijere u pobuđenom stanju, kao što su npr. adamantil-diazirin, veći

od onih koji mogu, dajući potvrdu postojanja intermedijera (kao npr. biradikala) nastalih iz pobuđenih molekula diazirina.⁵³



Shema 4. Eliminacija dušika iz diazo-spoj. COC mehanizmom (a) i RIES mehanizmom (b).

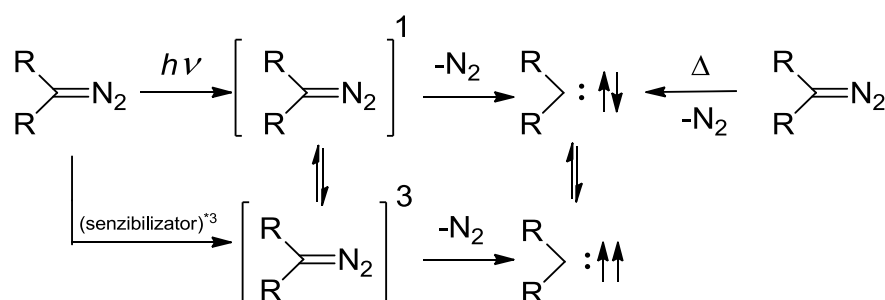
Budući da se sinteza karbena često svede na eliminaciju dušika iz diazo-spojeva, njihovo dobivanje izomerizacijom diazirina pomno je istraženo. Bonneau i Liu⁴² spektroskopskim su tehnikama proučavali nastajanje karbena i diazo-spojeva dobivenih iz nekoliko diazirina, a Kirchoff i suradnici⁵⁴ eksperimentalno su dokazali fotoizomerizaciju benzil-klordiazirina u odgovarajući diazo-spoj. Zanimljivi eksperimenti provedeni su na sustavu adamantil-diazirina gdje se proćavala njegova fotoliza uz hvatanje produkata i intermedijera u stupicu s molekulom fulerena (C₆₀).⁵⁵ Fuleren reagira specifično s diazo-spojem dajući fuleroide i s karbenima daje metanfulerene u istom omjeru kao u prehodno navedenim eksperimentima.⁴⁴ Ista metodologija provedena je na različitim molekulama diazirina dajući karbene, diazo-spojeve i odgovarajuće produkte moguće jedino uz RIES mehanizam.⁵⁶ Unatoč neslaganju nekih istraživanja, većina dokaza ukazuje na odvijanje pregradnje diazirina u diazo-spojeve RIES mehanizmom, uz vjerojatnost kompleksacije karbena s olefinom u aromatskim sustavima.

2.3.2. Sintaza karbena eliminacijom dušika iz diazo-spojeva

Tijekom zadnja dva desetljeća karbeni dobiveni iz diazo-spojeva široko su korišteni kao prekursori u sintezi mnogih molekula. Sa stabilizatorima karbena kao što su rodij, bakar ili rutenij, reakcije diazo-spojeva postale su neizbježne u sintetskoj kemiji.^{57,58} Prvi diazo-spojevi korišteni u sintezi karbena bili su diazoalkani. Još 1901. godine Hantzsh i Lehmann,⁵⁹ te Staudinger i Kupfer⁶⁰ 11 godina kasnije, proučavali su termički raspad diazometana u sintezi

metilena i probili put korištenja karbena u važnim sintezama.^{61,62} Istraživanja su narednih godina dovela do značajnog napretka u području kemije karbena.^{8,63}

Načini priprave tripletnih i singletnih karbena prikazani su na shemi 5. Termička reakcija diazo-spojeva uvijek dovodi do nastajanja singletnog karbena koji može prijeći u tripletno osnovno stanje, ukoliko je ono niže energije. U fotokemijskim reakcijama eliminacijom dušika mogu nastati singletni karbeni iz kojih potencijalno nastaju opet tripletni. Također, u singletnom pobuđenom stanju može doći do procesa međusustavnog križanja i nastajanja tripletnog pobuđenog stanja diazo-spoja koji dovodi do nastajanja tripletnog karbena. Tripletni karben također može nastati u fotokemijskoj reakciji uz pomoć tripletnog senzibilizatora.

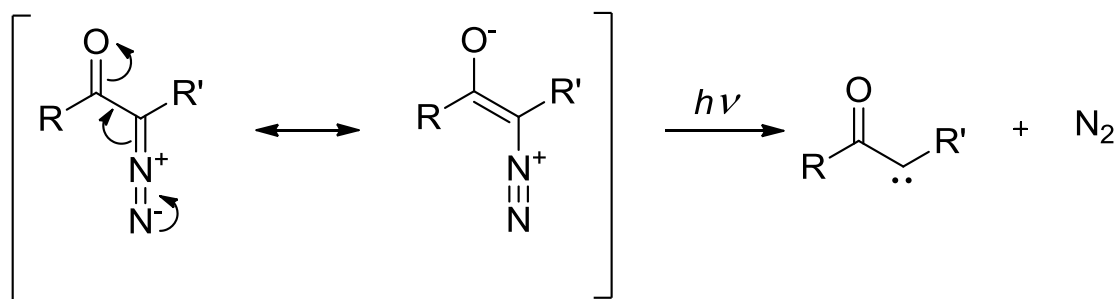


Shema 5: Mogući putevi termičke i fotokemijske sinteze tripletnih i singletnih karbena eliminacijom dušika iz diazo-spojeva.

Diazoalkani pokazuju slabu apsorpciju između 300 i 500 nm koja odgovara zabranjenom prijelazu $n \leftarrow \pi^*$. Pobuđivanje valnom duljinom koja odgovara energiji potrebnoj za taj prijelaz, diazo-spojevi se pobuđuju u singletno stanje koje reagira prema shemi 5. Proučavajući katalitičku, termičku i fotokemijsku reakciju diazoalkana u različitim otapalima, Kirmse i Horn otkrili su da je fotokemijska reakcija manje selektivna no što je to termička reakcija.⁵³ Iako je način sinteze karbena iz diazoalkana opasan (otrovna i eksplozivna svojstva diazoalkana), ima široku primjenu u usporedbi s ostalim metodama.

Za razliku od diazoalkana koji su eksplozivne prirode, diazokarbonilni spojevi nemaju taj nedostatak. Puno su stabilniji zbog elektron-odvlačeće karbonilne skupine (shema 6), a

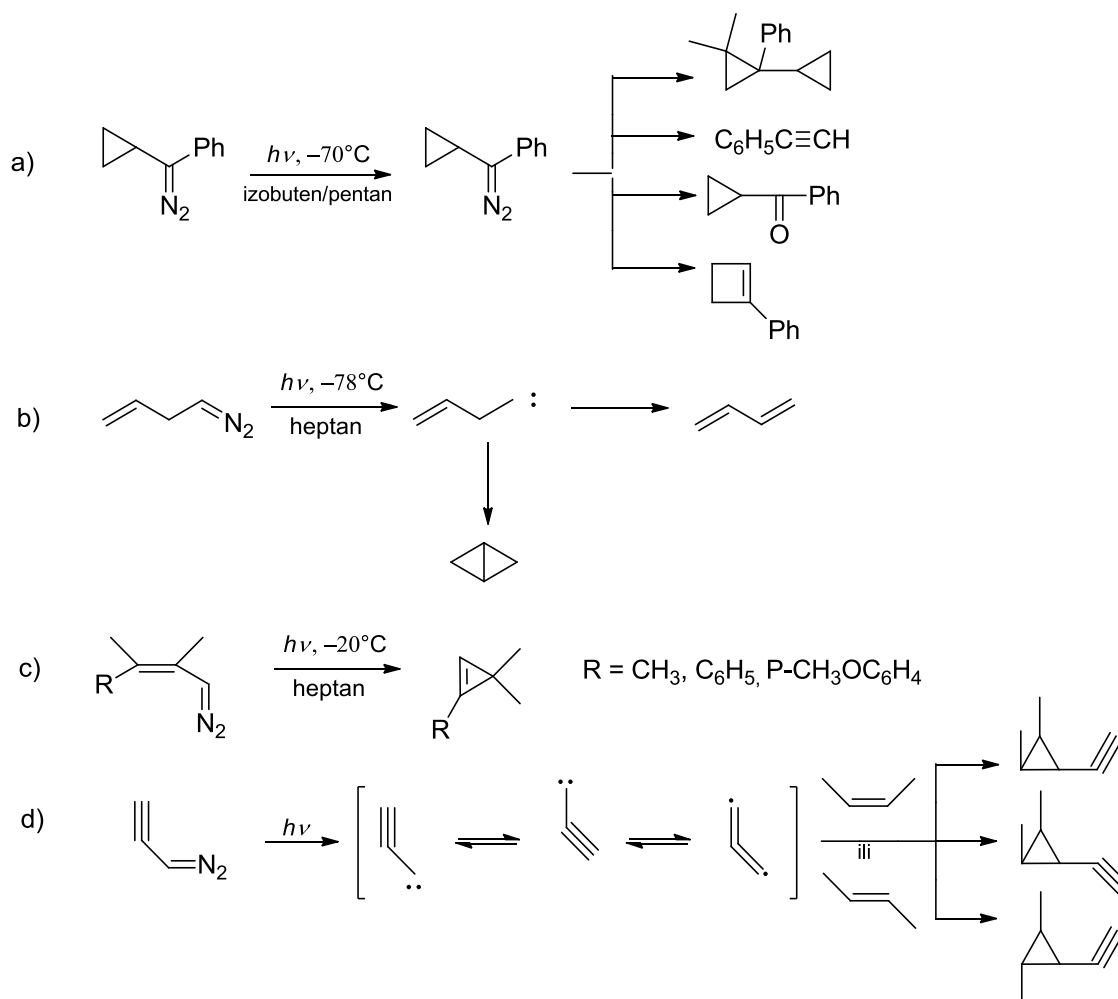
eliminacija dušika može se odvijati termički, fotokemijski ili u otopini uz prijelazni metal kao katalizator (stabilizator karbena) pri čemu nastaju karbenoidi.³⁸



Shema 6: Sinteza karbena iz diazokarbonilnog spoja

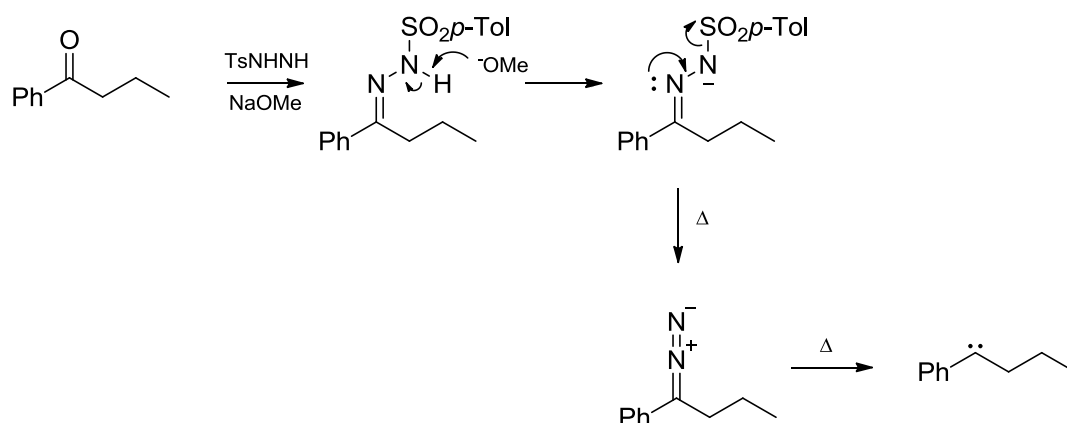
Neki primjeri reakcija u kojima nastaju alkil-alkenil- i alkinilkarbeni prikazani su na shemi 7. Reakcije alkinog pomaka kod izocikličkih karbena (shema 7a) često dovode do produkata s povećanim prstenom.⁶⁴ U slučaju nastajanja alkenilkarbena s dvostrukom vezom u položaju α,β prema karbenskom ugljiku nastaju biciklo[n.1.0] spojevi. Shema 7b primjer je reakcije u kojoj su u kompeticiji nastajanje ciklopropana u alken umetanjem karbena u α -C-H vezu.⁶⁵ U uvjetima bez nukleofilnog reaktanta α -alkenilkarbeni dovode do sinteze ciklopropena u visokom iskorištenju (shema 7c).⁶⁶ Skell i Klebe su 1960. fotolizom diazopropina u *E*- i *Z*-but-2-enu dokazali nestereospecifičan alkinilkarben iz kojeg nastaje smjesa triju različitih ciklopropana (shema 7d).⁶⁷

Najbolje istraženi karbeni su arilkarbeni. Ovisno o strukturi mogu biti u tripletnom ili u singletnom stanju.⁶⁸ Tripletni karbeni dokazani su ESR spektroskopijom.⁸ Tripletni arilkarbeni bolje se stabiliziraju steričkim, a singletni elektronskim efektima.⁶⁹ Iako se mogu pripremiti fotolizom diazirina, najčešće se pripravlja fotolizom iz diazo-spojeva. Fenilkarben⁷⁰ i difenilkarben dobiveni eliminacijom dušika iz diazo-spojeva nalaze se u tripletnom stanju koje je u ravnoteži sa singletnim⁷¹ stanjem.



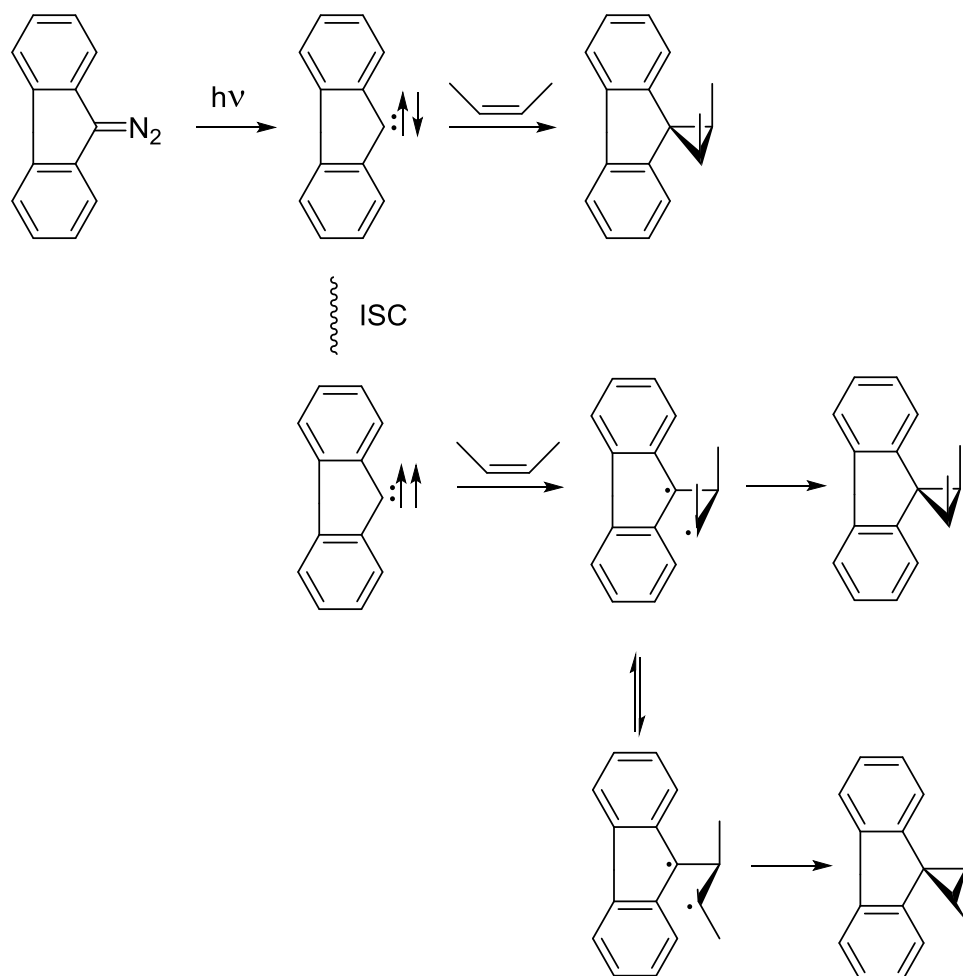
Shema 7: Primjeri reakcija u kojima nastaju alkil-alkenil- i alkinilkarbeni.

Piroliza tosilhidrazonijevih soli stara je i još uvijek aktualna metoda u sintezi diazo-spojeva, odnosno karbena (shema 8).⁵⁹ Za razliku od tipičnih termičkih i fotokemijskih reakcija sinteze karbena iz diazoalkana, u ovim reakcijama diazoalkani nisu reaktanti već intermedijeri što čini sintezu jednostavnijom i sigurnijom. Bazom katalizirana eliminacija *p*-toulensulfinata iz tosilhidrazona dovodi do stvaranja diazo-spoja koji zagrijavanjem lako prelazi u karben. Ova reakcija se naziva još i Bamford-Stevens reakcija.



Shema 8. Piroliza 1-fenilbutanona uz nastajanje tosilhidrazona i diazo-spoja.

Zanimljive skupine arilkarbena su fluorenilideni, karbeni u kojima su arilni prstenovi srašteni. Florenilideni odlično reagiraju u reakcijama adicije s olefinima⁷² te su pri sobnoj temperaturi singletno i tripletno osnovno stanje u ravnoteži. Zanimljiv primjer takve reakcije prikazan je na shemi 9.



Shema 9: Fotokemijska reakcija 9-fluorenilidena uz nastajanje singletnog i tripletnog karbena.²

Eliminacijom dušika nastaje singletni 9-fluoreniliden koji u reakciji adicije s *cis*-but-2-enom stvara produkt s *cis* orijentacijom metilnih skupina u prstenu. Međusustavnim križanjem singletni karben može prijeći u tripletni koji u reakciji adicije stvara *cis* i *trans* produkte. Reakcija singletnog karbena slijedi usklađeni mehanizam gdje nastaju obje veze istodobno,⁷³ dok u reakcijama tripletnih karbena uvijek dolazi do nastajanja biradikala. Biradikal u tripletnom stanju živi dulje od vremena konformacijske rotacije oko jednostruke veze i poprima različite konformacije koje dovode do stvaranja stereoizomera.

Naravno, postoji još mnogo vrsta karbena korištenih u organskoj sintezi. Primjerice, karboalkoksi- i ketokarbene skloni su reakcijama Wolffove pregradnje.^{74,75} Halogenkarbeni najčešće su povezani sa stvaranjem karbenoida.⁷⁶ Nadalje, pripremljeni su karbeni sa

sumporom u strukturi (sulfonilkarbeni, bis(sulfonil)karbeni)⁷⁷, cijanokarbeni koji su uvijek u tripletnom stanju⁷⁸, te veoma stabilni imidazolilideni. Također, poznati su i karbeni s fosforom u strukturi koji podliježu reakcijama adicije, umetanja i Wolffove pregradnje, ovisno o skupini vezanoj za karbenski ugljikov atom.⁷⁹ Od izuzetne važnosti u organskoj kemiji poznati su kompleksi karbena s metalima, npr. sa željezom, kadmijem, cinkom, olovom, germanijem itd.^{80,81}, a važni su i karbeni koji sadrže silicij.^{82,83}

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opće napomene

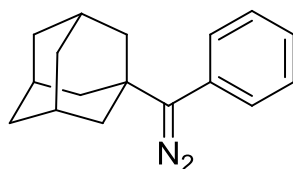
Spojevi pripremljeni u okviru ovog diplomskog rada identificirani su spektroskopskim metodama (^1H i ^{13}C NMR). Spektri ^1H i ^{13}C NMR snimljeni su na instrumentima Bruker Avance 600 MHz i Bruker Avance 300 MHz u CDCl_3 kao otapalu, uz TMS kao unutarnji standard. Čistoća pojedinih spojeva utvrđena je tankoslojnom kromatografijom (TLC) i plinskom kromatografijom (GC). Svi čisti spojevi izolirani su kromatografijom na stupcu silikagela uz odgovarajući sustav otapala. MS analize napravljene su na instrumentu HPLC Agilent 1200 Series sa spektrometrom masa kao detektorom s trostrukim kvadrupolom Agilent 6420. Za GC analize korišten je instrument Varian s DV-1701 kolonom. Tališta su određena na Köflerovom aparatu i nisu korigirana. Molarni apsorpcijski koeficijenti i kvantni prinosi reakcija određeni su korištenjem UV/Vis spektrometra PG-80. Kvantni prinosi fotokemijskih reakcija određeni su u Luzchem fotokemijskom reaktoru. Fluorescencijska mjerenja napravljena su na fluorimetru Agilent Eclipse. Eksperimenti osvjetljavanja provedeni su u fotokemijskom reaktoru Rayonet opremljenog s 12 lampi, na 300 nm i „cool white“ s maksimumom na oko 540 nm. Prije osvjetljavanja otopine su 30 minuta propuhane argonom, a propuhivanje je nastavljeno tijekom ozračivanja. U fotokemijskim eksperimentima korišteni su benzen, metanol i cikloheksan HPLC čistoće. Otapala nakon fotokemijskih reakcija uparavana su bez zagrijavanja na rotacijskom uparivaču. Produkti dobiveni fotokemijskim reakcijama izolirani su na TLC pločama proizvođača Analtech, presvučenima slojem silikagela (0,2 mm, 0,5 mm).

