

Optimiranje reakcije fotokatalitičke oksigenacije u cilju funkcionalizacije bicikličkog skeleta

Matej Lukač, Antonija Glavač, Mihaela Gluhak
Doc. dr. sc. Dragana Vuk (mentor)

Biciklo[3.2.1]oktadienska struktura predstavlja osnovni kostur brojnih važnih biološki aktivnih prirodnih spojeva i njihovih metabolita. Međutim, zbog poteškoća vezanih uz izolaciju u dovoljnim količinama iz biljaka kao i poteškoća u sintezi, javlja se sve veća potreba za kontroliranom pripravom njenih derivata.

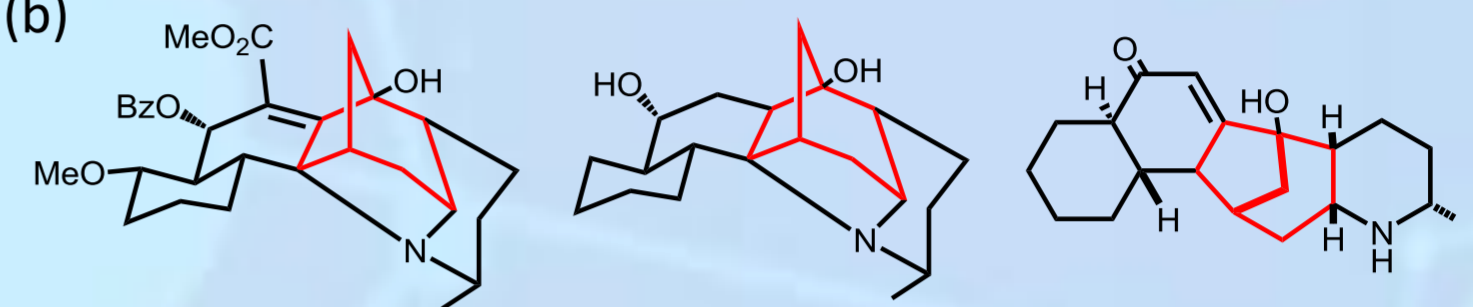
Budući da je većina biološki aktivnih spojeva s [3.2.1]bicikličkom strukturom visoko funkcionalizirana, u okviru ovog rada provedena je priprava novih heterocikličkih sustava u smislu funkcionalizacije bicikličkog skeleta. Sintaza novih sustava provedena je reakcijom fotokatalitičke oksigenacije, čime je omogućen jednostavan pristup za selektivne sinteze i funkcionalizaciju kompliciranih struktura do kojih se često vrlo teško dolazi klasičnim sintetskim putem.

Ovisno o eksperimentalnim uvjetima (promjena pH ili koncentracija kisika), naboju katalizatora ili vrsti početnog spoja dobiveno je niz novih sustava: epoksida, enediona, ketona, alkohola i/ili hidroperoksida.

(a)



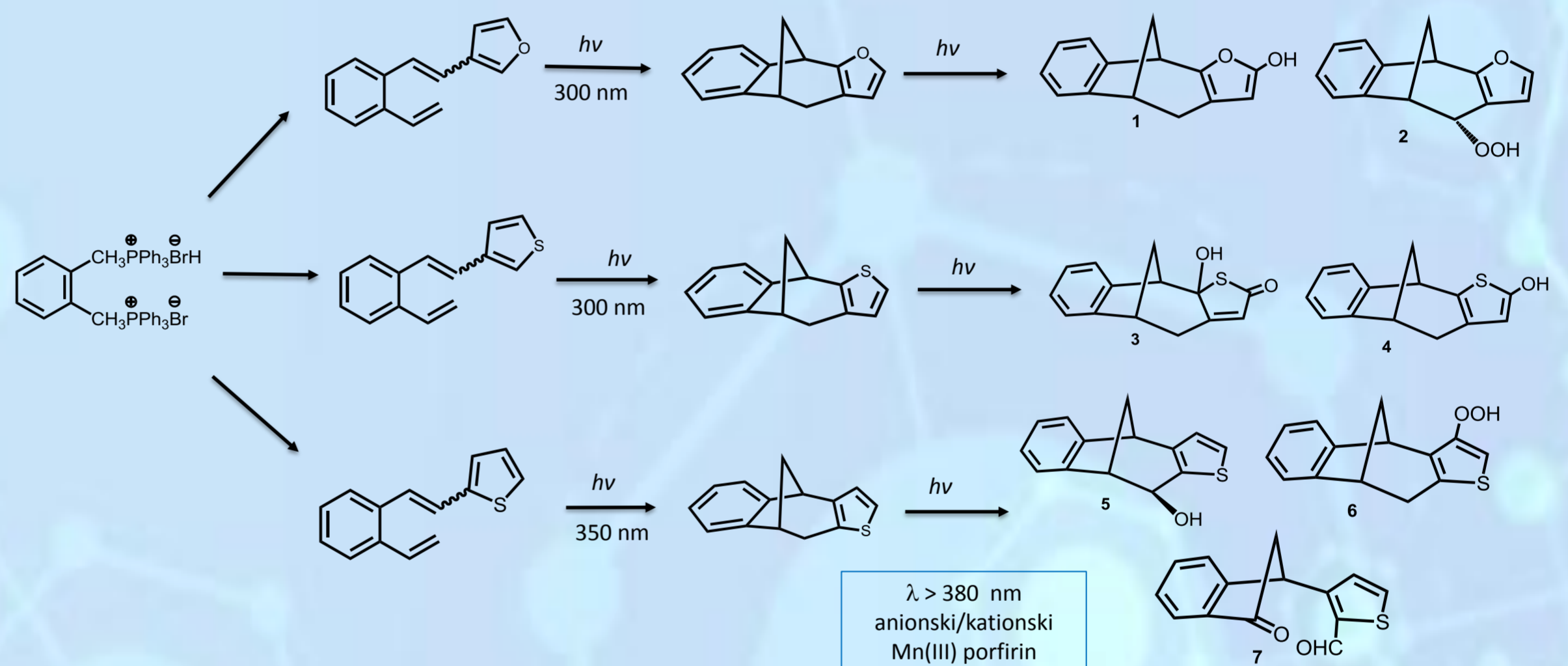
(b)



