

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ

ΔΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Πράσινες Φωτοοργανοκαταλυτικές Αντιδράσεις με
Χρήση Καρβονυλικών Ενώσεων ως Καταλυτών

ΣΚΟΛΙΑ ΕΛΠΙΔΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ
ΙΟΥΛΙΟΣ 2021

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ

ΔΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Πράσινες Φωτοοργανοκαταλυτικές Αντιδράσεις με
Χρήση Καρβονυλικών Ενώσεων ως Καταλυτών

ΣΚΟΛΙΑ ΕΛΠΙΔΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ
ΙΟΥΛΙΟΣ 2021

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Πράσινες Φωτοοργανοκαταλυτικές Αντιδράσεις με Χρήση Καρβονυλικών
Ενώσεων ως Καταλυτών

ΣΚΟΛΙΑ ΕΛΠΙΔΑ

A.M.: 191520

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Κόκοτος Χριστόφορος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Κόκοτος Χριστόφορος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Γεωργιάδης Δημήτριος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Μαγκριώτη Βικτώρια, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 06/07/2021

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Φωτοχημεία, και ειδικότερα η χρήση οργανικών μορίων για την κατάλυση χημικών μετασχηματισμών, ένας τομέας γνωστός ως Φωτοοργανοκατάλυση, αντιπροσωπεύουν μια σύγχρονη και φιλικότερη προς το περιβάλλον προσέγγιση στην Οργανική Συνθετική Χημεία, προσελκύοντας παγκοσμίως όλο και περισσότερο το ερευνητικό ενδιαφέρον. Στο πρώτο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας, γίνεται μια εισαγωγή στους τρόπους ενεργοποίησης και τους μηχανισμούς στη Φωτοκατάλυση, ενώ στη συνέχεια αναφέρονται οι σημαντικότερες κατηγορίες οργανικών μορίων που χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες. Στο δεύτερο κεφάλαιο, παρουσιάζεται μια βιβλιογραφική αναφορά στους τρόπους σύνθεσης 2-υποκατεστημένων βενζιμιδαζολίων, ενώ το τρίτο κεφάλαιο εστιάζει στην σουλφοναμιδίωση-χλωρίωση αλκενίων. Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται βιβλιογραφική αναφορά στη σύνθεση αμιδίων, υδροξαμικών οξέων και εστέρων από αλδεΐδες, καθώς και στον σχηματισμό ακυλοχλωριδίων από αλδεΐδες. Στο πέμπτο κεφάλαιο, παρουσιάζεται το βιβλιογραφικό υπόβαθρο για την οξειδωση σουλφιδίων προς σουλφοξειδία, εστιάζοντας στις μεθόδους με οξυγόνο ως οξειδωτικό παράγοντα και πιο συγκεκριμένα σε φωτοχημικές μεθόδους. Στο έκτο κεφάλαιο, αναφέρεται ο σκοπός της παρούσας εργασίας. Στη συνέχεια, στο έβδομο κεφάλαιο, παρουσιάζεται η εφαρμογή μιας φωτοχημικής σύνθεσης βενζιμιδαζολίων από διαμίνες και αλδεΐδες και ο πιθανός μηχανισμός. Στο όγδοο κεφάλαιο, αναφέρεται η εφαρμογή μιας φωτοχημικής μεθόδου σουλφοναμιδίωσης-χλωρίωσης ολεφινών, ενώ στο ένατο κεφάλαιο, παρουσιάζεται η ενεργοποίηση αλδεϋδών προς ακυλοχλωρίδια και η ακόλουθη σύνθεση αμιδίων, υδροξαμικών οξέων και εστέρων. Στο δέκατο κεφάλαιο, εκτίθεται η μελέτη της φωτοχημικής οξειδωσης σουλφιδίων σε σουλφοξειδία με τρεις διαφορετικές μεθόδους, καθώς και η εφαρμογή τους σε ποικιλία υποστρωμάτων. Τέλος στο τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Φωτοχημεία, Φωτοκατάλυση, Οργανική Χημεία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Βενζιμιδαζόλια, Θειοξανθόνη, Ακυλοχλωρίδια, Ανθρακινόνη, Σουλφοξειδία

ABSTRACT

Photochemistry, and more specifically the use of organic molecules for the catalysis of chemical transformations, the field known as Photoorganocatalysis, represents a modern and more environmentally friendly approach in Organic Synthetic Chemistry, which has attracted the continued research interest. In the first chapter of this thesis, an introduction on the activation and mechanisms in Photocatalysis is presented, followed by the report of the most important categories of organic molecules used as photocatalysts. The second chapter presents a literature report on the synthesis of 2-substituted benzimidazoles, while the third chapter focuses on the sulfonamidation-chlorination of olefins. In the fourth chapter, there is a literature reference on the synthesis of amides, hydroxamic acids and esters from aldehydes, as well as the formation of acyl chlorides from aldehydes. The fifth chapter presents the literature background on sulfide oxidation to sulfoxides, focusing on methods using oxygen as the oxidant and more specifically photochemical methods. The sixth chapter refers to the aim of this thesis. Afterwards, in the seventh chapter, the application of a photochemical method for the synthesis of benzimidazoles from diamines and aldehydes and the possible mechanism are presented. The eighth chapter refers to the application of a photochemical sulfonamidation-chlorination of olefins, while in the ninth chapter the activation of aldehydes to acyl chlorides and the subsequent synthesis of amides, hydroxamic acids and esters is presented. The tenth chapter describes the research on the photochemical oxidation of sulfides to sulfoxides, utilizing three different methods, as well as their application to a variety of substrates. Finally, the last chapter presents all experimental procedures and data.

SUBJECT AREA: Photochemistry, Photocatalysis, Organic Chemistry

KEYWORDS: Benzimidazoles, Thioxanthone, Acyl Chlorides, Anthraquinone, Sulfoxides

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Χριστόφορο Κόκοτο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την ανάθεση του θέματος και την πολύτιμη καθοδήγηση και υποστήριξη του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς επιτροπής Καθηγητή κ. Γεωργιάδη Δημήτριο και Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Μαγκριώτη Βικτώρια για τις υποδείξεις και τις παρατηρήσεις τους για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα Νίκο Νικήτα και τον μεταδιδάκτορα Πέτρο Γκίζη για τις πολύτιμες συμβουλές και τη βοήθεια που μου προσέφεραν, καθώς και στη μεταδιδάκτορα Ηρώ Τριανταφυλλίδη, τους υποψήφιους διδάκτορες Νικόλ Σπηλιοπούλου και Κώστα Κωνσταντίνου και τις μεταπτυχιακές φοιτήτριες Άννα Τσουκάκη, Ειρήνη Γαλαθρή, Χρύσα Σπυροπούλου και Μαίρη Αποστολοπούλου για τη βοήθεια και την αρμονική συνεργασία μας όλο αυτό το διάστημα. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας για τη συνεργασία τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υποστήριξη και τη συμπαράστασή τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ.....	2
1.1 Εισαγωγή στην Φωτοχημεία.....	2
1.2 Μηχανισμοί δράσης του φωτός.....	4
1.3 Μηχανισμοί ενεργοποίησης στην Φωτοκατάλυση.....	6
1.4 Χρήση οργανικών μορίων στην Φωτοχημεία.....	9
1.4.1 Άλατα ακριδινίου.....	10
1.4.2 Αρωματικές ενώσεις με κυανο-ομάδες (Κυανοαρένια).....	11
1.4.3 Άλατα πυρυλίου.....	12
1.4.4 Κετόνες.....	14
1.4.5 Ανθρακινόνες.....	20
1.4.6 Αλδεΐδες.....	21
1.4.7 Φλαβίνες.....	23
1.4.8 Οργανικές βαφές.....	24
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΣΥΝΘΕΣΗ BENZΙΜΙΔΑΖΟΛΙΩΝ.....	26
2.1 Εισαγωγή.....	26
2.2 Σύγχρονες μέθοδοι σύνθεσης 2-υποκατεστημένων βενζιμιδαζολίων.....	26
2.3 Φωτοχημικές μέθοδοι σύνθεσης 2-υποκατεστημένων βενζιμιδαζολίων.....	27
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΜΙΝΟ-ΧΛΩΡΙΩΣΗ ΑΛΚΕΝΙΩΝ.....	33
3.1 Εισαγωγή.....	33
3.2 Σουλφοναμιδίωση-χλωρίωση αλκενίων.....	33
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΜΙΔΙΩΝ, ΥΔΡΟΞΑΜΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΕΣΤΕΡΩΝ ΑΠΟ ΑΛΔΕΪΔΕΣ.....	37
4.1 Εισαγωγή.....	37
4.2 Σύνθεση αμιδίων από αλδεΐδες.....	37
4.3 Σύνθεση υδροξαμικών οξέων από αλδεΐδες.....	38

4.4	Σύνθεση εστέρων από αλδεΐδες και αλκοόλες.....	39
4.5	Ακυλοχλωρίδια από αλδεΐδες.....	39
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΟΥΛΦΙΔΙΩΝ ΣΕ ΣΟΥΛΦΟΞΕΙΔΙΑ.....	40
5.1	Εισαγωγή.....	40
5.2	Οξείδωση σουλφιδίων από οξυγόνο.....	40
5.2.1	Φωτοχημικές μέθοδοι οξείδωσης σουλφιδίων.....	41
6.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	47
7.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ BENZΙΜΙΔΑΖΟΛΙΩΝ ΑΠΟ ΔΙΑΜΙΝΕΣ ΚΑΙ ΑΛΔΕΪΔΕΣ.....	49
8.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΑΜΙΝΟ-ΧΛΩΡΙΩΣΗ ΑΛΚΕΝΙΩΝ.....	53
9.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΑΛΔΕΪΔΩΝ: ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΜΙΔΙΩΝ, ΥΔΡΟΞΑΜΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΕΣΤΕΡΩΝ.....	55
10.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΟΥΛΦΙΔΙΩΝ ΣΕ ΣΟΥΛΦΟΞΕΙΔΙΑ.....	60
10.1	Εύρεση βέλτιστων συνθηκών της αντίδρασης.....	60
10.2	Πεδίο εφαρμογής φωτοχημικής οξείδωσης	69
11.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	72
12.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ ΚΑΙ ΔΕΔΟΜΕΝΑ.....	74
12.1	Γενικό πειραματικό μέρος.....	74
12.2	Πειραματικές πορείες και χαρακτηρισμοί ενώσεων.....	75
13.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	106

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 Παραδείγματα φωτοκατάλυσης στην περίοδο 1980-1990.....	3
Σχήμα 1.2 Ασύμμετρη φωτοκαταλυτική α -αλκυλίωση αλδεϋδών.....	3
Σχήμα 1.3 Φωτοκαταλυτική [2+2] κυκλοπροσθήκη ενονών.....	4
Σχήμα 1.4 Φωτοκαταλυτική αναγωγική απαλογόνωση.....	4
Σχήμα 1.5 Μηχανισμοί δράσης στη Φωτοχημεία.....	5
Σχήμα 1.6 Γενικό σχήμα ενεργοποίησης με μεταφορά ηλεκτρονίου.....	6
Σχήμα 1.7 Καταλυτικός κύκλος αναγωγής του υποστρώματος με μεταφορά ηλεκτρονίου.....	6
Σχήμα 1.8 Καταλυτικός κύκλος οξειδωσης του υποστρώματος με μεταφορά ηλεκτρονίου.....	7
Σχήμα 1.9 Γενικό σχήμα ενεργοποίησης με μεταφορά υδρογόνου.....	8
Σχήμα 1.10 Γενικό σχήμα ενεργοποίησης με μεταφορά ενέργειας.....	8
Σχήμα 1.11 Μηχανισμός Dexter για μεταφορά ενέργειας τριπλής κατάστασης.....	9
Σχήμα 1.12 Φωτοχημική οξυγόνωση ανθρακενίων και ολεφινών.....	10
Σχήμα 1.13 Φωτοκαταλυτική σύνθεση τετραϋδροφουρανίων.....	10
Σχήμα 1.14 Φωτοχημική προσθήκη μεθανόλης / νερού στο 1-φαινυλοκυκλοπεντένιο.....	11
Σχήμα 1.15 Φωτοοξειδωτική ενδομοριακή κυκλοποίηση.....	12
Σχήμα 1.16 Φωτοχημική διάνοιξη και φθορίωση κυκλοπροπανολών.....	12
Σχήμα 1.17 Φωτοκαταλυτική [2+2] κυκλοπροσθήκη (A) και κυκλοδιάσπαση (B).....	13
Σχήμα 1.18 Φωτοκαταλυόμενος [2+2] διμερισμός αρωματικών αλκενίων.....	13
Σχήμα 1.19 Αμιδίωση ολεφινών φωτοεκκινούμενη από την ακετόνη.....	14
Σχήμα 1.20 Φωτοχημική προσθήκη αλκοολών σε α -ενόνες.....	14
Σχήμα 1.21 Μηχανισμός μεταφοράς υδρογόνου για την βενζοφαινόνη.....	15
Σχήμα 1.22 Φωτοχημική προσθήκη θειολών σε αλκένια με καταλύτη βενζοφαινόνη.....	16
Σχήμα 1.23 Φωτοχημική μονο- και διφθορίωση βενζυλικών ομάδων.....	16
Σχήμα 1.24 Φωτοχημική φθορίωση C-H δεσμών μέσω ακετοφαινόνης.....	17

Σχήμα 1.25 Φωτοχημική σύνθεση φαινολών από αρυλοβορονικά οξέα με 2,2-διμεθοξυ-2-φαινυλοακετοφαινόνη ως φωτοεκκινήτη.....	17
Σχήμα 1.26 Φωτοακαταλυτική υδροακυλίωση προϊόντων προσθήκης Michael μέσω μεθυλαιθέρα της βενζοΐνης.....	17
Σχήμα 1.27 Φωτοχημική υδροακυλίωση μη ενεργοποιημένων ολεφινών με φαινυλογλυοξυλικό οξύ ως φωτοεκκινήτη.....	18
Σχήμα 1.28 Φωτοχημική κυκλοποίηση ενονών.....	18
Σχήμα 1.29 Εναντιοεκλεκτική κυκλοπροσθήκη με ασύμετρο φωτοκαταλύτη θειοξανθόνης.....	19
Σχήμα 1.30 [2+2] Ατροποεκλεκτική φωτοκυκλοπροσθήκη.....	19
Σχήμα 1.31 Φωτοχημική σύνθεση ακεταλών από αλδεΐδες.....	19
Σχήμα 1.32 Φωτοχημική οξειδωση αλκοολών σε καρβονυλικές ενώσεις.....	20
Σχήμα 1.33 Μηχανισμός μεταφοράς υδρογόνου για την ανθρακινόνη.....	20
Σχήμα 1.34 Σύνθεση λακταμών με φωτοκαταλύτη ανθρακινόνη.....	21
Σχήμα 1.35 Φωτοχημική σύνθεση gem-διυδροϋπεροξειδίων.....	21
Σχήμα 1.36 Φωτοχημική cis-trans ισομερείωση καταλυόμενη από αλδεΐδη...	22
Σχήμα 1.37 Φωτοχημική υδροακυλίωση δεκτών Michael.....	22
Σχήμα 1.38 Φωτοχημική οξειδωση βενζυλικών αλκοολών.....	23
Σχήμα 1.39 Φωτοχημική εστεροποίηση με καταλύτη φλαβίνης και DIAD / DEAD.....	23
Σχήμα 1.40 Σύζευξη φωτοκαταλυόμενη από Rose Bengal.....	24
Σχήμα 1.41 Σύνθεση βινυλο-σουλφονών φωτοκαταλυόμενη από Eosin Y.....	24
Σχήμα 1.42 Υδροξυλίωση αρυλο-βορονικών οξέων φωτοκαταλυόμενη από methylene blue.....	25
Σχήμα 2.1 Αντιδράσεις σύνθεσης βενζιμιδαζολίων με χρήση ετερογενών καταλυτών.....	28
Σχήμα 2.2 Αντίδραση σύνθεσης βενζιμιδαζολίων με χρήση κράματος χρυσού-χαλκού προσδεμένου σε ένα πολυμερικό υλικό.....	28
Σχήμα 2.3 Αντιδράσεις σύνθεσης βενζιμιδαζολίων με χρήση πολυμερικών καταλυτών.....	29
Σχήμα 2.4 Αντιδράσεις σύνθεσης βενζιμιδαζολίων με χρήση μεταλλικών συμπλόκων.....	30
Σχήμα 2.5 Αντίδραση σύνθεσης βενζιμιδαζολίων με χρήση MgI ₂	30

Σχήμα 2.6 Αντίδραση σύνθεσης βενζιμιδαζολίων με χρήση παραγώγου s-τετραζίνης και προτεινόμενος μηχανισμός.....	31
Σχήμα 2.7 Αντίδραση σύνθεσης βενζιμιδαζολίων με χρήση παραγώγου φλουορεσκεΐνης και προτεινόμενος μηχανισμός.....	32
Σχήμα 3.1 Μέθοδοι προσθήκης σουλφονάμιδο ομάδας και χλωρίου σε ολεφίνες.....	34
Σχήμα 3.2 Προσθήκη σουλφοναμιδο-ομάδας και χλωρίου με καταλύτη ιριδίου.....	35
Σχήμα 3.3 Προσθήκη σουλφοναμιδο-ομάδας και χλωρίου με καταλύτη μαγγανίου.....	36
Σχήμα 4.1 Τρόποι σύνθεσης αμιδίων από αλδεΐδες με τη χρήση N-υποκατεστημένων ιμιδίων.....	38
Σχήμα 4.2 Αντιδράσεις <i>in-situ</i> σχηματισμού ακυλοχλωριδίων από αλδεΐδες..	39
Σχήμα 5.1 Οξειδωση σουλφιδίων με καταλύτη ριβοφλαβίνης.....	43
Σχήμα 5.2 Μηχανισμός οξειδωσης σουλφιδίων με καταλύτη ριβοφλαβίνης (FI) μέσω $^1\text{O}_2$	43
Σχήμα 5.3 Μηχανισμός οξειδωσης με καταλύτη ριβοφλαβίνης (FI) μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου.....	44
Σχήμα 5.4 Οργανικοί φωτοευαίσθητοποιητές για οξειδωση σουλφιδίων.....	45
Σχήμα 5.5 Φωτοχημική οξειδωση σουλφιδίων με καταλύτη $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$	46
Σχήμα 5.6 Φωτοχημική οξειδωση και αποσύνθεση σουλφιδίων μετά από ακτινοβολήση.....	46
Σχήμα 7.1 Βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης ο-φαιτυλενοδιαμίνης με βενζαλδεΐδη.....	49
Σχήμα 7.2 Φωτοχημική σύνθεση 2-υποκατεστημένων βενζιμιδαζολίων.....	50
Σχήμα 7.3 Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση ο-φαιτυλενοδιαμίνης με αλδεΐδες.....	52
Σχήμα 8.1 Βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης στυρενίου με N-χλωρο-N,4-διμεθυλοβενζοσουλφοναμίδιο.....	53
Σχήμα 8.2 Φωτοχημική αμινοχλωρίωση αλκενίων.....	54
Σχήμα 9.1 Βέλτιστες συνθήκες μετατροπής βενζαλδεΐδης σε ακυλοχλωρίδιο και αντιδράσεων με βενζυλαμίνη, υδροξυλαμίνη και βενζυλική αλκοόλη.....	55
Σχήμα 9.2 Σύνθεση αμιδίων μέσω φωτοχημικής ενεργοποίησης αλδευδών....	56

Σχήμα 9.3 Σύνθεση υδροξαιμικού οξέος μέσω φωτοχημικής ενεργοποίησης αλδεΐδης.....	57
Σχήμα 9.4 Σύνθεση εστέρων μέσω φωτοχημικής ενεργοποίησης αλδεϋδών..	57
Σχήμα 9.5 Προτεινόμενος μηχανισμός μετατροπής βενζαλδεΐδης σε ακυλοχλωρίδιο μέσω HAT.....	58
Σχήμα 9.6 Προτεινόμενος μηχανισμός μετατροπής βενζαλδεΐδης σε ακυλοχλωρίδιο μέσω μεταφοράς ενέργειας.....	59
Σχήμα 10.1 Φωτοχημική οξείδωση αρωματικών σουλφιδίων σε σουλφοξείδια.....	70
Σχήμα 10.2 Φωτοχημική οξείδωση αλειφατικών σουλφιδίων σε σουλφοξείδια.....	71

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 10.1 Εύρεση βέλτιστου καταλύτη.....	61
Πίνακας 10.2 Εύρεση βέλτιστου διαλύτη.....	63
Πίνακας 10.3 Εύρεση βέλτιστου καταλυτικού φορτίου και χρόνου αντίδρασης.....	65
Πίνακας 10.4 Εύρεση βέλτιστου διαλύτη.....	66
Πίνακας 10.5 Εύρεση βέλτιστου χρόνου αντίδρασης.....	67
Πίνακας 10.6 Εύρεση βέλτιστου διαλύτη.....	68

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών από τον Οκτώβριο του 2019 έως τον Ιούνιο του 2021 και εντάσσεται στις ερευνητικές δραστηριότητες του Αναπληρωτή Καθηγητή Χριστόφορου Κόκοτου, στον τομέα της Φωτοχημείας. Η παρούσα εργασία αξιοποίησε πορείες που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία, ή έχουν αναπτυχθεί από την ερευνητική ομάδα του Χ. Κόκοτου.

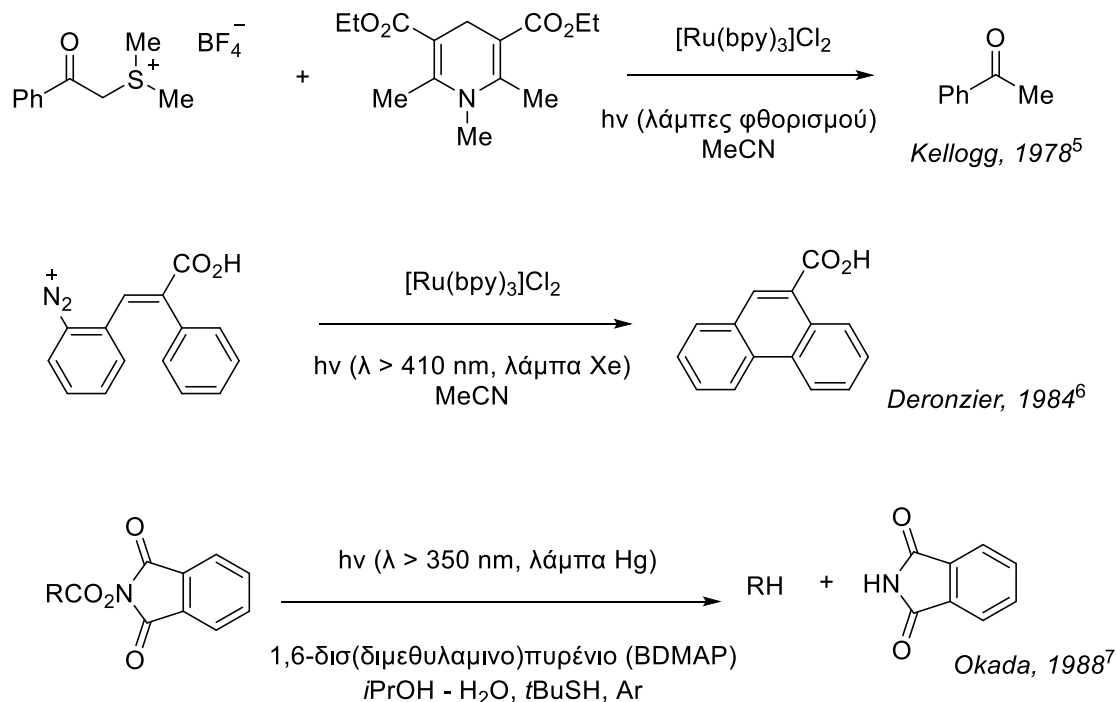
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ

1.1 Εισαγωγή στην Φωτοχημεία

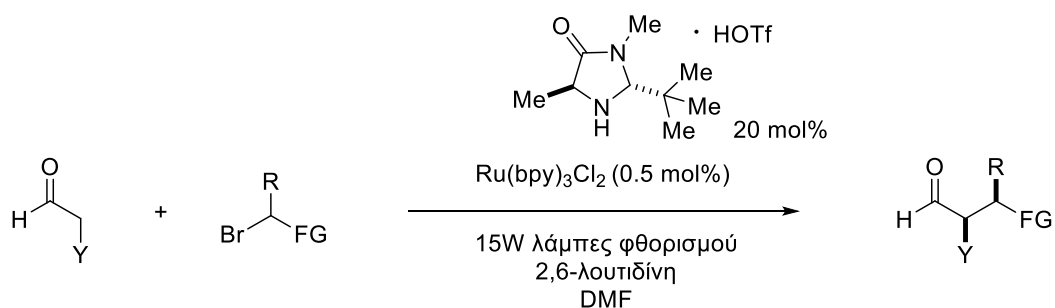
Το φως αποτελεί μια εξαιρετική πηγή ενέργειας. Για το λόγο αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως ένας ιδανικός τρόπος να πραγματοποιηθούν χημικές αντιδράσεις με όσο το δυνατόν μικρότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Η επιβάρυνση του περιβάλλοντος τις τελευταίες δεκαετίες έχει οδηγήσει την επιστήμη της Συνθετικής Χημείας στην προσπάθεια εύρεσης φιλικότερων και πιο «πράσινων» μεθόδων σύνθεσης οργανικών ενώσεων. Η έμπνευση της αξιοποίησης του φωτός ως μια «καθαρή» πηγή ενέργειας για χημικές μετατροπές χρονολογείται στο 1912 από τον Giacomo Ciamician,¹ ο οποίος επεσήμανε τις δυνατότητες του ηλιακού φωτός στη σύνθεση. Ωστόσο, δεν υιοθετήθηκε ως ιδέα και ο κλάδος της Φωτοχημείας αναπτύχθηκε πολύ αργότερα. Το κύριο πρόβλημα ήταν η αδυναμία απορρόφησης των περισσότερων οργανικών μορίων σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, δηλαδή στην περιοχή του ορατού. Τα οργανικά μόρια γενικά απορροφούν στην περιοχή του UV, με αποτέλεσμα την απαίτηση υψηλής ενέργειας ακτινοβολίας. Αυτό έχει πια αλλάξει με τη χρήση φωτοκαταλυτών και ευαισθητοποιητών, οι οποίοι απορροφούν στην περιοχή του ορατού και ενεργοποιούν οργανικά υποστρώματα, ενώ παρέχουν πρόσβαση τόσο σε αντιδράσεις οι οποίες γίνονται και με μη φωτοχημικό τρόπο, όσο και σε νέους μετασχηματισμούς. Ως φωτοκαταλύτες-φωτοευαισθητοποιητές μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταλλικά σύμπλοκα, ετερογενείς καταλύτες, οργανικές βαφές και μικρά οργανικά μόρια.^{2,3}

Την περίοδο 1980-1990 ξεκίνησε το ενδιαφέρον κάποιων ερευνητών για αντιδράσεις επαγόμενες από φως σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, όπως στην περιοχή του ορατού (Σχήμα 1.1).⁴

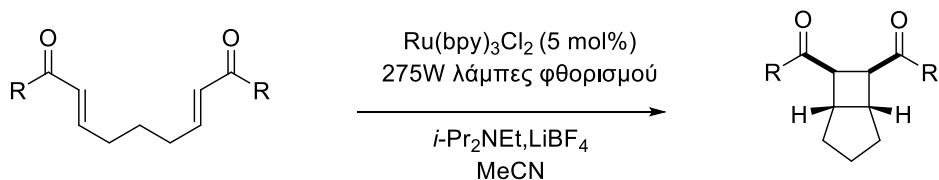


Σχήμα 1.1 Παραδείγματα φωτοκατάλυσης στην περίοδο 1980-1990.