3.2. Priprava spojeva

3.2.1 Opći postupak priprave (adamantil)fenildiazometana

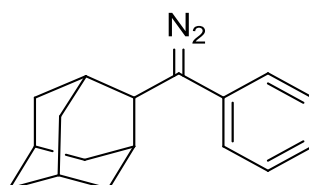
U suspenziju BaMnO₄ (8 ekv.) i CaO (40 ekv.) u suhom eteru (10 mL) dokapana je otopina adamantil-fenil-ke-ton hidrazona (1 ekv.) u suhom eteru (10 mL) u inertnoj atmosferi dušika. Reakcijska smjesa miješana je 1,5 h pri sobnoj temperaturi zaštićena od svjetla, te je potom profiltrirana preko filter papira (plava vrpca). Otapalo je uklonjeno na rotacijskom uparivaču bez zagrijavanja pri čemu je dobiven diazo-spoj.

3.2.1.1. Priprava (adamantan-1-il)fenildiazometana (**1**)



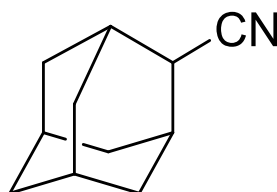
Prema općem postupku priprave (adamantil)fenildiazometana opisanom u poglavlju 3.2.1. pripremljen je spoj **1** reakcijom hidrazona **9** (27,6 mg; 0,11 mmol) u suhom Et₂O (5 mL), CaO (244,6 mg; 4,4 mmol) i BaMnO₄ (167,3 mg; 0,65 mmol). Dobiveno je 27,6 mg (99 %) čistog produkta **1** u obliku crvene krutine.

(Adamantan-1-il)fenildiazometan **1**:¹¹ ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,32 (dd (t), 2H, *J* = 7,2 Hz); 7,21 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 7,07 (t, 1H, *J* = 7,8 Hz); 2,07-2,13 (m, 3H); 1,94-1,99 (m, 6H); 1,75-1,79 (m, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ/ppm: 131,2 (s), 128,6 (d), 125,3 (d), 124,0 (d), 41,1 (t), 36,6 (t), 31,9 (s), 28,8 (d), -C=N nije opažen. IR (KBr) ν/cm⁻¹: 3371 (m), 2902 (s), 2850 (s), 2030 (m), 1440 (w), 709 (w). UV cikloheksan λ_{max}/nm (log ε): 290 i 502 nm (4,07 i 1,75 M⁻¹ cm⁻¹), benzen: λ_{max}/nm (log ε): 288 i 500 nm (4,10 i 1,70 M⁻¹ cm⁻¹).

3.2.1.2. Priprava (adamantan-2-il)fenildiazometana (**2**)

Prema općem postupku priprave (adamantil)fenildiazometana opisanom u poglavlju 3.2.1. pripremljen je spoj **2** reakcijom hidrazona **10** (20 mg, 0,08 mmol) u suhom Et₂O (5 mL), CaO (247,1 mg, 4,4 mmol) i BaMnO₄ (165,8 mg, 0,65 mmol). Dobiveno je 20 mg (99 %) čistog produkta **2** u obliku crvene krutine.

(Adamantan-2-il)fenildiazometan **2**: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,32 (dd (t), 2H, *J* = 7,8 Hz); 7,03 (t, 1H, *J* = 7,2 Hz); 6,97 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz); 2,06-1,78 (m, 13H); 1,62-1,60 (m, 2H). ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 131,8 (s), 128,4 (d), 123,0 (d), 122,2 (d), 38,1 (t), 38,0 (d), 37,0 (t), 32,2 (t), 29,3 (d), 27,4 (d), 26,7 (d), -C=N nije opažen. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2899 (s), 2847 (s), 2034 (s), 1596 (m), 1492 (m), 742 (m). UV: cikloheksan λ_{max} /nm (log ϵ): 298 i 511 nm (4,21 i 1,55 M⁻¹ cm⁻¹), benzen: λ_{max} /nm (log ϵ): 292 i 514 nm (4,23 i 1,68 M⁻¹ cm⁻¹). HRMS izračunat za C₁₇H₂₁N₂ [M+H]⁺: 253,1705; opaženi 253,1716.

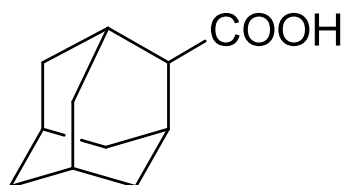
3.2.2. Priprava 2-cijanoadamantana (**3**)

U dvogrloj tikvici s povratnim hladilom otopljeni su adamantan-2-on (1,02 g, 6,8 mmol) i TosMIC (2,366 g, 12,1 mmol) u smjesi otapala DME (40 mL) i apsolutnom etanolu (1,2 mL) ohlađenim na ledenoj kupelji te pod inertnom i suhom atmosferom (balon N₂). Kroz 20 minuta u reakcijsku smjesu u obrocima je dodan *t*-BuOK (1,83 g, 16,3 mmol). Dodatkom *t*-BuOK smjesa je promijenila boju u tamnosmeđu uz nastanak taloga. Nakon dodane cjelokupne količine baze uklonjena je ledena kupelj i reakcijska smjesa je zagrijavana 3 h na

50 °C. Potom je reakcijska smjesa ohlađena do sobne temperature, u tikvicu je dodan Et₂O (20 mL), a nastali žuti talog profiltriran je kroz sinter lijevak poroznosti 4. Talog je ispran s Et₂O (80 mL) i otapalo je upareno na rotacijskom uparivaču, a ostatak je kromatografiran na stupcu silikagela uz 0-20 % Et₂O u heksanu kao eluens. Dobiveno je 0,844 g (77 %) čistog produkta **3** u obliku žute krutine.

2-Cijanoadamantan **3**:⁸⁴ ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 2,90 (s, 1H); 2,10-2,19 (m, 4H); 1,87-1,94 (m, 4H); 1,73-1,77 (m, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 122,3 (s), 37,1 (d), 36,8 (t), 36,7 (t), 33,1 (t), 30,4 (d), 26,9 (d), 26,8 (d).

3.2.3. Priprava adamantan-2-karboksilne kiseline (**4**)



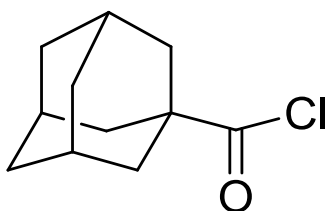
U jednogroj tikvici (100 mL) s povratnim hladilom 2-cijanoadamantan (1,69 g, 0,01 mol) suspendiran je u HBr (48 %, 20 mL) i ledenoj octenoj kiselini (5 mL) te je smjesa zagrijavana 2 h na 80 °C. Potom je reakcijska smjesa zagrijavana na temperaturi refluksa preko noći (uljna kupelj na 140 °C). Reakcijska smjesa ohlađena je na ledenoj kupelji pri čemu nastaje bijeli talog koji je odfiltriran preko sinter lijevka poroznosti 3. Talog je razdijeljen dodatkom otopina NaOH (4 M) i CH₂Cl₂ te su vodeni i organski slojevi odijeljeni. Vodeni sloj je zakiseljen dodatkom otopine HCl (6 M) pri čemu nastaje bijeli talog koji je profiltriran te je dobiveno 1,293 g (69 %) čistog produkta **4**.

Adamantan-2-karboksilna kiselina **4**⁸⁵: ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ/ppm: 11,61 (br s, 1H); 2,61 (s, 1H); 2,29 (s, 2H); 1,96-1,86 (m, 6H); 1,84-1,76 (m, 4H); 1,68-1,62 (m, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 181,1 (s), 49,3 (t), 38,1 (d), 37,3 (d), 33,5 (d), 29,4 (t), 27,4 (t).

3.2.4. Opći postupak priprave adamantoil-klorida

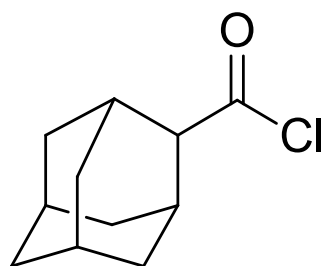
U dvogrlu tikvicu opremljenu s CaCl_2 cijevi i lijevkom za dokapavanje stavljena je adamantanska kiselina (1 ekv.). Iz lijevka za dokapavanje u obrocima je dokapan tionil-klorid u suvišku uz hlađenje (ledena kupelj). Reakcijska smjesa miješana je 2 h uz hlađenje ledenom kupelji i 2 h pri sobnoj temperaturi. Tionil-klorid je uparen uz vakuum. Nastalo tamnožuto ulje oprano je s nekoliko mililitara suhog benzena i otapalo je upareno uz vakuum. Nastali kiselinski klorid odmah je korišten u daljnjoj sintezi.

3.2.4.1. Priprava adamant-1-oil-klorida (5)



Prema općem postupku priprave adamantoil-klorida opisanom u poglavlju 3.2.4. pripravljen je spoj **5** reakcijom adamantan-1-karboksilne kiseline (1,322g, 7,3 mmol) i tionil-klorida (10 mL).

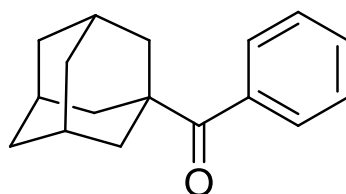
3.2.4.2. Priprava adamant-2-oil-klorida (6)



Prema općem postupku priprave adamantoil-klorida opisanom u poglavlju 3.2.4. pripravljen je spoj **6** reakcijom kiseline **4** (0,543 g, 2,7 mmol) i tionil-klorida (8 mL).

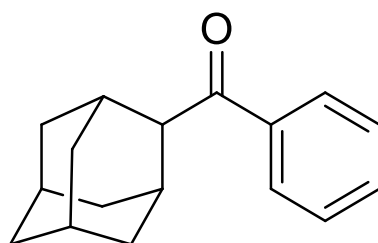
3.2.5. *Opći postupak priprave adamantil-fenil-ketona*

U dvogrlu tikvicu opskrbljenu s lijevkom za dokapavanje i hladilom dodan je Mg (3 ekv.), nekoliko mL suhog Et₂O (svježe destiliran s Na) i komadić I₂ (za aktivaciju magnezija) pod inertnom i suhom atmosferom N₂. Iz lijevka je dokapano nekoliko kapi otopine brombenzena (PhBr) u suhom Et₂O. Tikvica je lagano zagrijavana kako bi se iniciralo nastajanje Grignardovog reagensa što je bilo vidljivo iz nestanka smeđe boje joda i zamućenja otopine te je potom dokapan ostatak otopine brombenzena. Reakcijska smjesa je zagrijavana na temperaturi refluksa 1 h (do nestanka Mg strugotina). Smjesa je zatim ohlađena na ledenoj kupelji i dodan joj je CdCl₂ (2 ekv.) u nekoliko navrata kroz 10 minuta. Nakon dodane cijele količine CdCl₂ kupelj je uklonjena i reakcijska smjesa je zagrijavana na temperaturi refluksa 1,5 h, a potom je ohlađena i otapalo je upareno na rotacijskom uparivaču. U reakcijsku smjesu je dodano nekoliko mL suhog benzena. Odgovarajući adamantol-klorid (1 ekv.) je otopljen u maloj količini suhog benzena i u obrocima dokapan u otopinu pripravljenog Grignardovog spoja, a potom je smjesa zagrijana i refluksirana preko noći. Sljedeći dan je u ohlađenu reakcijsku smjesu dodana H₂SO₄ (10 %, 20 mL). Organski i vodeni slojevi su odijeljeni, a vodeni sloj je ekstrahiran s Et₂O (4×30 mL). Spojeni organski ekstrakti sušeni su nad bezvodnim MgSO₄, sredstvo za sušenje je profiltrirano i otapalo je uklonjeno na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt pročišćen je kromatografijom na stupcu silikagela uz 0-10 % Et₂O u heksanu kao eluens.

3.2.5.1. Priprava adamantan-1-il-fenil-ketona (**7**)

Prema općem postupku priprave adamantil-fenil-ketona opisanom u poglavlju 3.2.5. pripremljen je spoj **7** reakcijom netom pripremljenog spoja **5**, Mg (0,42 g, 17 mmol), PhBr (1,6 mL, 15 mmol) i CdCl₂ (1,43 g, 7,8 mmol). Pročišćavanjem reakcijske smjese kromatografijom na stupcu silikagela dobiveno je 0,26 g (15 %) čistog produkta **7** u obliku bijele krutine.

Adamantan-1-il-fenil-keeton **7**:⁸⁶ ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,51-7,57 (m, 2H); 7,35-7,46 (m, 3H); 2,11-1,98 (m, 9H); 1,82-1,68 (m, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 210,2 (s), 139,6 (s), 130,1 (d), 127,9 (d), 127,1 (d), 39,1 (t), 36,5 (t), 28,1 (d).

3.2.5.2. Priprava adamantan-2-il-fenil-ketona (**8**)

Prema općem postupku priprave adamantil-fenil-ketona opisanom u poglavlju 3.2.5. pripremljen je spoj **8** reakcijom netom pripremljenog spoja **6**, Mg (0,225 g, 9,3 mmol), PhBr (0,9 mL, 8,6 mmol) i CdCl₂ (0,787 g, 4,3 mmol). Pročišćavanjem reakcijske smjese kromatografijom na stupcu silikagela dobiveno je 0,247 g (34,1 %) čistog produkta **8** u obliku bijele krutine.

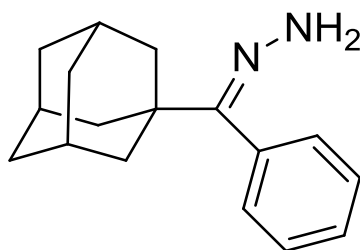
Adamantan-2-il-fenil-keeton **8**:⁸⁷ ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,90 (m, 2H); 7,50 (tt, 1H, *J* = 7,5, 1,5 Hz); 7,42-7,49 (m, 2H); 3,47 (s, 1H); 2,33 (s, 2H); 2,12-1,84 (m, 8H); 1,64-

1,55 (m, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 137,2 (s), 132,1 (d), 128,4 (d), 128,1 (d), 52,2 (d), 38,8 (t), 37,5 (t), 32,8 (t), 30,3 (d), 28,0 (d), 27,5 (d).

3.2.6. Opći postupak priprave adamantil-fenil-keton-hidrazona

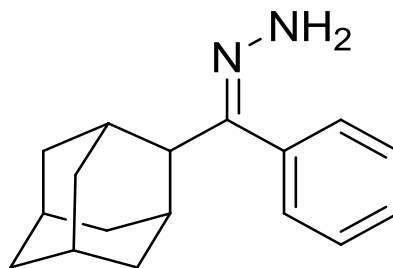
U jednogrlu tikvicu opremljenu s hladilom i dodan je adamantil-fenil-keton, $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u suvišku i apsolutni MeOH. Reakcijska smjesa zagrijavana je na temperaturi refluksa preko noći. Potom je ohlađena do sobne temperature i otapalo je upareno na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt pročišćen je kromatografijom na stupcu silikagela uz 0-20 % Et_2O u heksanu kao eluens.

3.2.6.1. Priprava adamantan-1-il-fenil-keton-hidrazona (9)



Prema općem postupku priprave adamantil-fenil-keton-hidrazona opisanom u poglavlju 3.2.6. pripremljen je spoj **9** reakcijom ketona **7** (0,35 g, 1,47 mmol), apsolutnog MeOH (12 mL) i $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,7 mL, 35 mmol). Pročišćavanjem reakcijske smjese kromatografijom na stupcu silikagela dobiveno je 0,14 g (38 %) čistog produkta **9** u obliku bijelih kristala.

Adamantan-1-il-fenil-keton-hidrazon **9**: ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 7,44 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz); 7,37 (t, 1H, $J = 7,5$ Hz); 7,05 (d, 2H, $J = 6,9$ Hz); 4,79 (s, 2H); 2,03-1,94 (m, 3H); 1,80-1,55 (m, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 160,6 (s), 141,1 (s), 133,34 (s), 128,8 (d), 128,4 (d), 128,1 (d), 40,3 (t), 36,8 (t), 28,4 (d).

3.2.6.2. Priprava adamantan-2-il-fenil-keton-hidrazona (**10**)

Prema općem postupku pripreme adamantil-fenil-ketona-hidrazona opisanom u poglavlju 3.2.5 pripremljen je hidrazon **10** reakcijomketona **8** (0,56 g, 2,33 mmol), apsolutnog MeOH (30 mL) i $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2,2 mL, 45,4 mmol). Pročišćavanjem reakcijske smjese kromatografijom na stupcu silikagela dobiveno je 0,33 g (55 %) čistog produkta **10** u obliku bijelih kristala.

Adamantan-2-il-fenil-keton-hidrazon **10**: $t_f = 138\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 7,44 (dd (t); 2H, $J = 7,5$ Hz); 7,35 (t, 1H, $J = 7,5$ Hz); 7,21 (d, 2H, $J = 6,9$ Hz); 5,01 (s, 2H); 2,73 (s, 1H); 2,17-2,00 (m, 4H); 1,93-1,68 (m, 8H); 1,56-1,47 (m, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 154,5 (s), 134,6 (s), 129,0 (d), 128,3 (d), 127,4 (d), 50,7 (d), 38,9 (t), 37,9 (t), 32,5 (t), 29,6 (d), 28,2 (d), 28,0 (d).

3.3. Fotokemija (adamantan-1-il)diazofenilmetana

3.3.1. Fotokemija (adamantan-1-il)fenildiazometana (**1**) u cikloheksanu

Pripremljena otopina spoja **1** (20 mg, 0,079 mmol) u cikloheksanu (100 mL, $c = 6,6 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³) propuhana je argonom 30 min i ozračena u Rayonet reaktoru s 12 lampi na 300 nm. Tijekom ozračivanja otopina je cijelo vrijeme propuhivana argonom kako bi se osiguralo miješanje otopine. Nakon 5 min ozračivanja otapalo je upareno na rotacijskom uparivaču, a ostatak iz dvije fotokemijske reakcije spojen te su fotoprodukti odvajani na preparativnoj TLC ploči (2 mm) uz 10 % Et₂O u heksanu kao eluens. Izolirana su tri glavna fotoprodukta: spoj **7** i spoj **13** u smjesi (2,7 mg) te spoj **12** (22,5 mg, 87 %). Također, iz fotosmjese je izoliran i hidroperoksid cikloheksana (7,9 mg), nečistoća prisutna u otapalu. Strukture azina i ketona potvrđene su usporedbom ¹³C i ¹H NMR spektara s literaturnim spektrima.¹¹ Prisutnost azina dodatno je potvrđena MS analizom u kojoj je nađen [M+H]⁺ ion mase 477. Hidroperoksid cikloheksana potvrđen je usporedbom ¹³C NMR spektra s literaturnim podacima.⁸⁸

1-[(Cikloheksiloksi(fenil)metil]adamantan **12**: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 7,21-7,36 (m, 5H); 4,45 (s, 1H); 3,99-3,85 (m, 1H); 1,84-1,97 (m, 5H), 1,43-1,74 (m, 14H); 1,17-1,31 (m, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 138,9 (s), 128,1 (d), 127,2 (d), 127,0 (d), 93,1 (d), 81,1 (d), 80,8 (d), 38,8 (t), 37,4 (s), 37,0 (t), 30,8 (t), 30,7 (t), 28,4 (d), 25,8 (t), 24,1(t). IR (KBr) ν /cm⁻¹ 2899 (s), 2850 (s), 1450 (m), 1040 (w), 699 (m). HRMS, izračunano za C₂₃H₃₁O ([M-H]⁻) 323.2374; opaženo: 323.2370.

3.3.2. Fotokemija (adamantan-1-il)fenildiazometana (**1**) u metanolu

Pripremljena otopina spoja spoja **1** (20 mg, 0,079 mmol) u metanolu (100 mL, $c = 6,6 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³) propuhana je argonom 30 min i ozračena u Rayonet reaktoru s 12 lampi na 300 nm. Tijekom ozračivanja otopina je cijelo vrijeme propuhivana argonom kako bi se osiguralo miješanje otopine. Nakon 5 min ozračivanja otapalo je upareno na rotacijskom uparivaču, a fotoprodukti su izolirani na preparativnoj TLC ploči (2 mm) uz CH₂Cl₂ kao eluens. Izolirani su spojevi **13** (2 mg, 5 %) i **14** (12 mg, 60 %). Azin **13** potvrđen je MS analizom u kojoj je nađen karaktersitičan iona [M+H]⁺ mase 477.

1-[Fenil(metoksi)metil]adamantan **14**: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,37-7,28 (m, 3H), 7,23-7,18 (m, 2H), 3,61 (s, 1H), 3,17 (s, 3H), 1,96-1,89 (m, 3H), 1,70-1,53 (m, 7H), 1,48-1,40 (m, 3H), 1,29-1,23 (m, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 138,2 (s), 128,1 (d), 126,8 (d), 126,6 (d), 92,4 (d), 56,9 (q), 38,0 (t), 36,7 (t), 27,9 (d); IR (KBr) ν/cm⁻¹ 2903 (s), 2847 (s), 1450 (m), 1086 (s), 1074 (m), 734 (m), 705 (s); HRMS, izračunano za C₁₈H₂₄NaO ([M+Na]⁺) 279,1725; opaženo: 279,1730.