Slika 1. Strukture biciklo[3.2.1] oktanskih derivata (b) pronađene u kori drveta *Galbulimima Belgraveana* (a). Navedeni spojevi posjeduju muskarinsku antagonističku aktivnost, odnosno blokiraju efekte aktivacije parasimpatičkih živaca i olakšavaju disanje.

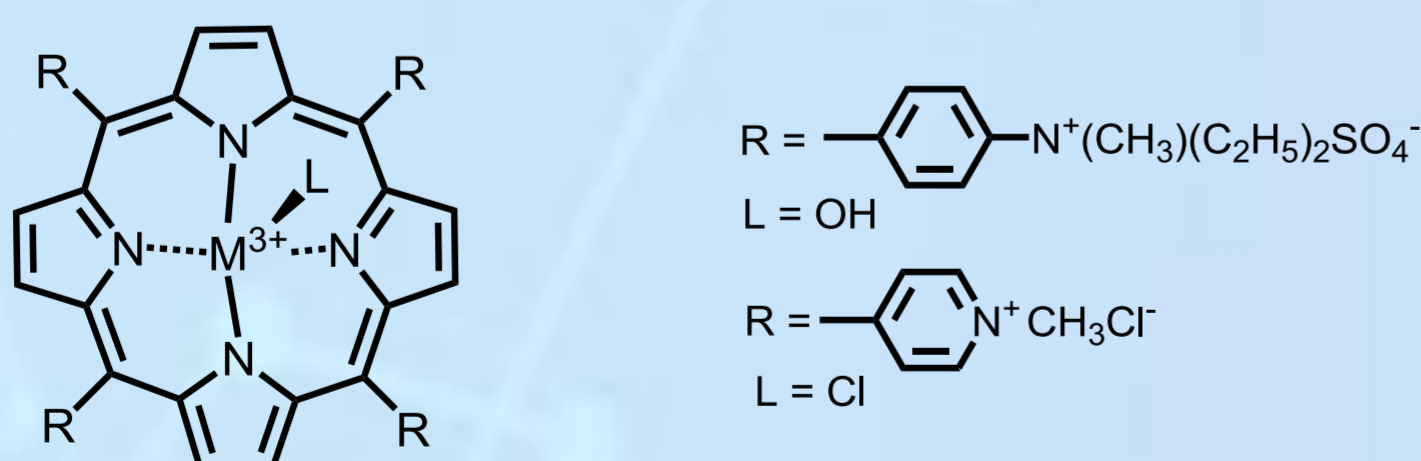


Slika 2. Aparatura za provođenje fotokatalitičke oksigenacije



Shema 1. Sintetski put dobivanja funkcionaliziranih biciklo[3.2.1]oktadienskih struktura 1 - 7

Kao katalizatori korišteni su vodotopljivi porfirinski kompleksi, čime je omogućeno i jednostavno odvajanje produkta od katalizatora, osiguravajući njegovo učinkovito recikliranje.



Slika 3. Strukture Mn(III)-porfirinskih kompleksa

Osim modifikacije navedenog supstrata i identifikacije novih spojeva, na odabranim produktima provedena su mjerenja antioksidacijske aktivnosti pomoću četiri metode. Time su osigurani temelji za sintezu novih sustava i ispitivanje odnosa strukture i biološke aktivnosti.

- I. Kikaš, O. Horváth i I. Škorić, *Tetrahedron Lett.* **52**, 6255-6259 (2011).
- I. Kikaš, O. Horváth i I. Škorić, *J. Mol. Struct.* **1034**, 62-68 (2013).
- D. Vuk, I. Kikaš, K. Molčanov, O. Horváth, I. Škorić, *J. Mol. Struct.* **1063**, 83-91 (2014).
- D. Vuk, O. Horváth, Ž. Marinić, I. Škorić, *J. Mol. Struct.* **1107**, 70-76 (2016).

Spoj	AChE	BuChE	FRAP	DPPH
1	2,15	-14,57	-0,00365	0,86
2	6,05	8,49	-0,00364	5,06
3	11,20	-0,09	-0,00364	-2,33

Tablica 1. Rezultati mjerenja antioksidacijske aktivnosti nekih dobivenih fotoprodukata