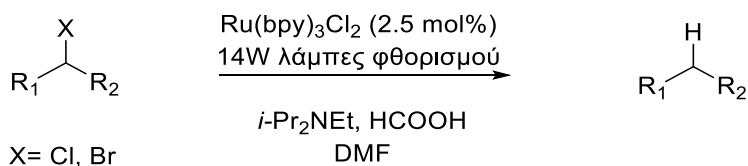
Οι εφαρμογές όμως που τράβηξαν το ενδιαφέρον των ερευνητών και οδήγησαν στην άνθιση του κλάδου της Φωτοχημείας και της Φωτοκατάλυσης ήταν αυτές των ερευνητικών ομάδων του David MacMillan⁸ και Tehshik Yoon⁹ το 2008 και του Corey Stephenson¹⁰ το 2009, οι οποίοι εισήγαγαν την φωτοοξειδοαναγωγική (photoredox) κατάλυση, κάνοντας χρήση καταλυτών ρουθηνίου και ιριδίου (Σχήμα 1.2-1.4). Ο MacMillan συνδύασε την photoredox κατάλυση με την οργανοκατάλυση για την επίτευξη εναντιοεκλεκτικότητας (συνεργιστική κατάλυση) χρησιμοποιώντας κοινούς λαμπτήρες φθορισμού (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2 Ασύμμετρη φωτοκαταλυτική α-αλκυλίωση αλδευδών.



Σχήμα 1.3 Φωτοκαταλυτική [2+2] κυκλοπροσθήκη ενονών.

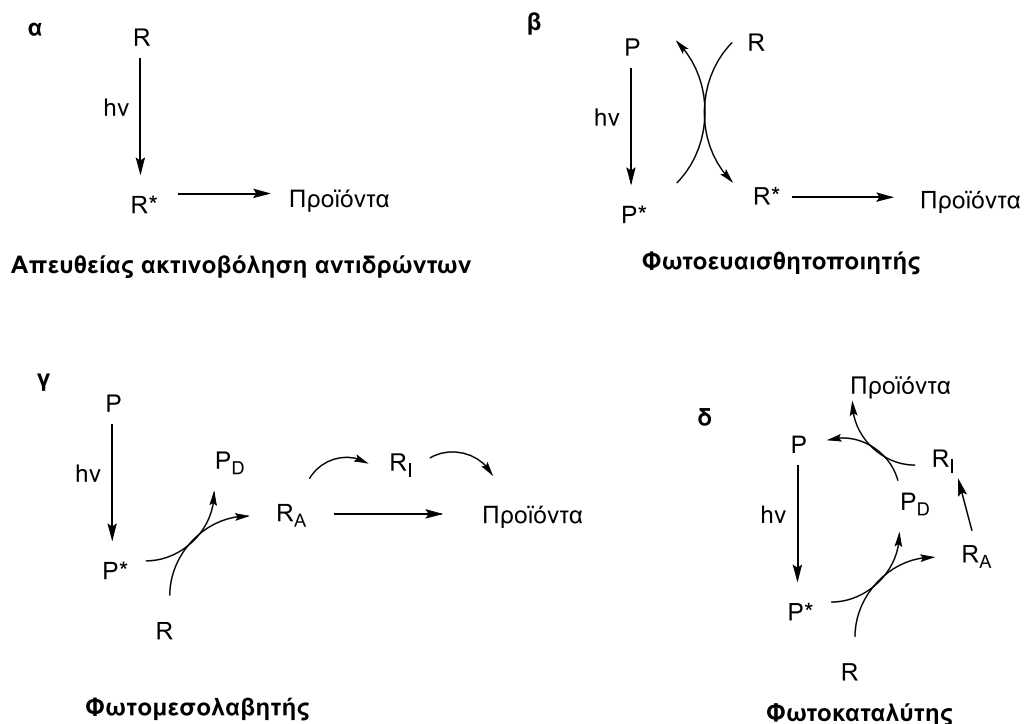


Σχήμα 1.4 Φωτοκαταλυτική αναγωγική απαλογόνωση.

1.2 Μηχανισμοί δράσης του φωτός

Γενικά, η ενεργοποίηση ενός οργανικού μορίου με ακτινοβόληση μπορεί να συμβεί με έναν από τους παρακάτω τρόπους.¹¹ Ο πρώτος τρόπος δράσης του φωτός είναι η απευθείας απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα από τα ίδια τα αντιδρώντα, το οποίο διεγείρεται και τελικά οδηγεί στον σχηματισμό των τελικών προϊόντων (Σχήμα 1.5α). Καθώς πολλά οργανικά μόρια απαιτούν πολύ υψηλής ενέργειας ακτινοβόληση ($\lambda_{irr} < 220 \text{ nm}$), η χρήση των μορίων αυτών για φωτοχημικές μετατροπές δεν είναι εφικτή, τόσο λόγω κόστους των πηγών ακτινοβολίας, όσο και λόγω της θραυσματοποίησης που υφίστανται τα μόρια. Υπάρχει ακόμη η περίπτωση να σχηματίζεται ένα σύμπλοκο δότη-δέκτη ηλεκτρονίων, το οποίο απορροφά σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις, η ενεργοποίηση των αντιδρώντων δεν γίνεται άμεσα με την απορρόφηση φωτός από τα ίδια, αλλά με τη συμμετοχή ενός άλλου μορίου το οποίο απορροφά την ακτινοβολία. Στη δεύτερη κατηγορία, το μόριο που απορροφά την ακτινοβολία είναι ένας φωτοευαίσθητοποιητής (photosensitizer), ο οποίος οδηγεί έμμεσα στη διεγερμένη κατάσταση των αντιδρώντων μέσω μεταφοράς ενέργειας (Σχήμα 1.5β). Στην τρίτη κατηγορία, το μόριο ονομάζεται φωτομεσολαβητής (photomediator) και μετατρέπει ένα

αντιδραστήριο σε ενεργό ενδιάμεσο μέσω μιας χημικής αντίδρασης ενώ ο ίδιος απενεργοποιείται, συνεπώς απαιτείται στοιχειομετρική ποσότητα (Σχήμα 1.5γ). Η διαφορά φωτοευαισθητοποιητή και φωτομεσολαβητή έγκειται στην φύση του τρόπου ενεργοποίησης, η φωτοευαισθητοποίηση γίνεται με μεταφορά ενέργειας που αποτελεί ένα φυσικό φαινόμενο, ενώ στην περίπτωση του φωτομεσολαβητή συμβαίνει μια χημική διεργασία. Σε καθεμία από τις τρεις αυτές κατηγορίες, απορροφάται τουλάχιστον ένα φωτόνιο ανά μετατρεπόμενο μόριο. Στην τελευταία περίπτωση, μετά την ενεργοποίηση του αντιδρώντος το μόριο που απορροφά ακτινοβολία επιστρέφει στην θεμελιώδη κατάσταση αλληλεπιδρώντας με κάποιο από τα ενδιάμεσα με αποτέλεσμα τόσο τον σχηματισμό των προϊόντων, όσο και την αναγέννηση του φωτοκαταλύτη, οπότε ο φωτοκαταλύτης χρησιμοποιείται σε υποστοιχειομετρική ποσότητα (Σχήμα 1.5δ).



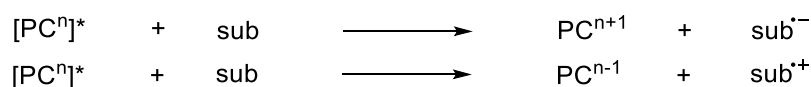
Σχήμα 1.5 Μηχανισμοί δράσης στη Φωτοχημεία.

1.3 Μηχανισμοί ενεργοποίησης στην Φωτοκατάλυση

Η ενεργοποίηση ενός οργανικού υποστρώματος (sub) από έναν ηλεκτρονικά διεγερμένο φωτοκαταλύτη (PC^*) μπορεί να πραγματοποιηθεί με έναν από τους παρακάτω 3 διαφορετικούς τρόπους.

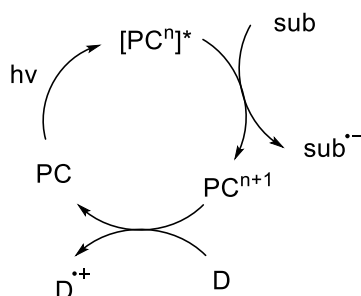
1. Ενεργοποίηση με μεταφορά ηλεκτρονίου (SET)

Η τάση των φωτοδιεγερμένων μορίων να συμμετέχουν σε διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων (φωτοοξειδοαναγωγή ή “photoredox”) είναι πολύ χρήσιμη στην φωτοχημική σύνθεση. Ένα μόριο σε ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση είναι καλύτερο τόσο οξειδωτικό, όσο και αναγωγικό σε σχέση με την αντίστοιχη θεμελιώδη κατάσταση. Η απορρόφηση ακτινοβολίας από τον φωτοκαταλύτη οδηγεί στη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από το HOMO στο LUMO τροχιακό του, δημιουργώντας ένα ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας, αλλά και ένα ημισυμπληρωμένο τροχιακό.



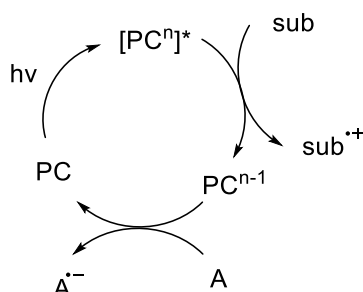
Σχήμα 1.6 Γενικό σχήμα ενεργοποίησης με μεταφορά ηλεκτρονίου.

Στην πρώτη περίπτωση, το υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνιο μεταφέρεται σε ένα ηλεκτρονικά φτωχό υπόστρωμα-δέκτη με αποτέλεσμα την αναγωγή στο ριζικό ανιόν του ($sub^{\cdot-}$) και την οξείδωση του φωτοκαταλύτη.



Σχήμα 1.7 Καταλυτικός κύκλος αναγωγής του υποστρώματος με μεταφορά ηλεκτρονίου.

Στη δεύτερη περίπτωση, ο φωτοκαταλύτης δέχεται ένα ηλεκτρόνιο από ένα υπόστρωμα-δότη, το υπόστρωμα οξειδώνεται και προκύπτει το αντίστοιχο ριζικό κατιόν ($\text{sub}^{\bullet+}$), ενώ προκύπτει η ανηγμένη μορφή του φωτοκαταλύτη.

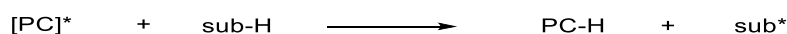


Σχήμα 1.8 Καταλυτικός κύκλος οξείδωσης του υποστρώματος με μεταφορά ηλεκτρονίου.

Το ριζικό ιόν κάθε περίπτωσης αντιδρά περαιτέρω προς τον σχηματισμό των προϊόντων. Για την αναγέννηση του φωτοκαταλύτη απαιτείται μια αντίστροφη διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίου, η οποία επιτυγχάνεται είτε από κάποιο ενδιάμεσο της αντίδρασης, είτε με την προσθήκη κάποιου πρόσθετου μορίου δότη (D) ή δέκτη (A).^{11,12}

2. Ενεργοποίηση με μεταφορά ατόμου υδρογόνου (HAT)

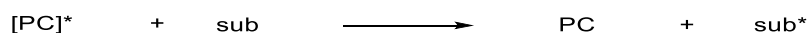
Η μεταφορά ατόμου υδρογόνου είναι μια χημική μετατροπή που χαρακτηρίζεται από την ταυτόχρονη μετακίνηση ενός πρωτονίου και ενός ηλεκτρονίου σε ένα μόνο βήμα. Η διεγερμένη κατάσταση ενός φωτοκαταλύτη αποσπά ένα άτομο υδρογόνου από ένα υπόστρωμα R-H, οδηγώντας στον σχηματισμό μιας ρίζας R[•]. Η ρίζα αυτή μπορεί να λάβει μέρος σε μια ποικιλία αντιδράσεων. Εντωμεταξύ, ο φωτοκαταλύτης αναγεννάται μέσω μιας διαδικασίας μεταφοράς ατόμου υδρογόνου σε κάποιο ενδιάμεσο της αντίδρασης. Αποτελεί μια ιδιαίτερα χρήσιμη διαδικασία, αφού μπορεί να γίνει απευθείας ενεργοποίηση ενός δεσμού C-H. Σε αντίθεση με τις διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίου, όπου τα δυναμικά οξειδοαναγωγής διαδραματίζουν θερμοδυναμικό ρόλο, στη μεταφορά ατόμου υδρογόνου είναι καθοριστική η ισχύς του εκάστοτε δεσμού C-H.^{12,13}



Σχήμα 1.9 Γενικό σχήμα ενεργοποίησης με μεταφορά υδρογόνου.

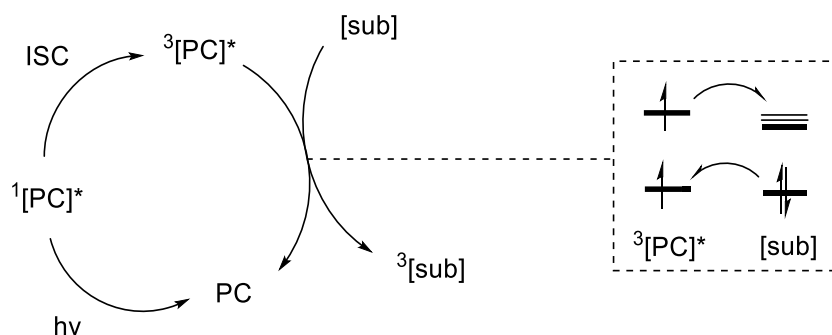
3. Ενεργοποίηση με μεταφοράς ενέργειας

Η ενεργοποίηση ενός οργανικού υποστρώματος με φωτοκαταλυτικό τρόπο μπορεί να πραγματοποιηθεί με μεταφορά ενέργειας από τον φωτοκαταλύτη σε αυτό.



Σχήμα 1.10 Γενικό σχήμα ενεργοποίησης με μεταφορά ενέργειας.

Σε συνθετικό επίπεδο, ο κύριος τρόπος μεταφοράς ενέργειας είναι ο μηχανισμός ανταλλαγής ηλεκτρονίων Dexter. Η διαδικασία αυτή γίνεται αντιληπτή ως ταυτόχρονη φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων από και προς τη διεγερμένη μορφή του φωτοκαταλύτη. Συνέπεια αυτού είναι η ηλεκτρονιακή διέγερση του υποστρώματος με ταυτόχρονη χαλάρωση (relaxation) του φωτοευαίσθητοποιητή στην θεμελιώδη κατάστασή του. Τονίζεται ότι η ανταλλαγή ηλεκτρονίων δεν έχει σχέση με οξειδοαναγωγικές διεργασίες, οπότε αντίθετα με την ενεργοποίηση με μεταφορά ηλεκτρονίου, τα δυναμικά οξειδοαναγωγής δεν παίζουν σημαντικό ρόλο. Ο παράγοντας που επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της μεταφοράς ενέργειας είναι οι σχετικές ενέργειες τριπλής κατάστασης του φωτοευαίσθητοποιητή και του υποστρώματος.



Σχήμα 1.11 Μηχανισμός Dexter για μεταφορά ενέργειας τριπλής κατάστασης.

Οι τριπλές διεγερμένες καταστάσεις γενικά πλεονεκτούν σε σχέση με τις απλές διεγερμένες που προκύπτουν από την απευθείας ακτινοβολήση, αφού οι τελευταίες δεν έχουν επαρκείς χρόνους ζωής με αποτέλεσμα την γρήγορη αποδιέγερση στη θεμελιώδη κατάσταση και συνεπώς την αδυναμία να αντιδράσουν. Ωστόσο, οι αποτελεσματικοί ευαισθητοποιητές υφίστανται γρήγορη διασυστηματική διασταύρωση (intersystem crossing) παρέχοντας πρόσβαση στην τριπλή κατάσταση οργανικών ενώσεων. Ένα ακόμη πλεονέκτημα είναι η απορρόφηση των φωτοευαισθητοποιητών αυτών σε υψηλότερα μήκη κύματος από αυτά που απαιτούνται για την απευθείας ακτινοβολήση οργανικών ενώσεων (υψηλής ενέργειας UV ακτινοβολία).¹²

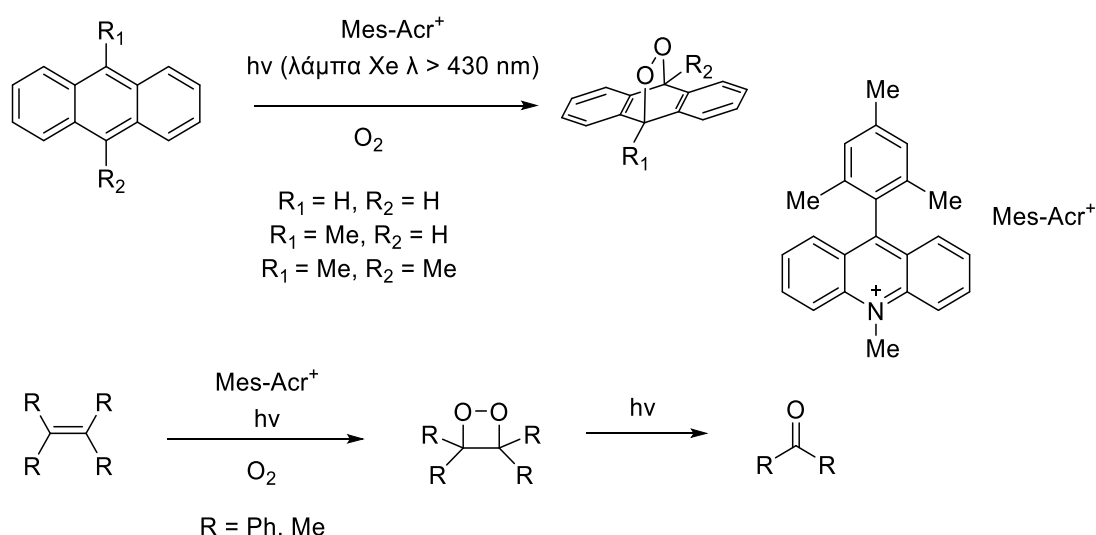
1.4 Χρήση οργανικών μορίων στην Φωτοχημεία

Τα πρώτα βήματα και η εξέλιξη του τομέα της Φωτοκατάλυσης με αξιοποίηση του ορατού φωτός βασίστηκαν, όπως προαναφέρθηκε, σε σύμπλοκα του ρουθηνίου και του ιριδίου για φωτοοξειδοαναγωγικές διαδικασίες. Τα μειονεκτήματα των φωτοκαταλυτών αυτών, όπως είναι το υψηλό κόστος, η τοξικότητα των μετάλλων και η φύση των αποβλήτων των καταλυτών, δημιούργησαν την ανάγκη για αναζήτηση ακόμη πιο φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων. Έτσι ξεκίνησε η χρήση οργανικών μορίων ως φωτοκαταλύτες (φωτοοργανοκαταλύτες) και φωτοευαισθητοποιητές. Παρόλο που υπάρχουν αναφορές χρήσης οργανικών μορίων στη φωτοχημεία εδώ και περίπου 40 χρόνια, δεν υπήρξε ιδιαίτερη εξέλιξη του τομέα μέχρι το 2013, οπότε και άρχισαν να εμφανίζονται με ταχείς ρυθμούς νέες έρευνες πάνω σε

αυτόν. Η ενεργοποίηση των υποστρωμάτων γίνεται με έναν από τους τρεις γνωστούς μηχανισμούς: μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου, μεταφοράς ατόμου υδρογόνου ή μεταφοράς ενέργειας.¹⁴⁻¹⁶

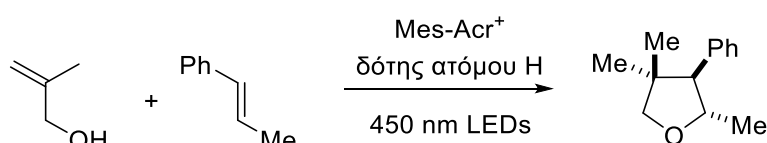
1.4.1 Άλατα ακριδινίου

Πρώτος εισήγαγε στη βιβλιογραφία το άλας του 9-μεσιτυλο-10-μεθυλοακριδινίου (Mes-Acr⁺) ο Fukuzumi, ο οποίος αρχικά παρουσίασε την οξυγόνωση ανθρακενίων και ολεφινών και μελέτησε την δράση του ως φωτοκαταλύτη μεταφοράς ηλεκτρονίου.¹⁷



Σχήμα 1.12 Φωτοχημική οξυγόνωση ανθρακενίων και ολεφινών.

Το 2013, ο Nicewicz, όντας ένας από τους πρωτοπόρους της σύγχρονης φωτοοργανοκατάλυσης, χρησιμοποίησε τον ίδιο φωτοκαταλύτη για την σύνθεση τετραϋδροφουρανίων από ολεφίνες και ακόρεστες αλκοόλες.¹⁸

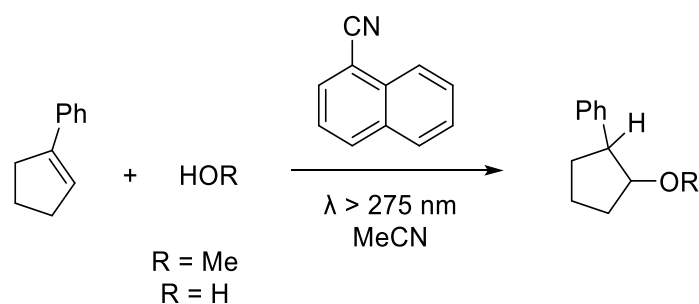


Σχήμα 1.13 Φωτοκαταλυτική σύνθεση τετραϋδροφουρανίων.

Η ίδια ομάδα συνέχισε να ασχολείται με τις εφαρμογές αλάτων ακριδινίου ως φωτοκαταλύτες, καταγράφοντας μια πληθώρα χημικών μετασχηματισμών.¹⁶

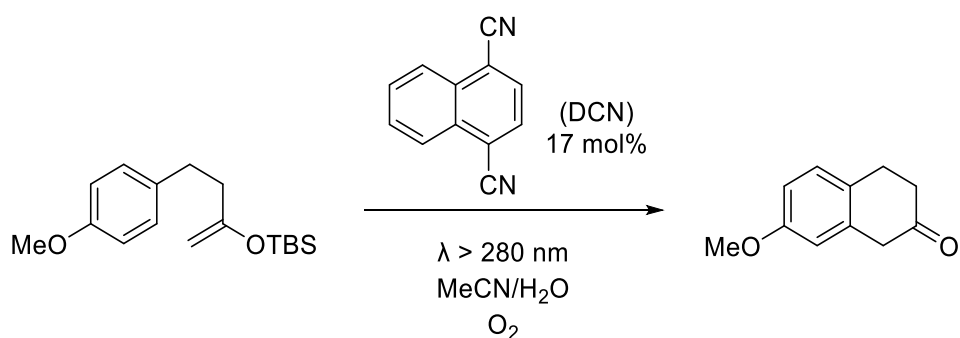
1.4.2 Αρωματικές ενώσεις με κυανο-ομάδες (Κυανοαρένια)

Τα κυανοαρένια είναι φωτοκαταλύτες που δρουν μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου κυρίως μέσω της απλής διεγερμένης κατάστασής τους, η οποία είναι συνήθως υψηλής ενέργειας.¹⁵ Μια από τις πρώτες καταγραφές χρήσης ενός κυανοαρενίου είναι από τον Arnold, ο οποίος παρουσίασε την προσθήκη μεθανόλης και νερού στο 1-φαινυλοκυκλοπεντένιο με την χρήση 1-κυανοαφθαλενίου.¹⁹



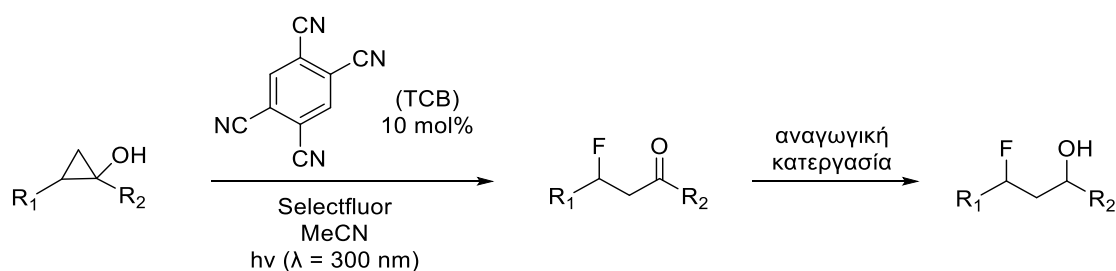
Σχήμα 1.14 Φωτοχημική προσθήκη μεθανόλης / νερού στο 1-φαινυλοκυκλοπεντένιο.

Αργότερα, αναφέρεται η χρήση του 1,4-δικυανοαφθαλενίου (DCN) από τον Pandey και την ομάδα του, αρχικά για μια σειρά αντιδράσεων κυκλοποίησης. Ένα παράδειγμα παρουσιάζεται στο σχήμα 1.17.²⁰



Σχήμα 1.15 Φωτοοξειδωτική ενδομοριακή κυκλοποίηση.

Μια πιο πρόσφατη εφαρμογή είναι η διάνοιξη-φθορίωση κυκλοπροπανολών με φωτοκαταλύτη 1,2,4,5-τετρακυανοβενζόλιο (TCB) από τον Lectka.²¹

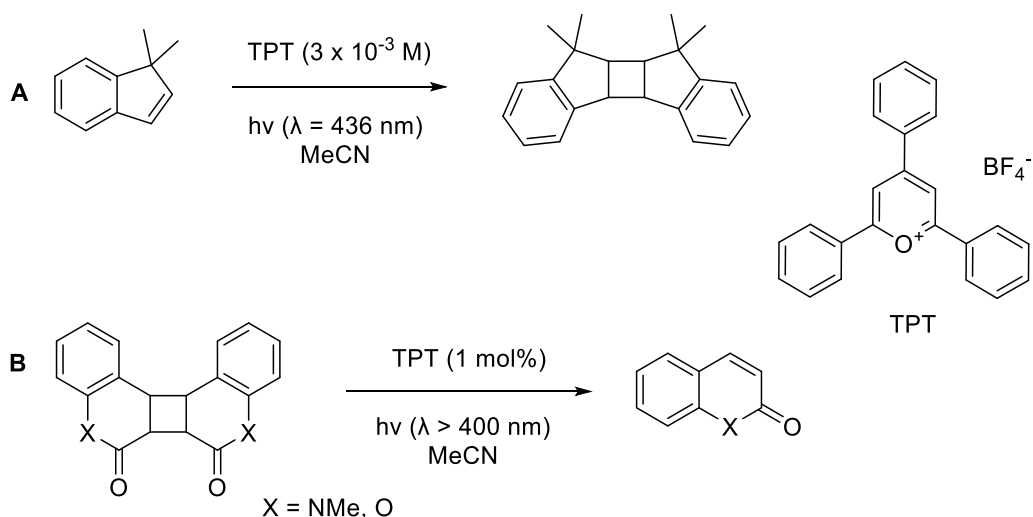


Σχήμα 1.16 Φωτοχημική διάνοιξη και φθορίωση κυκλοπροπανολών.