3.3.3. Fotokemija (adamantan-1-il)fenildiazometana (**1**) u benzenu

Pripremljena otopina spoja spoja **1** (25 mg, 0,099 mmol) u benzenu (120 mL, $c = 8,26 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³) propuhana je argonom 30 min i ozračena u Rayonet reaktoru s 12 lampi na 300 nm. Tijekom ozračivanja otopina je cijelo vrijeme propuhivana argonom kako bi se osiguralo miješanje otopine. Nakon 5 min ozračivanja otapalo je upareno na rotacijskom uparivaču, a fotoprodukti su izolirani na preparativnoj TLC ploči (0,5 mm) uz CH₂Cl₂ kao eluens. Izolirane su 2 smjese fotoprodukata: smjesa više nepoznatih produkata (11 mg, 23 %) i smjesu spoja **15** i s ~5 % azina **13** (7 mg). Prisutnost azina **13** potvrđena je MS analizom u kojoj je nađen karakterističan ion [M+H]⁺ mase 477.

(Adamantan-1-il)fenilmetanol **15**:⁸⁹ ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,36-7,27 (m, 4H); 7,25-7,23 (m, 1H); 4,21 (s, 1H); 2,00-1,93 (m, 3H); 1,72-1,57 (m, 9H); 1,53-1,44 (m, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 140,8 (s), 127,3 (d), 126,9 (d), 126,7 (d), 82,5 (d), 37,6 (t), 36,6 (t), 27,9 (d).

3.4. Fotokemija (adamantan-2-il)fenildiazometana

3.4.1. Fotokemija (adamantan-2-il)fenildiazometana u cikloheksanu

Pripremljena otopina spoja **2** (20 mg, 0,079 mmol) u cikloheksanu (100 mL, $c = 7,9 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}) propuhana je argonom 30 min i ozračena u Rayonet reaktoru s 12 lampi na 300 nm. Tijekom ozračivanja otopina je cijelo vrijeme propuhivana argonom kako bi se osiguralo miješanje otopine. Nakon 5 min ozračivanja otapalo je upareno na rotacijskom uparivaču, a fotoprodukti su izolirani na preparativnoj TLC ploči (0,5 mm) uz CH_2Cl_2 kao eluens. Analizom prema GC spektru (150 °C injektor, kolona 120 °C 5 min, 10 °C/min, 200 °C 10 min) i ^1H NMR spektru potvrđena su dva fotoprodukta: keton **8** (3 mg, 16 %) i alken **17** (15 mg, 68 %).

2-Benzilidenadamantan **17**⁹⁰: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 7,33-7,27 (m, 2H); 7,22-7,13 (m, 3H); 6,18 (s, 1H); 3,16 (s, 1H); 2,49 (s, 1H); 2,03-1,77 (m, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 151,0 (s), 137,9 (s), 128,2 (d), 127,5 (d), 125,1 (d), 116,6 (d), 40,5 (d), 39,5 (t), 38,6 (t), 36,8 (t), 31,8 (d), 28,0 (d).

3.5. Termička reakcija (adamantan-1-il)fenildiazometana u metanolu

Pripravljena otopina 5 mg spoja **1** u 25 mL MeOH ostavljena je preko noći u tamnom okruženju nakon čega je otapalo upareno na rotacijskom uparivaču. Analizom ^1H NMR spektra potvrđena je struktura koja odgovara spoju **14**, glavnom produktu fotokemijske reakcije u MeOH.

3.6. Određivanje kvantnih prinosa fotoeliminacije dušika

Kvantni prinosi reakcija fotoeliminacije dušika iz spoja **1** i **2** u cikloheksanu, metanolu i benzenu određeni su uz ferioksalat kao aktinometar.⁹¹ Mjerenja su napravljena u kvarcnim kivetama za snimanje UV-Vis spektara ($V = 3 \text{ mL}$, $l = 1 \text{ cm}$) koje su tijekom osvjetljavanja omotane u crni papir sa svih strana, osim s one strane koja je okrenuta izvoru zračenja. Na taj način ne dolazi do apsorpcije reflektiranog zračenja od unutarnjih površina reaktora. Ozračivanje je provedeno s jednom lampom (300 ili 500 nm) u Luzchem reaktoru. Kivete s otopinama spoja i aktinometra ozračene su istovremeno, na jednakoj udaljenosti od izvora zračenja kako bi se osigurao jednak protok fotona koji dolazi do uzorka i do aktinometra. Korištene otopine spoja i aktinometra su svježe pripremljene prije mjerenja kvantnih prinosa. Sve otopine spoja imaju apsorbciju u rasponu 0,4-0,8 na 290 ili 500 nm. Tijek reakcije praćen je mjerenjem smanjenja apsorbcije pri 290 ili 500 nm. Mjerenje apsorbcije otopine spoja **1** i **2** na valnoj duljini od 500 nm provedeno je u otopini veće koncentracije ($c = 4,28 \text{ mmol dm}^{-3}$), a na 290 nm u otopini manje koncentracije ($c = 0,0428 \text{ mmol dm}^{-3}$).

Nakon podešavanja odgovarajućih koncentracija otopina spoja, u dvije kivete odpipetirano je 2,5 mL otopine ferioksalatnog aktinometra. Jedna otopina je čuvana na mračnom mjestu (neozr.), a druga je ozračena zajedno s otopinama spoja (ozr.). Kivete s otopinom spoja **1** i **2** u odgovarajućem otapalu propuhane su argonom 30 min i dobro zatvorene. Potom su osvjetljene u reaktoru uz zračenje odgovarajuće valne duljine. Za određivanje kvantnih prinosa na 300 nm otopine spoja **1** i **2** ozračene su 1 min, a na 500 nm 2 h nakon čega im je snimljen UV-Vis spektar i određena apsorbcija na odgovarajućoj valnoj duljini. Otopina aktinometra uvijek je osvjetljavana 30 s. Nakon osvjetljavanja, u ozračenu i neozračenu kivetu s otopinom aktinometra dodano je 0,5 mL otopine fenantrolina (0,5 mL, 0,1 % fenantrolina u puferu koji sadrži 1,65 M NaOAc, 0,5 M H₂SO₄) i izmjerena im je apsorbcija pri 510 nm.

Kvantni prinos ferioksalatnog aktinometra određuje se mjerenjem apsorbcije nastalog kompleksa željezovih(II) iona nastalih fotokemijskom reakcijom s fenantrolinom pri 510 nm. Kvantni prinos fotokemijske reakcije definira se kao:

$$\Phi = \frac{n(\text{fotoproducta})}{n(\text{apsorbiranih fotona})} \quad (3)$$

Za otopine spojeva čije su apsorbancije u rasponu 0,4-0,8 ne može se pretpostaviti da svi fotoni koji padaju u otopinu apsorbiraju te se pri izračunu množine apsorbiranih fotona treba uzeti faktor korekcije i ukupan se broj fotona dijeli s članom $(1-T)$:

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = \frac{n(\text{ukupno fotona})}{(1-T)} \quad (4)$$

pri čemu je T transmitancija i računa se kao $(1-T) = 10^{-A}$. Množina nastalog fotoproducta dobiva se iz mjerenja konverzije početnog spoja u fotoproduct (mjerenjem apsorbancije spoja prije i poslije osvjetljavanja). Množina apsorbiranih fotona dobiva se iz konverzije aktinometra i transmitancije (T) otopine spoja.

Broj apsorbiranih fotona za ferioksalatni aktinometar određen je kao:

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = \frac{\Delta A_{510} \times V_{\text{phen}}}{\varepsilon_{510} \times l \times \Phi_{\text{lit}}} \quad (5)$$

pri čemu su:

ΔA_{510} razlika u apsorbanciji pri 510 nm za ozračeni i neozračeni uzorak otopine aktinometra

V_{phen} volumen dodane otopine fenantrolina

ε_{510} molarni apsorpcijski koeficijent za $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, iznosi $11000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$

l duljina optičkog puta, iznosi 1 cm

Φ_{lit} kvatni prinos aktinometra, poznat iz literature⁹², iznosi 1,25

Povezivanjem konverzije spoja u fotoproduct s koncentracijom spoja, jednadžba 3 poprima izraz:

$$\Phi = \frac{A_{\lambda} \times V_{\text{ozr}} \times \chi(\text{fotoproducta})}{\varepsilon_{\lambda} \times l \times n(\text{fotona}) \times (1-T)} \quad (6)$$

pri čemu su:

A_λ	apsorbancije otopine spoja 1 pri 290 nm i 500 nm, izmjerene prije osvijetljavanja
V_{ozr}	volumen otopine spoja koji je ozračen
χ (fotoproducta)	množinski udio nastalog fotoproducta
ϵ_λ	izmjeran molarni apsorpcijski koeficijent početnog spoja pri odgovarajućoj valnoj duljini (290 nm ili 500 nm)
$n(\text{fotona})$	množina fotona izračunata iz konverzije aktinometra

Prikazani kvantni prinosi u rezultatima i raspravi dobiveni su iz aritmetičke sredine četiri mjerenja u eksperimentima pobude na 300 nm te četiri mjerenja u eksperimentima pobude na 500 nm (tablica 2).

3.7. Snimanje emisijskih spektara spojeva 1 i 2

Snimljeni su emisijski spektri spoja **1** u cikloheksanu i benzenu te spoja **2** u benzenu. Otopine spojeva su pripremljene tako da im apsorbancija na valnim duljinama pobude bude ispod 0,1. Spektri su snimljeni pri 25 °C. Spektri su korigirani s obzirom na odgovarajuće otapalo (slike 11, 12 i prilog 14) i normalizirani.

Emisijski spektar spoja **1** u cikloheksanu snimljen je s pobudom uzorka na 290 nm u rasponu od 295-530 nm uz širinu pukotine monokromatora koja odgovara propusnosti od 10 nm za pobudu i 20 nm za emisiju. Emisijski spektar spojeva **1 i 2** u benzenu snimljen je pobudom na 310 nm u rasponu od 300-550 nm uz širinu pukotine monokromatora koja odgovara propusnosti od 5 nm za pobudu i 2 nm za emisiju.

3.8. Određivanje kvantnih prinosa fluorescencije spojeva 1 i 2

U fluorescencijsku kivetu dodana je pripravljena otopina spoja **1** ($V = 2,5 \text{ mL}$, $A < 0,1$) u cikloheksanu i benzenu te spoja **2** u cikloheksanu. Otopine su propuhivane argonom 30 minuta. Nakon propuhivanja snimljeni su im emisijski spektri pri 25 °C na različitim valnim duljinama pobude: 270 nm , 280 nm i 290 nm u slučaju spoja **1** te 280 nm i 290 nm u slučaju spoja **2**. Spektri su snimani u rasponu valnih duljina od $300 - 550 \text{ nm}$. Širinu pukotina monokromatora iste su kao u slučaju simanja emisijskih spektara spojeva **1** i **2** u poglavlju 3.7. Snimljeni emisijski spektri korigirani su s obzirom na odgovarajuće otapalo i normalizirani.

Kvantni prinosi izmjereni su koristeći naftalen u cikloheksanu kao referencu ($\Phi_F = 0,23$).⁹³ Iz površina ispod normaliziranih fluorescencijskih krivulja (dobivenih primjenom programom Origin 2015) i apsorbancija pri određenoj valnoj duljini pobude određeni su kvantni prinosi fluorescencije (tablica 1) prema jednadžbi (7):

$$\Phi_F = \Phi_R \times \frac{I}{I_R} \times \frac{A_R}{A} \quad (7)$$

pri čemu su:

Φ_F kvantni prinos fluorescencije spoja

Φ_R kvantni prinos fluorescencije naftalena u cikloheksanu

I površina ispod fluorescencijske krivulje spoja pri odgovarajućoj valnoj duljini pobude

I_R površina ispod fluorescencijske krivulje naftalena u cikloheksanu pri odgovarajućoj valnoj duljini pobude

A_R apsorbancija naftalena u cikloheksanu pri odgovarajućoj valnoj duljini pobude

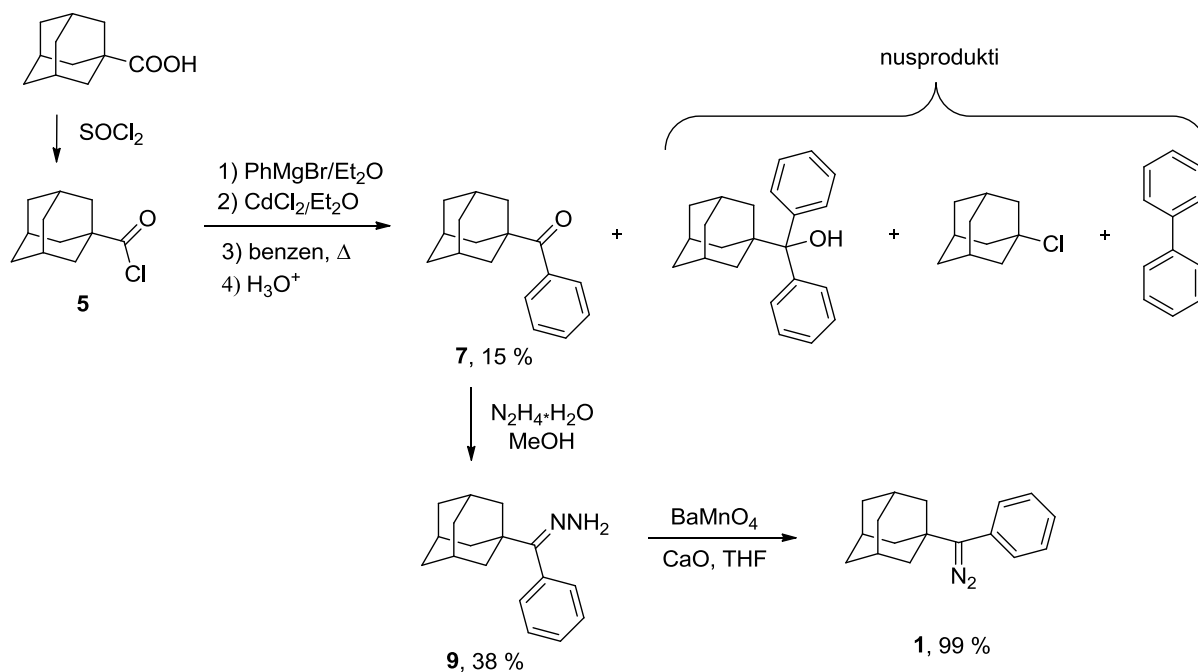
A apsorbancija spoja u pri odgovarajućoj valnoj duljini pobude

Kvantni prinos fluorescencije spoja **1** izračunat je kao aritmetička sredina 3 mjerenja pri različitim duljinama pobude. Kvantni prinos fluorescencije spoja **2** u benzenu i cikloheksanu izračunat je kao aritmetička sredina dvaju mjerenja pri različitim duljinama pobude. Dobivene vrijednosti Φ_F prikazane su u rezultatima i raspravi (tablica 1).

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sinteza spojeva 1 i 2

Diazo-spojevi **1** i **2** nestabilne su molekule te se priređuju neposredno prije provedbe fotokemijskih reakcija ili fotofizičkih mjerenja iz odgovarajućih hidrazona koje je u okviru ovog diplomskog rada trebalo prirediti. Reakcijski put njihove sinteze detaljno je prikazan na shemama 10 i 12.



Shema 10: Sinteza spoja **1**.

Prekursor za pripravu spoja **1** je komercijalno dostupna i jeftina adamantan-1-karboksilna kiselina koja je u prvom koraku prevedena u odgovarajući kiselinski klorid **5** uz SOCl_2 (tionil-klorid). Zbog velike reaktivnosti i osjetljivosti dobiveni spoj **5** je odmah korišten u daljnjoj sintezi. Također, temperatura reakcije aciliranja morala se optimizirati jer se dobiveni kiselinski klorid **5** brzo raspada što je i potvrđeno IR spektroskopijom. Budući da se snimanjem IR spektra spoja **5** ipak uočava vrpca $\text{C}=\text{O}$ kiselinskog klorida koja odmah nestaje, spoj **5** nastaje u reakciji, ali se odmah raspada. Dodatno, tehnikama GC i ^1H NMR

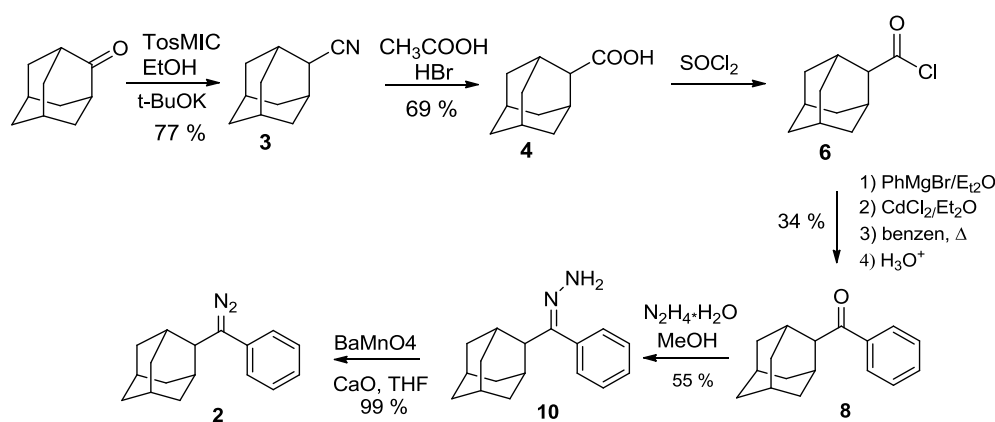
spektroskopije dokazano je i nastajanje adamantil-1-klorida kao nusprodukta u reakciji (shema 11). Međutim, nastanak adamantil-1-klorida moguć je jedino reakcijom nukleofilne suspdstitucije kloridnog iona s karbokationom koja se može odvijati isključivo S_N1 mehanizmom reakcije. Nastanak tercijarnog karbokationa moguć je u slučaju adamantan-1-ilnih derivata jer je takav nastali karbokation veoma stabilan. Nadalje, u slučaju adamantan-1-ilnih derivata, reakcije koje se odvijaju S_N2 mehanizmom nisu moguće jer steričke smetnje onemogućuju napad kloridnih iona sa suprotne strane izlazne skupine.



Shema 11: Nastanak 1-kloradamantana.

Pripravljeni sirovi acil-klorid odmah je upotrebljen u sljedećem reakcijskom koraku, Grignardovog reakciji. Prvi korak u reakciji je priprava Grignardovog reagensa iz brombenzena u reakciji s magnezijem. Da bi se izbjegla daljnja reakcija ketona **7** s Grignardovim reagensom pripravljen je manje reaktivan kadmijev difenil (Ph₂Cd) koji ne reagira s ketonima dajući tercijarne alkohole kao nusprodukte. Reakcijom Ph₂Cd i spoja **5** dobiven je odgovarajući keton **7** u niskom iskorištenju (15 %). Više je razloga niskog iskorištenja ove reakcije. Analiza smjese na TLC pločici nakon reakcije potvrdila je više spojeva nastalih u reakciji vidljivih UV svjetlom. Prilikom pročišćavanja reakcijske smjese, osim željenog ketona **7**, izoliran je bifenil (58 %) te (adamantan-1-il)difenilmetanol i 1-kloradamantan (zaostao iz reakcije aciliranja) u smjesi. Svi nusprodukti reakcije su identificirani tehnikama GC, ¹H NMR i ¹³C NMR spektroskopije. Bifenil nastaje dimerizacijom Grignardova reagensa. Visoki prinos bifenila mogao bi biti rezultat brže reakcije dimerizacije Grignardova reagensa od njegove kompleksacije s kadmijem i daljnje reakcije sa spojem **5**. Osim toga, nastajanje bifenila moglo se dogoditi i iz organokadmijevog spoja ukoliko nije nastalo dovoljno kiselinskog klorida **5**. Međutim, dodatan dokaz sporije reakcije Ph₂Cd sa spojem **5** je nusprodukt (adamantan-1-il)difenilmetanol koji nastaje reakcijom 2 ekvivalentna Grignardova reagensa (PhMgBr) i spoja **5**. Reakcijom ketona **7** s hidrazin monohidratom pripravljen je hidrazon **9** u dobrom prinosu. Pročišćavanjem reakcijskih smjesa kromatografijom na stupcu silikagela odvojeni su neizreagirali keton **7** u

niskom prinosu te željeni hidrazon **9**. Oksidacijom hidazona **9** s BaMnO_4 i CaO dobiven je ciljani spoj **1** u kvantitativnom prinosu.



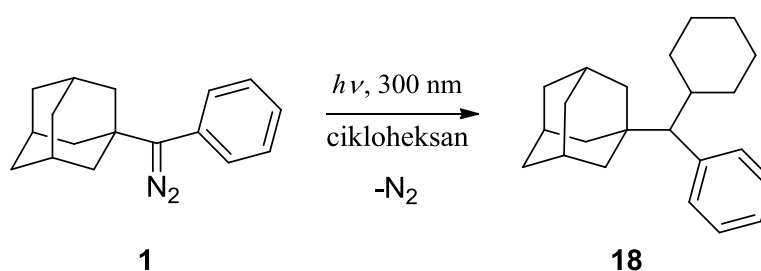
Shema 12: Sinteza spoja **2**.

U pripravi spoja **2**, početna kemikalija bio je komercijalno dostupan adamantan-2-on koji je u dva sintetska stupnja preveden u karboksilnu kiselinu. Prvi korak je Van Leusenova reakcija sinteze nitrila iz odgovarajućeg ketona korištenjem TosMIC-a ((1-(izocijanometilsulfonil)-4-metilbenzen).⁹⁴ Adamantan-2-on reagira s TosMIC-om u dimetoksietanu kao otapalu (DME) u prisutnosti 1,2 ekv. apsolutnog EtOH i 1,2 ekv. baze *t*-BuOK. Dodatak alkohola ubrzava reakciju, ali ga treba dodavati s oprezom (ne više od 2 ekv.) jer tada katalizira reakciju nastajanja 4-alkoksi-2-oksazolina iz 4-tosil-2-oksazolina, intermedijera u Van Leusenoj reakciji. Kiselo kataliziranom hidrolizom cijano-skupine (-CN) dobivena je karboksilna kiselina **4** u relativno visokom prinosu. Nakon priprave odgovarajuće karboksilne kiseline, uslijedila su dva reakcijska stupnja analogna sintezi spoja **1**. Kiselina **4** prevedena je u kiselinski klorid **6** koji je potom reagirao s organokadmijevim spojem dajući keton **8** u nešto boljem prinosu (34 %) nego što je bila reakcija s derivatom adamantan-1-karboksilne kiseline. Naime, kod priprave kiselinskog klorida **6** ne dolazi do dekarbonilacije i reakcije s kloridnim ionima. Razlog tome je manje stabilan sekundarni adamantanski karbokation koji bi nastajao u slučaju raspadanja klorida **6** u odnosu na tercijarni (shema 11). Međutim, kao nusprodukti ipak su izolirani adamantan-2-karboksilna kiselina (29 %) i bifenil (36 %). Reakcijom ketona **8** s hidrazin monohidratom pripremljen je hidrazon **10** koji potom oksidacijom s BaMnO_4 i CaO daje spoj **2** u kvantitativnom prinosu.

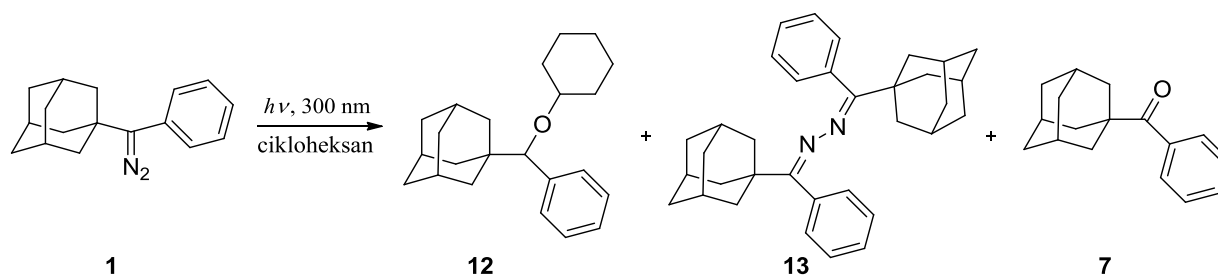
4.2. Fotokemijske reakcije spojeva 1 i 2

Fotokemijska reaktivnost spoja **1** u heksanu opisana je u literaturi.¹¹ Međutim, u navedenom literaturnom navodu izolirani su i okarakterizirani samo fotoproducti reakcije, a fotofizikalna karakterizacija molekule nije provedena. U okviru ovog diplomskog rada istražena su fotofizička svojstva spojeva kao i fotokemijska reaktivnost spoja **1** u metanolu, benzenu i cikloheksanu te fotokemijska reaktivnost spoja **2** u cikloheksanu. U svrhu izolacije fotokemijskih produkata provedena su preparativna osvjetljavanja, a molekule su se pobuđivale korištenjem fluorescentnih lampi koje imaju maksimum na oko 300 nm, što odgovara pobudi u više pobuđeno stanje. Mjerenja fotofizičkih svojstava provedena su također i uz pobudu s lampama koje emitiraju vidljivo svjetlo s maksimumom na oko 500 nm, što odgovara pobudi molekula u prvo pobuđeno singletno stanje (vidi poglavlje 4.2.1.). Dobiveni fotoproducti u svim reakcijama pročišćeni su kromatografijom na preparativnoj ploči silikagela i okarakterizirani tehnikama GC, ¹H i ¹³C NMR spektroskopije te MS-om.

U fotokemijskoj reakciji spoja **1** u cikloheksanu očekivali smo kao glavni fotoproduct adukt karbena s cikloheksanom (shema 13). Naime, pretpostavili smo da će karben **11** reagirati umetanjem u C-H vezu cikloheksana.



Shema 13: Očekivani produkt fotokemijske reakcije spoja **1** u cikloheksanu.



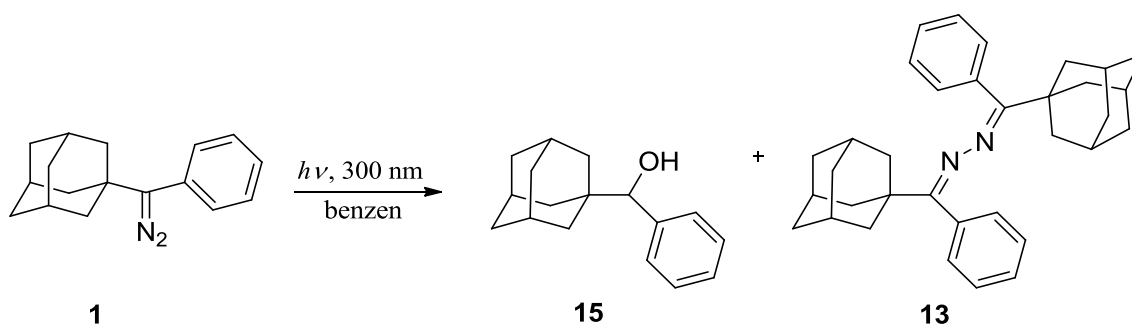
Shema 14: Fotokemijska reakcija spoja **1** u cikloheksanu.

Spojevi izolirani u reakciji su keton **7** i spoj **13** u smjesi te eter **12** kao glavni produkt (shema 14). Strukturu spoja **12** odredili smo pomoću ^1H , ^{13}C NMR i HRMS spektara. Iako je u ^{13}C NMR spektru pri nižim kemijskim pomacima (< 40 ppm) prisutno 8 signala pripisanih jezgrama ugljika adamantana i cikloheksana, signali C-H skupina pri jako visokim kemijskim pomacima (93,1 ppm i 80,8 ppm) ukazuju na to da se ipak ne radi o spoju **18**. Signali jezgara ^{13}C -atoma pri tako visokom kemijskom pomaku moraju se nalaziti u blizini elektron-odvlačećeg atoma, kao što je kisik. Kada bi spoj bio očekivani fotoprodukt **18**, signali ugljikovih atoma C-H skupina imali bi puno niži kemijski pomak. Spomenuti C-H signali pripisani su ugljicima u C-O vezi. Broj atoma vodika i signal ^1H jezgre na 3,9 ppm u ^1H NMR spektru odgovara spojevima **12** i **18**, ali signali ^1H jezgara protona pri visokim pomacima (4,45 ppm i 3,9 ppm) odgovaraju eteru. Spomenuti signali pripisani su atomima vodika u C-H skupinama u vezi s kisikom. Spoj **18** bi imao signale u ^1H NMR spektru pri mnogo nižim kemijskim pomacima. U HRMS spektru dokazano je postojanje molekulskog iona mase 323,2370 koja odgovara deprotoniranom spoju **12**, čime je potvrđena struktura etera. Postavlja se pitanje kako je nastao izolirani eter **12** iz fotokemijske smjese te smo istražili čistoću otapala koje smo koristili u fotokemijskoj reakciji. Ustanovili smo da cikloheksan, koji bi trebao biti spektroskopske čistoće, sadrži hidroperoksid cikloheksana. Uparavanjem otapala zaostao je spoj kojem su snimljeni ^1H i ^{13}C NMR spektri te uspoređeni s literaturno poznatim spektrima peroksida. Eter **12** nastaje iz peroksida koji je prisutan kao nečistoća u otapalu.

Prilikom provedbe fotoreakcije spoja **1** u cikloheksanu kao nusprodukt nastaje i keton **7**. Pretpostavljamo da je nastajanje ketona posljedica reakcije tripletnog karbena **11** s tragovima O_2 u otopini. Iako je otopina prije ozračivanja propuhana argonom, tragove kisika nije

moгуće potpuno ukloniti. Nastajanje ketona **7** ujedno je indicacija da u nekom trenutku dolazi do međusustavnog križanja, bilo da se radi o pobuđenom stanju diazo-spoja uz populaciju tripletnog pobuđenog stanja ili se međusustavno križanje događa kasnije pri čemu singletni karben prelazi u tripletni karben koji dalje reagira s kisikom stvarajući ketone. Poznato je da singletni karbeni reagiraju znatno sporije s kisikom no što to čine tripletni karbeni.⁹⁵

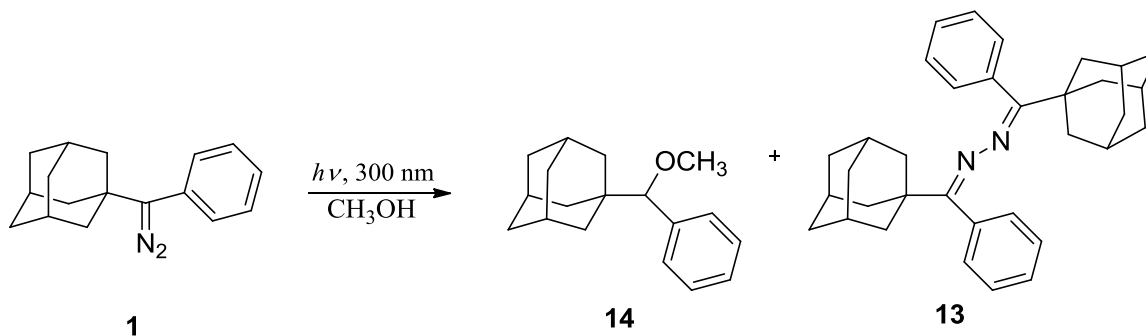
Fotokemijskom reakcijom spoja **1** u benzenu kao glavni fotoprodukt izoliran je alkohol **15** (shema 15). Struktura spoja određena je na temelju ¹H i ¹³C NMR te MS spektara. U MS spektru je nađen fragment $m/z = 242$ koji odgovara molekulskom ionu $(C_{17}H_{22}O)^+$. Također, usporedbom ¹H i ¹³C NMR spektara s literaturnim spektrima potvrđena je struktura spoja **15**.⁸⁹ Nastajanje alkohola može se objasniti reakcijom singletnog karbena **11** s tragovima H₂O u otapalu. Reakcijski mehanizam može se objasniti umetanjem karbena u O-H vezu u usklađenoj reakciji preko tročlanog prijelaznog stanja.⁹⁶ Međutim, moguće je i da dolazi do protoniranja karbena uz nastanak karbokationa koji potom reagira s vodom kao nukleofilom.⁹⁷ U gotovo svim fotokemijskim reakcijama nastaje dimerni produkt, azin **13** koji nastaje reakcijom karbena **11** i diazo-spoja **1**. Azini u reakcijskim smjesama su dokazani snimanjem MS spektra u kojem je nađen protoniran molekulski ion $(C_{34}H_{41}N_2)^+$, $m/z = 477$.



Shema 15: Fotokemijska reakcija spoja **1** u benzenu.

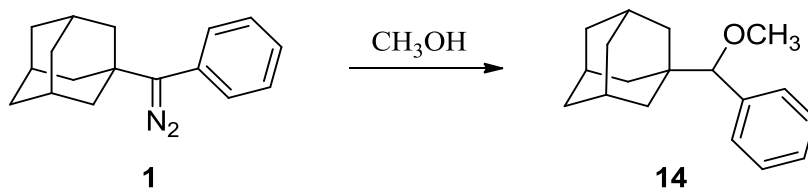
Ozračivanje otopine spoja **1** u metanolu očekivano je rezultiralo spojem **14** kao glavnim fotoproduktom u konverziji od 60 % (shema 16). Struktura etera **14** određena je uz pomoć ¹H i ¹³C NMR spektara. Broj ugljikovih atoma u ¹³C NMR te signal ugljikovog atoma metoski-skupine pri visokom kemijskom pomaku (56,9 ppm) odgovaraju spoju **14**. Također, signal singleta na 3,17 ppm u ¹H NMR spektru pripisan je protonima metoksi-skupine, dok je signal singleta na 3,61 ppm pripisan protonu CH-O(CH₃) skupine. Odgovarajući broj vodikovih

atoma u spektru dodatno potvrđuje predloženu strukturu etera **14**. Nastajanje etera moguće je objasniti umetanjem singletnog karbena u O-H vezu CH₃OH. Međutim, moguće je i da dolazi do protoniranja karbena uz nastanak karbokationa koji potom reagira s metanolom kao nukleofilom.⁸⁷

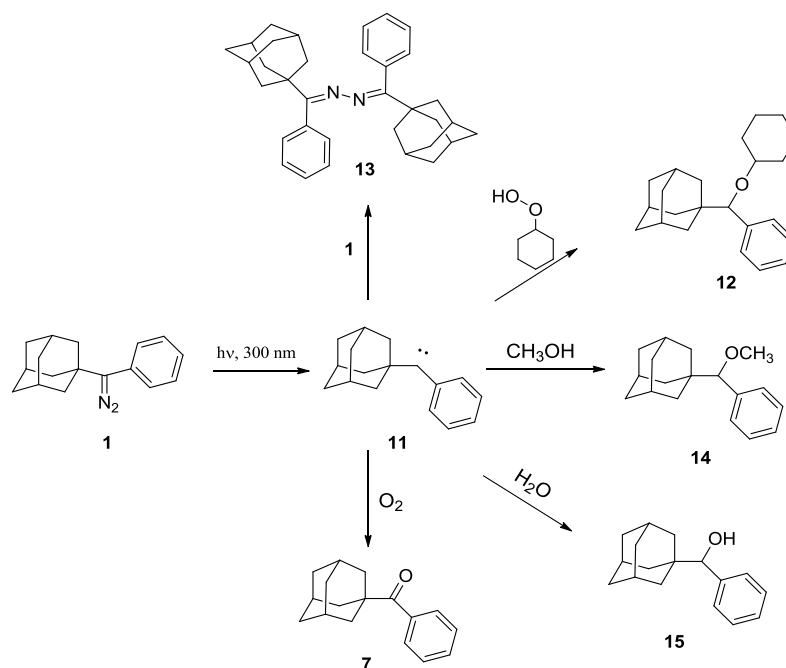


Shema 16: Fotokemija spoja **1** u metanolu.

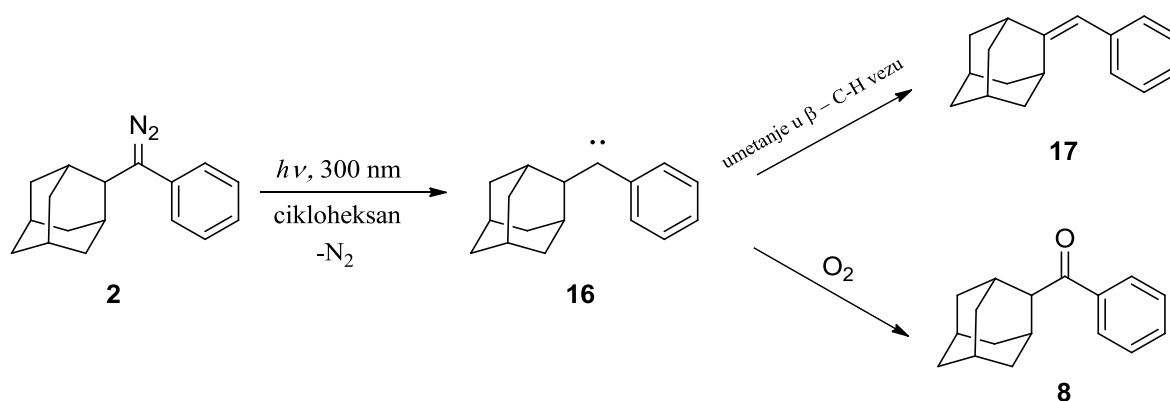
Osim što eter **14** nastaje u fotokemijskoj reakciji, ustanovili smo da nastaje i stajanjem u metanolu, bez ozračivanja (shema 17). Istražili smo termičku reaktivnost spoja **1** u metanolu. Iz UV spektra spoja **1** u metanolnoj otopini (vidi dodatak) odredili smo da se nakon 45 minuta raspalo ~85 % početnog spoja.



Shema 17: Termička reakcija spoja **1** u metanolu (na sobnoj temperaturi).



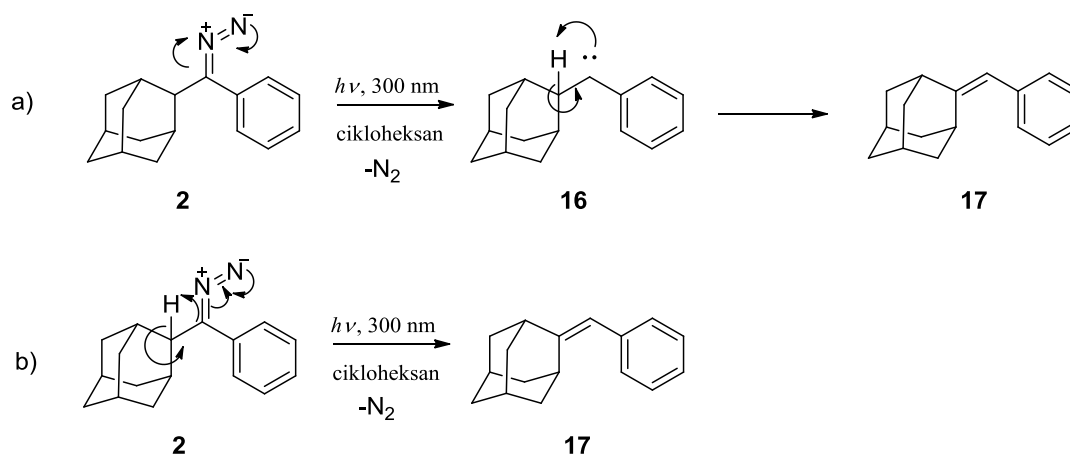
Shema 18: Fotokemijska eliminacija dušika iz diazo spoja spoja **1** te reakcije nastalog karbena s različitim reagensima.



Shema 19: Fotokemija spoja **2** u cikloheksanu.

Fotokemija spoja **2** istražena je jedino u cikloheksanu. Izolirana su i identificirana dva fotoproducta: alken **17** i keton **8** (shema 19). Nastajanje spoja **8** potvrđeno je usporedbom GC kromatograma te ^1H i ^{13}C NMR spektara sa spektrima identičnog uzorka dobivenog sintezom. Struktura spoja **17** dokazana je usporedbom snimljenih ^1H i ^{13}C NMR spektara s literaturnim spektrima.⁹⁸ U ovoj fotoreakciji zanimljiv je glavni fotoproduct alken **17** (68 %). Pitanje koje se postavlja je kojim mehanizmom on nastaje (shema 20): reakcijom usklađene eliminacije vodika iz diazo-spoja (a) ili prvo nastajanjem karbena **16** koji se potom pregrađuje umetanjem u α -C-H vezu (b). Jedan od načina kako odgovoriti na ovo pitanje je pokušati "uloviti" karben

16 s nekim karakterističnim reagensom pri čemu nastaje odgovarajući produkt. Međutim, očekujemo da će karben **16**, ukoliko uopće nastaje, imati vrlo kratko vrijeme života zbog vrlo brze reakcije umetanja u α -C-H vezu kojom nastaje alken **17**. Zanimljivo je kako prilikom osvjetljavanja nije primijećeno nastajanje azina. Navedeno bi se moglo objasniti time da karben **16** nije niti nastao, ili da ima vrlo kratko vrijeme života uslijed brze intramolekulske reakcije nastajanja alkena koja ne može kompetirati s bimolekulskom reakcijom nastajanja azina. Međutim, zanimljivo je da i u fotokemijskom reakciji nastaje keton **8**, što upućuje na nastajanje tripletnog karbena **16** kao intermedijera koji reagira s tragovima O_2 u otopini.