1.4.3 Άλατα πυρυλίου

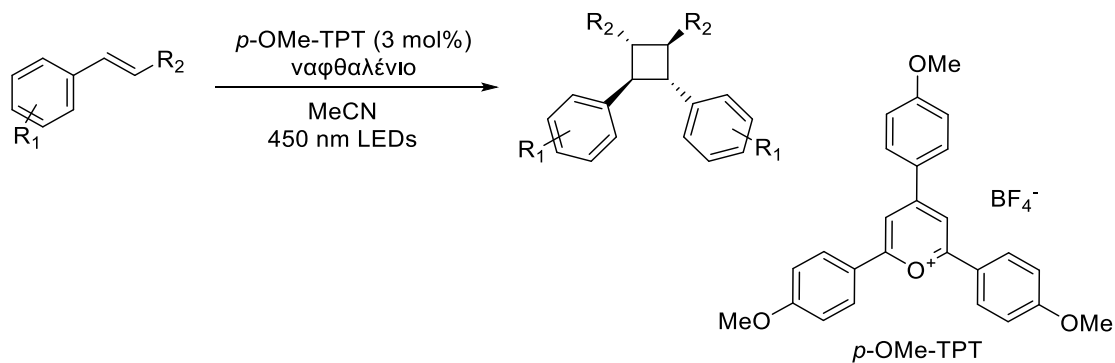
Εξαιτίας του θετικά φορτισμένου ατόμου οξυγόνου, τα άλατα πυρυλίου αντιδρούν με πυρηνόφιλα και δρουν μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου.¹⁶ Οι ιδιότητες και πολλές εφαρμογές τους ήταν ήδη γνωστές από το 1994.²²

Κάποιες από τις βασικές τους εφαρμογές είναι αντιδράσεις [4+2], [2+2] κυκλοπροσθήκης και αναδιατάξεις. Στο σχήμα 1.17 παρουσιάζονται ενδεικτικά ένα από τα παλαιότερα παραδείγματα [2+2] κυκλοπροσθήκης²³ φωτοκαταλυόμενης από τετραφθοροβορικό 2,4,6-τριφαινυλοπυρύλιο (TPT) και ένα παράδειγμα κυκλοδιάσπασης.²⁴



Σχήμα 1.17 Φωτοκαταλυτική [2+2] κυκλοπροσθήκη (A) και κυκλοδιάσπαση (B).

Για να αποφευχθούν φαινόμενα κυκλοδιασπάσεων και πολυμερισμού των υποστρωμάτων χρησιμοποιούνται ενώσεις που λειτουργούν ως «ασπίδα» ηλεκτρονίων (electron relay). Ο Nicewicz χρησιμοποίησε το 4-μεθοξυ-υποκατεστημένο ανάλογο του TPT και ναφθαλένιο ως electron relay, επιτυγχάνοντας τον [2+2] διμερισμό αρωματικών αλκενίων.²⁵

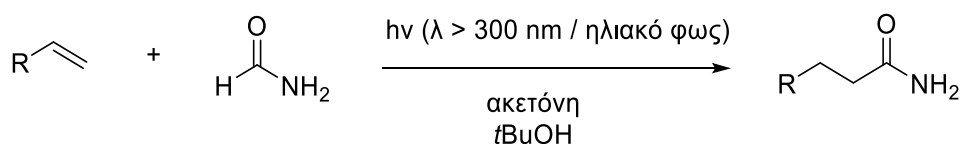


Σχήμα 1.18 Φωτοκαταλυόμενος [2+2] διμερισμός αρωματικών αλκενίων.

1.4.4 Κετόνες

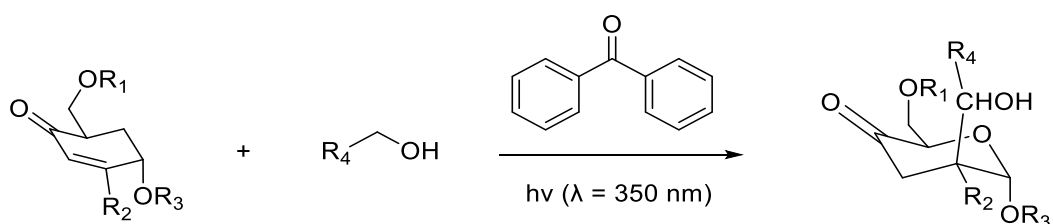
Οι κετόνες, όπως η βενζοφαινόνη και παράγωγά της, η ακετοφαινόνη, άλλες ενεργοποιημένες αρωματικές κετόνες ή και η ακετόνη, είναι μόρια που χρησιμοποιούνται πολύ συχνά στη φωτοχημεία και κυρίως δρουν μέσω μηχανισμού απόσπασης ατόμου υδρογόνου.¹¹⁻¹⁶

Η αρχική εφαρμογή τους χρονολογείται πίσω στο 1964, όταν οι Elad και Rokach παρουσίασαν την ακετόνη ως φωτοεκκινητή σε αντιδράσεις αμιδίωσης ολεφινών.²⁶



Σχήμα 1.19 Αμιδίωση ολεφινών φωτοεκκινούμενη από την ακετόνη.

Η φωτοκαταλυτική δράση σε υποστοιχειομετρική ποσότητα αρωματικών κετονών παρατηρήθηκε από τον Fraser-Reid το 1977, ο οποίος έδειξε την φωτοκαταλυτική δράση της βενζοφαινόνης στην προσθήκη αλκοολών σε α -ενόνες.²⁷

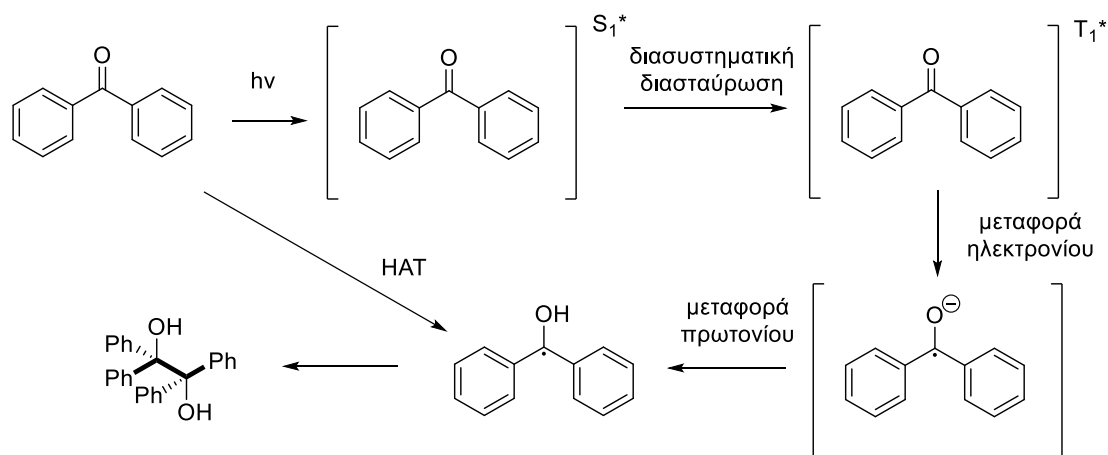


Σχήμα 1.20 Φωτοχημική προσθήκη αλκοολών σε α -ενόνες.

- **Βενζοφαινόνες**

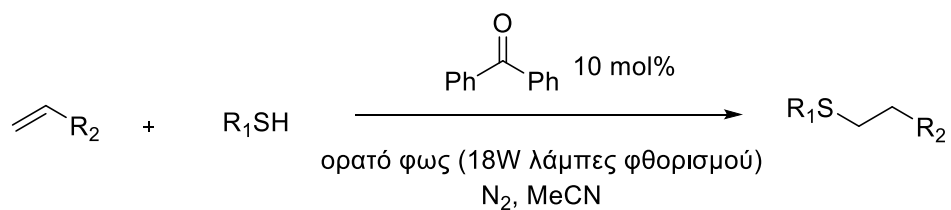
Οι βενζοφαινόνες είναι ιδιαίτερα χρήσιμες στη Φωτοχημεία, καθώς αφενός δρουν ενεργοποιώντας υποστρώματα μέσω μεταφοράς ατόμου υδρογόνου, αφετέρου διαθέτουν μεγάλης διάρκειας ζωής τριπλές διεγερμένες καταστάσεις, καθιστώντας τις αποτελεσματικούς μεταφορείς ενέργειας, παραδείγματος χάρη για τον σχηματισμό $^1\text{O}_2$ (singlet oxygen).

Ο κύριος μηχανισμός δράσης της βενζοφαινόνης φαίνεται στο σχήμα 1.21. Η βενζοφαινόνη διεγείρεται στην απλή διεγερμένη κατάσταση S_1^* και έπειτα από διασυστηματική διασταύρωση μεταβαίνει στην τριπλή διεγερμένη T_1^* κατάσταση. Η μεταφορά ατόμου υδρογόνου οδηγεί σε μια κετυλο-ρίζα, η οποία μπορεί να προκύψει και από μια μεταφορά ηλεκτρονίου ακολουθούμενη από μια μεταφορά πρωτονίου. Μία αντίστροφη διαδικασία από τις δύο περιπτώσεις οδηγεί στην αναγέννηση του καταλύτη. Λόγω της μικρής ταχύτητας των αντίστροφων αυτών διαδικασιών, παρατηρείται ο διμερισμός της βενζοφαινόνης προς την βενζοπινακόλη.^{15,16} Αυτό αποτελεί και το μεγαλύτερο μειονέκτημα των βενζοφαινονών, που τις οδηγεί να χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες.



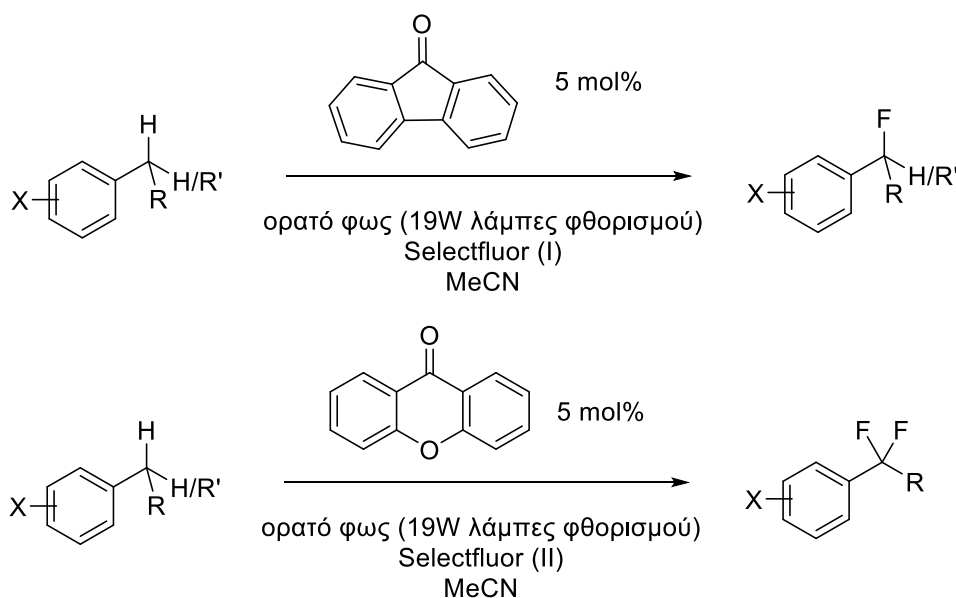
Σχήμα 1.21 Μηχανισμός μεταφοράς υδρογόνου για την βενζοφαινόνη.

Μία πρόσφατη εφαρμογή της είναι σε μια αντίδραση προσθήκης θειολών σε αλκένια.²⁸



Σχήμα 1.22 Φωτοχημική προσθήκη θειολών σε αλκένια με καταλύτη βενζοφαινόνη.

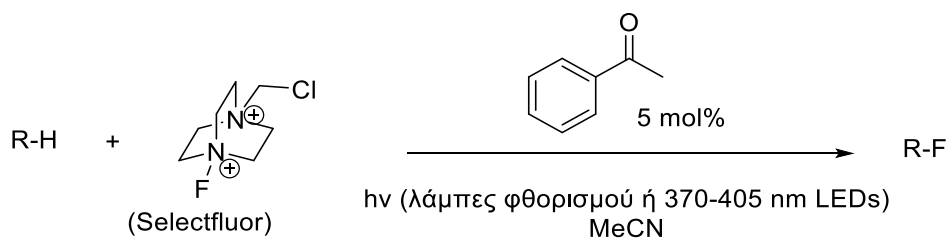
Αποτελεσματικοί καταλύτες είναι και παράγωγα της βενζοφαινόνης όπως η 9-φλουερενόνη και η ξανθόνη στην καταλυτική φθορίωση βενζυλικών ομάδων, όπως έδειξε η ομάδα του Chen.²⁹



Σχήμα 1.23 Φωτοχημική μονο- και διφθορίωση βενζυλικών ομάδων.

- **Ακετοφαινόνη**

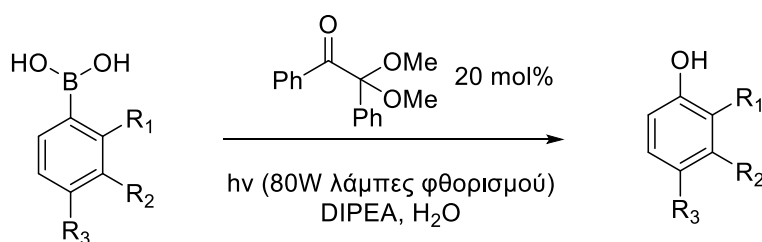
Η ομάδα του Chen έδειξε επίσης την αποτελεσματικότητα της ακετοφαινόνης ως φωτοκαταλύτη στην φθορίωση απλών C-H δεσμών.³⁰



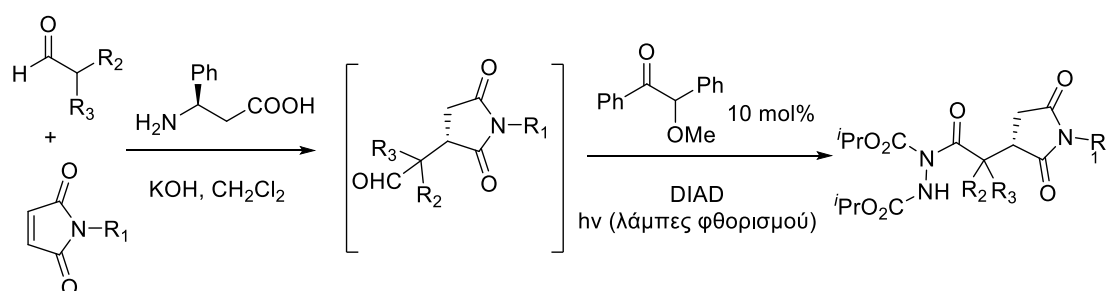
Σχήμα 1.24 Φωτοχημική φθορίωση C-H δεσμών μέσω ακετοφαινόνης.

• Ενεργοποιημένες αρωματικές κετόνες

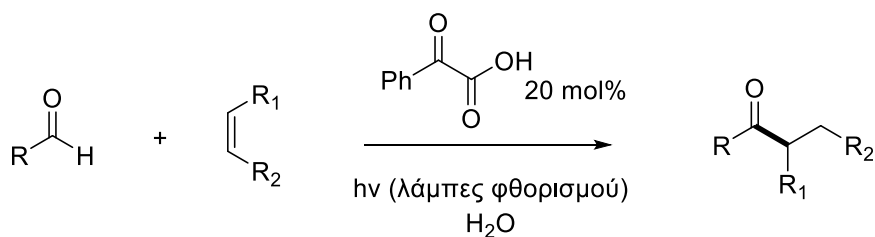
Από την ομάδα του Αναπληρωτή Καθηγητή Χ. Κόκοτου έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοευαίσθητοποιητές και φωτοεκκινητές ενεργοποιημένες αρωματικές κετόνες, όπως είναι η 2,2-διμεθοξυ-2-φαινυλοακετοφαινόνη,³¹ ο μεθυλαιθέρας της βενζοΐνης³² και το φαινυλογλυοξυλικό οξύ.³³



Σχήμα 1.25 Φωτοχημική σύνθεση φαινολών από αρυλοβορονικά οξέα με 2,2-διμεθοξυ-2-φαινυλοακετοφαινόνη ως φωτοεκκινητή.



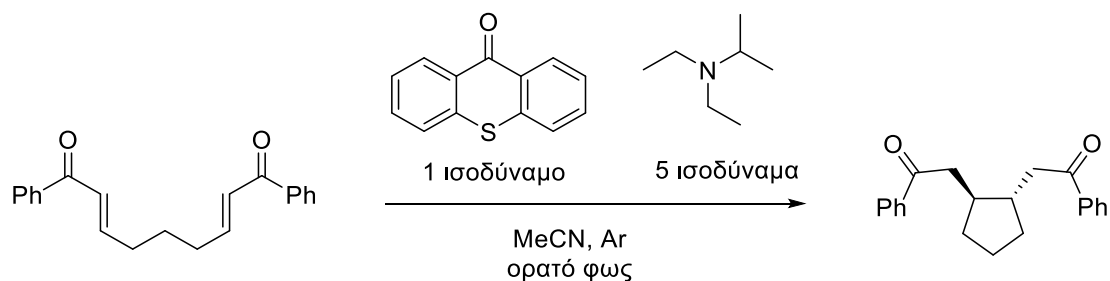
Σχήμα 1.26 Φωτοκαταλυτική υδροακυλίωση προϊόντων προσθήκης Michael μέσω μεθυλαιθέρα της βενζοΐνης.



Σχήμα 1.27 Φωτοχημική υδροακυλίωση μη ενεργοποιημένων ολεφινών με φαινυλογλυοξυλικό οξύ ως φωτοεκκινητή.

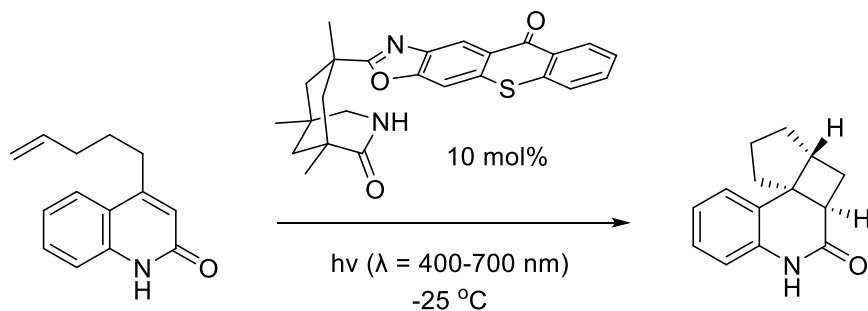
• Θειοξανθόνη

Η θειοξανθόνη παρουσιάζει ενδιαφέρον ως φωτοεκκινητής, καθώς απορροφά στην περιοχή του UV έως και στα 400 nm και ως κετόνη δρα μέσω μεταφοράς ατόμου υδρογόνου και μέσω μεταφοράς ενέργειας.¹⁶ Από τις πρώτες εφαρμογές στη Φωτοχημεία είναι από την ομάδα του Scaiano στη μελέτη μιας φωτοχημικής αντίδρασης κυκλοποίησης, σε στοιχειομετρική ποσότητα, λόγω της λειτουργίας της ως μεταφορέας ατόμου υδρογόνου.³⁴



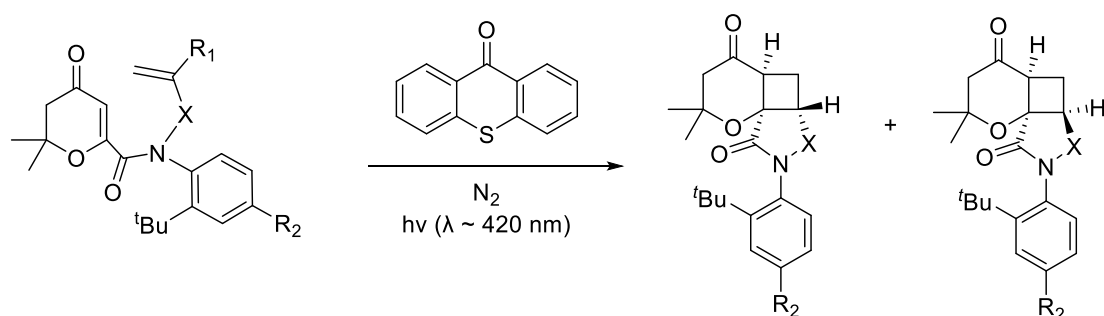
Σχήμα 1.28 Φωτοχημική κυκλοποίηση ενονών.

Η ομάδα του Bach συνέθεσε ένα χειρόμορφο καταλύτη με βάση την θειοξανθόνη, χρησιμοποιώντας τον αρχικά σε μια εναντιοεκλεκτική [2+2] κυκλοποίηση.³⁵ Αποτελεί έναν από τους πρώτους χειρόμορφους οργανικούς φωτοκαταλύτες που δρα στην περιοχή του ορατού. Η χειρομορφία εξασφαλίζεται μέσω δεσμών υδρογόνου και η ενεργοποίηση γίνεται μέσω μεταφοράς ενέργειας.



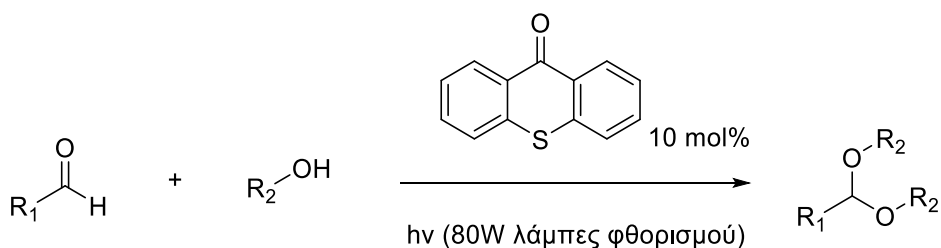
Σχήμα 1.29 Εναντιοεκλεκτική κυκλοπροσθήκη με ασύμετρο φωτοκαταλύτη θειοξανθόνης.

Η ομάδα του Sivaguru πραγματοποίησε [2+2] ατροποεκλεκτικές κυκλοπροσθήκες.³⁶

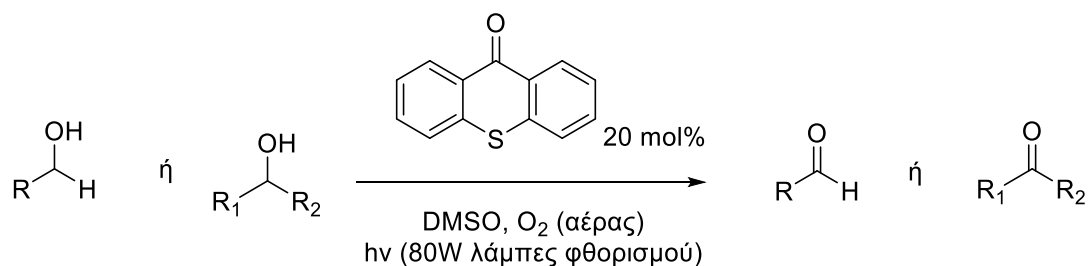


Σχήμα 1.30 [2+2] Ατροποεκλεκτική φωτοκυκλοπροσθήκη.

Η θειοξανθόνη έχει χρησιμοποιηθεί επίσης από την ομάδα του Αναπληρωτή Καθηγητή Χ. Κόκοτου. Κάποια παραδείγματα είναι στην σύνθεση ακεταλών από αλδεΐδες³⁷ και στην οξείδωση αλκοολών σε καρβονυλικές ενώσεις.³⁸



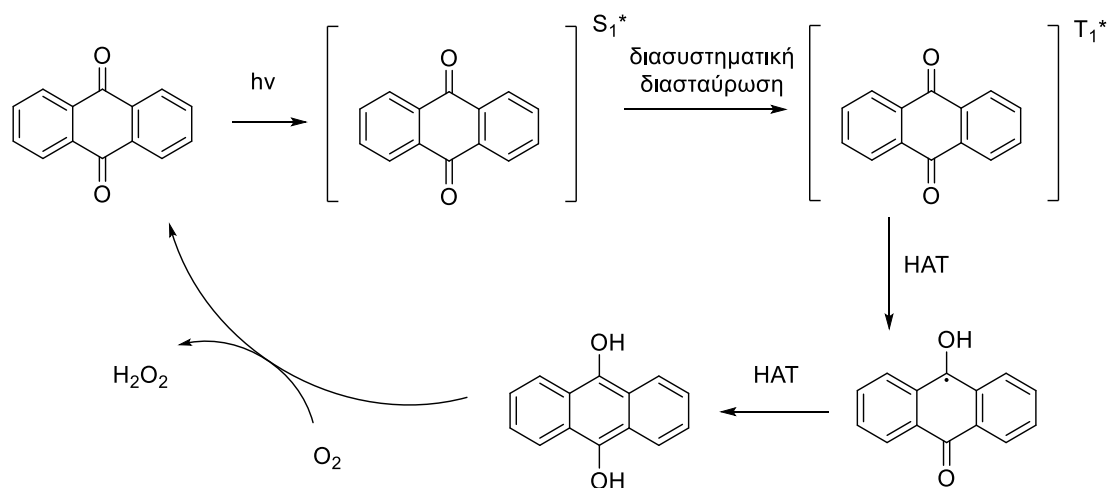
Σχήμα 1.31 Φωτοχημική σύνθεση ακεταλών από αλδεΐδες.



Σχήμα 1.32 Φωτοχημική οξείδωση αλκοολών σε καρβονυλικές ενώσεις.

1.4.5 Ανθρακινόνες

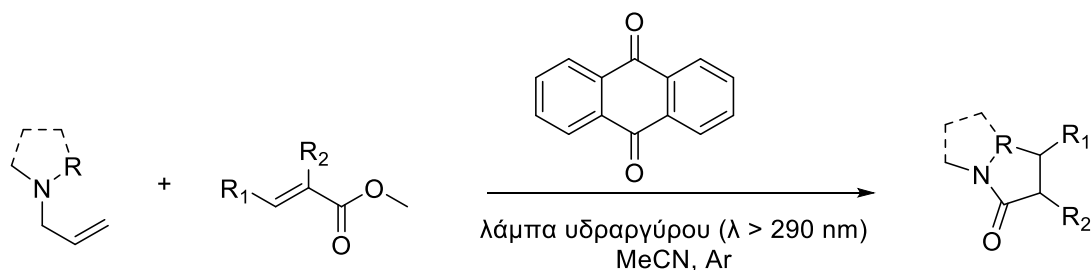
Οι ανθρακινόνες φωτοχημικά παρουσιάζουν ομοιότητες με τις βενζοφαινόνες. Υφίστανται και αυτές γρήγορα διασυστηματική διασταύρωση στις αντίστοιχες τριπλές διεγερμένες καταστάσεις. Η διαφορά τους είναι ότι στις ανθρακινόνες μπορεί να πραγματοποιηθεί και δεύτερη μεταφορά ατόμου υδρογόνου χωρίς να παρατηρείται διμερισμός, αλλά σχηματίζονται οι αντίστοιχες ανθρακινόλες και μάλιστα παρουσία οξυγόνου είναι εφικτή η αναγέννηση της μορφής της ανθρακινόνης.¹⁵



Σχήμα 1.33 Μηχανισμός μεταφοράς υδρογόνου για την ανθρακινόνη.

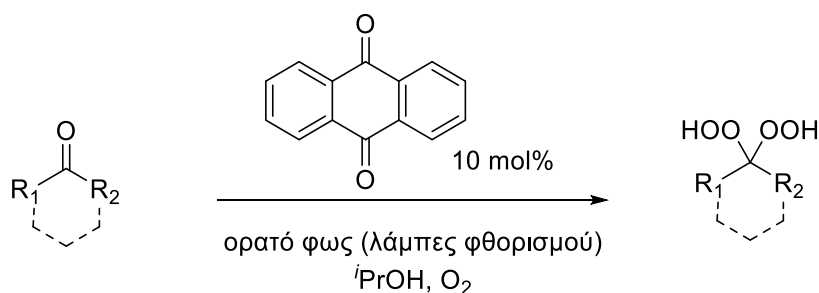
Από τις πρώτες καταγραφές χρήσης της ανθρακινόνης σε φωτοχημικές αντιδράσεις είναι το 1996 στην σύνθεση λακταμών από *N*-αλλουλαμίνες και α,β -

ακόρεστους εστέρες. Προτείνεται ότι ο μηχανισμός προχωρά μέσω μεταφοράς υδρογόνου.³⁹



Σχήμα 1.34 Σύνθεση λακταμών με φωτοκαταλύτη ανθρακινόνη.

Η ανθρακινόνη και παράγωγά της δρουν και υπό ορατό φως καθώς παρουσιάζουν απορροφήσεις πάνω από τα 380 nm.⁴⁰ Η ομάδα του Itoh έχει χρησιμοποιήσει την ανθρακινόνη σε μια ποικιλία αντιδράσεων υπό ορατό φως από το 2011 έως σήμερα.^{13,14,16} Η πρώτη εφαρμογή ήταν στη σύνθεση *gem*-διυδροϋπεροξειδίων.⁴¹

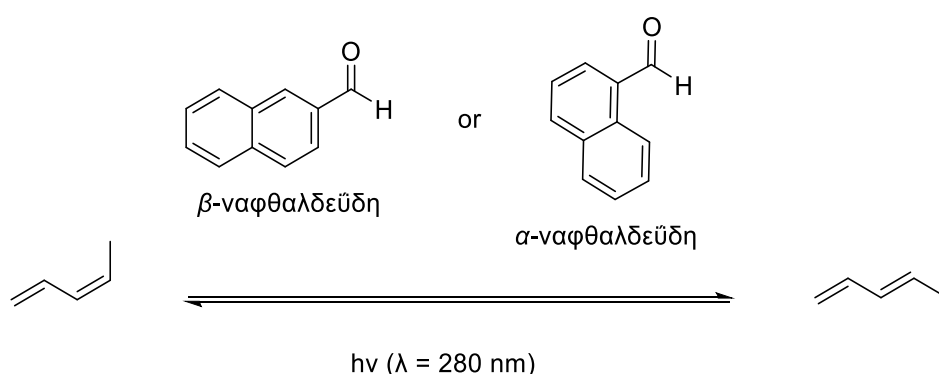


Σχήμα 1.35 Φωτοχημική σύνθεση *gem*-διυδροϋπεροξειδίων.

1.4.6 Αλδεΐδες

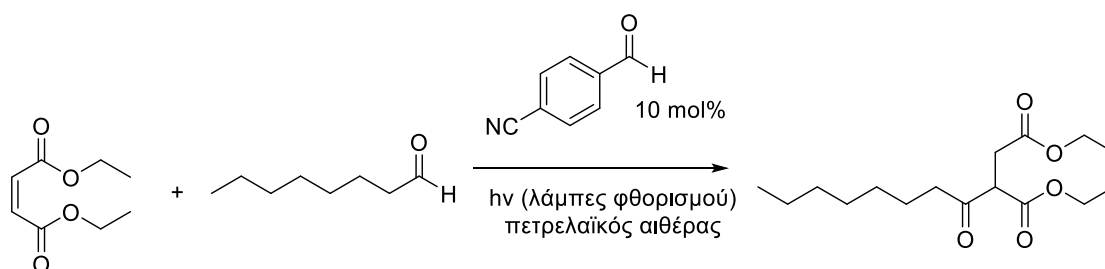
Οι αλδεΐδες, αντίθετα από τις κετόνες, δεν έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς στη Φωτοχημεία, αλλά υπάρχουν παραδείγματα χρήσης τους ως φωτοκαταλύτες και φωτοεκκινητές. Αρωματικές αλδεΐδες, όπως η βενζαλδεΐδη, απορροφούν

στην περιοχή του UV (240-340 nm) και υφίστανται διασυστηματική διασταύρωση οδηγώντας στις αντίστοιχες τριπλές διεγερμένες καταστάσεις τους. Μελέτες που έχουν γίνει από τη δεκαετία του 1960 μέχρι σήμερα έχουν δείξει ότι δρουν τόσο μέσω μεταφοράς ατόμου υδρογόνου όσο και μέσω μεταφοράς ενέργειας.⁴² Στην Οργανική Σύνθεση, η πρώτη αναφορά δράσης τους ως φωτοευαισθητοποιητές ήταν το 1961 όταν η ομάδα του Hammond παρατήρησε την δράση της α - και β -ναφθαλδεΐδης στην *cis-trans* ισομερείωση 1,3-πενταδιενίων.⁴³



Σχήμα 1.36 Φωτοχημική *cis-trans* ισομερείωση καταλυόμενη από αλδεΐδη.

Ένα πρόσφατο παράδειγμα είναι η χρήση 4-κυανοβενζαλδεΐδης από την ομάδα του Αναπληρωτή Καθηγητή Χ. Κόκοτου ως φωτοεκκινητή για την υδροακυλίωση δεκτών Michael.⁴⁴

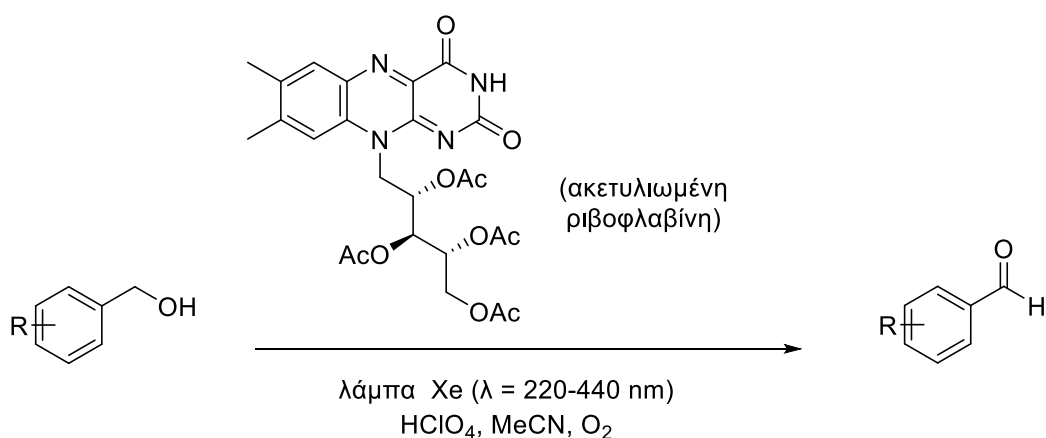


Σχήμα 1.37 Φωτοχημική υδροακυλίωση δεκτών Michael.

1.4.7 Φλαβίνες

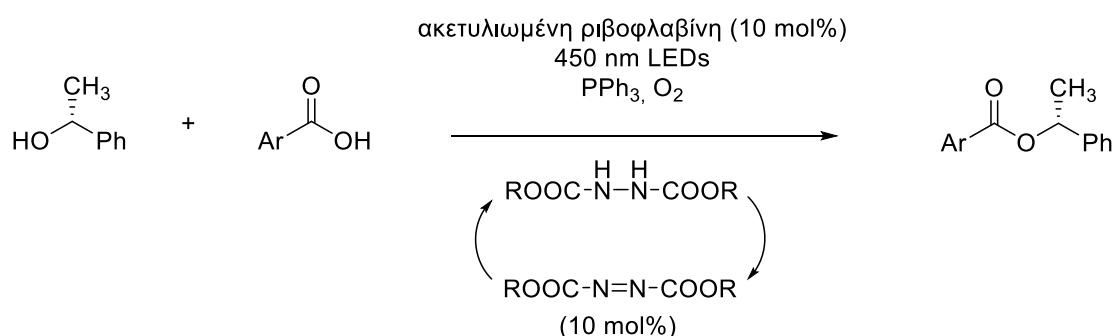
Η μελέτη των φωτοχημικών ιδιοτήτων των παραγώγων φλαβίνης ξεκίνησε πριν από δεκαετίες. Η ριβοφλαβίνη (βιταμίνη B₂) είναι γνωστό ότι αποτελεί έναν φωτοευαίσθητοποιητή δρώντας μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου αλλά και μέσω μεταφοράς ενέργειας στον σχηματισμό ¹O₂.

Μία από τις πρώτες εφαρμογές σε φωτοκαταλυτικό επίπεδο αναφέρθηκε το 1989 από τον Fukuzumi στην οξείδωση βενζυλικών αλκοολών.⁴⁵



Σχήμα 1.38 Φωτοχημική οξείδωση βενζυλικών αλκοολών.

Υπάρχουν παραδείγματα παραγώγων φλαβίνης ως φωτοκαταλύτες για ποικιλία χημικών μετασχηματισμών. Μία πρόσφατη εφαρμογή από την ομάδα του Cibulka είναι σε μία αντίδραση εστεροποίησης, όπου γίνεται φωτοκαταλυτική αναγέννηση των αντιδραστηρίων Mitsunobu DIAD και DEAD από τις αντίστοιχες υδραζίνες.⁴⁶

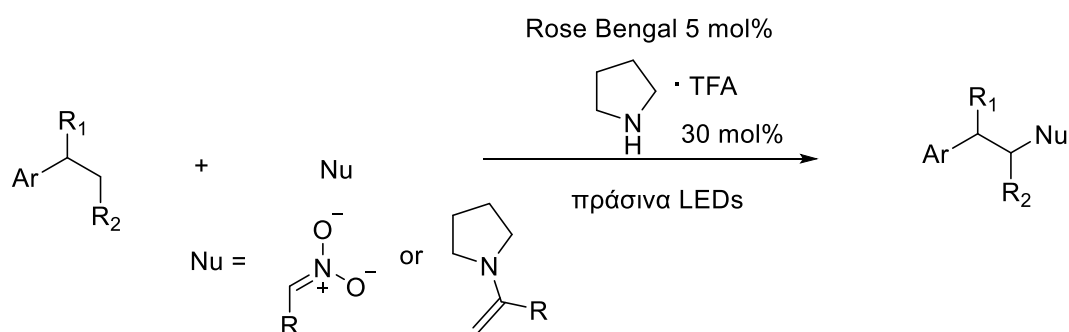


Σχήμα 1.39 Φωτοχημική εστεροποίηση με καταλύτη φλαβίνης και DIAD / DEAD.

1.4.8 Οργανικές βαφές

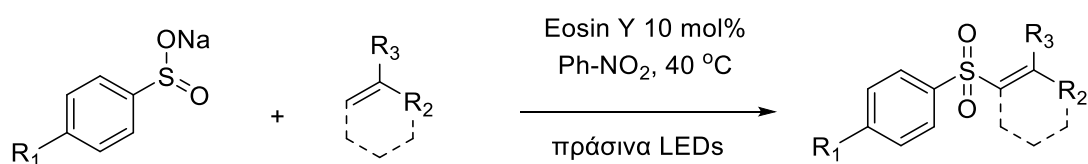
Ο όρος οργανικές βαφές χρησιμοποιείται συνήθως για χρωμοφόρα οργανικά μόρια τα οποία βασίζονται στον σκελετό του ξανθενίου (xanthene dyes), όπως φλουορεσκεΐνη, Eosin Y, Rose Bengal και ροδαμίνη Β, ή της φαινοθειαζίνης, όπως το methylene blue. Μερικές φορές ο όρος χρησιμοποιείται και για ενώσεις όπως τα άλατα πυρυλίου και ακριδινίου τα οποία αναφέρθηκαν παραπάνω. Η πρώτη φωτοχημική τους δράση που παρατηρήθηκε ήταν η μεταφορά ενέργειας, κυρίως στην παραγωγή $^1\text{O}_2$. Ωστόσο, μπορούν να δράσουν και μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου, δηλαδή ως φωτοοξειδοαναγωγικοί καταλύτες, αντικαθιστώντας έτσι τα μεταλλικά σύμπλοκα ρουθηνίου και ιριδίου. Παρατίθενται ενδεικτικά κάποια παραδείγματα χρήσης οργανικών βαφών ως αντικαταστάτες μεταλλικών συμπλόκων.^{15,47}

Η ομάδα του Tan πραγματοποίησε αντιδράσεις σύζευξης με φωτοκαταλύτη Rose Bengal και το οξυγόνο της ατμόσφαιρας ως οξειδωτικό.⁴⁸



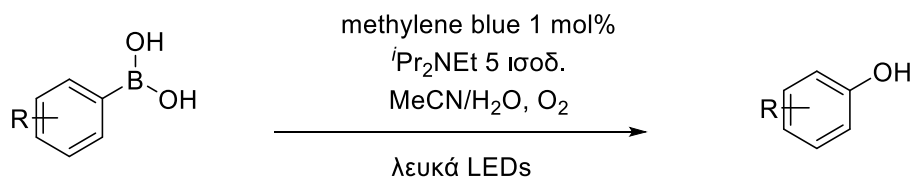
Σχήμα 1.40 Σύζευξη φωτοκαταλυόμενη από Rose Bengal.

Η ομάδα του König παρουσίασε τη σύνθεση βινυλο-σουλφονών με φωτοκαταλύτη Eosin Y.⁴⁹



Σχήμα 1.41 Σύνθεση βινυλο-σουλφονών φωτοκαταλυόμενη από Eosin Y.

Η ομάδα του Scaiano αξιοποίησε το methylene blue ως φωτοκαταλύτη για την υδροξυλίωση αρυλο-βορονικών οξέων.⁵⁰



Σχήμα 1.42 Υδροξυλίωση αρυλο-βορονικών οξέων φωτοκαταλυόμενη από methylene blue.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΣΥΝΘΕΣΗ BENZIMIDAZOLIΩΝ

2.1 Εισαγωγή

Ο σκελετός του βενζιμιδαζολίου έγινε γνωστός στη βιβλιογραφία πρώτη φορά γύρω στα 1870 από τον Hoebrecker.⁵¹ Από τα παράγωγα που συναντώνται συχνά και παρουσιάζουν βιολογικό και φαρμακολογικό ενδιαφέρον είναι τα παράγωγα του βενζιμιδαζολίου με υποκατάσταση στη 2-θέση του ετεροκυκλικού δακτυλίου.^{52,53} Οι πιο κλασσικές μέθοδοι σύνθεσης 2-υποκατεστημένων βενζιμιδαζολίων περιλαμβάνουν σύζευξη 1,2-διαμινοβενζολίων με καρβονυλικές ενώσεις με χρήση ισχυρών οξέων ή υψηλών θερμοκρασιών.^{54,55} Η χρησιμότητα των βενζιμιδαζολίων οδήγησε τη συνθετική χημεία στην αναζήτηση τρόπων ώστε οι αντιδράσεις αυτές να πραγματοποιούνται κάτω από ηπιότερες συνθήκες και με αποτελεσματικότητα.

2.2 Σύγχρονες μέθοδοι σύνθεσης 2-υποκατεστημένων βενζιμιδαζολίων

Από τις πολυάριθμες μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί κάποιες περιλαμβάνουν τη χρήση οξειδωτικών αντιδραστηρίων ή οξέων Lewis⁵⁶ όπως οξυγόνο,⁵⁷ σύστημα H₂O₂/CAN,⁵⁸ υπερσθενές ιώδιο,⁵⁹ ένα σύστημα I₂/KI/K₂CO₃/H₂O,⁶⁰ BF₃⁶¹ τα οποία απαιτούν πολλές φορές και αυξημένη θερμοκρασία. Σε σύστημα διαλυτών DMF/H₂O, αρκεί απλώς η θέρμανση για την αντίδραση ο-αρυλενοδιαμινών με αλδεΐδες προς σχηματισμό βενζιμιδαζολίων.⁶² Έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης καταλύτες όπως Yb(OTf)₃,⁶³ Me₂S⁺BrBr,⁶⁴ η προλίνη⁶⁵ και σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης.⁶⁶⁻⁶⁸ Υπάρχουν ακόμη αρκετές αναφορές κατάλυσης με βάση τον χαλκό.⁶⁹⁻⁷¹

Πιο πρόσφατες μέθοδοι κάνουν χρήση καταλυτών υπό ήπιες συνθήκες. Παραδείγματα αποτελούν μία ηλεκτροχημική αντίδραση ο-φαιτυλενοδιαμινών με αλκοόλες με ένα άλας κοβαλτίου ως καταλύτη,⁷² όπως και η χρήση ενός οργανικού καταλύτη ο-κινόνης για τη σύνθεση 2-υποκατεστημένων βενζιμιδαζολίων από ο-φαιτυλενοδιαμίνη και αμίνες.⁷³ Τέλος υπάρχουν

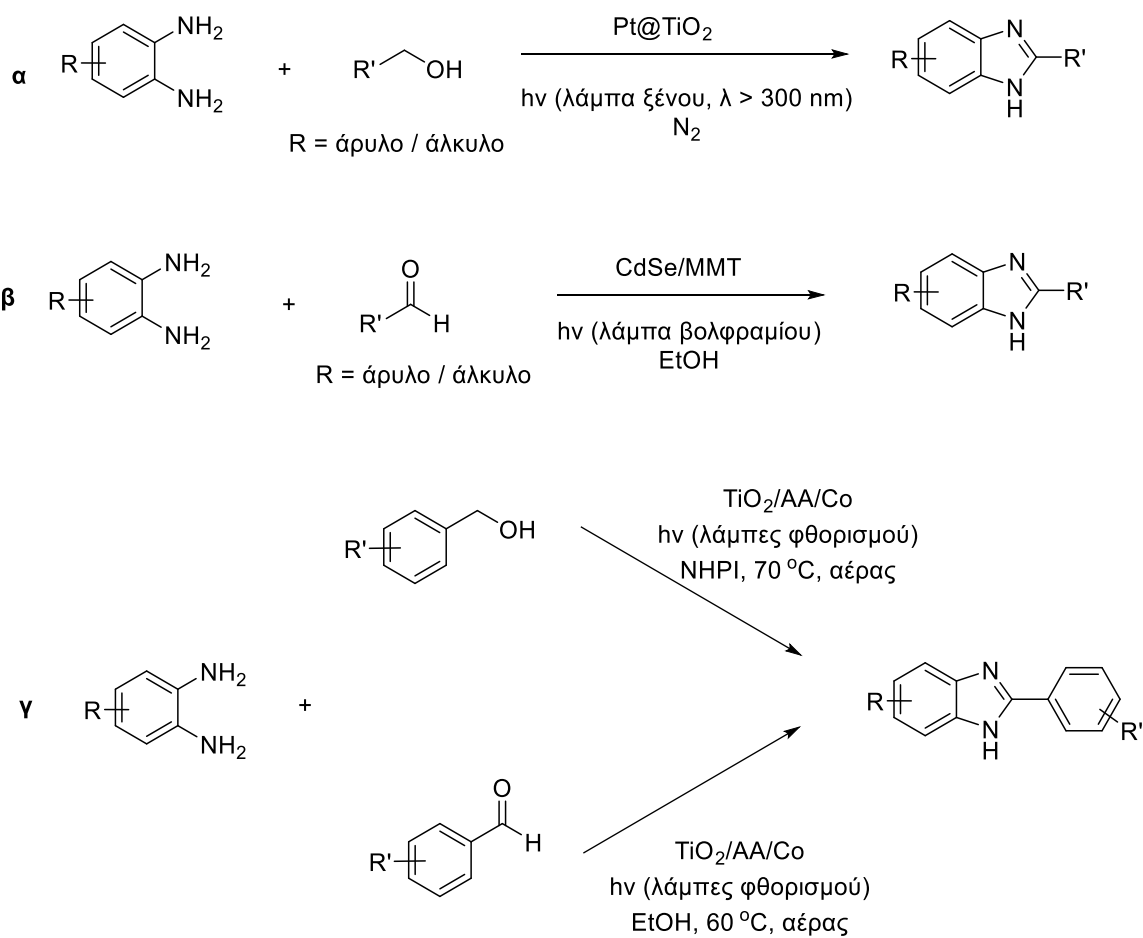
αναφορές χρήσης μικροκυμάτων,⁷⁴ ετερογενούς κατάλυσης με καταλύτες Co^{75,76} και ιοντικών υγρών.⁷⁷

2.3 Φωτοχημικές μέθοδοι σύνθεσης 2-υποκατεστημένων βενζιμιδαζολίων

Στην προσπάθεια εύρεσης πιο ήπιων μεθόδων σύνθεσης βενζιμιδαζολίων αναπτύχθηκαν κάποια φωτοκαταλυτικά πρωτόκολλα με χρήση τόσο ομογενών, όσο και ετερογενών καταλυτών.

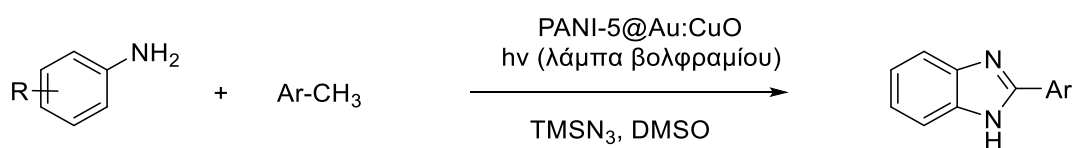
Ετερογενείς μέθοδοι

Η πρώτη φωτοχημική σύνθεση 2-υποκατεστημένων βενζιμιδαζολίων καταγράφεται το 2010 από την ομάδα του Shiraishi, η οποία παρουσίασε τη σύνθεσή τους από άρυλο και άλκυλο αλκοόλες και ο-αρυλενοδιαμίνες με την χρήση νανοσωματιδίων TiO₂ επικαλυμμένων με λευκόχρυχο (Σχήμα 2.1α). Ωστόσο, στην περίπτωση αυτή αναφέρεται ότι ο καταλύτης έχει διπλό ρόλο, αφενός στην οξειδωση των αλκοολών και αφετέρου στην καταλυτική αφυδρογόνωση ενός ενδιάμεσου, ώστε να σχηματιστεί ο σκελετός του βενζιμιδαζολίου, χωρίς το βήμα αυτό να συμβαίνει φωτοχημικά.⁷⁸ Το ερευνητικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη και εφαρμογή ετερογενών φωτοκαταλυτών συνεχίστηκε. Έτσι, για την φωτοχημική αντίδραση ο-φαινυλενοδιαμίνης και αλδεϋδών έγινε χρήση νανοδομών Cd/Se με το ορυκτό μοντμοριλλονίτη (MMT) και ακτινοβολήση με λάμπα βολφραμίου (Σχήμα 2.1β).⁷⁹ Έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης νανοσωματίδια TiO₂ επικαλυμμένα με ένα σύμπλοκο κοβαλτίου-ασκορβικού οξέος για τη σύνθεση 2-υποκατεστημένων βενζιμιδαζολίων από ο-αρυλενοδιαμίνες και αρωματικές αλκοόλες ή αλδεϋδες (Σχήμα 2.1γ).⁸⁰ Στο πρωτόκολλο αυτό χρησιμοποιούνται απλές λάμπες φθορισμού, όμως απαιτείται υψηλή θερμοκρασία.



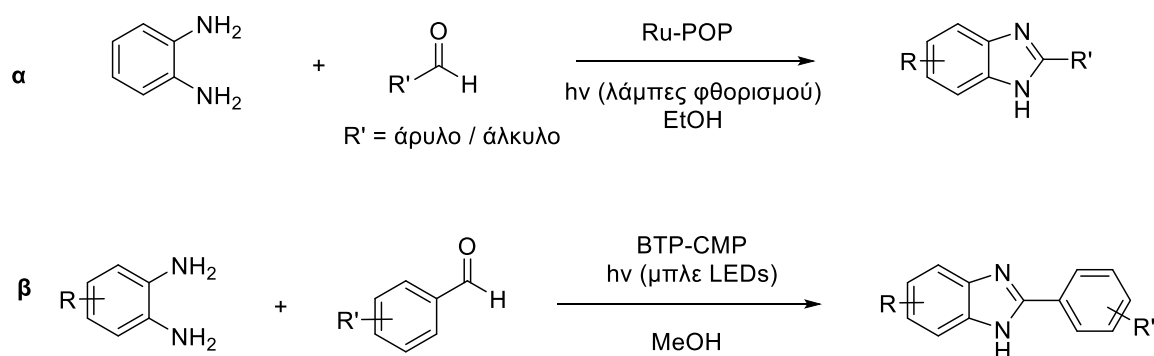
Σχήμα 2.1 Αντιδράσεις σύνθεσης βενζιμιδαζολίων με χρήση ετερογενών καταλυτών.

Έχει ακόμη αναπτυχθεί ένα φωτοκαταλυτικό ετερογενές σύστημα ενός κράματος χρυσού-χαλκού προσδεμένου σε ένα πολυμερικό υλικό (PANI-5), το οποίο σε συνδυασμό με TMSN_3 και DMSO ως οξειδωτικό είναι αποτελεσματικό στην σύνθεση 2-υποκατεστημένων βενζιμιδαζολίων από ανιλίνες και υποκατεστημένα βενζόλια με χρήση λάμπας βολφραμίου. Τα προϊόντα προκύπτουν από μια σειρά διαδικασιών αμίνωσης-αζιδίωσης-κυκλοποίησης.⁸¹



Σχήμα 2.2 Αντίδραση σύνθεσης βενζιμιδαζολίων με χρήση κράματος χρυσού-χαλκού προσδεμένου σε ένα πολυμερικό υλικό.