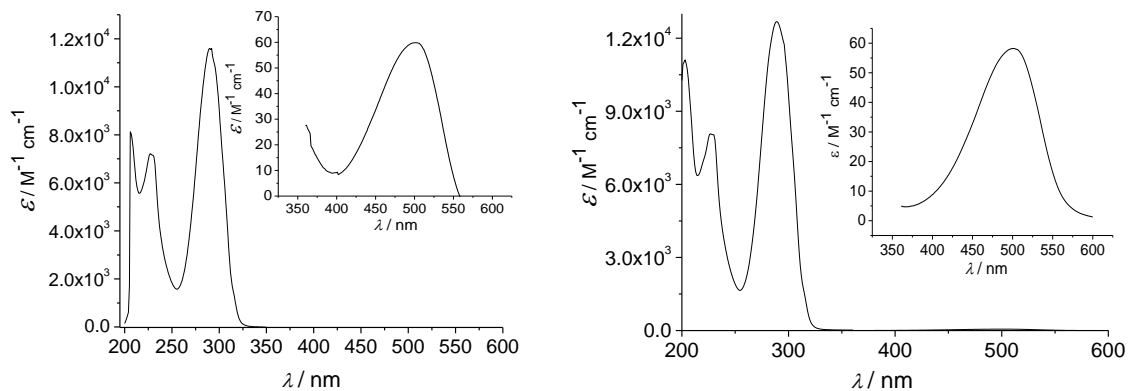
Shema 20: Pretpostavljeni mehanizmi fotokemijske reakcije spoja **2**.

4.2.1. Fotofizička svojstva spojeva **1** i **2**

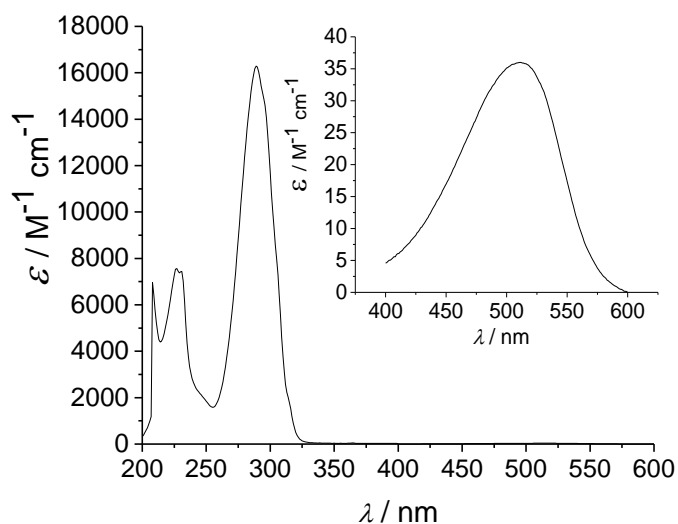
Kako bi se bolje razumjela fotokemijska reaktivnost spojeva **1** i **2** studirana su im i fotofizička svojstva. Apsorpcijski spektri za spojeve **1** i **2** snimljeni su u cikloheksanu i benzenu te prikazani na slikama 9 i 10.

Diazo-spojevi **1** i **2** imaju dvije karakteristične vrpce u apsorpcijskom spektru. Pri ~ 500 nm spojevi se pobuđuju u S_1 stanje. Prijelaz $S_0 \leftarrow S_1$ je simetrijski zabranjen te je zato okarakteriziran veoma malim molarnim apsorpcijskim koeficijentom. Spoj **1** pri 500 nm ima $\epsilon \approx 60 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ u benzenu i cikloheksanu dok je spoju **2** u cikloheksanu izmjeren $\epsilon \approx 37 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pri 500 nm. Vjerojatniji prijelazi popraćeni su većim vrijednostima ϵ . Prijelaz $S_0 \leftarrow S_n$ pri ≈ 300 nm je simetrijski dozvoljen i vrlo vjerojatan. Okarakteriziran je visokim molarnim

apsorpcijskim koeficijentom u benzenu i cikloheksanu ($\epsilon \approx 11000 \text{ M cm}^{-1}$) za spoj **1** te u cikloheksanu za spoj **2** ($\epsilon \approx 16200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

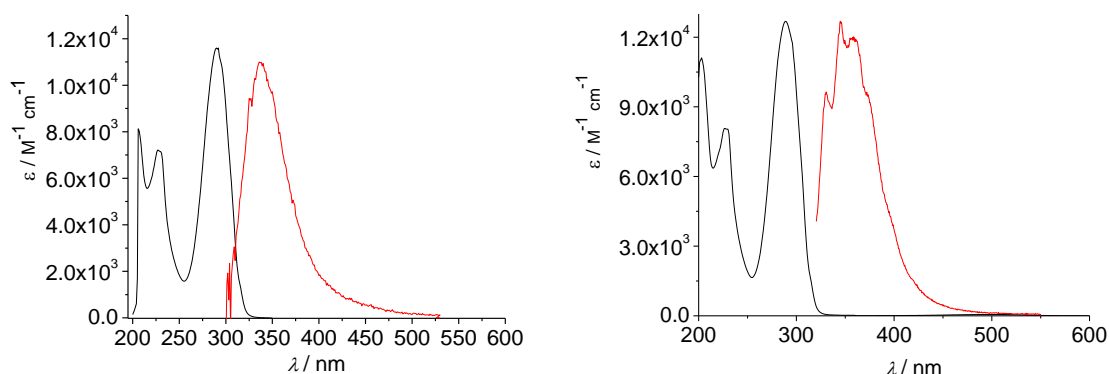


Slike 9: Apsorpcijski spektar spoja **1** u cikloheksanu (lijevo) i benzenu (desno).

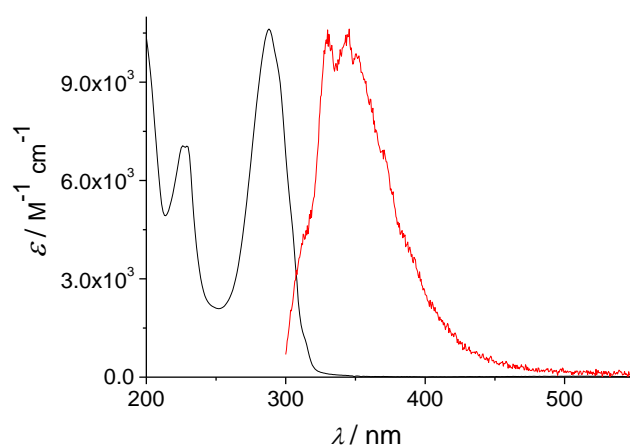


Slika 10: Apsorpcijski spektar spoja **2** u cikloheksanu.

Snimljeni su fluorescencijski spektri spoja **1** u cikloheksanu i benzenu (slike 11) i spoja **2** u benzenu (slika 12).



Slike 11: Normalizirani apsorpcijski (crni) i emisijski spetar (crveni) spektar spoja **1** u cikloheksanu (lijevo) pri valnoj duljini pobude od 290 nm i benzenu (desno) pri valnoj duljini pobude od 310 nm.



Slika 12: Normalizirani apsorpcijski (crni) i emisijski spetar (crveni) spektar spoja **2** u benzenu pri valnoj duljini pobude od 290 nm.

Fluorescencijski spektri spojeva **1** i **2** su iznenađujući jer se emisijska vrpca pojavljuje u području valnih duljina između apsorpcijskih vrpce koje odgovaraju $S_0 \leftarrow S_1$ i $S_0 \leftarrow S_n$ prijelazu. Pojava vrpce u spektru na valnoj duljini kraćoj od apsorpcije koja odgovara pobudi u S_1 ukazuje na „anti-Kashinu“ fotokemiju. „Anti-Kashin“ efekt fluorescencije iz višeg pobuđenog stanja može se objasniti velikom energijskom razlikom između S_1 i S_2 (S_n) stanja te malom razlikom između S_1 i S_0 . Pobudom spoja **1** i **2** u više pobuđeno stanje pri 300 nm spoj ne prolazi kroz proces unutarnje pretvorbe do S_1 stanja jer je energijska razlika stanja prevelika, već dolazi do emisije iz viših pobuđenih stanja te je konstanta brzina emisije veća od

konstante brzine unutarnje pretvorbe. Pobudom pri 300 nm oba diazo-spoja slabo fluoresciraju s kvantnim prinosima fluorescencije $\approx 0,04$ (tablica 1).

Tablica 1: Kvatni prinosi fluorescencije spojeva **1** i **2** u odgovarajućim otapalima uz pobudu na 270, 280 i 290 nm.

Spoj	Otapalo	Φ_F^a
1	Cikloheksan	0,039±0,001
	Benzen	0,039±0,004
2	Benzen	0,04±0.01

^a Kvantni prinosi izmjereni su koristeći naftalen u cikloheksanu kao referencu ($\Phi_F = 0,23$).⁹³

Normalizirani spektri fluorescencije snimljeni na različitim valnim duljinama pobude (prilog 14) spoja **2** u benzenu se ne preklapaju. Opadanja intenziteta fluorescencije mjereni su tehnikom brojanja pojedinačnih fotona (SPC, Single Photon Counting) pri čemu je ustanovljeno da se opadanje fluorescencije ne može opisati s monoeksponencijalnom funkcijom, što ukazuje na prisutnost više pobuđenih stanja koja se deaktiviraju emisijom. Detaljan opis fotofizičkih svojstava i fotokemijske reaktivnosti spoja **1** dobit će se nakon provedbe računskih studija u suradnji s grupom N. Došlić na Institutu Ruđer Bošković.

4.2.2. Kvantni prinosi fotokemijskih reakcija spojeva **1** i **2**

Kako smo opazili "anti-Kashina" fotofizička svojstva molekula **1** i **2**, odnosno emisiju iz viših pobuđenih stanja, pitali smo se je li se događa i "anti-Kashina" fotokemijska reaktivnost. Stoga smo odredili kvantne prinose za fotokemijske reakcije spojeva **1** i **2** u različitim otapalima uz različitu valnu duljinu pobude te su rezultati prikazani u Tablici 2.

Tablica 2: Kvantni prinosi reakcije iz spojeva **1** i **2** u odgovarajućim otapalima uz pobudu na 300 ili 500 nm.^a

Spoj	Otapalo	Φ_{300}	Φ_{500}
1	Cikloheksan	0,48±0,04	0,048±0.0001
	Benzen	0,49±0,02	0,01±0.001
2	Cikloheksan	0,34±0.01	0,10±0.02

^a Kvantni prinosi izmjereni su koristeći ferioksalatni aktinometar ($\Phi_{254} = 1,25$).⁸⁴

Fotoeliminacija dušika iz spojeva **1** i **2** uz pobudu pri 300 nm odvija se sa sličnom učinkovitošću u oba otapala s kvantnim prinosom u rasponu od 0,34-0,49. Međutim, uz pobudu pri 500 nm kvantni prinosi su znatno niži i kreću se u rasponu od 0,005-0,10. Opažena razlika u Φ uz pobudu pri 500 i 300 nm je za oba otapala gotovo jedan red veličine. Tako velika razlika u učinkovitosti reakcije eliminacije dušika iz spojeva **1** i **2** ukazuje na „anti-Kashin“ efekt, odnosno odvijanje ovih fotokemijskih reakcija iz višeg pobuđenog stanja.

§ 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog diplomskog rada provedena je sinteza diazo-spojeva (adamantan-1-il) fenildiazometana (**1**) i (adamantan-2-il)fenildiazometana (**2**). Spojevi **1** i **2** pripremljeni su nizom jednostavnih reakcija uz različite prekursore u sintezi. Sintaza spoja **1** krenula je iz adamantan-1-karboksilne kiseline, dok je priprava spoja **2** krenula iz adamantan-2-ona koji je Van Leusenovom reakcijom preveden u odgovarajući nitril čijom je hidrolizom dobiven spoj **4**. Daljnja sinteza spojeva **1** i **2** slijedila je isti reakcijski put koji je uključio Grignardovu reakciju za pripravu ketona, prevođenje u hidrazon i njegovu oksidaciju.

Diazo-spojevima **1** i **2** studirana je fotokemijska reaktivnost u cikloheksanu, benzenu i metanolu pri čemu su dobiveni produkti koji su izolirani i okarakterizirani spektroskopskim metodama. Osjetljavanjem otopina spoja **1** i **2** uz pobudu na 300 nm dolazi do učinkovite eliminacije dušika i generiranja odgovarajućih karbena **11** i **16** koji slijede karakteristične reakcije karbena dajući različite produkte u različitim otapalima. U fotokemijskim reakcijama spoja **1** u cikloheksanu, benzenu i metanolu izolirani su i okarakterizirani fotoprodukti nastali iz singletnog ili tripletnog karbena **11**. U fotokemijskoj reakciji spoja **2** izolirana su dva fotoprodukta: keton nastao iz tripletnog karbena **16** i alken koji vjerojatno nastaje preko singletnog karbena.

U apsorpcijskim spektrima diazo-spojevi **1** i **2** u cikloheksanu i benzenu imaju dvije karakteristične vrpce: vrpca pri 300 nm okarakteriziranu velikim molarnim apsorpcijskim koeficijentom ($\epsilon \approx 11000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) i vrpca pri 500 nm okarakteriziranu vrlo malim molarnim apsorpcijskim koeficijentom ($\epsilon \approx 60 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). U fluorescencijskim spektrima pojavljuje se vrpca na 340 nm, što ukazuje na „anti-Kashin“ efekt koji se može objasniti velikom energijskom razlikom između S_1 i S_2 (S_n) te malom razlikom između S_1 i S_0 stanja.

Izmjereni kvantni prinosi fotoeliminacije dušika iz spojeva **1** i **2** koji su u nekim slučajevima i za red veličine viši uz pobudu na 300 nm nego na 500 nm ukazuju na najvjerojatnije odvijanje fotokemijskih reakcija eliminacije dušika iz diazo-spojeva iz višeg pobuđenog stanja, suprotno Kashinom pravilu.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

A – apsorpcija

COC – ciklički kopolimer s olefinom (eng. *cyclic olefin copolymer*)

DAD – detektor s nizom dioda (eng. *diode-array detector*)

DME – dimetoksietan

ESR – elektron-spin rezonancija (eng. *electron spin resonance*)

F – fluorescencija

GC – plinska kromatografija (eng. *gas chromatography*)

HOMO – popunjena molekularna orbitala najveće energije (eng. *highest occupied molecular orbital*)

HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (eng. *high performance liquid chromatography*)

HRMS – spektrometrija masa visoke rezolucije (eng. *high-resolution mass spectrometry*)

IC – unutarnja pretvorba (eng. *internal conversion*)

IR – infracrven

ISC – međusustavno križanje (eng. *intersystem crossing*)

LDA – litijev diizopropilamid

LUMO – nepopunjena molekularna orbitala najniže energije (eng. *lowest unoccupied molecular orbital*)

MO – molekularno orbitalna

MS – spektroskopija masa

NMR – nuklearna magnetska rezonancija

P – fosforescencija

PES – ploha potencijalne energije (eng. *potential energy surface*)

RIES – preuređivanje u pobuđenom stanju (eng. *rearrangement in the excited-state*)

S_n – n singletno stanje

S_n* – n singletno pobuđeno stanje

SPC – brojanje pojedinačnih fotona (engl *single photon counting*)

T – transmitancija

t-BuO – *tert*-butoksid, (CH₃)₃CO⁻

TLC – tankoslojna kromatografija (eng. *thin-layer chromatography*)

TMS - tetrametilsilan

T_n – n tripletno stanje

T_n^* – n tripletno pobuđeno stanje

TosMIC – 1-(izocijanometilsulfonil)-4-metilbenzen (eng. *toulenesulfonylmethyl isocyanide*)

UV – ultravioletno (engl. *ultra violet*)

Vis – vidljivo (eng. *visible*)

VR – vibracijska relaksacija

Φ – kvantni prinos

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones Jr., *Reactive Intermediate Chemistry*, Wiley, Hoboken, 2004.
2. M. Brookhart, W. B. Studbaker, *Chem. Rev.* **87** (1987) 411-432.
3. M. P. Doyle, R. Duffy, M. Ratnikov, *Chem. Rev.* **110** (2010) 704-724.
4. J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, Wiley, New York, 1985.
5. W. X. Bajzer, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, 2004.
6. P. Yang, W. Yang *Chem. Rev.* **113** (2013) 5547-5594.
7. A. P. Demchenko, V. I. Tomin, P-T. Chou, *Chem. Rev.* **117** (2017) 13353-13381.
8. A. M. Trozzolo, E. Wasserman, R. A. Moss, M. Jones Jr., *Carbenes II* John Wiley & Sons, New York, 1975, str. 185.
9. R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones Jr., *Reactive Intermediate Chemistry*, Wiley, Hoboken, 2004, str. 273-463.
10. A.-M. A. Abdel-Wahab, S. A. Ahmed, H. Dürr, W. M. Horspool, F. Lenci, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press, 2004, str. 91-1-91-37.
11. M. Ohno, M. Itoh, M. Umeda, R. Furuta, K. Kondo, S. Eguchi, *J. Am. Chem. Soc.* (1996) 7075-7082.
12. I. Odak, I. Škorić, *Organska fotokemija-principi i primjena*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2017.
13. H. Vančik, *Molekularna fotokemija*, Zagreb, 2011, str. 6.
14. B. Wardle, *Principles and Applications of Photochemistry*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 2009.
15. N. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*; University Science Books, 2009.
16. N. Turro, V. Ramamurthy, W. Cherry, W. Farneth, *Chem. Rev.* **78** (1978) 125-145.
17. B. Nickel *Chem Phys. Lett* **27** (1974) 84-90.
18. B. Nickel, G. Roden, *Chem. Phys. Lett* **74(2)** (1980) 368-372.
19. G. Favaro, M. R. Di Nunzio, P. L. Gentili, A. Romani, R.S. Becker, *J. Phys. Chem A* **111** (2007) 5948-5953.

20. M. Yoshizawa, K. Suzuki, A. Kubo, S. Saikan, *Chem. Phys Lett* **290** (1998) 43-48.
21. S. P. Laptенок, K. Addison, A. I. Hesiler, S. R. Meech, *Chem. Phys. Lett* **607** (2014) 43-46.
22. P. Singhal, H. N. Ghosh, *Phys. Chem. Chem. Phys* **16** (2014) 16824-16831.
23. J. S. Mondal, H. N. Ghosh, T. Mukherjee, D. K. Palit, *J. Phys. Chem.* **109** (2005) 6836-6846.
24. A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi, G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc* **126** (2004) 3234-3243.
25. P. Bortolus, S. Monti, *J. Phys Chem* **83** (1979) 648-652.
26. I. Conti, F. Marchioni, A. Credi, G. Orlandi, G. Rosini, G. Garavelli, *J. Am. Chem. Soc* **129** (2007) 3198-3210.
27. M. Quick, A. L. Dobryakov, M. gerecke, C. Richter, F. Berndt, I. N. Ioffe, A. A. Granovsky, R. Mahrwald, N. P. Ernsting, S. A. Kovalenko, *Phys Chem B.* **118** (2014) 8756-8771.
28. T. T. Herzog, G. Ryseck, E. Ploetz, T. Cordes, *Photochem. Photobiol. Sci* **12** (2013) 1202-1209.
29. Y. Ishibashi, K. Okuno, C. Ota, T. Umesato, T. Katayama, M. Murakami, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *Photochem. Photobiol. Sci.* **9** (2010) 172-180.
30. T. Cordes, S. Malkmus, J. A. DiGirolamo, W. J. Lees, A. Nenov, R. de Vivie-Riedle, M. BraunW. Zinth, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 13364-13371.
31. R.S. Becker, A. P. Pelliccioli, A. Romani, G. Favaro, *J. Am. Chem. Soc* **121** (1999) 2104-2109.
32. Y.C. Chang, K. C. Tang, H. A. Pan, S. H. Liu, I. O. Koshevoy, A. J. Karttunen, W. Y. Hung, M. H. Cheng, P. T. Chou, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 9623-9632.
33. W.A. Herman, C. Kocher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **36** (1997) 2162-2187.
34. H. Tamioka, *Advances in Carbene Chemistry*, U. H. HAI Press, Inc, Brinker, 1998, str.175-214.
35. D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bartrand, *Chem. Rev* **100(1)** (2000) 39-92.
36. M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedle, F. Glorius, *Nature* **510(7506)** (2014) 485-496.
37. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, 2nd Ed., Oxford University Press, New York, 2012, str. 1011.