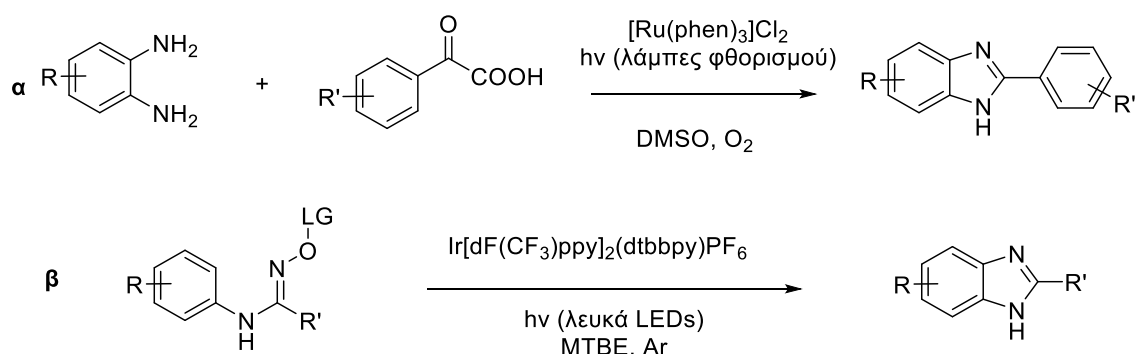
Ένα πορώδες πολυμερές το οποίο συντέθηκε με ενσωματωμένο το σύμπλοκο $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ παρουσίασε φωτοκαταλυτική δράση στην αντίδραση μεταξύ *ο*-φαινυλενοδιαμίνης με διάφορες αλδεΐδες (Σχήμα 2.3α).⁸² Πρόσφατα παρουσιάστηκε η χρήση πορώδων πολυμερών με βάση το θειοφαίνιο ως φωτοκαταλύτες υπό ακτινοβολήση με μπλε LEDs στην αντίδραση *ο*-αρυλενοδιαμινών με αρωματικές αλδεΐδες (Σχήμα 2.3β).⁸³



Σχήμα 2.3 Αντιδράσεις σύνθεσης βενζιμιδαζολίων με χρήση πολυμερικών καταλυτών.

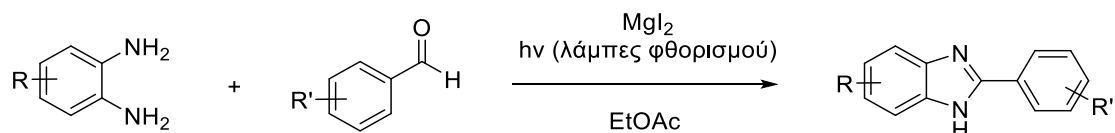
Ομογενείς μέθοδοι

Η φωτοκαταλυτική δράση πολλών συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης είναι γνωστή και έχει βρει εφαρμογή και στη σύνθεση βενζιμιδαζολίων. Ένα σύμπλοκο ρουθηνίου έχει βρεθεί ότι καταλύει την σύνθεση 2-αρυλο-υποκατεστημένων βενζιμιδαζολίων από *ο*-αρυλενοδιαμίνες και α -κετο-οξέα σε διαλύτη DMSO υπό ακτινοβολήση με ορατό φως (Σχήμα 2.4α),⁸⁴ ενώ μια ακόμη φωτοχημική μέθοδος σύνθεσης βενζιμιδαζολίων με ενδομοριακό τρόπο, μέσω αναγωγής εστέρων *N*-φαινυλοαμιδοξίμης καταλύεται έναν φωτοκαταλύτη ιριδίου (Σχήμα 2.4β).⁸⁵



Σχήμα 2.4 Αντιδράσεις σύνθεσης βενζιμιδαζολίων με χρήση μεταλλικών συμπλόκων.

Η χρήση συμπλόκων μετάλλων παρουσιάζει μειονεκτήματα κόστους και τοξικότητας, οπότε έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι σύνθεσης, οι οποίες είναι φιλικότερες προς το περιβάλλον. Μια από αυτές παρουσιάστηκε από την ομάδα του Itoh, η οποία έδειξε την καταλυτική δράση του άλατος MgI_2 στη φωτοχημική αντίδραση αρωματικών αλδευδών και *o*-φαινυλενοδιαμινών, χρησιμοποιώντας κοινές λάμπες φθορισμού.⁸⁶

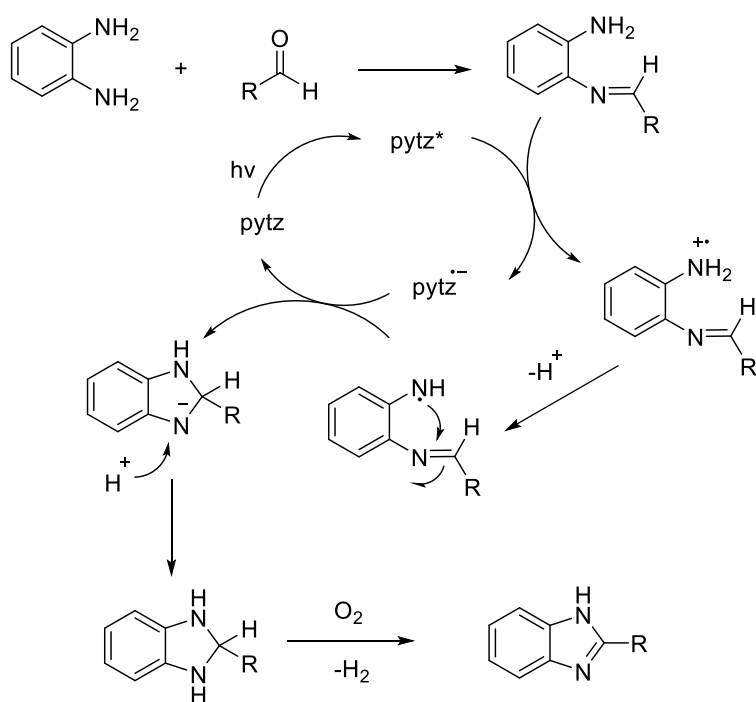
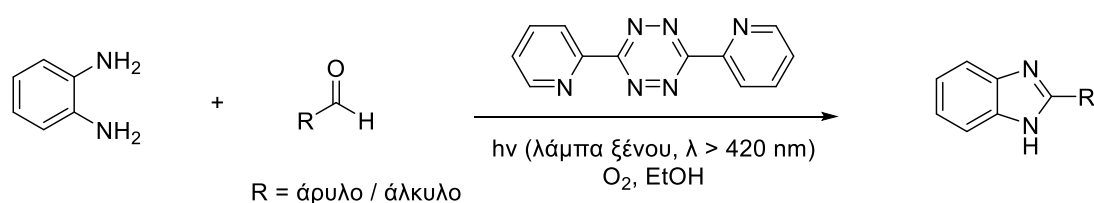


Σχήμα 2.5 Αντίδραση σύνθεσης βενζιμιδαζολίων με χρήση MgI_2 .

Μια φιλικότερη προς το περιβάλλον προσέγγιση για φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι η χρήση οργανικών μορίων. Το 2013 αναπτύχθηκε μία φωτοκαταλυτική μέθοδος σύνθεσης 2-υποκατεστημένων βενζιμιδαζολίων από άρυλο και άλκυλο αλδεύδες και *o*-φαινυλενοδιαμίνη με καταλύτη ένα παράγωγο *s*-τετραζίνης και ακτινοβολήση υπό ορατό φως με λάμπα ξένου (Σχήμα 2.6),⁸⁷ ενώ το 2019 η ομάδα του Chu χρησιμοποίησε τη φλουορεσκεΐνη υπό ακτινοβολήση μπλε φωτός για την αντίδραση *o*-φαινυλενοδιαμινών και αλδευδών (Σχήμα 2.7).⁸⁸

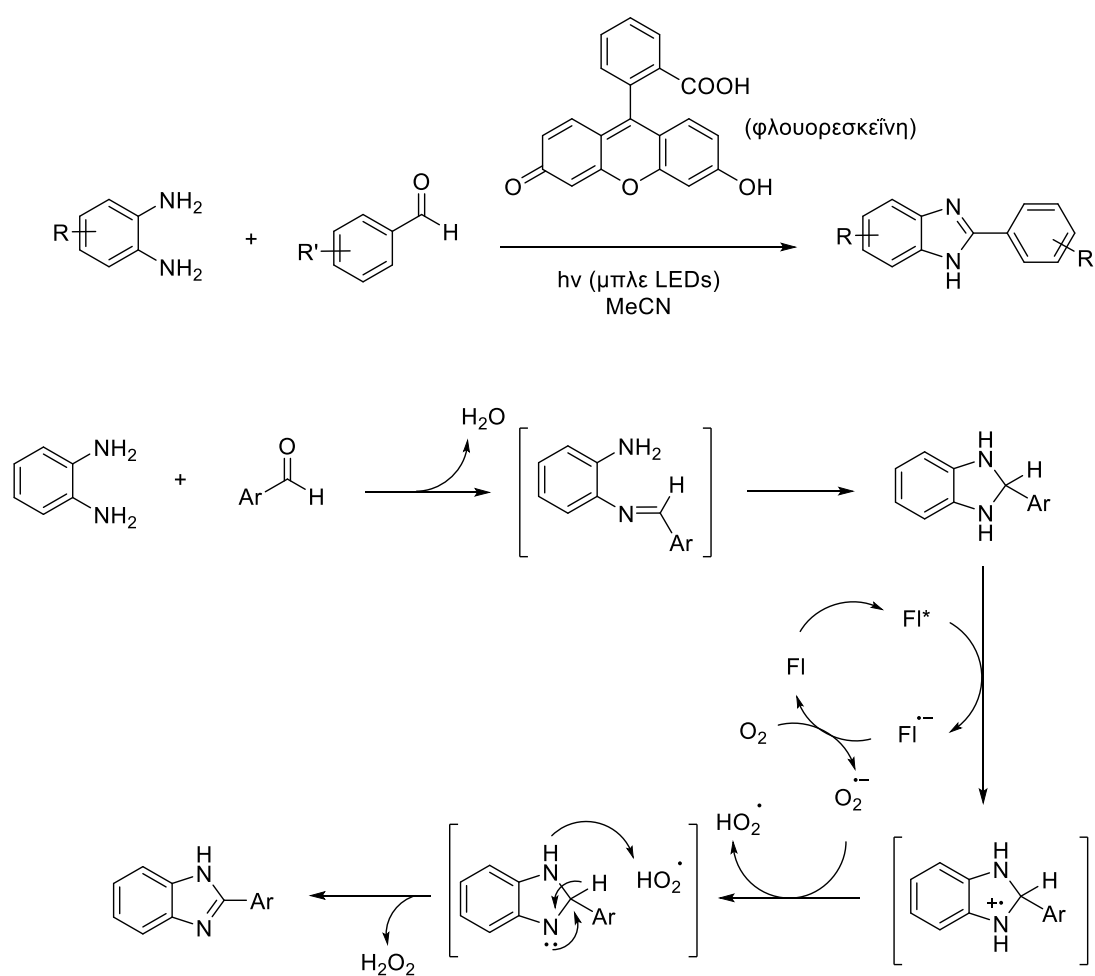
Στην περίπτωση του παραγώγου τετραζίνης, οι συγγραφείς προτείνουν ότι πρώτα σχηματίζεται το ιμινιακό ενδιάμεσο σε ένα μη φωτοχημικό βήμα, το

οποίο οξειδώνεται ριζικά από τον διεγερμένο φωτοκαταλύτη μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου, οδηγώντας στον σχηματισμό ενός ριζικού κατιόντος (Σχήμα 2.6). Το ριζικό αυτό ενδιάμεσο αποπρωτονιώνεται προς το ριζικό ενδιάμεσο στο οποίο λαμβάνει χώρα μια ενδομοριακή πυρηνόφιλη προσβολή στον άνθρακα του δεσμού C=N. Το βήμα αυτό οδηγεί και στην αναγέννηση του καταλύτη, ενώ με πρωτονίωση του ατόμου αζώτου σχηματίζεται το κυκλοποιημένο ενδιάμεσο. Το τελικό προϊόν βενζιμιδαζολίου προκύπτει ύστερα από οξειδωτική αφυδρογόνωση μέσω του οξυγόνου του αέρα.



Σχήμα 2.6 Αντίδραση σύνθεσης βενζιμιδαζολίων με χρήση παραγωγού s-τετραζίνης και προτεινόμενος μηχανισμός.

Στην περίπτωση της φλουορεσκεΐνης, ο προτεινόμενος μηχανισμός ξεκινάει και πάλι με τον σχηματισμό του ιμινιακού ενδιάμεσου, χωρίς το βήμα αυτό να είναι φωτοχημικό, ενώ στη συνέχεια κυκλοποιείται ενδομοριακά (Σχήμα 2.7). Το κυκλοποιημένο ενδιάμεσο οξειδώνεται από την διεγερμένη μορφή της φλουορεσκεΐνης και σχηματίζεται ένα ριζικό κατιόν. Το ριζικό ανιόν του καταλύτη οξειδώνεται προς τη θεμελιώδη του κατάσταση από το οξυγόνο, ενώ σχηματίζεται ένα υπεροξυανιόν το οποίο αποπρωτονιώνει το ριζικό ενδιάμεσο. Το προϊόν προκύπτει έπειτα από απόσπαση ατόμου υδρογόνου.



Σχήμα 2.7 Αντίδραση σύνθεσης βενζιμιδαζολίων με χρήση παραγώγου φλουορεσκεΐνης και προτεινόμενος μηχανισμός.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

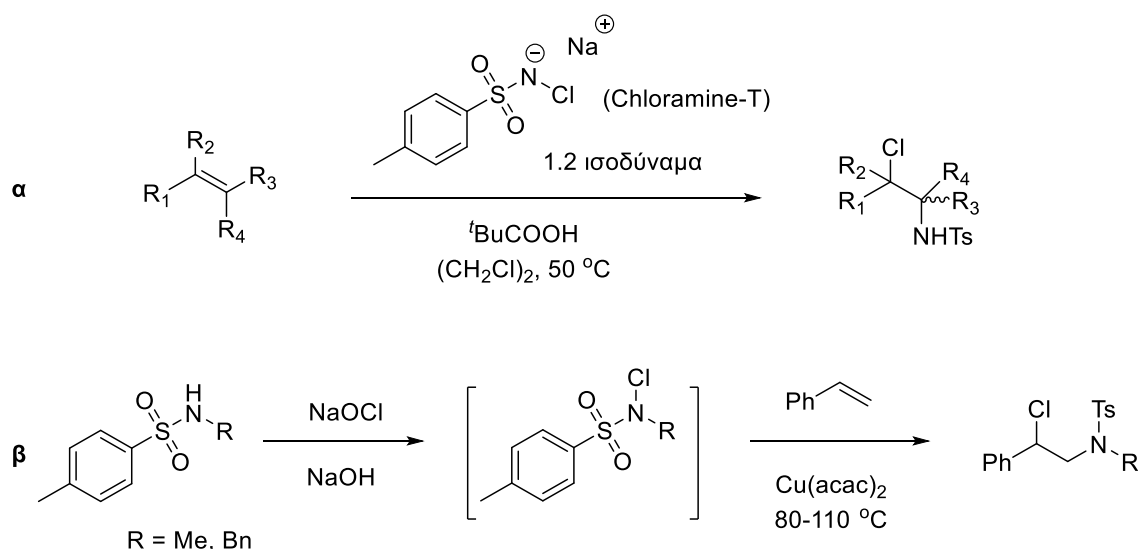
ΑΜΙΝΟ-ΧΛΩΡΙΩΣΗ ΑΛΚΕΝΙΩΝ

3.1 Εισαγωγή

Οι αντιδράσεις αμινο-αλογόνωσης αλκενίων παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τη Συνθετική Οργανική Χημεία. Έχει αναπτυχθεί μια ποικιλία μεθόδων, οι οποίες όμως παρουσιάζουν περιορισμούς είτε λόγω του εύρους εφαρμογής όσον αφορά τα υποστρώματα, παραδείγματος χάριν πολλές από τις εφαρμογές αυτές απαιτούν ενεργοποιημένα αλκένια, είτε λόγω των όχι και τόσο βιώσιμων συνθηκών των αντιδράσεων.^{89,90}

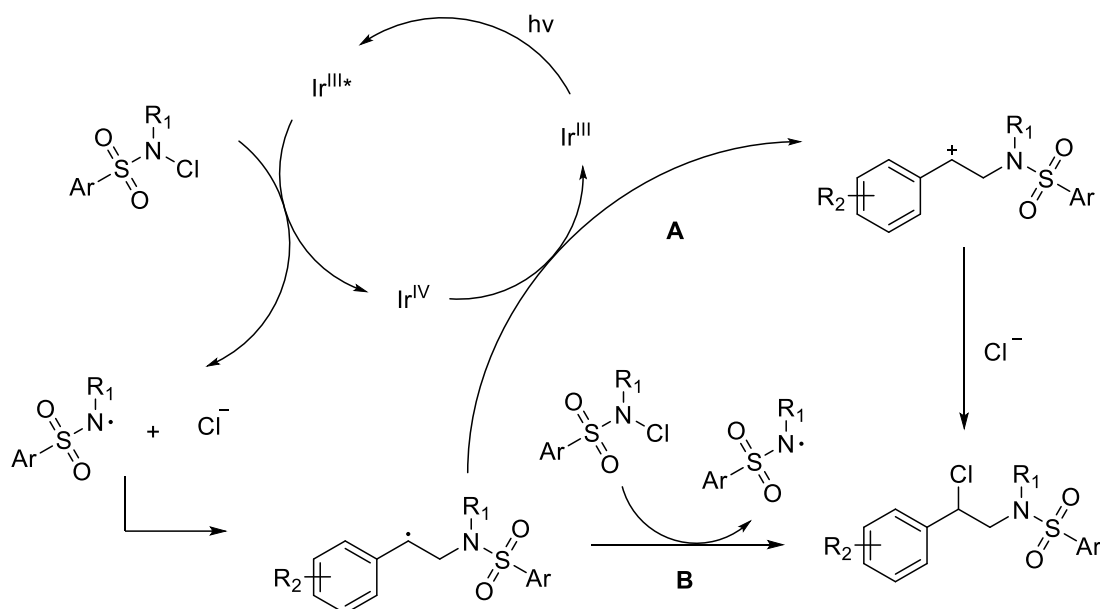
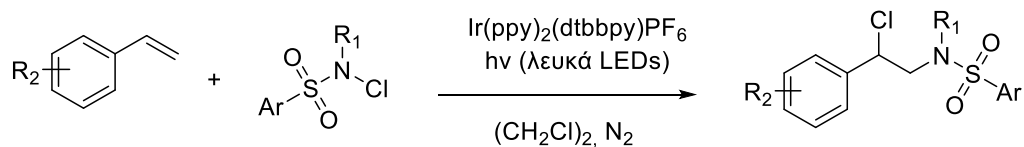
3.2 Σουλφοναμιδίωση-χλωρίωση αλκενίων

Η προσθήκη ενός αλογόνου και μιας αμινομάδας προστατευμένης με μια σουλφονυλο-ομάδα σε μη ενεργοποιημένους διπλούς δεσμούς δεν αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία. Κάποια πρόσφατα παραδείγματα προσθήκης σουλφονάμιδο ομάδας και χλωρίου σε ολεφίνες παρουσιάζονται στο σχήμα 3.1. Η ομάδα του Muniz χρησιμοποίησε Chloramine-T, το οποίο ενεργοποιείται από ένα οξύ για την αμινοχλωρίωση μιας μεγάλης ποικιλίας αλκενίων (Σχήμα 3.1α).⁹¹ Αργότερα, παρουσιάστηκε μια μελέτη προσθήκης χλωρίου και σουλφονάμιδο ομάδας στο στυρένιο με τη χρήση χημείας συνεχούς ροής (continuous flow) και καταλύτη χαλκού (Σχήμα 3.1β).⁹²



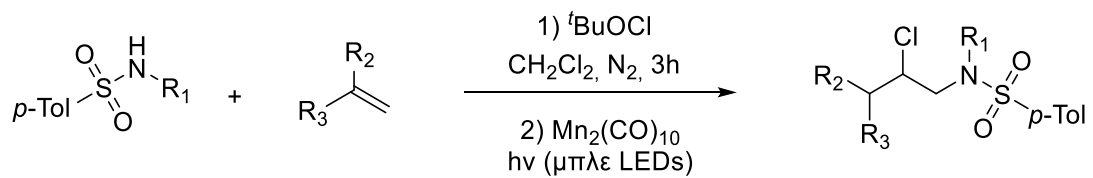
Σχήμα 3.1 Μέθοδοι προσθήκης σουλφονάμιδο ομάδας και χλωρίου σε ολεφίνες.

Η χρησιμότητα της Φωτοχημείας, καθώς και το ενδιαφέρον για την χημεία ριζών αζώτου ώθησαν την ομάδα του Υι να παρουσιάσει μια αντίδραση αμινοχλωρίωσης αλκενίων με *N*-χλωροσουλφοναμίδια με ακτινοβόληση υπό ορατό φως καταλυόμενη από ένα σύμπλοκο ιριδίου (Σχήμα 3.2).⁹³ Στον μηχανισμό που προτείνουν οι συγγραφείς, ο καταλύτης ιριδίου διεγείρεται έπειτα από ακτινοβόληση και η διεγερμένη μορφή του αλληλεπιδρά με το *N*-χλωροσουλφοναμίδιο, οδηγώντας στην οξειδωση του ιριδίου και την παραγωγή της ρίζας αζώτου. Η ρίζα αζώτου στη συνέχεια προστίθεται στον διπλό δεσμό, οδηγώντας στον σχηματισμό ενός άκυκλο ριζικού ενδιάμεσου, το οποίο οξειδώνεται προς το αντίστοιχο καρβοκατιόν, ενώ το βήμα αυτό αναγεννά και τον καταλύτη. Τέλος, το προϊόν σχηματίζεται έπειτα από προσθήκη του Cl⁻ στο καρβοκατιόν. Το προϊόν μπορεί εναλλακτικά να προκύψει και μέσω μιας πορείας ανοικτής ριζικής διάδοσης (B). Το άκυκλο ριζικό ενδιάμεσο μπορεί να αλληλεπιδράσει με το *N*-χλωροσουλφοναμίδιο με αποτέλεσμα τον σχηματισμό της ρίζας αλλά και την προσθήκη χλωρίου και τον σχηματισμό του τελικού προϊόντος.



Σχήμα 3.2 Προσθήκη σουλφοναμιδο-ομάδας και χλωρίου με καταλύτη ιριδίου.

Πρόσφατα, οι Qu, Li και Zhang παρουσίασαν μία μέθοδο δύο βημάτων, όπου στο πρώτο βήμα γίνεται χλωρίωση του σουλφοναμιδίου με tBuOCl , ενώ στο δεύτερο βήμα γίνεται φωτοχημική προσθήκη της σουλφοναμιδο ομάδας και χλωρίου σε ένα διπλό δεσμό με φωτοκαταλύτη μαγγανίου και ακτινοβολία με μπλε φως (Σχήμα 3.3).⁹⁴ Το πρώτο στάδιο είναι μια μη φωτοχημική αντίδραση κατά την οποία σχηματίζεται *in situ* το *N*-χλωροσουλφοναμίδιο. Για το φωτοχημικό δεύτερο στάδιο οι συγγραφείς προτείνουν ότι με ακτινοβολία ο δεσμός Mn-Mn σπάει ομολυτικά δίνοντας $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$, το οποίο αποσπά ένα άτομο Cl από το *N*-χλωροσουλφοναμίδιο σχηματίζοντας μια αμιδο-ρίζα, όπως και $\text{ClMn}(\text{CO})_5$. Από εκεί ο μηχανισμός είναι παρόμοιος με αυτόν του σχήματος 3.2 με δύο πιθανές πορείες, μια ριζική και μία ιοντική.



Σχήμα 3.3 Προσθήκη σουλφοναμιδο-ομάδας και χλωρίου με καταλύτη μαγγανίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΜΙΔΙΩΝ, ΥΔΡΟΞΑΜΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΕΣΤΕΡΩΝ ΑΠΟ ΑΛΔΕΪΔΕΣ

4.1 Εισαγωγή

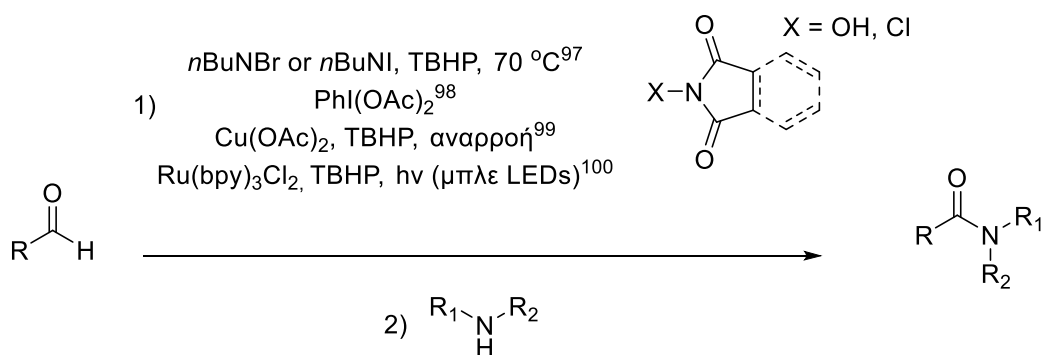
Τα αμίδια, τα υδροξαμικά οξέα και οι εστέρες αποτελούν τρεις κατηγορίες ενώσεων, οι οποίες είναι πολύ καλά μελετημένες τόσο σε χημικό, όσο και σε βιολογικό και φαρμακολογικό επίπεδο.

4.2 Σύνθεση αμιδίων από αλδεΐδες

Ο αμιδικός δεσμός βρίσκεται σε πολλά φυσικά προϊόντα, πολυμερή και φαρμακευτικά προϊόντα, γεγονός που έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πληθώρας εφαρμογών με στόχο τη σύνθεση αμιδίων. Η πρώτη και πιο κλασσική μέθοδος για τη δημιουργία ενός αμιδικού δεσμού είναι η σύζευξη ενός καρβοξυλικού οξέος και μιας αμίνης σε υψηλή θερμοκρασία (>200 °C), ώστε να ξεπεραστεί το ενεργειακό φράγμα και να μην σχηματιστεί άλας. Για την αποφυγή της θέρμανσης έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία διάφορα συζευκτικά αντιδραστήρια για την ενεργοποίηση του καρβοξυλικού οξέος.⁹⁵ Οι μέθοδοι αυτοί παρουσιάζουν μειονεκτήματα, όπως η χρήση στοιχειομετρικών ποσοτήτων των συζευκτικών αντιδραστηρίων και η παραγωγή μεγάλου όγκου τοξικών αποβλήτων. Για το λόγο αυτό συνεχίζεται μέχρι και σήμερα η προσπάθεια εύρεσης καταλυτικών και ηπιότερων μεθόδων σύνθεσης αμιδίων. Η κατάλυση μέσω μετάλλων έχει προσφέρει μια ποικιλία διαφορετικών προσεγγίσεων όσον αφορά τους καταλύτες αλλά και τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται.⁹⁶

Μία ενδιαφέρουσα προσέγγιση είναι η σύνθεση αμιδίων ξεκινώντας από αλδεΐδες και αμίνες και ένας από τους τρόπους υλοποίησης αυτής της χημικής μετατροπής είναι με τη χρήση *N*-υποκατεστημένων ιμιδίων. Ένα παράδειγμα της προσέγγισης αυτής παρουσιάστηκε από την ομάδα του Barbas, η οποία χρησιμοποίησε ένα οργανοκαταλυτικό πρωτόκολλο και *N*-υδροξυιμίδια για τον σχηματισμό ενός ενεργού ενδιάμεσου.⁹⁷ Παρόμοιες διεργασίες λαμβάνουν

χώρα με τη χρήση υπερσθενούς ιωδίου⁹⁸ ή καταλύτη χαλκού.⁹⁹ Το 2016 αναπτύχθηκε ένα φωτοκαταλυτικό πρωτόκολλο με *N*-χλωροσουκινιμίδιο, TBHP και καταλύτη Ru(bpy)₃²⁺. Ο μηχανισμός προτείνεται ότι προχωρά μέσω άκυλο ρίζας (Σχήμα 4.1).¹⁰⁰



Σχήμα 4.1 Τρόποι σύνθεσης αμιδίων από αλδεΐδες με τη χρήση *N*-υποκατεστημένων ιμιδίων.