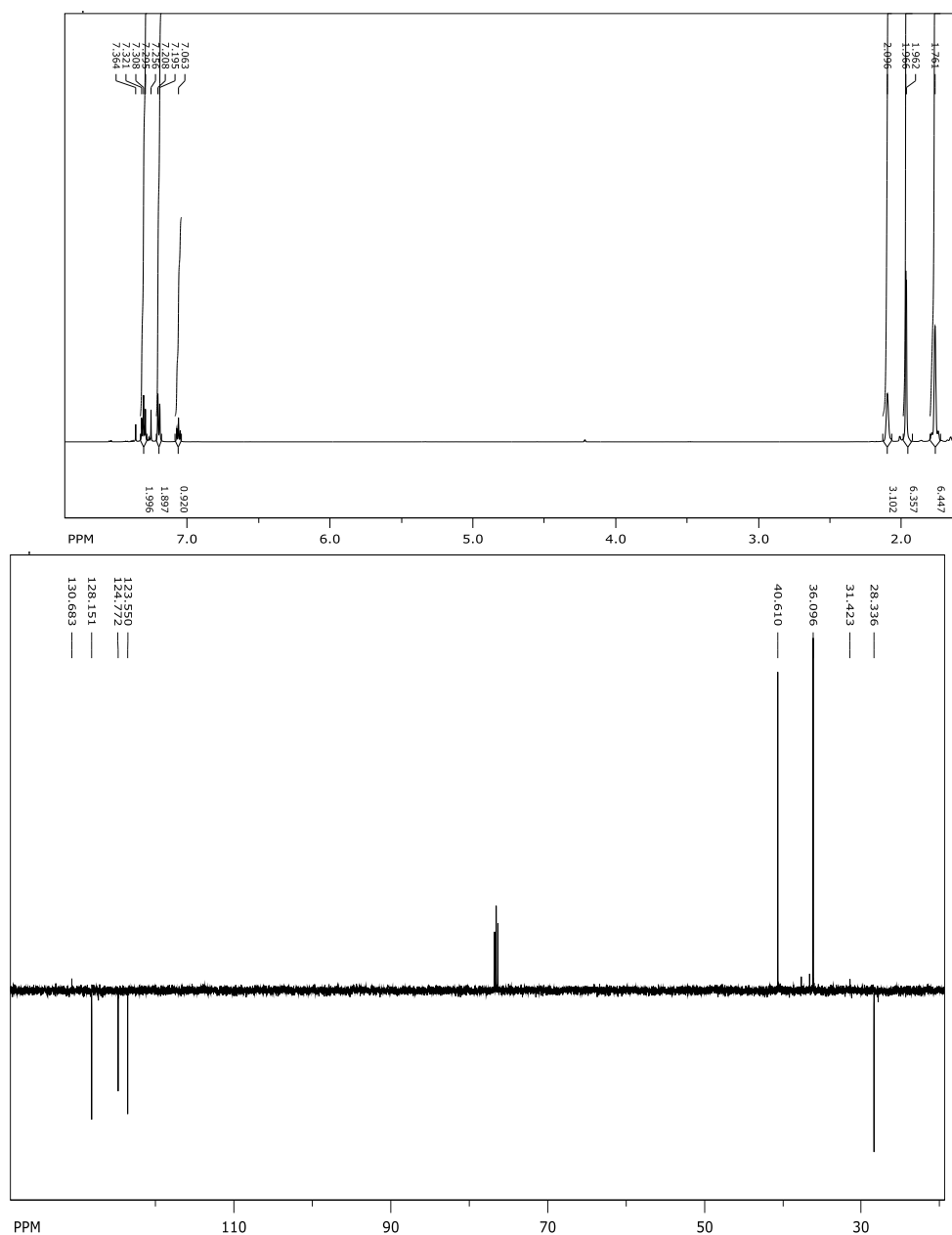
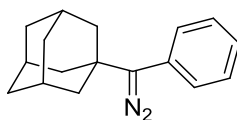
38. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, 2nd Ed., Oxford University Press, New York, 2012, str. 1007-1009.
39. A.-M. A. Abdel-Wahab, S. A. Ahmed, H. Dürr, W. M. Horspool, F. Lenci, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press, 2004, str. 91-6.
40. M. T. H. Liu, *Chem. Soc. Rev* **11** (1982) 127-140.
41. H.M. Frey, *Pure Appl. Chem* **9** (1964) 527-538.
42. H. M. Frey, *J. Chem. Soc.* (1965) 3101-3108.
43. N. J. Turro, G. F. Lehr, J. A. Butcher, R. A. Moss Jr, W. Guo, *J. Am. Chem. Soc* **104** (1982) 1754-1756.
44. R. Bonneau, M. T. H. Liu, K. C. Kim, J. L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc* **118** (1996) 3829-3837.
45. D. A. Modarelli, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 8985-8986.
46. D. A. Modarelli, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc* **115** (1993) 470-475.
47. R. A. Moss, W. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **21** (1993) 1597-1599.
48. K. Krogh- Jespersen, S. Yan, R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc* **121** (1999) 6269-6274.
49. R. A. Moss, S. Yan, K. Krogh- Jespersen, *J. Am. Chem. Soc* **120** (1998) 1088-1089.
50. H. M. Frey, I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc* (1965) 1700-1706.
51. R. A. Moss, W. Liu, *J. Phys, Chem* **97** (1993) 13413-13418.
52. R. Bonneau, M. T. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc* **118** (1996) 7229-7230.
53. M. S. Platz, H. Huang, F. Ford, J. Toscano, *Pure Appl. Chem* **69** (1997) 803-807.
54. M. Nigam, M. S. Platz, B. M. Showalter, J. P. Toscano, R. Johson, S. C. Abbot, M. M. Kirchoff, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1988) 8055-8059.
55. T. Akasaka, M. T. H. Liu, Y. Niino, Y. Maeda, T. Wakahara, M. Okamura, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 7134-7135.
56. T. Wakahara, Y. Niino, T. Kato, Y. Maeda, T. Akasaka, M. T. H. Liu, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc* **124** (2002) 9465-9468.
57. T. Ye, M. A. McKervey, *Chem. Rev* **94(4)** (1994) 1091-1160.
58. A. G. H. Wee, *Curr. Org. Synth* **3(4)** (2006) 499-555.
59. Hantzsch, M. Lehman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34** (1901) 2506.
60. H. Staudinger, O. Kupfer, *Dtsch. Chem. Ge0s.* **34** (1912) 501-509.
61. W. Kirmse, *Angew. Chem.* **73** (1961) 161-166.
62. H. Dürr, *Topics Curr. Chem* **55** (1975) 87.

63. W. Kirmse, K. Horn, *Chem- Ber.* **100** (1967) 2698-2709.
64. W. J. Baron, M. R. De Camp, M. E. Hendrick, M. Jones, H. Levin, M. B. Sohn, *Carbenes I*, John Wiley & Sons, New York, 1973.
65. D. M. Lemal, F. Menger, G. W. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* (1963) 2529-2530.
66. D. R. Arnold, R. W. Humpreys, W. J. Leigh, G. E. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 6225-6233.
67. P. S. Skell, J. Klebe, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 247-248.
68. C. Chuang, S. C. Lapin, A. K. Schrock, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4238-4243.
69. H. Itakura, H. Mizuno, K. Hirai, H. Tamioka, *J. Org. Chem.* **65** (2000) 8797-8806.
70. M. Kuzaj, H. Luerssenn, C. Wentrup, *Angew. Chem.* **98** (1986) 476-477.
71. C. Wentrup, *Arylcarbene*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1989, str. 848.
72. M. Jones Jr., K. R. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 4013-4015.
73. C. J. Moody, G. H. Whitham, *Reactive Intermediates*, Oxford University Press, 1992
74. M. Regitz, *Angew. Chem.* **30** (1991) 674-676.
75. F. Weygand, H. J. Bestman, *Angew. Chem.* **72** (1960) 535-554.
76. G. L. Gloss, G. M. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5729-5731.
77. A. M. Van Leusen, J. Strating, *Quart. Rep. Sulfur. Chem.* **5** (1970) 67.
78. J. H. Rugpy, M. D. Danca, *Tetrahedron Lett.* **40** (1999) 6891-6894.
79. H. Heydt, M. Regitz, *Phosphocarbene oder Azido-carbene*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1989, str. 1822.
80. A. Sonoda, I. Moritani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43** (1970) 3522-3527.
81. M. M. Roy, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chemistry* **22** (2016) 18236-18246.
82. D. Seyfertm, A. W. Dow, H. Menzel, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 1080-1082.
83. X. Creary, M. A. Butchko, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 1115-1121.
84. O. H. Oldenzel, J. Wildeman, A. M. van Leusen, *Org. Synth.* **57** (1977) 8-11.
85. H. Stetter, V. Tillmanns, *Chem. Ber.* **105** (1972) 735-739.
86. R.D. Rieke, M. V. Hanson, J. D. Brown, Q. J. Niu, *J. Org. Chem.* **61** (1996) 2726-2730.
87. A. Natarajan, A. Joy, L.S. Kaanumalle, J. R. Scheffer, V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.* **67** (2002) 8339-8350.

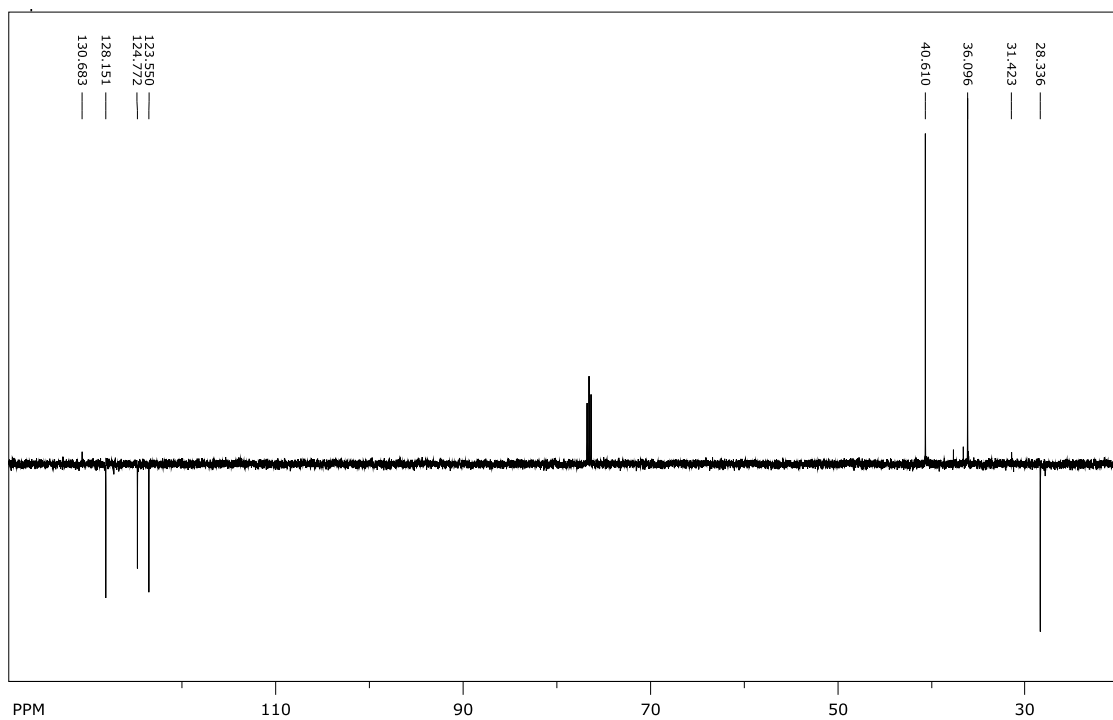
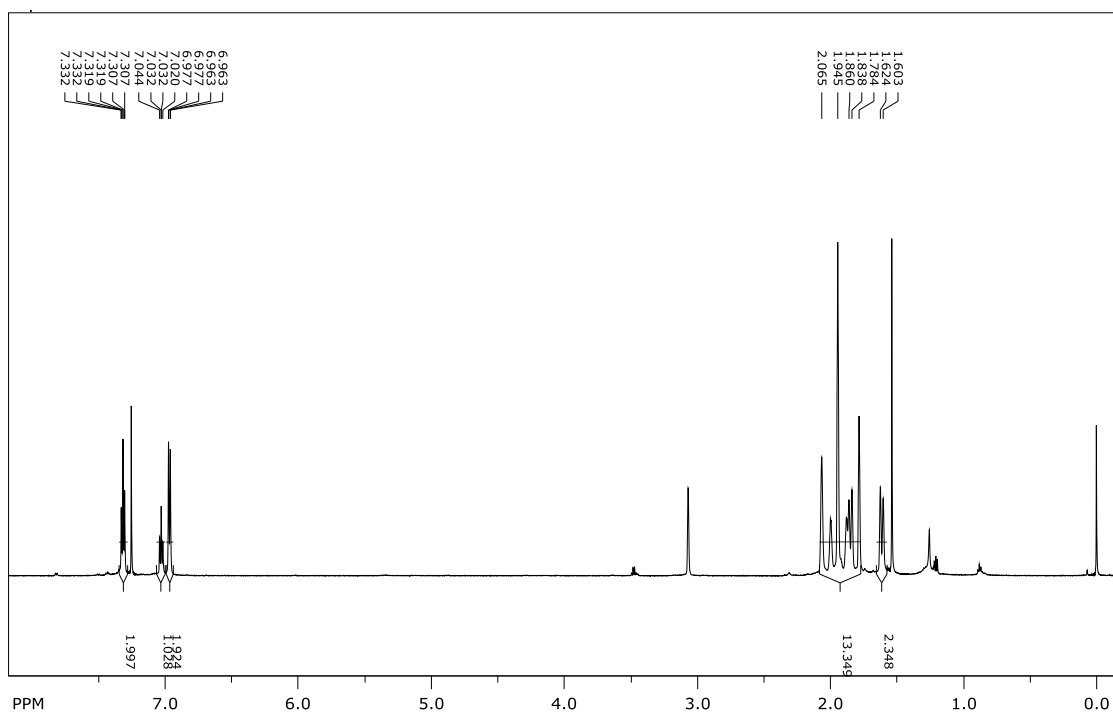
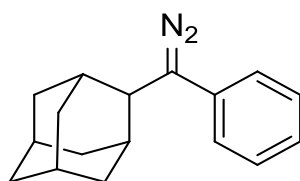
88. G. Lauterbach, W. Pritzkow, T. D. Tien, V. Voerchel, *J. Prakt. Chem.* **330** (1988) 933-946.
89. J. Shailaja, S. L. Kaanumalle, K. Sivasubramanian, A. Natarajan, J. Ponchot, A. Pradhan, V. Ramamurthy, *Organic & Biomolecular Chemistry* **4** (2006) 1561-1571.
90. S. Swansburg, K. Janz, G. Jocys, A. Pincock, J. Pincok, *Can. J. Chem* **76** (1998) 35-47.
91. M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, 3rd Ed., CRC Press Book, 2006.
92. S. Goldstein, J. Rabani, *J. Photochem. Photobiol.* **193** (2008) 50-55.
93. M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, 3rd Ed., CRC Press Book, 2006, str. 874.
94. O. H. Oldenzil, D. Van Leusen, A. M. Van Leusen, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 3114-3118.
95. H. Tamioka, R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones Jr., *Reactive Intermediate Chemistry*, Wiley, Hoboken, 2004, str. 375-473.
96. M. Jones Jr., R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones Jr., *Reactive Intermediate Chemistry*, Wiley, Hoboken, 2004, str. 273-329.
97. T. Šumanovac, M. Alešković, M. Šekutor, M. Matković, T. Baron, K. Mlinarić-Majerski, C. Bohne, N. Basarić, poslano na recenziju
98. H. Keul, *Chem. Berr.* **108** (1975) 1198-1206.

§ 8. DODATAK

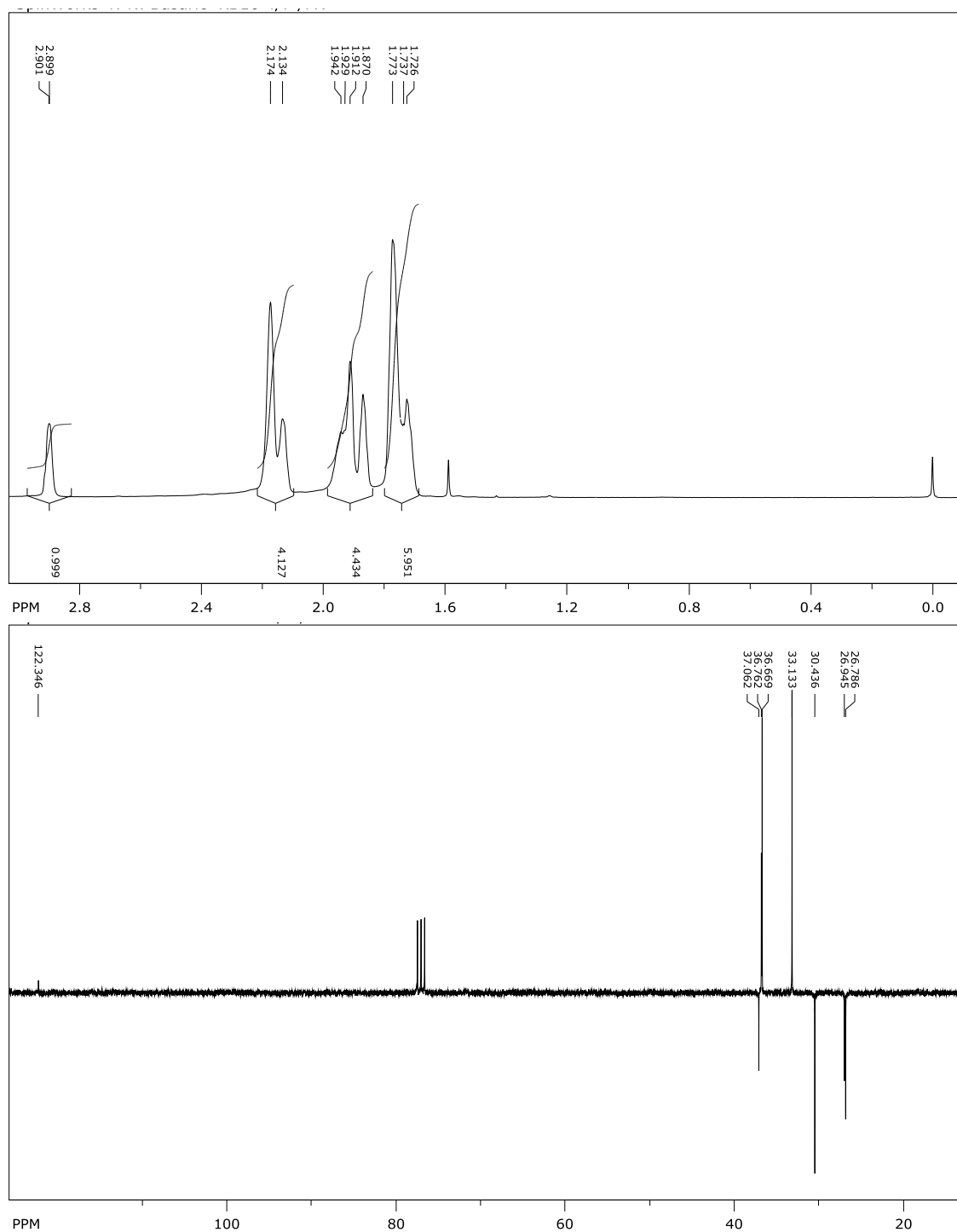
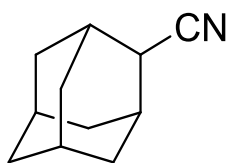
Prilog 1: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) spektar (adamantan-1-il)fenildiazometana (**1**)