4.3 Σύνθεση υδροξαμικών οξέων από αλδεΐδες

Τα υδροξαμικά οξέα είναι άλλη μια κατηγορία ενώσεων με ενδιαφέρον και η σύνθεσή τους έχει αποτελέσει πρόκληση για τους συνθετικούς χημικούς. Η πρώτη σύνθεση υδροξαμικών οξέων από αλδεΐδες εμφανίστηκε γύρω στα 1900 με την αντίδραση Angeli-Rimini,^{101,102} η οποία δεν χρησιμοποιείται πλέον λόγω της δυσκολίας απομάκρυνσης ενός παραπροϊόντος. Οι πιο συνήθεις μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα περιλαμβάνουν σύζευξη καρβοξυλικών οξέων ή παραγώγων με *O*-,¹⁰³ *N*-υποκατεστημένες¹⁰⁴ υδροξυλαμίνες ή αππροστάτευτες υδροξυλαμίνες.^{105,106}

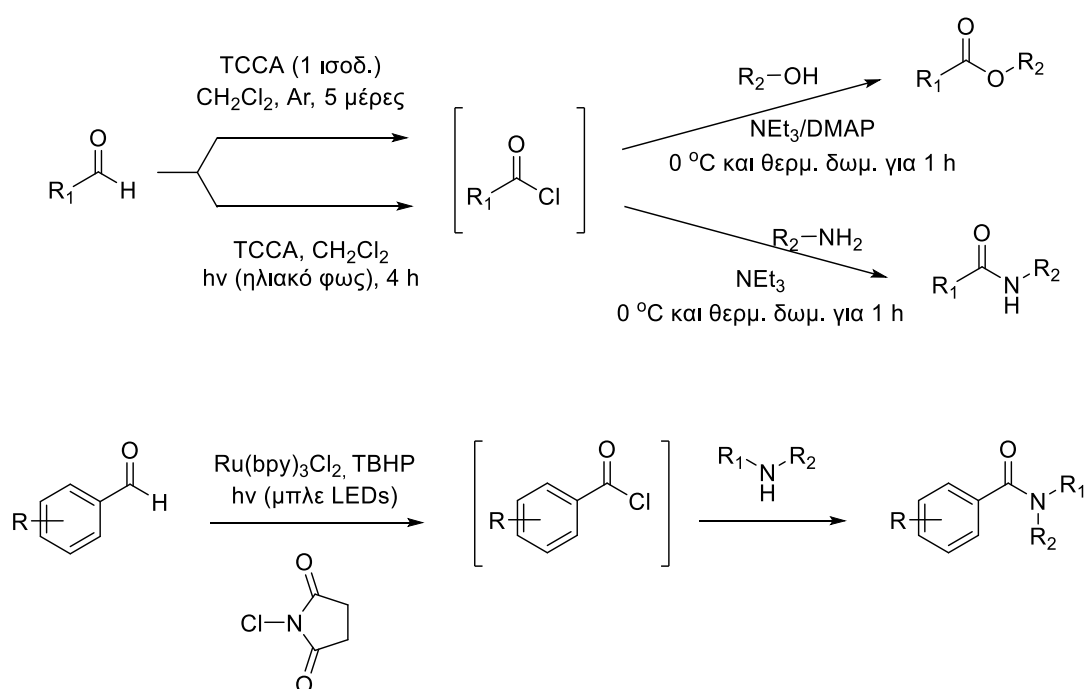
Ωστόσο, η σύνθεση υδροξαμικών οξέων από αλδεΐδες συνεχίζει να είναι επιθυμητή οπότε αναπτύσσονται μέθοδοι προς αυτή την κατεύθυνση όπως είναι η ενεργοποίηση με *N*-υδροξυσουκινιμίδιο και υπερσθενές ιώδιο,¹⁰⁷ όπως και ένα φωτοχημικό πρωτόκολλο που παρουσιάστηκε από την ομάδα του Αναπληρωτή Καθηγητή Χ. Κόκοτου το 2016.¹⁰⁸

4.4 Σύνθεση εστέρων από αλδεΐδες και αλκοόλες

Οι εστέρες αποτελούν ακόμη μία κατηγορία ενώσεων που έχουν μελετηθεί εκτενώς. Οι παραδοσιακοί τρόποι σύνθεσης περιλαμβάνουν σύζευξη καρβοξυλικών οξέων με θέρμανση ή με χρήση συζευκτικών αντιδραστηρίων,¹⁰⁹ η χρήση των οποίων, όπως αναφέρθηκε, παρουσιάζει μειονεκτήματα. Για το λόγο αυτό αναπτύσσονται εναλλακτικές προσεγγίσεις για τη σύνθεσή τους. Μια από αυτές είναι η οξειδωτική εστεροποίηση αλκοολών με αλδεΐδες και επιτυγχάνεται με τη χρήση διάφορων οξειδωτικών αντιδραστηρίων ή καταλύεται από μέταλλα μετάπτωσης ή καρβένια.^{110,111}

4.5 Ακυλοχλωρίδια από αλδεΐδες

Τα ακυλοχλωρίδια είναι χρήσιμα ενδιάμεσα στην Οργανική Σύνθεση και προκύπτουν συνήθως από καρβοξυλικά οξέα.¹¹² Η σύγχρονη Οργανική Σύνθεση έχει προσφέρει τρόπους για τον *in-situ* σχηματισμό τους από αλδεΐδες με τη χρήση τριχλωροϊσοκυανουρικού οξέος (TCCA)¹¹³ ή φωτοχημικά με χρήση καταλυτικής ποσότητας TCCA¹¹⁴ ή με φωτοκαταλύτη ρουθηνίου¹⁰⁰ παρέχοντας πρόσβαση σε ενώσεις, όπως εστέρες και αμίδια (Σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.2 Αντιδράσεις *in-situ* σχηματισμού ακυλοχλωριδίων από αλδεΐδες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΟΥΛΦΙΔΙΩΝ ΣΕ ΣΟΥΛΦΟΞΕΙΔΙΑ

5.1 Εισαγωγή

Η πρώτη αναφορά σύνθεσης σουλφοξειδίων χρονολογείται στο 1865¹¹⁵ και από τότε το ερευνητικό ενδιαφέρον για αυτή την κατηγορία ενώσεων και τις εφαρμογές της παραμένει αμείωτο. Τα σουλφοξειδία συνήθως προκύπτουν από την οξείδωση των αντίστοιχων σουλφιδίων, για την οποία έχει αναπτυχθεί μια πολύ μεγάλη ποικιλία μεθόδων, ενώ αποτελεί πρόκληση η αποφυγή της περαιτέρω οξείδωσής τους προς τις αντίστοιχες σουλφόνες. Οι πιο κοινές προσεγγίσεις περιλαμβάνουν οξειδωτικά, όπως είναι τα παράγωγα αλογόνων και το φιλικότερο προς το περιβάλλον υπεροξειδίο του υδρογόνου, το οποίο είναι το συνηθέστερο πια σε καταλυτικές και μη μεθόδους.¹¹⁶⁻¹¹⁸ Μία εναλλακτική προσέγγιση είναι η οξείδωση σουλφιδίων από το οξυγόνο, στην οποία θα εστιάσουμε στο κεφάλαιο αυτό.

5.2 Οξείδωση σουλφιδίων από οξυγόνο

Η οξείδωση από οξυγόνο, είτε ατμοσφαιρικό είτε με διοχέτευση στο μίγμα της αντίδρασης ως αέριο, παρουσιάζει πλεονεκτήματα, καθώς δεν χρησιμοποιείται στοιχειομετρική ποσότητα αντιδραστηρίων και δεν παράγονται πολλά απόβλητα.

Οι πρώτες εφαρμογές οξείδωσης σουλφιδίων με τη χρήση οξυγόνου απαιτούσαν υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες¹¹⁹ ή υψηλές πιέσεις και καταλύτες όπως σύμπλοκα ρουθηνίου.¹²⁰ Αργότερα, αναπτύχθηκαν μέθοδοι οι οποίες δεν απαιτούσαν υψηλές πιέσεις και περιλάμβαναν χρήση μεταλλικών καταλυτών, όπως σύμπλοκα Pd,¹²¹ Co,¹²² Ru,¹²³ Fe,¹²⁴ νιτρικά άλατα Fe και Cu.¹²⁵ Έχει ακόμη αναφερθεί η χρήση οξειδίων του αζώτου, όπως NaNO₂¹²⁶ και TBN.¹²⁷ Σε μια προσπάθεια ανάπτυξης ηπιότερων τεχνικών έχουν χρησιμοποιηθεί πρωτόκολλα βασισμένα σε φλαβίνες.^{128,129}

Ο τομέας της ετερογενούς κατάλυσης έχει επίσης συμβάλει στην αξιοποίηση του μοριακού οξυγόνου για την σύνθεση σουλφοξειδίων με χρήση

νανοσωματιδίων πολυοξομεταλλικών ιόντων (POMs),¹³⁰ μικροπορόδων πολυμερών (CMPs) συζευγμένων με Fe¹³¹ ή MnO₂ σε συνδυασμό με ιόντα Mo⁺².¹³² Έχει αναφερθεί επίσης η οξειδωση σουλφιδίων με καταλύτη Mn σε ένα ιοντικό υγρό.¹³³ Μία πολύ πρόσφατη μέθοδος που έχει παρουσιαστεί είναι η οξειδωση σουλφιδίων υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου και θέρμανση με διαλύτη διμεθυλο-πολυαιθυλενογλυκόλη.¹³⁴

5.2.1 Φωτοχημικές μέθοδοι οξειδωσης σουλφιδίων

Η φωτοχημική οξειδωση των σουλφιδίων είναι γνωστή από το 1962 από τον Schenck,¹³⁵ ενώ η οξειδωση σουλφιδίων μέσω ¹O₂ έχει μελετηθεί την περίοδο του 1990.^{136,137} Κάποιες από τις πρώτες εφαρμογές χρονολογούνται στην περίοδο 1997-1999, όπου αναφέρθηκε η χρήση οργανικών φωτοκαταλυτών, όπως DCA¹³⁸ και Rose Bengal,¹³⁹ αλλά και η χρήση τετρανιτρομεθανίου.¹⁴⁰ Ωστόσο, κυρίως μετά το 2010, με την εισαγωγή μεθόδων που εκμεταλλεύονται το ορατό φως με πιο απλές διατάξεις, όπως κοινές λάμπες φθορισμού ή LEDs, πολλές ερευνητικές ομάδες αξιοποίησαν φωτοχημικά πρωτόκολλα για την οξειδωση σουλφιδίων σε σουλφοξειδία με χρήση τόσο ομογενών, όσο και ετερογενών φωτοκαταλυτών, ενώ από το 2016 παρατηρείται αύξηση αναφορών οργανικών φωτοευαίσθητοποιητών.

Ετερογενείς μέθοδοι

Το σύμπλοκο Ru(bpy)₃²⁺ σε συνδυασμό με ένα πυροχλωρικό σύμπλοκο προσδεμένα σε μια πολυμερική μεμβράνη είναι από τις πρώτες αναφορές ετερογενούς κατάλυσης με ορατό φως στην οξειδωση σουλφιδίων με οξυγόνο.¹⁴¹ Στην περίπτωση αυτή, αντίθετα με τους κλασσικούς τρόπους οξειδωσης από οξυγόνο, η οξειδωση δεν γίνεται απευθείας μέσω του μοριακού οξυγόνου, αλλά μέσω σχηματισμού H₂O₂ ως ενδιάμεσο.

Τα πορώδη πολυμερικά υλικά αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία ετερογενών καταλυτών. Η ομάδα του Zhang ανέπτυξε ένα πορώδες πολυμερές το οποίο με ακτινοβολία με ορατό φως μετέτρεψε επιτυχώς μια σειρά σουλφιδίων σε σουλφοξειδία.¹⁴² Αργότερα, για τον ίδιο σκοπό αναπτύχθηκαν πολυμερικές

δομές με βάση την πορφυρίνη,^{143,144} ένα οργανομεταλλικό πολυμερές¹⁴⁵ και πρόσφατα ένα πολυμερές βασισμένο στην ανθρακινόνη.¹⁴⁶

Μια ακόμη κατηγορία ετερογενών φωτοκαταλυτών που έχει χρησιμοποιηθεί είναι οι νανοδομές νιτριδίου του άνθρακα είτε σε συνδυασμό με μια αλδεΐδη,¹⁴⁷ είτε ως υβριδικές δομές με CdS¹⁴⁸ ή ένα φουλλερένιο.¹⁴⁹ Έχει επίσης αναφερθεί η χρήση λευκόχρυσου σε συνδυασμό με BiVO₄,¹⁵⁰ καθώς και η χρήση τριαιθυλαμίνης σε συνδυασμό με TiO₂.¹⁵¹

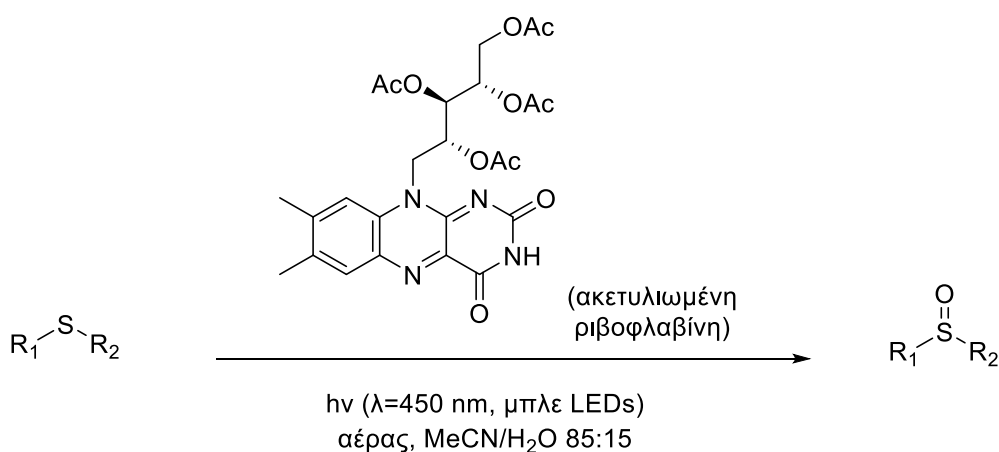
Οι οργανικές βαφές είναι γνωστοί φωτοοργανοκαταλύτες, όμως μπορούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά και στην ετερογενή κατάλυση με πρόσδεση στα κατάλληλα υλικά. Μια από τις πρώτες αναφορές οξειδωσης σουλφιδίων από οξυγόνο είναι μέσω methylene blue προσδεμένου σε ένα ορυκτό,¹⁵² ενώ ακολούθησαν αναφορές κατάλυσης από προσδεμένη alizarin red σε νανοσωματίδια TiO₂¹⁵³ και Eosin Y σε ένα πολυμερές.¹⁵⁴

Ομογενείς μέθοδοι

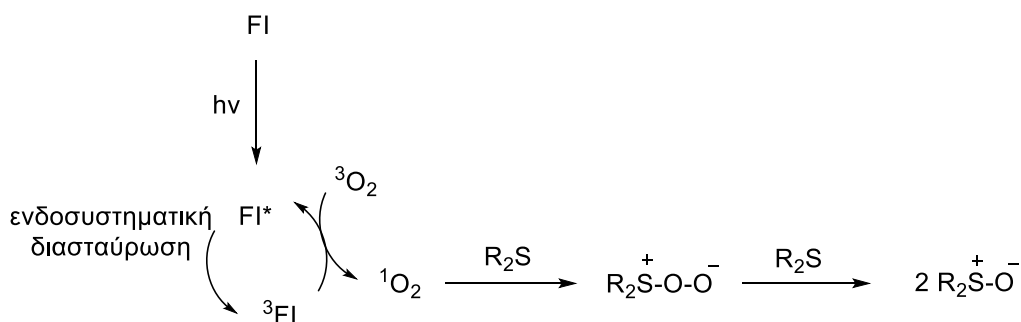
Στον τομέα της ομογενούς κατάλυσης υπάρχουν σημαντικές αναφορές μετάλλων, όπως είναι ένα πορφυρινικό σύμπλοκο Pd,¹⁵⁵ ένα σύμπλοκο Ru-Cu,¹⁵⁶ BiO₅Br₂,¹⁵⁷ UO₂²⁺,¹⁵⁸ ενώ οι Mizuno-Suzuki-Yamaguchi έχουν αναπτύξει μια σειρά από πολυοξομεταλλικά ιόντα ως καταλύτες για την φωτοχημική οξειδωση σουλφιδίων.¹⁵⁹⁻¹⁶¹

Στα πλαίσια ανάπτυξης ηπιότερων και φιλικότερων στο περιβάλλον μεθόδων πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν επιχειρήσει να χρησιμοποιήσουν οργανικούς φωτοευαίσθητοποιητές για την αντίδραση οξειδωσης σουλφιδίων με οξυγόνο. Το ιόν *N*-μεθυλοκινολίνιου, το 9,10-δικυανοανθρακένιο και το ιόν 2,4,6-τριφαινυλοπυρυλίου είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν από τις ομάδες των Baciocchi¹⁶² και Albini¹⁶³ τα έτη 2003 και 2008 για την μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης αυτής. Το 2011 παρουσιάστηκε μια μελέτη οξειδωσης της θειοανισόλης με χρήση οργανικών βαφών BODIPY.¹⁶⁴ Μία από τις σημαντικότερες συνεισφορές, που παρουσιάστηκε ένα χρόνο αργότερα, είναι η χρήση ενός ακετυλιωμένου παραγώγου της ριβοφλαβίνης από τους König και Cibulka,¹⁶⁵ ενώ η ίδια ομάδα προχώρησε σε περαιτέρω μελέτη του

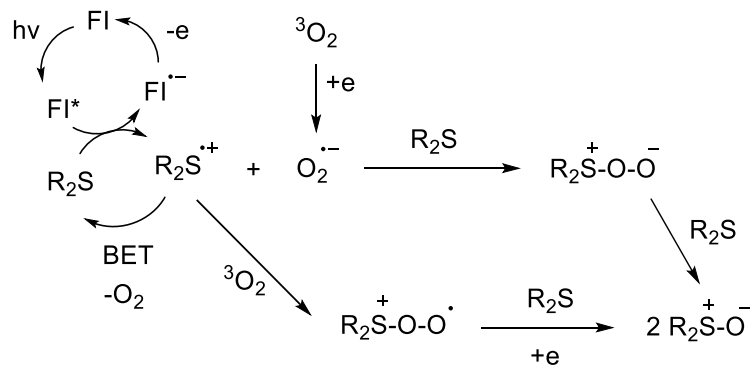
πρωτοκόλλου αυτού το 2016 (Σχήμα 5.1).¹⁶⁶ Προτείνεται ότι η οξείδωση λαμβάνει χώρα μέσω και των δύο πιθανών μηχανισμών, δηλαδή και μέσω $^1\text{O}_2$ (Σχήμα 5.2) και μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου (Σχήμα 5.3). Στην πρώτη περίπτωση, ο φωτοκαταλύτης μέσω μεταφοράς ενέργειας οδηγεί στον σχηματισμό $^1\text{O}_2$, με το οποίο αλληλεπιδρά το υπόστρωμα προς σχηματισμό του ενδιαμέσου (Σχήμα 5.2). Στην περίπτωση του μηχανισμού μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου, σχηματίζεται ένα ριζικό κατιόν θείου (Σχήμα 5.3). Όπως αναλύεται από τους συγγραφείς, η αλληλεπίδραση του ριζικού κατιόντος του υποστρώματος με το υπεροξυανιόν δεν είναι ιδιαίτερα παραγωγική καθώς λαμβάνει χώρα οπισθομεταφορά ηλεκτρονίου (back electron transfer, BET). Ωστόσο, η οξείδωση είναι πιθανότερο ότι συμβαίνει μέσω της αντίδρασης του ριζικού κατιόντος με $^3\text{O}_2$.



Σχήμα 5.1 Οξείδωση σουλφιδίων με καταλύτη ριβοφλαβίνης.

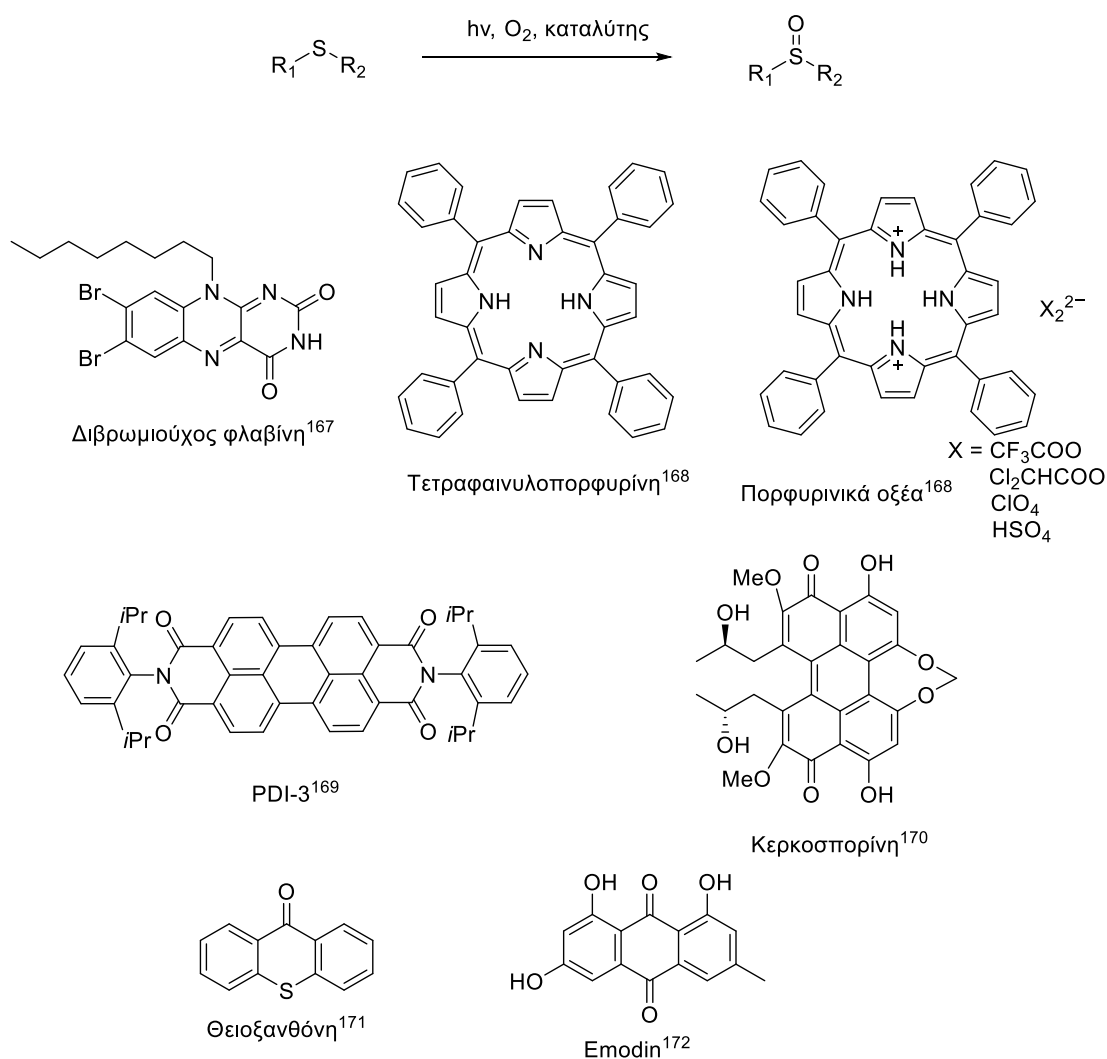


Σχήμα 5.2 Μηχανισμός οξείδωσης σουλφιδίων με καταλύτη ριβοφλαβίνης (FI) μέσω $^1\text{O}_2$.



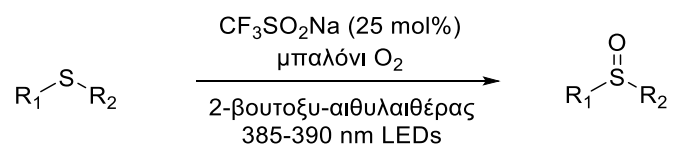
Σχήμα 5.3 Μηχανισμός οξειδωσης με καταλύτη ριβοφλαβίνης (Fl) μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου.

Την περίοδο 2018-2020, το ερευνητικό ενδιαφέρον συνέχισε να στρέφεται προς οργανικούς φωτοευαίσθητοποιητές, οι οποίοι απορροφούν στην περιοχή του ορατού φωτός. Η αποτελεσματικότητα των ενώσεων φλαβίνης και των πορφυρινικών ενώσεων σε φωτοχημικές αντιδράσεις οδήγησαν στην δοκιμή της αποτελεσματικότητας ενός βρωμιωμένου παραγώγου φλαβίνης σε σύγκριση με τη μη βρωμιωμένη αντίστοιχη φλαβίνη,¹⁶⁷ καθώς και στην ανάπτυξη πορφυρινικών οξέων¹⁶⁸ για την αερόβια φωτοχημική οξείδωση σουλφιδίων. Αποτελεσματικούς φωτοευαίσθητοποιητές αποτέλεσαν επίσης οργανικές ενώσεις όπως ένα διμίδιο περυλενίου,¹⁶⁹ το οποίο ανήκει στην κατηγορία των οργανικών βαφών, η κερκοσπορίνη,¹⁷⁰ η οποία προέρχεται από μικροοργανισμούς, το απλό οργανικό μόριο θειοξανθόνη,¹⁷¹ καθώς και ένα φυσικό παράγωγο ανθρακινόνης, το emodin.¹⁷²

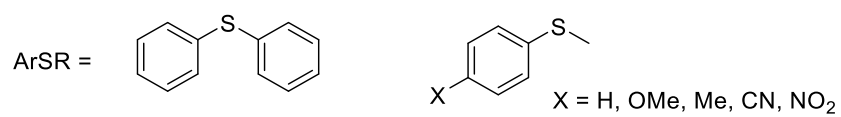
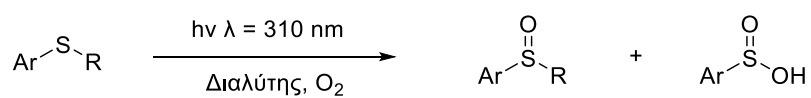


Σχήμα 5.4 Οργανικοί φωτοευαισθητοποιητές για οξείδωση σουλφιδίων.