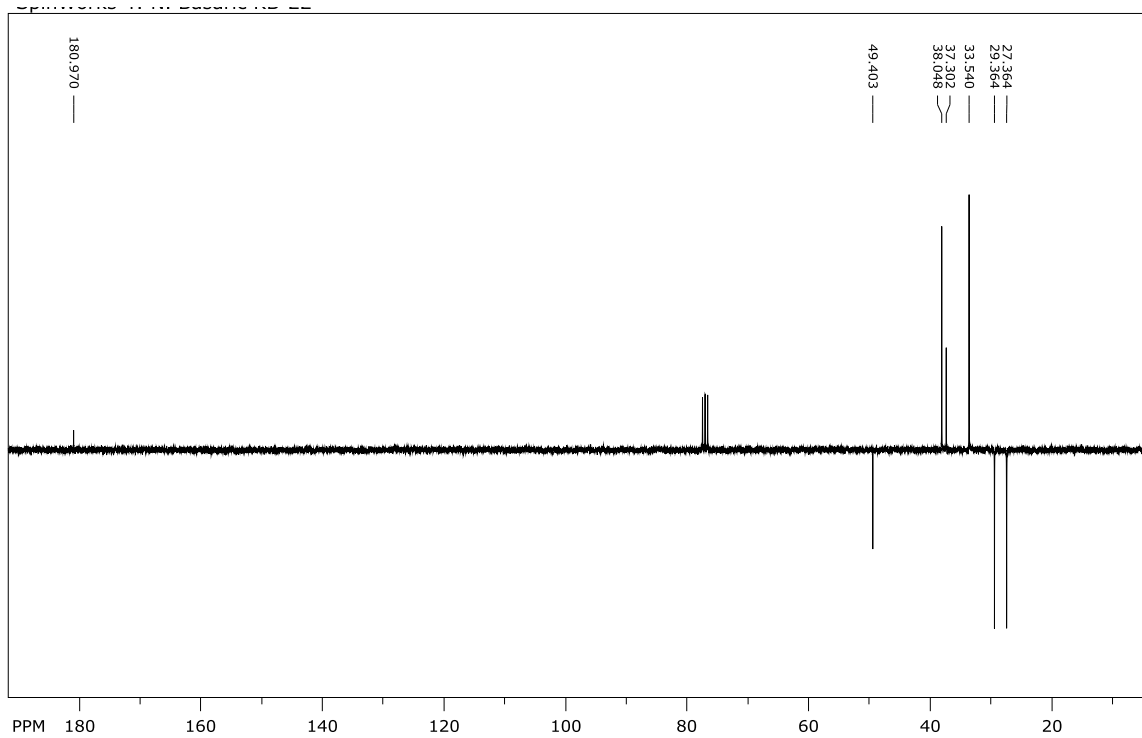
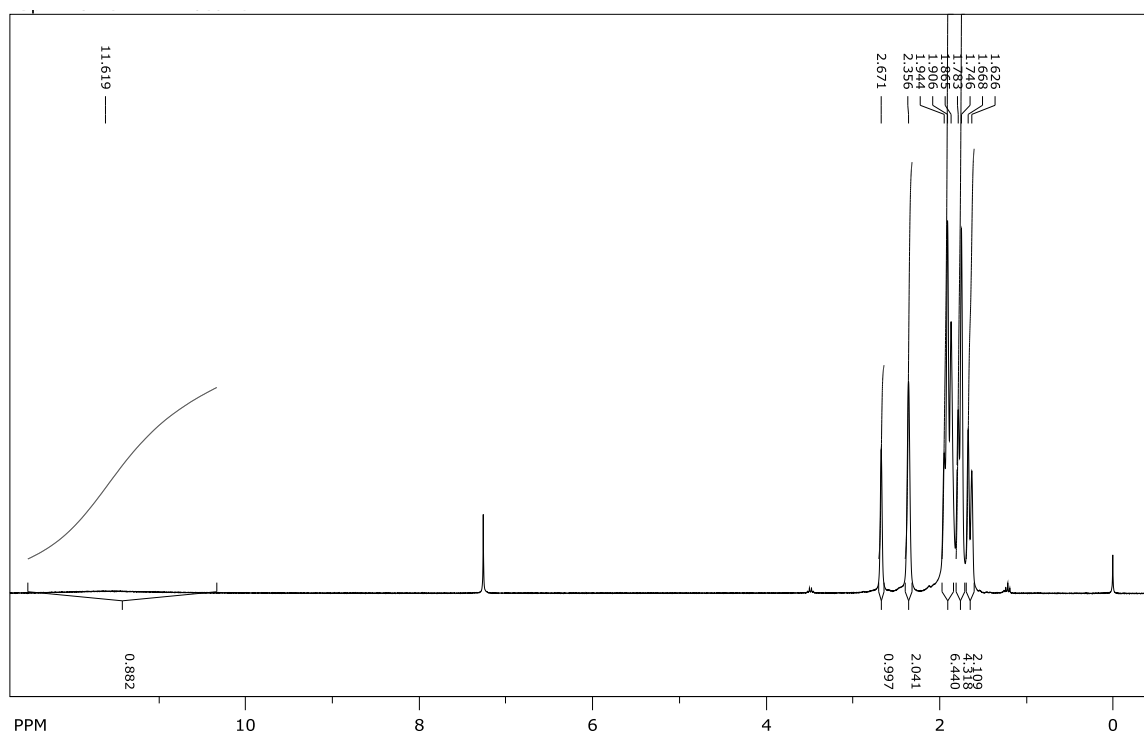
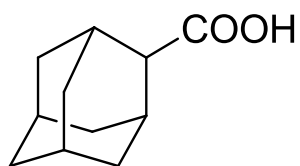
Prilog 2: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) spektr (adamantan-2-il)fenildiazometana (**2**)



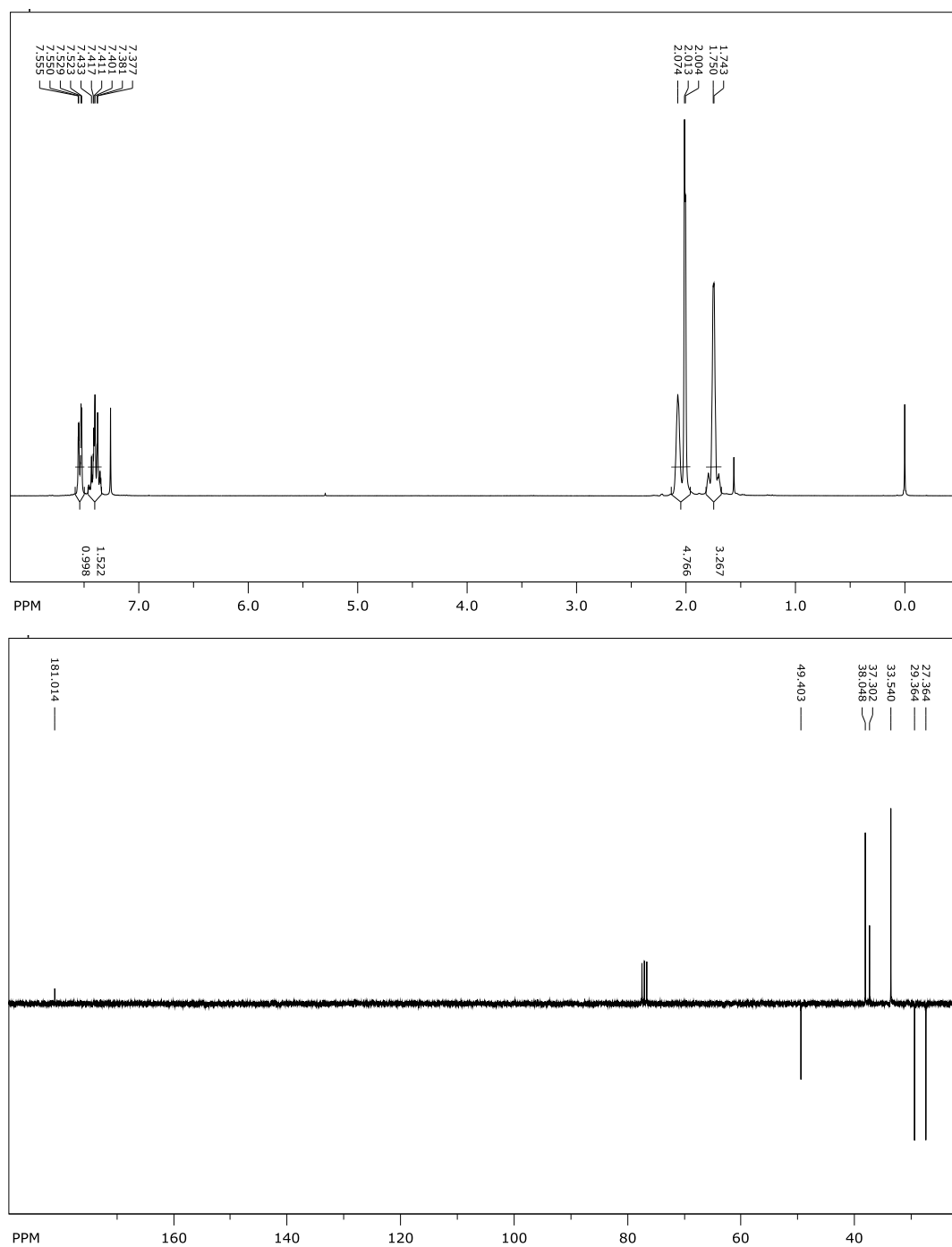
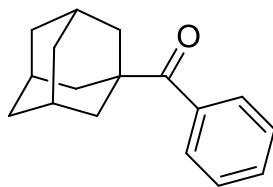
Prilog 3: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) spektar 2-cijanoadamantana (3)



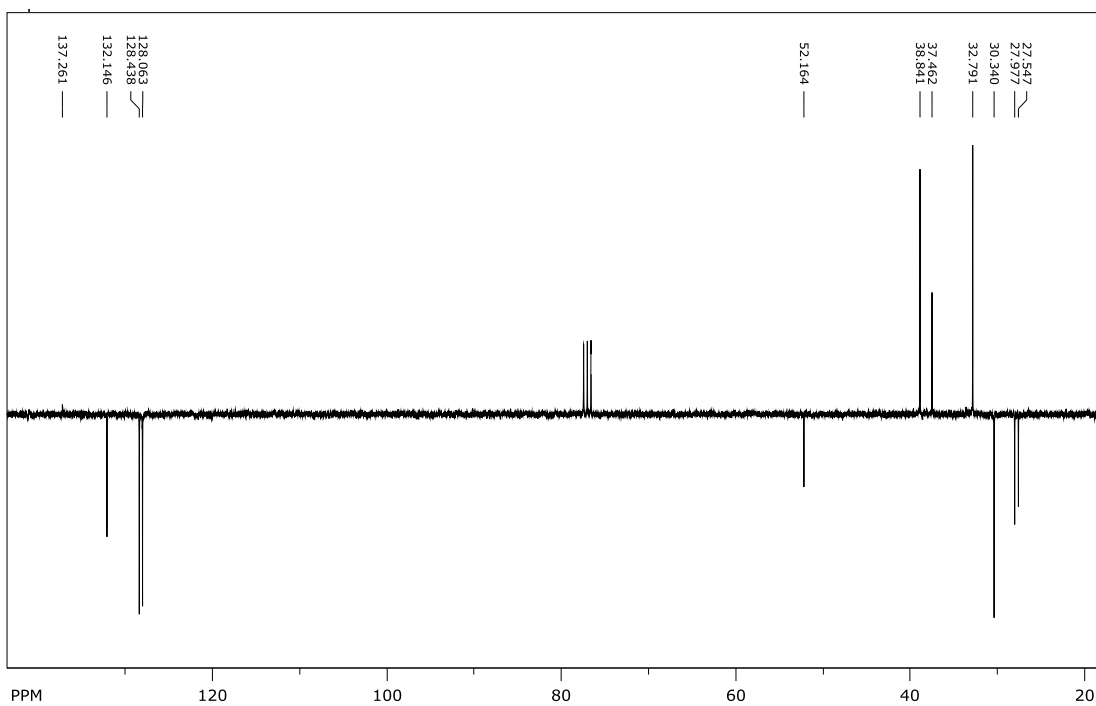
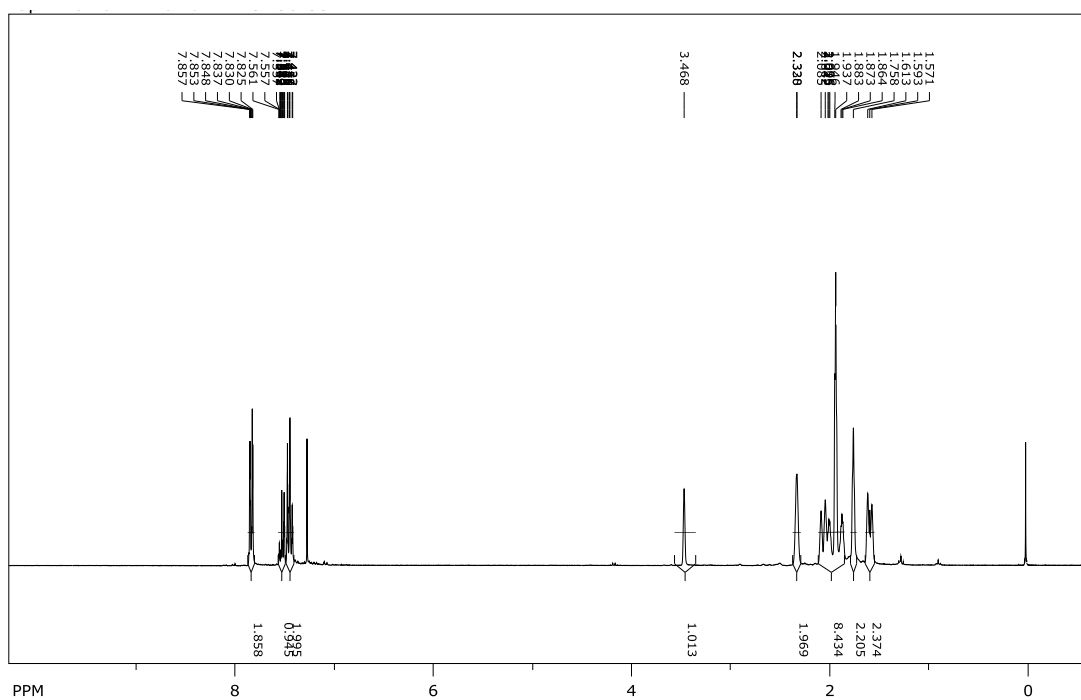
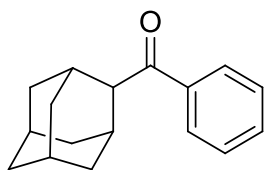
Prilog 4: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) spektar adamantan-2-karboksilne kiseline (4)



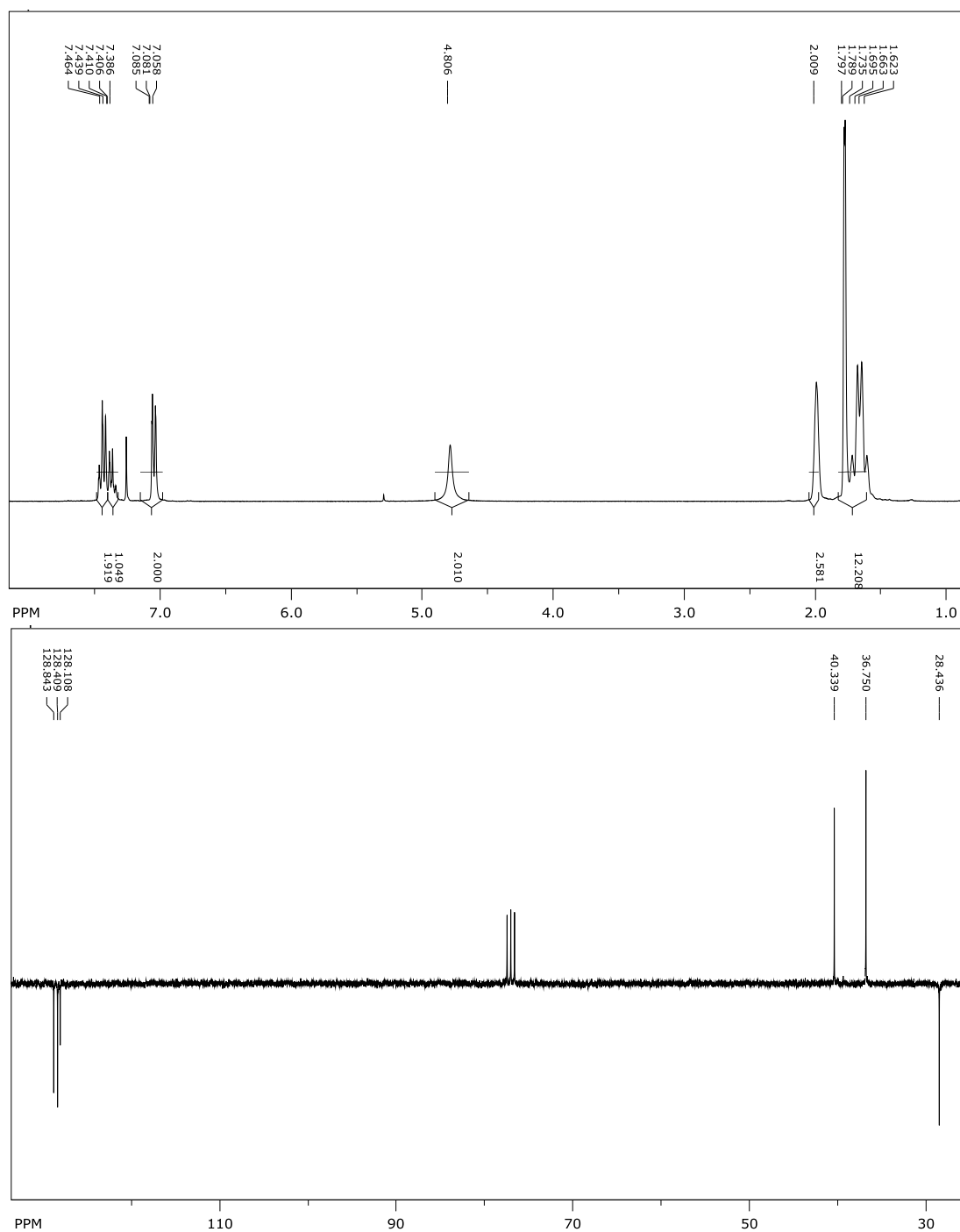
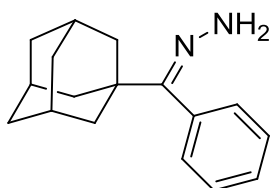
Prilog 5: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) spektar adamantan-1-il-fenil-ketona (7)



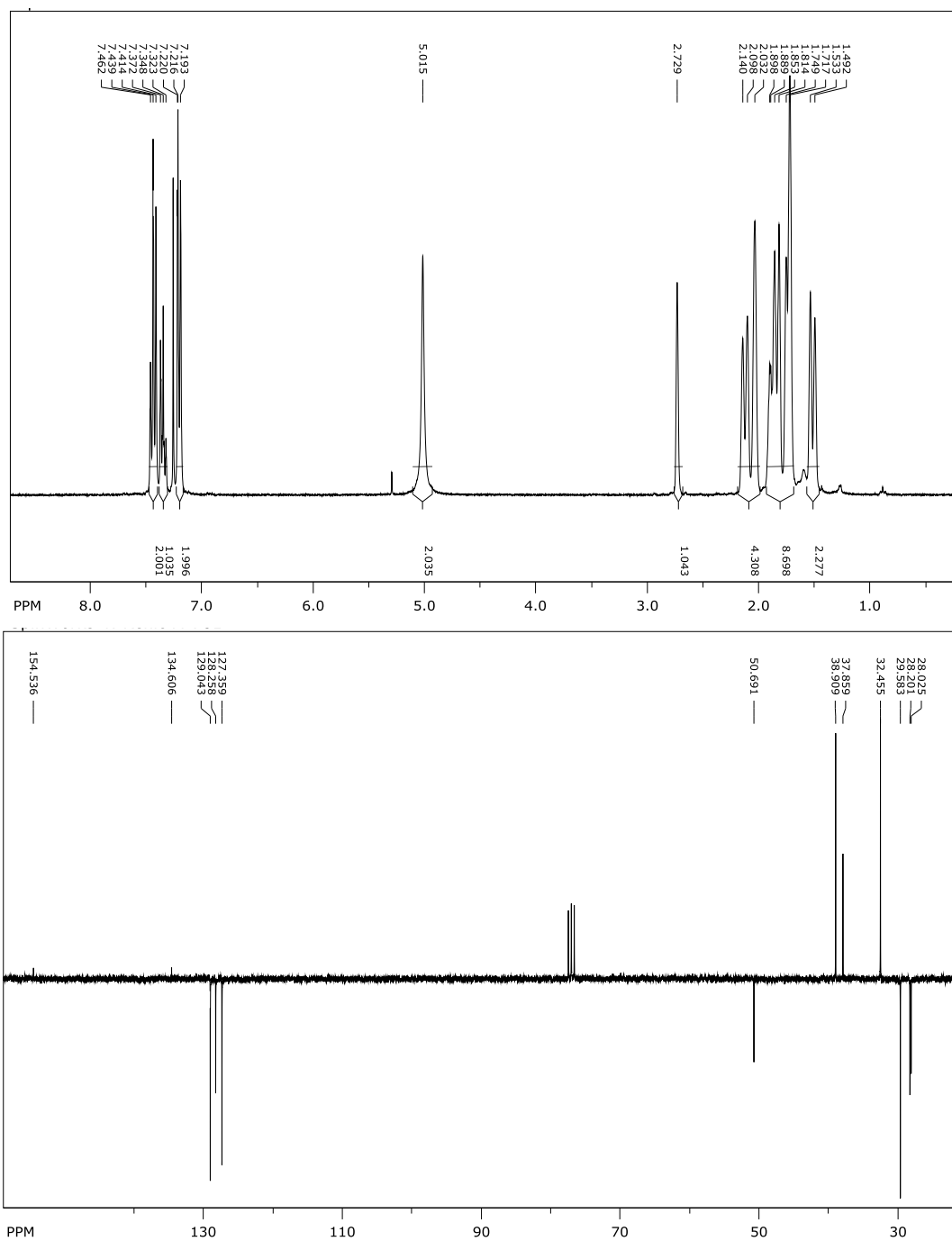
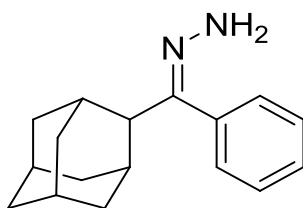
Prilog 6: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) spektar adamantan-2-il-fenil-ketona (**8**)



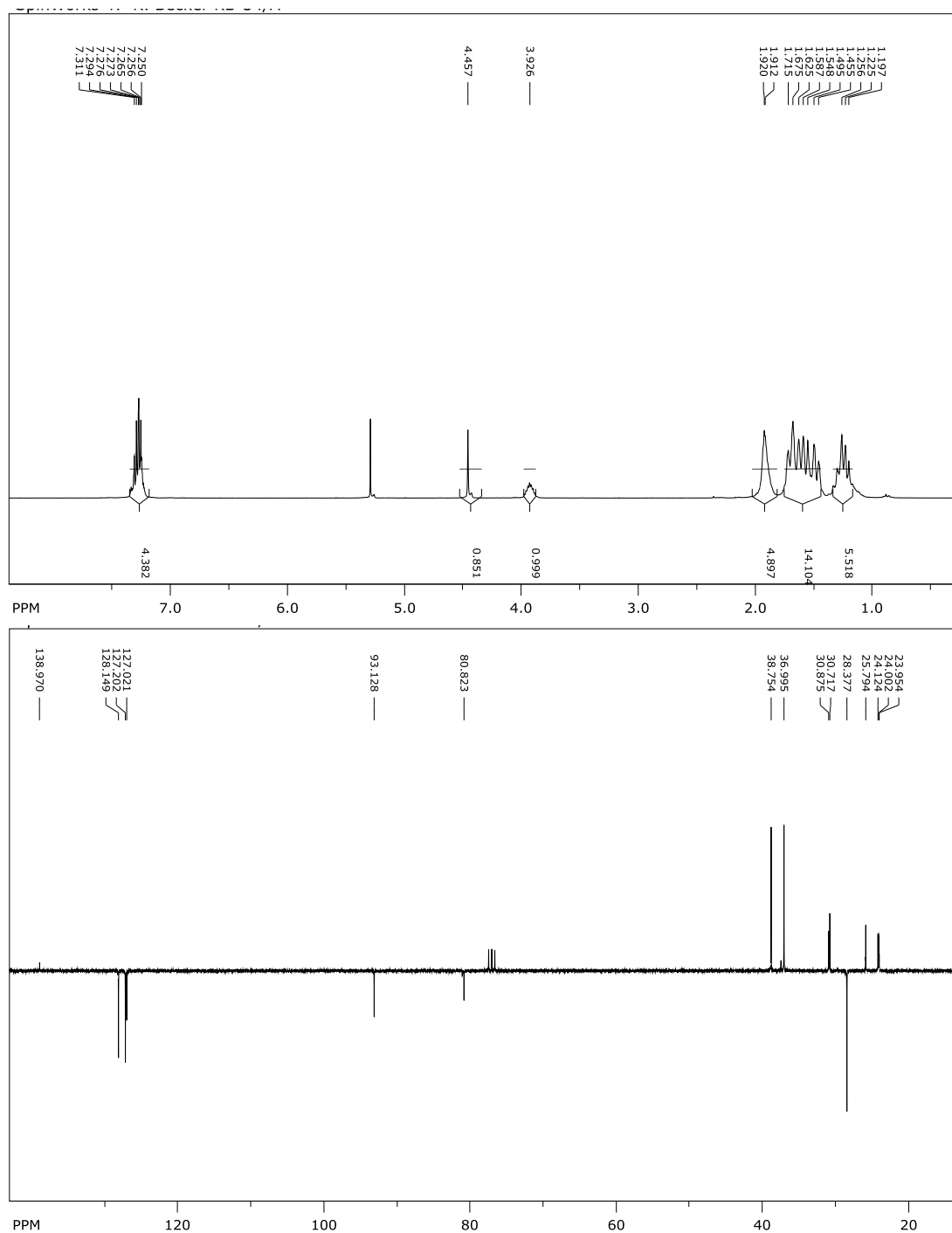
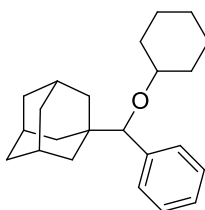
Prilog 7: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) spektar adamantan-1-il-fenil-ke-ton-hidrazona (**9**)



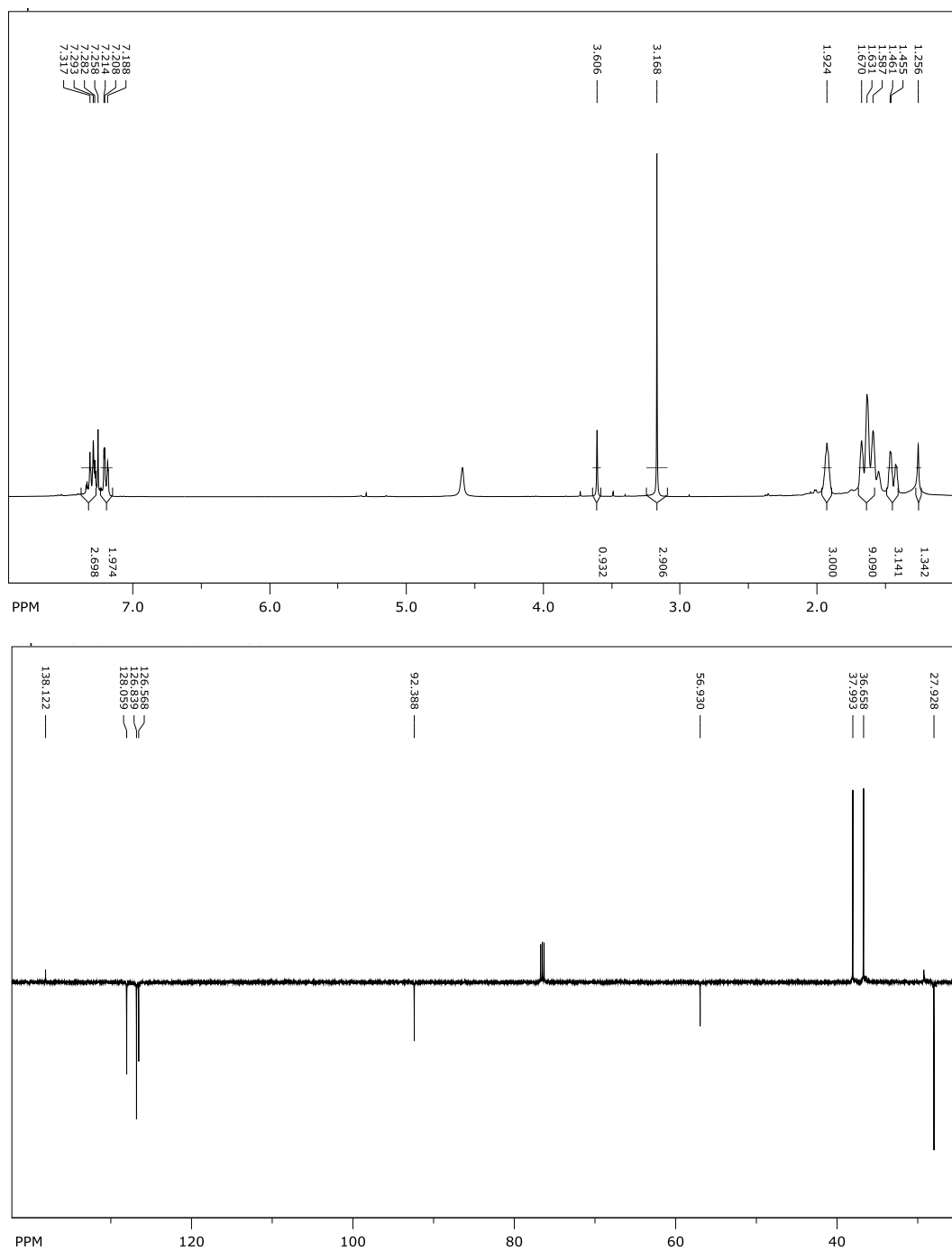
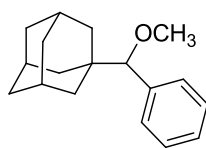
Prilog 8: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) spektar adamantan-2-il-fenil-keton-hidrazona (**10**)



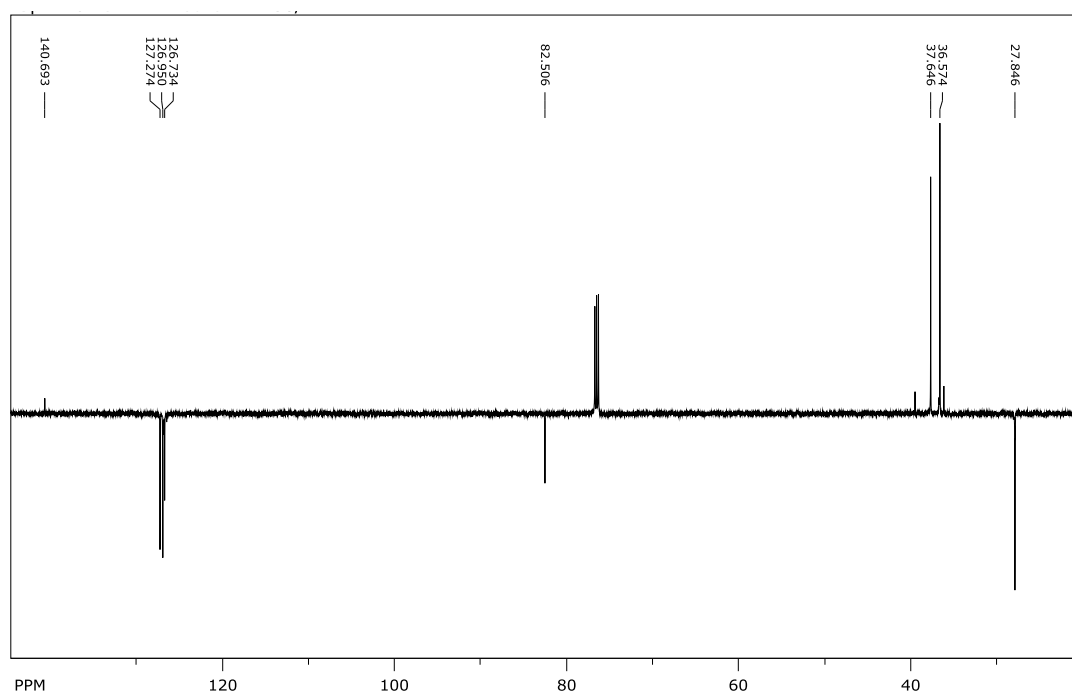
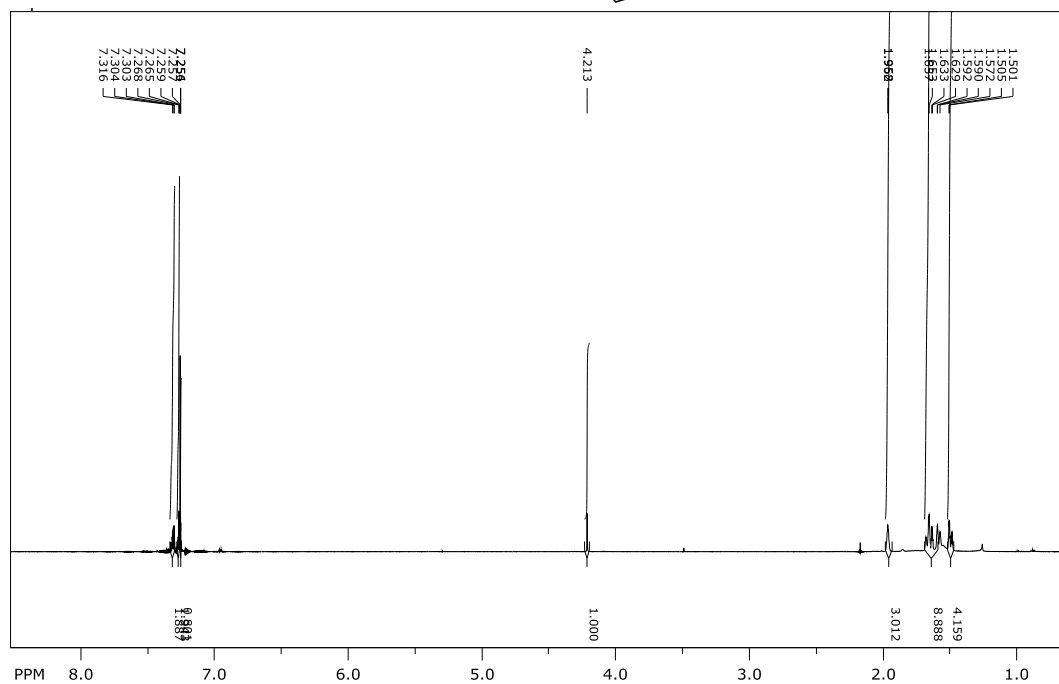
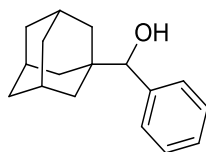
Prilog 9: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) spektrar 1-[(cikloheksiloksi(fenil)metil]adamantana (**12**)



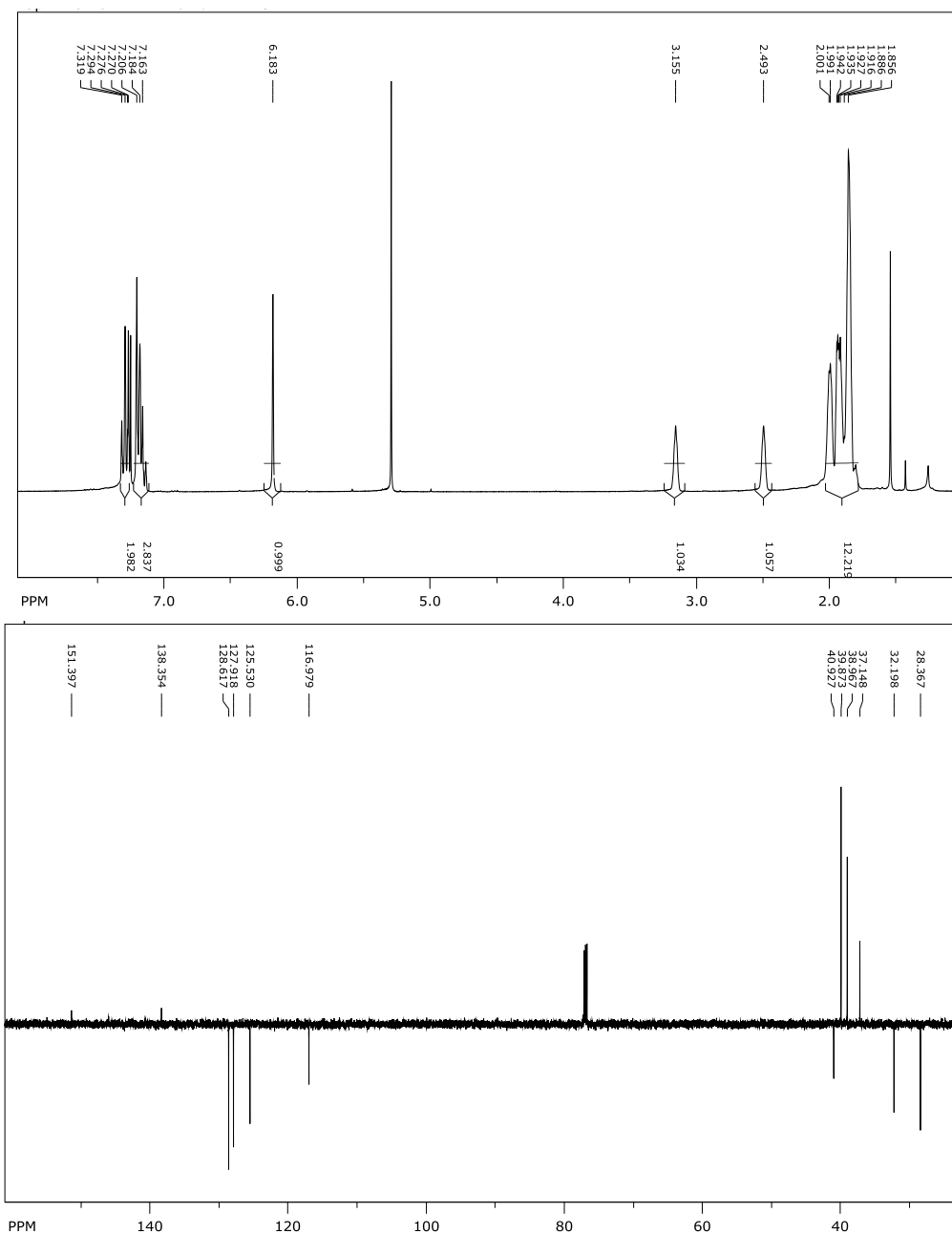
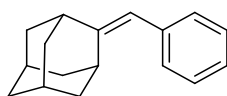
Prilog 10: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) spektr 1-[fenil(metoksi)metil]adamantana (**14**)



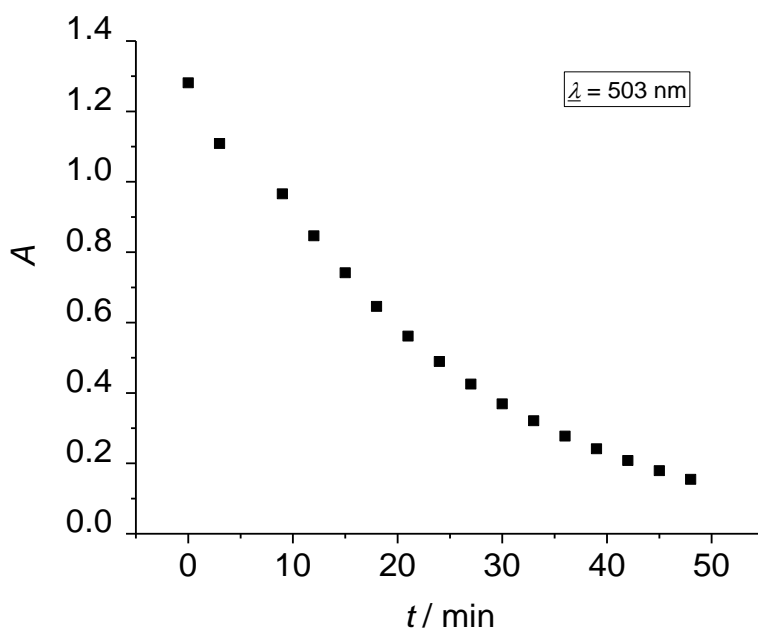
Prilog 11: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) spektar (adamantan-1-il)fenilmetanola (**15**)



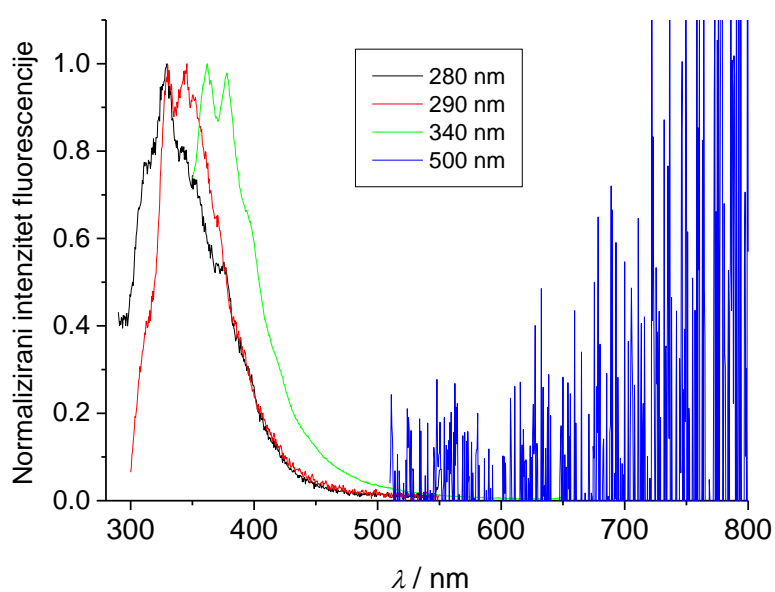
Prilog 12: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) spektar 2-benzilidenadamantana (17)



Prilog 13: Ovisnost apsorbancije spoja **1** ($c = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) u metanolu o vremenu pri 503 nm.



Prilog 14: Normalizirani emisijski spektar spoja **2** u benzenu snimljen na različitim valnim duljinama pobude.



§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Kristin Becker

Datum rođenja: 09.09.1994

Mjesto rođenja: Karlovac

Obrazovanje

- | | |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2001-2009 | Osnovna škola Braće Seljan, Karlovac |
| 2009-2013 | Srednja škola |
| 2013-2016 | Preddiplomski studij kemije, kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu, Zagreb |
| 2014 | Praksa, Zschimmer & Schwarz Chemie GmbH, Lahnstein, Njemačka |
| 2016-2019 | Diplomski studij kemije, smjer: Organska kemija i biokemija, kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu, Zagreb |
| 2018 | Erasmus+ stručna praksa, Centre for Analysis and Synthesis, Lund
Universtet, Lund, Švedska |

Nagrade i priznanja

- | | |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 2016./2017. | Rektorova nagrada za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici |
| 2017./2018. | Rektorova nagrada za individualni znanstveni i umjetnički rad |

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

- | | |
|-----------|-------------------------------------------------------------------|
| 2013-2017 | Otvoreni dan kemije |
| 2016-2019 | Član organizacijskog odbora SiSK-a (Simpozija studenata kemičara) |