Πρόσφατα παρουσιάστηκε η φωτοχημική οξείδωση σουλφιδίων με χρήση CF_3SO_2Na σε συνδυασμό με 2-βουτοξυ-αιθυλαιθέρα ως διαλύτη υπό ατμόσφαιρα οξυγόνου (Σχήμα 5.5).¹⁷³ Αξίζει να σημειωθεί ότι οι Bonesi και Albini το 2017 μελέτησαν τη συμπεριφορά μιας σειράς υποκατεστημένων θειοανισολών και του διφαινυλο σουλφιδίου όταν ακτινοβολούνται σε μήκος κύματος 310 nm, δείχνοντας ότι μπορούν να οξειδωθούν προς τα αντίστοιχα σουλφοξείδια, χωρίς την παρουσία ευαισθητοποιητή, όμως σε χαμηλές αποδόσεις και παρατηρώντας παράλληλη σχάση του δεσμού S-R (Σχήμα 5.6).¹⁷⁴



Σχήμα 5.5 Φωτοχημική οξείδωση σουλφιδίων με καταλύτη CF₃SO₂Na.



Διαλύτης: MeOH, CH₂Cl₂, MeCN

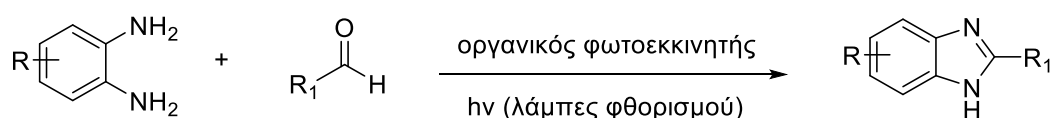
Σχήμα 5.6 Φωτοχημική οξείδωση και αποσύνθεση σουλφιδίων μετά από ακτινοβόληση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

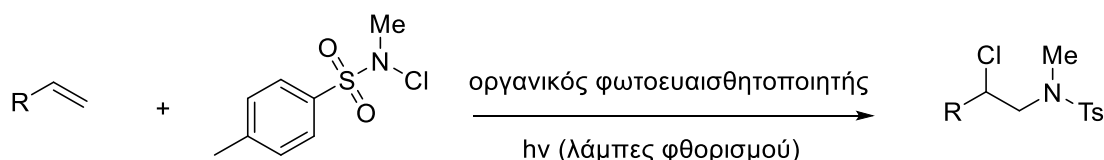
ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η Φωτοχημεία, εκμεταλλευόμενη το φως ως πηγή ενέργειας, παρέχει νέες και φιλικότερες προς το περιβάλλον προσεγγίσεις για την πραγματοποίηση χημικών μετασχηματισμών. Συνεπώς, αποτελεί έναν τομέα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον, ο οποίος αναπτύσσεται διαρκώς και με ταχείς ρυθμούς. Σε αυτό το πλαίσιο, σκοπό της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η εφαρμογή της Φωτοχημείας στην Οργανική Σύνθεση. Συγκεκριμένα, μας απασχόλησαν:

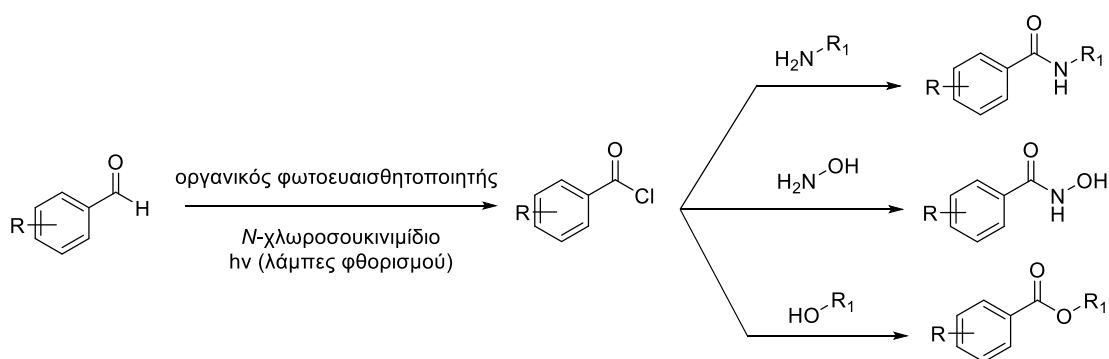
- Η ανάπτυξη ενός φωτοχημικού πρωτοκόλλου σύνθεσης βενζιμιδαζολίων από αλδεΐδες και διαμίνες.



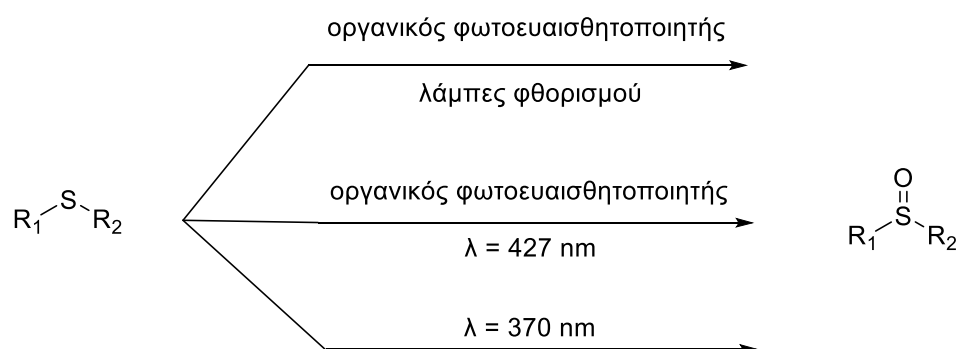
- Η φωτοχημική αμινο-χλωρίωση αλκενίων με *N*-χλωροσουλφοναμίδια.



- Η ανάπτυξη μεθόδου φωτοχημικής ενεργοποίησης αλδεϋδών για τη σύνθεση αμιδίων, υδροξαμικών οξέων και εστέρων.



- Η μελέτη της φωτοχημικής οξείδωσης σουλφιδίων σε σουλφοξείδια.

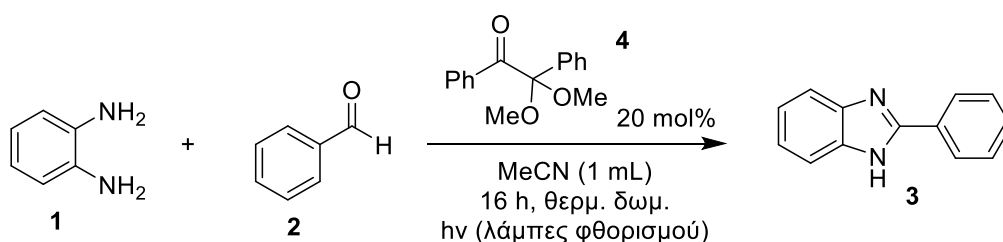


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΒΕΝΖΙΜΙΔΑΖΟΛΙΩΝ ΑΠΟ ΔΙΑΜΙΝΕΣ ΚΑΙ ΑΛΔΕΥΔΕΣ

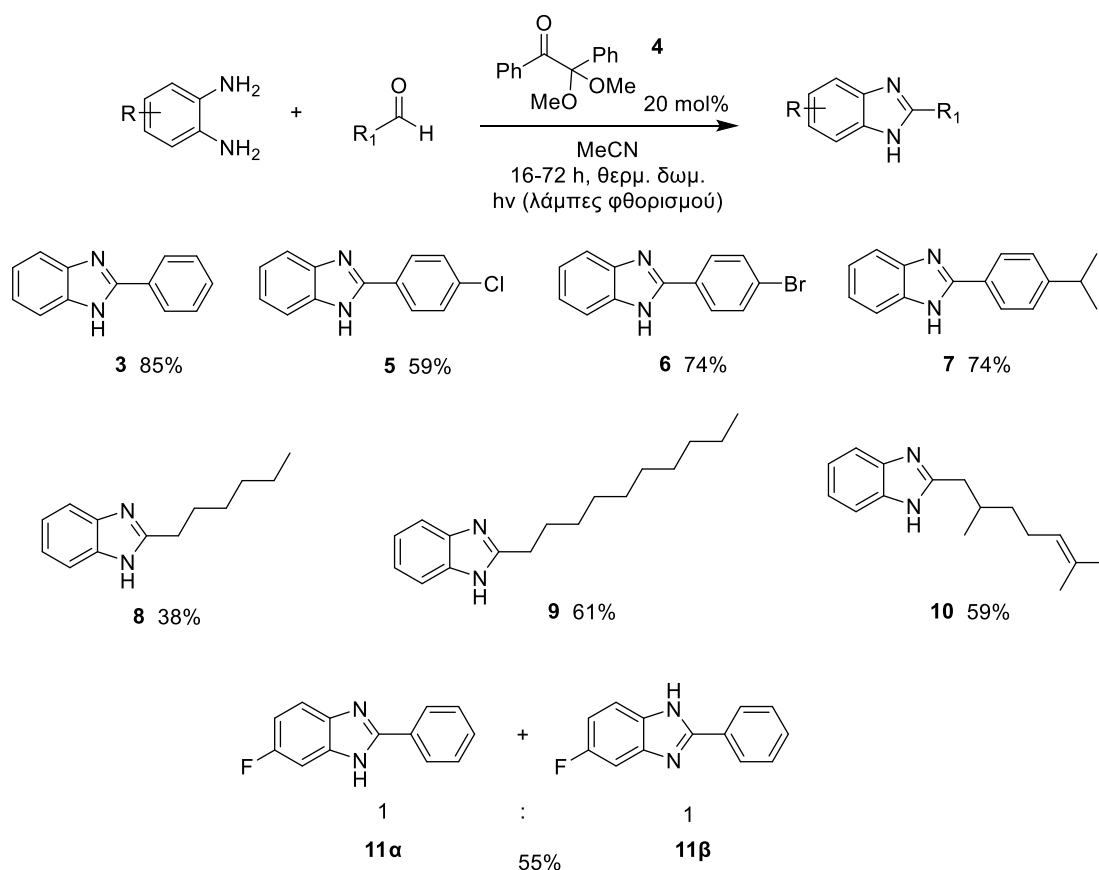
Αντικείμενο του παρόντος κεφαλαίου αποτελεί η ανάπτυξη μια φωτοχημικής μεθόδου σύνθεσης βενζιμιδαζολίων από διαμίνες και αλδεύδες. Η μελέτη της συγκεκριμένης αντίδρασης, πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Μαίρη Αποστολοπούλου στα πλαίσια του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσής της, καθώς και με τον υποψήφιο διδάκτορα Νικόλαο Νικήτα.

Οι βέλτιστες συνθήκες της αντίδρασης βρέθηκαν ότι είναι η χρήση 2,2-διμεθοξυ-2-φαινυλοακετοφαινόνης σε ποσότητα 20 mol% ως φωτοεκκινήτη, ακετονιτρίλιο ως διαλύτη και ακτινοβολήση με λαμπτήρες φθορισμού για 16 ώρες.



Σχήμα 7.1 Βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης ο-φαινυλενοδιαμίνης με βενζαλδεύδη.

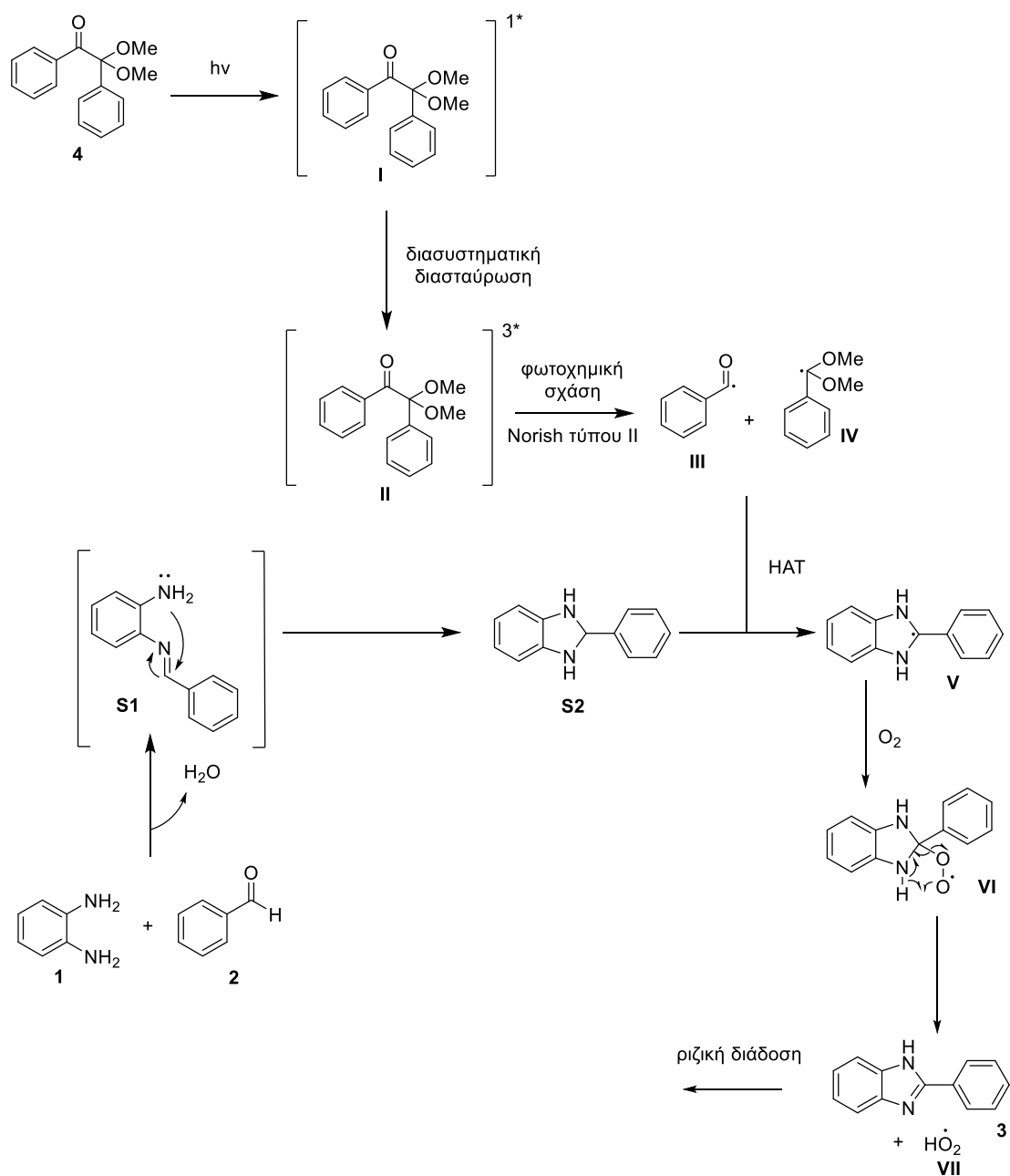
Έχοντας καταλήξει στις βέλτιστες συνθήκες του φωτοκαταλυτικού πρωτοκόλλου, επόμενο στόχο αποτέλεσε η εξερεύνηση του εύρους των υποστρωμάτων για τα οποία βρίσκει εφαρμογή.



Σχήμα 7.2 Φωτοχημική σύνθεση 2-υποκατεστημένων βενζιμιδαζολίων.

Αρχικά, η εφαρμογή του πρωτοκόλλου πραγματοποιήθηκε σε μια σειρά αρωματικών αλδευδών στην αντίδραση με την *o*-φαινυλενοδιαμίνη, οδηγώντας στα αντίστοιχα βενζιμιδαζόλια **3** έως **7** σε πολύ καλές αποδόσεις. Δοκιμάστηκαν επίσης πολυαρωματικά και ετεροκυκλικά υποστρώματα, τα οποία έδωσαν προϊόντα σε καλές αποδόσεις μετά από παρατεταμένο χρόνο ακτινοβολήσης (48 ώρες). Το πρωτόκολλο βρίσκει εφαρμογή επιτυχώς και σε αλειφατικές αλδεΰδες (προϊόντα **8** έως **10**) μετά από παρατεταμένο χρόνο ακτινοβολήσης (72 ώρες). Τέλος, δοκιμάστηκαν και διαφορετικές διαμίνες με βενζαλδεΰδη δίνοντας επιτυχώς τα αντίστοιχα προϊόντα. Συγκεκριμένα, η 4-φθορο-1,2-φαινυλενοδιαμίνη αντιδρώντας με βενζαλδεΰδη έδωσε μίγμα τοποϊσομερών (προϊόντα **11α** και **11β**) σε αναλογία 1:1.

Μετά από μηχανιστικές μελέτες που διεξήχθησαν, ο μηχανισμός ο οποίος προτείνουμε είναι ο παρακάτω (Σχήμα 7.3). Αρχικά, η βενζαλδεΐδη και η διαμίνη αντιδρούν, δίνοντας το ιμινιακό ενδιάμεσο **S1**, το οποίο κυκλοποιείται στο ενδιάμεσο **S2**. Η 2,2-διμεθοξυ-2-φαινυλοακετοφαινόνη (**4**) όταν ακτινοβοληθεί μεταβαίνει στην απλή διεγερμένη κατάσταση **I** και υφίσταται διασυστηματική διασταύρωση, καταλήγοντας στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση **II**. Μετά από φωτοχημική α-σχάση Norrish τύπου II, παράγεται μια βενζόυλο ρίζα (**III**) και η α,α-διμεθοξυβένζυλο ρίζα (**IV**), με την πρώτη να είναι πιθανότερα μεγαλύτερης δραστικότητας. Οι ρίζες αυτές μπορούν να αποσπασούν ένα άτομο υδρογόνου από το ενδιάμεσο **S2**, οδηγώντας στο ριζικό ενδιάμεσο **V**. Σχηματίζεται το ενδιάμεσο **VI** μετά από αντίδραση με οξυγόνο και μέσω ενδομοριακής μετατόπισης σχηματίζεται το προϊόν και η ρίζα **VII**, η οποία είναι υπεύθυνη για την ριζική διάδοση.



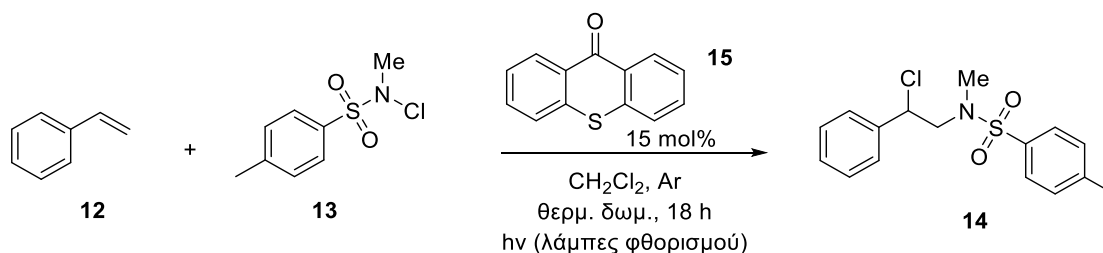
Σχήμα 7.3 Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση ο-φαινυλενοδιαμίνης με αλδεύδες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΑΜΙΝΟ-ΧΛΩΡΙΩΣΗ ΑΛΚΕΝΙΩΝ

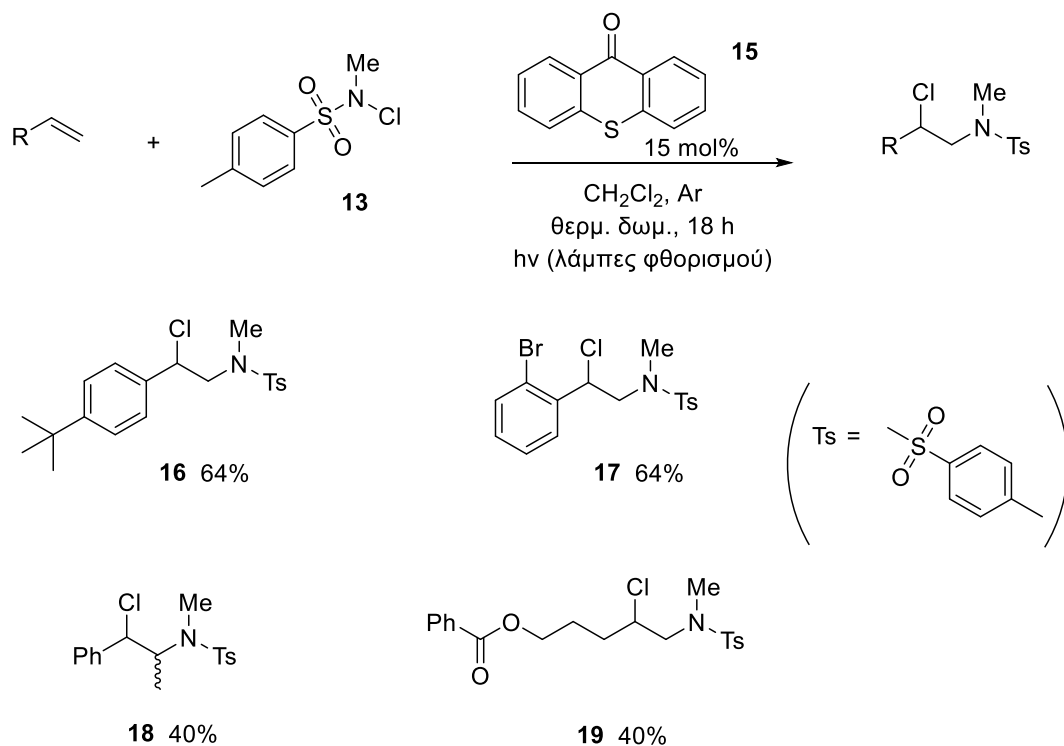
Η φωτοχημική αμινο-χλωρίωση αλκενίων διεξήχθη στο μεγαλύτερο μέρος της από τον υποψήφιο διδάκτορα Κωνσταντίνο Κωνσταντίνου, ο οποίος πραγματοποίησε την μελέτη εύρεσης των βέλτιστων συνθηκών της αντίδρασης και την εφαρμογή της στα περισσότερα υποστρώματα, καθώς και από τον υποψήφιο διδάκτορα Νικόλαο Νικήτα. Στο πρωτόκολλο αυτό γίνεται αμινο-χλωρίωση στον διπλό δεσμό μιας ποικιλίας αλκενίων.

Οι βέλτιστες συνθήκες της αντίδρασης είναι η χρήση θειοξανθόνης σε ποσότητα 15 mol%, διχλωρομεθάνιο ως διαλύτη και ακτινοβολήση με λαμπτήρες φθορισμού για 18 ώρες.



Σχήμα 8.1 Βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης στυρενίου με *N*-χλωρο-*N*,4-διμεθυλοβενζοσουλφοναμίδιο.

Κατά την φωτοχημική αντίδραση αλκενίων με *N*-χλωροσουλφοναμίδια πραγματοποιείται προσθήκη της σουλφοναμιδο-ομάδας και του χλωρίου στον διπλό δεσμό. Αρχικά, δοκιμάστηκαν ως υποστρώματα υποκατεστημένα στυρένια, αντιδρώντας με *N*-χλωρο-*N*,4-διμεθυλοβενζοσουλφοναμίδιο και οδήγησαν στα αντίστοιχα προϊόντα **16** και **17** σε πολύ καλές αποδόσεις. Στην περίπτωση του *trans*- β -μεθυλοστυρενίου παρατηρήθηκε μειωμένη απόδοση (προϊόν **18**), ενώ προέκυψε ζεύγος διαστερομερών σε αναλογία 9:1. Το πρωτόκολλο αυτό εφαρμόστηκε και στον πεντενυλοβενζοϊκό εστέρα, δίνοντας το αντίστοιχο προϊόν **19** σε μέτρια απόδοση.



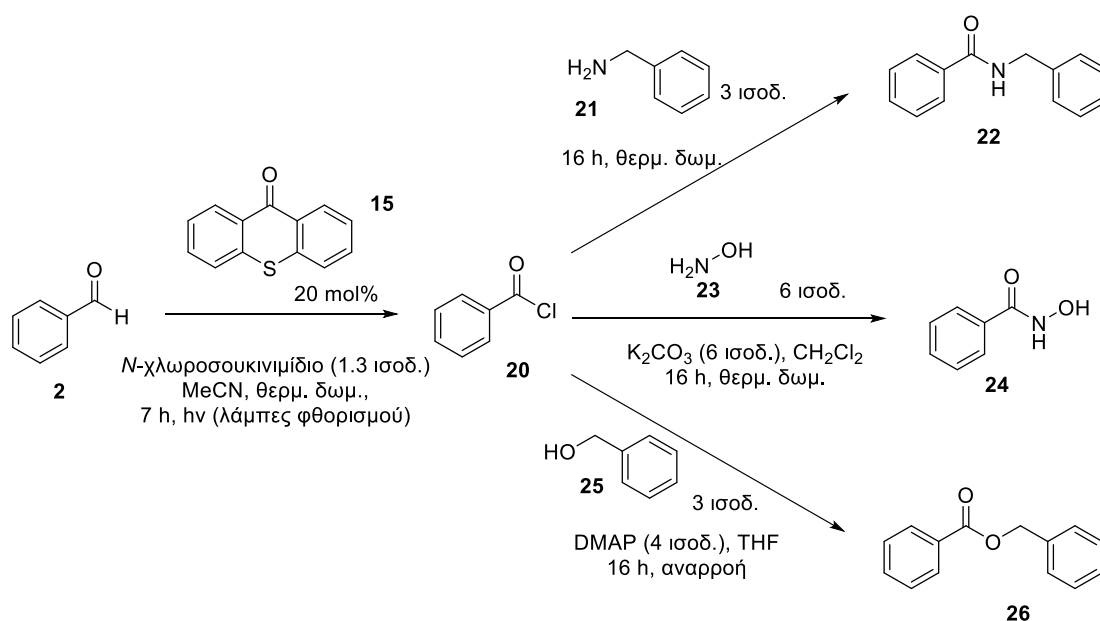
Σχήμα 8.2 Φωτοχημική αμινοχλωρίωση αλκενίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΑΛΔΕΥΔΩΝ: ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΜΙΔΙΩΝ, ΥΔΡΟΞΑΜΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΕΣΤΕΡΩΝ

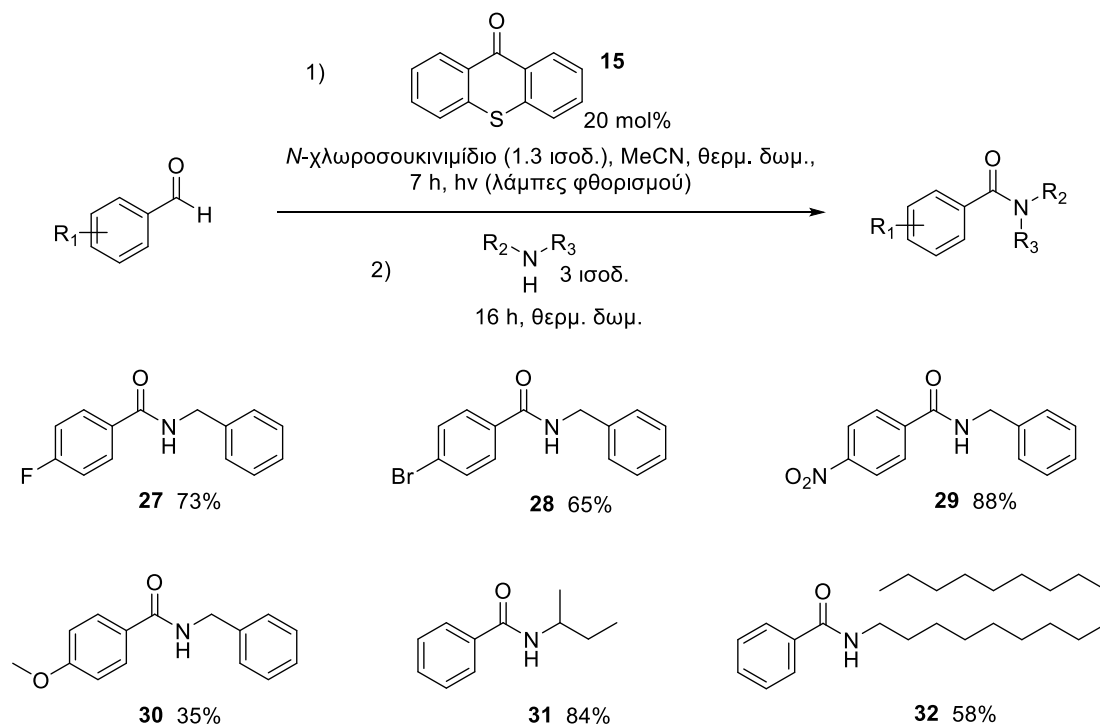
Η παρούσα μελέτη αφορά την ενεργοποίηση αρωματικών αλδευδών προς ακυλοχλωρίδια και την ακόλουθη αντίδραση τους με αμίνες, υποκατεστημένες και μη υδροξυλαμίνες και αλκοόλες προς τον σχηματισμό αμιδίων, υδροξαμικών οξέων και εστέρων αντίστοιχα. Στα πλαίσια συνεργασίας με τον υποψήφιο διδάκτορα Νικόλαο Νικήτα και τις μεταπτυχιακές φοιτήτριες Άννα Τσουκάκη και Μαίρη Αποστολοπούλου πραγματοποιήθηκε επανάληψη κάποιων πειραμάτων και σύνθεση νέων υποστρωμάτων.

Η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών της φωτοχημικής αντίδρασης πραγματοποιήθηκε με την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Άννα Τσουκάκη υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Χ. Κόκοτου και του υποψήφιου διδάκτορα Ν. Νικήτα. Η μελέτη των πρωτοκόλλων σύνθεσης υδροξαμικών οξέων και εστέρων πραγματοποιήθηκε από την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Μαίρη Αποστολοπούλου και τον υποψήφιο διδάκτορα Νικόλαο Νικήτα. Παρακάτω παρουσιάζονται οι βέλτιστες συνθήκες των αντιδράσεων.



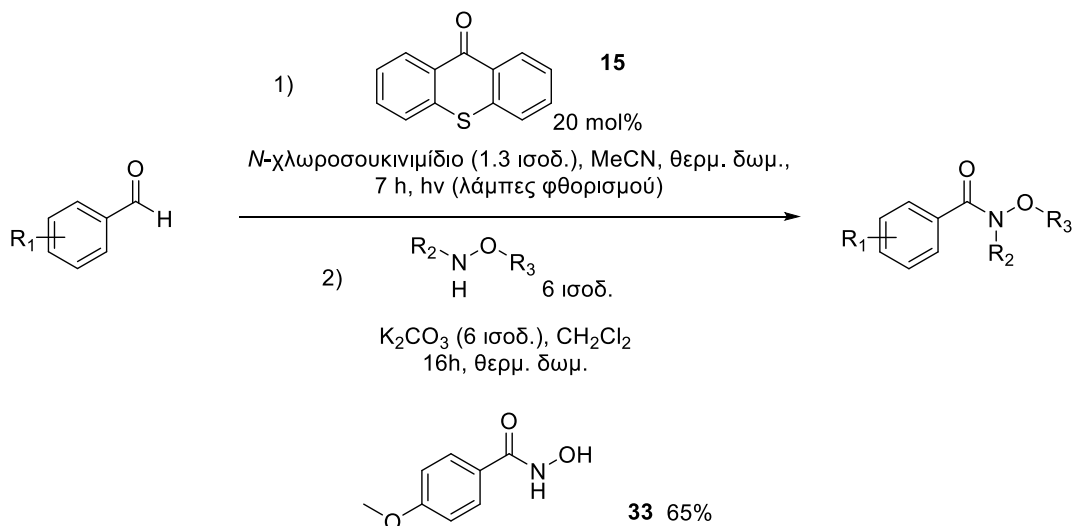
Σχήμα 9.1 Βέλτιστες συνθήκες μετατροπής βενζαλδεΐδης σε ακυλοχλωρίδιο και αντιδράσεων με βενζυλαμίνη, υδροξυλαμίνη και βενζυλική αλκοόλη.

Υποκατεστημένες αρωματικές αλδεΐδες, μετά από ακτινοβόληση και αντίδραση με βενζυλαμίνη, οδήγησαν στα αντίστοιχα αμίδια **27** έως **30** σε πολύ καλές έως μέτριες αποδόσεις, ενώ ξεκινώντας από βενζαλδεΐδη και χρησιμοποιώντας την *sec*-βουτυλαμίνη και την ολεϋλαμίνη παραλάβαμε τα αντίστοιχα προϊόντα **31** και **32** σε καλές αποδόσεις.



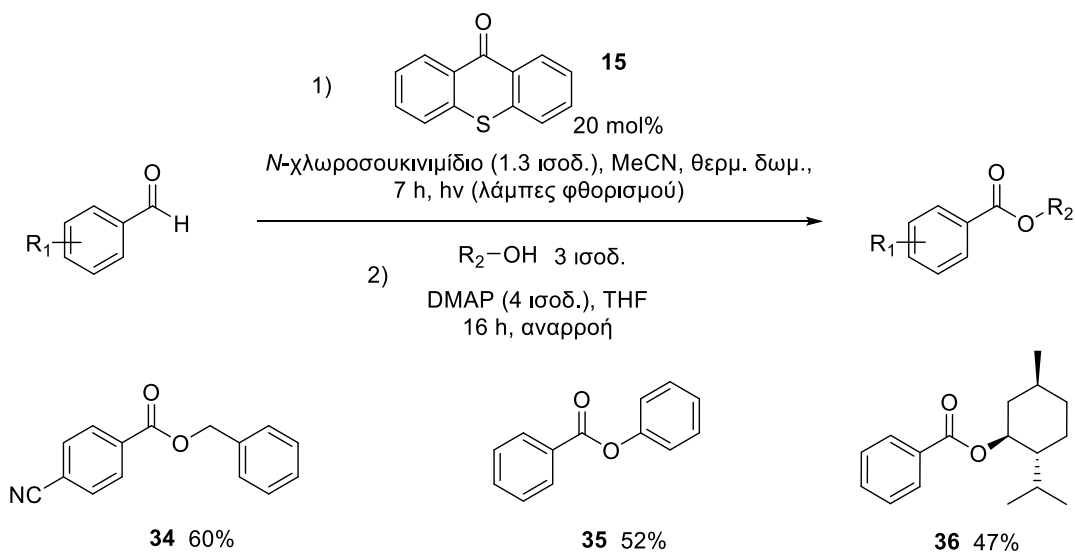
Σχήμα 9.2 Σύνθεση αμιδίων μέσω φωτοχημικής ενεργοποίησης αλδεϋδών.

Ξεκινώντας από την 4-μεθοξυβενζαλδεΐδη, μετά από αντίδραση με υδροξυλαμίνη παραλάβαμε το υδροξαμικό οξύ **33** σε καλή απόδοση.



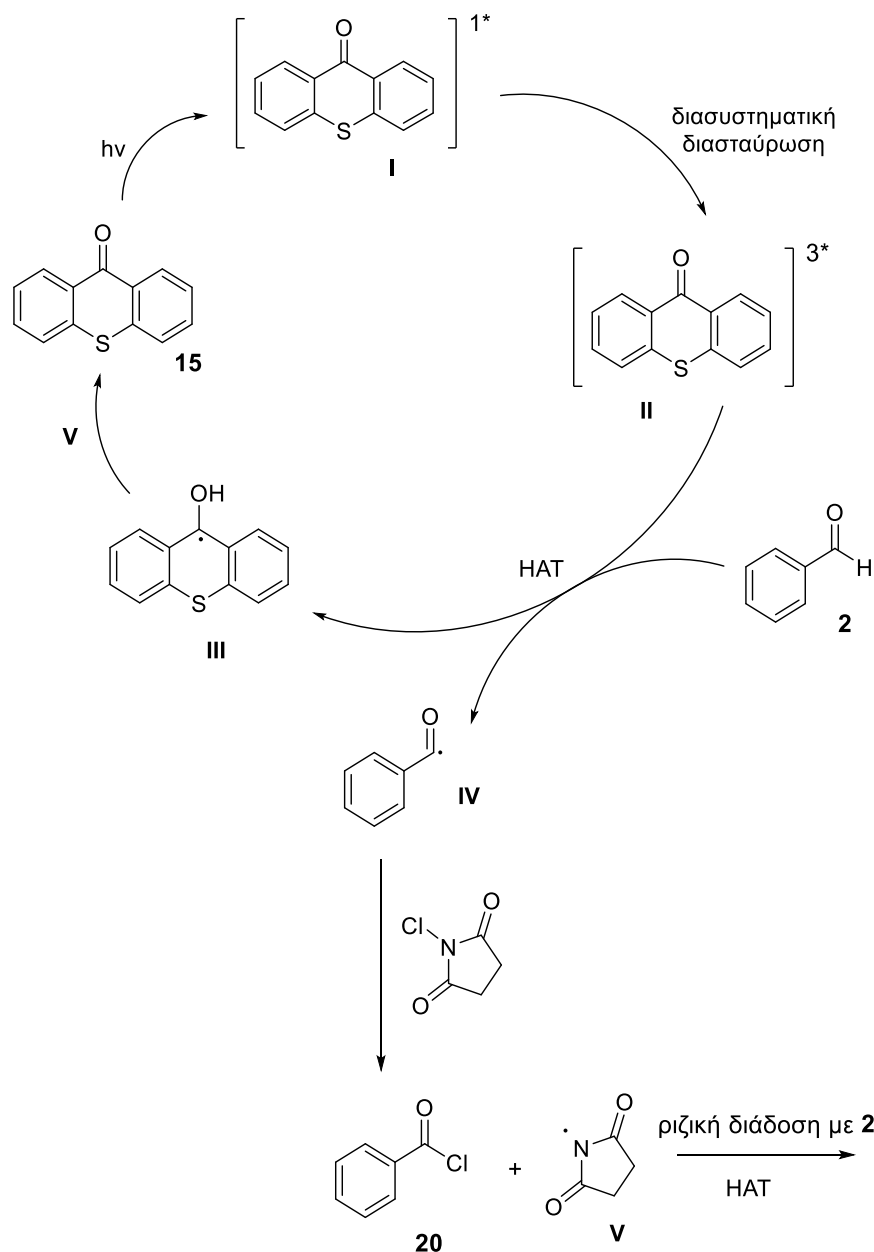
Σχήμα 9.3 Σύνθεση υδροξαμικού οξέος μέσω φωτοχημικής ενεργοποίησης αλδεΐδης.

Τέλος, ξεκινώντας από την 4-κυανοβενζαλδεΐδη, μετά από ακτινοβόληση και αντίδραση με βενζυλική αλκοόλη, συντέθηκε ο εστέρας **34**, ενώ ξεκινώντας από βενζαλδεΐδη και χρησιμοποιώντας φαινόλη και μενθόλη, παραλάβαμε τα προϊόντα **35** και **36** σε καλές έως μέτριες αποδόσεις.

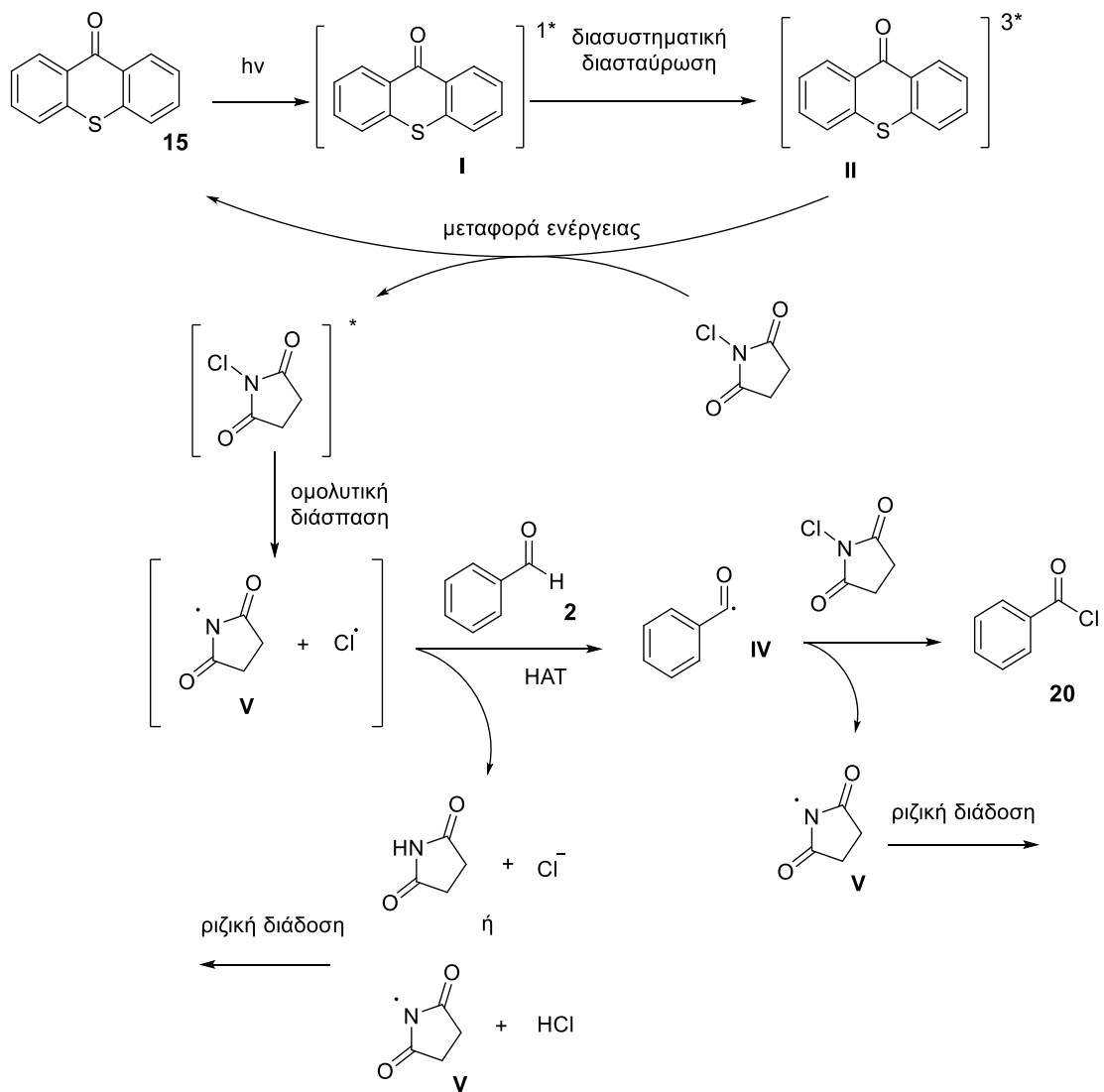


Σχήμα 9.4 Σύνθεση εστέρων μέσω φωτοχημικής ενεργοποίησης αλδεϊδών.

Μετά από μηχανιστικές μελέτες που διεξήχθησαν, προτείνονται δύο πιθανοί μηχανισμοί μέσω των οποίων σχηματίζεται το ακυλοχλωρίδιο, ο πρώτος μέσω μεταφοράς ατόμου υδρογόνου (HAT) από την θειοξανθόνη και ο δεύτερος μέσω μεταφοράς ενέργειας.



Σχήμα 9.5 Προτεινόμενος μηχανισμός μετατροπής βενζαλδεΐδης σε ακυλοχλωρίδιο μέσω HAT.



Σχήμα 9.6 Προτεινόμενος μηχανισμός μετατροπής βενζαλδεΐδης σε ακυλοχλωρίδιο μέσω μεταφοράς ενέργειας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

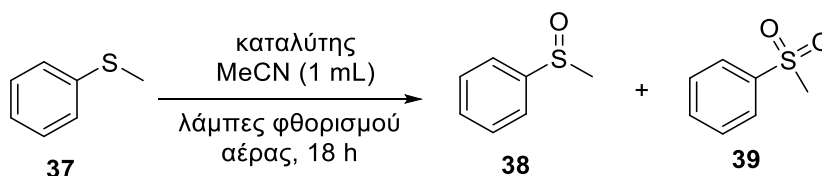
ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΟΥΛΦΙΔΙΩΝ ΣΕ ΣΟΥΛΦΟΞΕΙΔΙΑ

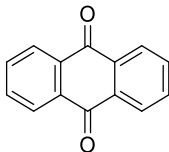
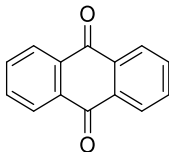
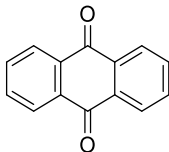
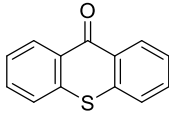
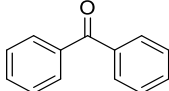
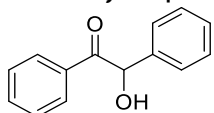
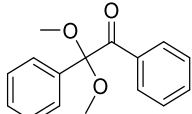
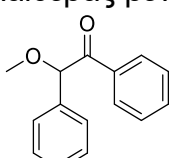
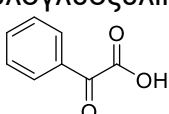
Στόχος του παρόντος κεφαλαίου είναι η μελέτη της φωτοχημικής οξειδωσης σουλφιδίων προς σουλφοξειδία με χρήση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου ως οξειδωτικό. Η αντίδραση οξειδωσης μελετήθηκε υπό ακτινοβοληση με λαμπτήρες φθορισμού, καθώς και με λαμπτήρες LED στα μήκη κύματος 427 nm (μπλε LED) και 370 nm (UVA LED). Η μελέτη αυτή διεξήχθη σε συνεργασία με τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Πέτρο Γκίζη και τον υποψήφιο διδάκτορα Νικόλαο Νικήτα.

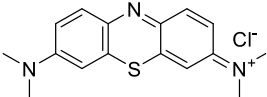
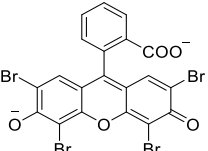
10.1 Εύρεση βέλτιστων συνθηκών της αντίδρασης

Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών οξειδωσης χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα η θειοανισόλη **37** (φαινυλομεθυλοσουλφίδιο). Ξεκινήσαμε από την μελέτη της αντίδρασης υπό ακτινοβοληση με χρήση λαμπτήρων φθορισμού. Αρχικά, δοκιμάστηκε μια ποικιλία οργανικών μορίων ως φωτοκαταλύτες και έγινε προσπάθεια όσο το δυνατόν μείωσης του καταλυτικού φορτίου (Πίνακας 10.1). Καλύτερος φωτοκαταλύτης αποδείχθηκε η ανθρακινόνη, οδηγώντας σε μετατροπή του σουλφιδίου εκλεκτικά σε σουλφοξειδίο μετά από 18 ώρες ακτινοβολησης, σε ποσοστό 65% όταν το καταλυτικό φορτίο ήταν 0.5 mol% και σε ποσοστό 29% όταν το καταλυτικό φορτίο ήταν 0.1 mol% (καταχωρήσεις 6 και 7), ενώ απουσία καταλύτη η οξειδωση πραγματοποιείται σε ποσοστό μόλις 11% (καταχώρηση 1).

Πίνακας 10.1 Εύρεση βέλτιστου καταλύτη



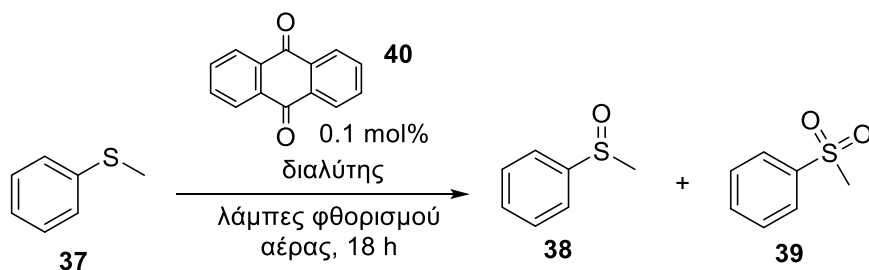
α/α	Καταλύτης	Καταλυτικό φορτίο mol%	Μετατροπή %		
			<chem>Ph-S-</chem>	<chem>Ph-S(=O)-</chem>	<chem>Ph-S(=O)2-</chem>
1	-	-	89	11	-
2		20	-	92	8
3	Ανθρακινόνη	10	-	99	1
4		2	-	97	3
5		1	-	98	2
6		0.5	35	65	-
7		0.1	71	29	-
8	Θειοξανθόνη	20	-	60	40
9		10	-	94	6
10		2	-	80	20
11		1	-	83	17
Βενζοφαινόνη					
12		20	69	31	-
Βενζοΐνη					
13		20	12	88	-
14		10	86	14	-
2,2-Διμεθοξυ-2-φαινυλοακετοφαινόνη					
15		10	28	72	-
Μεθυλιθέρας βενζοΐνης					
16		10	68	32	-
Φαινυλογλυοξυλικό οξύ					
17		10	76	24	-

Methylene blue					
18		5	51	49	-
Eosin Y					
19		5	7	93	-

Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με φαινολομεθυλοσουλφίδιο ως υπόστρωμα (**37**) (25 mg, 0.20 mmol) και καταλύτη σε διαλύτη MeCN (1.0 mL) υπό ακτινοβολήση με οικιακούς λαμπτήρες φθορισμού για 18 h. Η μετατροπή % υπολογίστηκε από φασματοσκοπία ¹H-NMR.

Προχωρήσαμε στην εύρεση του βέλτιστου διαλύτη για την αντίδραση οξειδωσης χρησιμοποιώντας αρχικά 0.1 mol% ανθρακινόνη και όγκο διαλύτη 1 mL (Πίνακας 10.2). Όταν ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε MeOH, παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού μετατροπής σε 39% (καταχώρηση 3). Δοκιμάστηκε πλήθος διαλυτών, χωρίς κάποιος να δώσει καλύτερα αποτελέσματα (καταχωρήσεις 8 έως 16). Σε διαλύτη μεθανόλη, όταν χρησιμοποιήθηκε μπαλόνη οξυγόνου για την οξειδωση, αντί για το οξυγόνο του αέρα, δεν παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού μετατροπής σουλφιδίου σε σουλφοξείδιο (καταχώρηση 4), όπως ούτε και όταν μειώθηκε ή αυξήθηκε η συγκέντρωση του διαλύματος (καταχωρήσεις 5 και 6). Τέλος, σε διαλύτη MeOH όταν αυξήσαμε το καταλυτικό φορτίο σε 0.5 mol% πραγματοποιήθηκε πλήρης μετατροπή του σουλφιδίου σε σουλφοξείδιο (καταχώρηση 7). Οι συνθήκες αυτές αποτελούν τις βέλτιστες συνθήκες οξειδωσης σουλφιδίων υπό ακτινοβολή με λάμπες φθορισμού.

Πίνακας 10.2 Εύρεση βέλτιστου διαλύτη



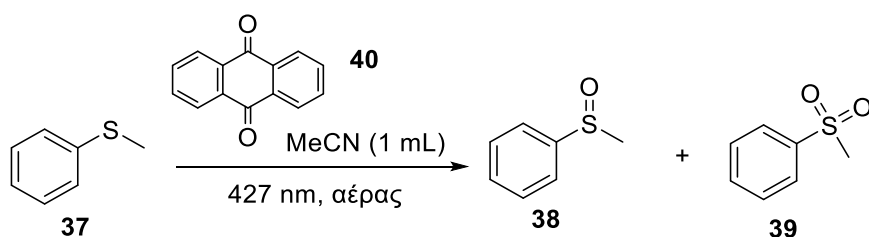
Λάμπες φθορισμού		Μετατροπή %		
α/α	Διαλύτης (1 mL)	Ph-S-	Ph-S(=O)-	Ph-S(=O) ₂ -
1	-	31	69	-
2	MeCN	71	29	-
3	MeOH	61	39	-
4 ^α	MeOH	66	34	-
5 ^β	MeOH	71	29	-
6 ^γ	MeOH	75	25	-
7 ^δ	MeOH	-	100	-

8	CH ₂ Cl ₂	96	4	-
9	EtOAc	95	5	-
10	Πετρ. αιθέρας	100	-	-
11	EtOH	69	31	-
12	CHCl ₃	96	4	-
13	Βενζόλιο	93	7	-
14	DMF	67	26	7
15	DMSO-d ₆	87	13	-
16	H ₂ O	100	-	-
17	Cyrene	100	-	-

Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με φαινυλομεθυλοσουλφίδιο ως υπόστρωμα (**37**) (25 mg, 0.20 mmol) και τον καταλύτη **40** (0.1 mol%, 0.0002 mmol) σε διαλύτη 1.0 mL υπό ακτινοβόληση με οικιακούς λαμπτήρες φθορισμού για 18 h. Η μετατροπή % υπολογίστηκε από φασματοσκοπία ¹H-NMR. ^αH αντίδραση πραγματοποιήθηκε με μπαλόνη O₂. ^βH αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε 0.5 mL MeOH. ^γH αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε 2 mL διαλύτη, ^δH αντίδραση πραγματοποιήθηκε με 0.5 mol% (0.001 mmol) καταλυτικό φορτίο του **40**.

Η ίδια αντίδραση μελετήθηκε και υπό ακτινοβολήση στα 427 nm. Ως φωτοκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε η ανθρακινόνη, με βάση τα προηγούμενα αποτελέσματα. Αρχικό στόχο αποτέλεσε η εύρεση του βέλτιστου χρόνου αντίδρασης και του βέλτιστου καταλυτικού φορτίου (Πίνακας 10.3). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η οξειδωση πραγματοποιείται σε ποσοστό 64% με χρήση ανθρακινόνης με καταλυτικό φορτίο 0.05 mol% μετά από 5 ώρες ακτινοβολήσης (καταχώρηση 5). Θέλοντας να κρατήσουμε το χαμηλό καταλυτικό φορτίο και να βελτιστοποιήσουμε τις συνθήκες της οξειδωσης, συνεχίσαμε τα πειράματα με βάση αυτό το αποτέλεσμα.

Πίνακας 10.3 Εύρεση βέλτιστου καταλυτικού φορτίου και χρόνου αντίδρασης



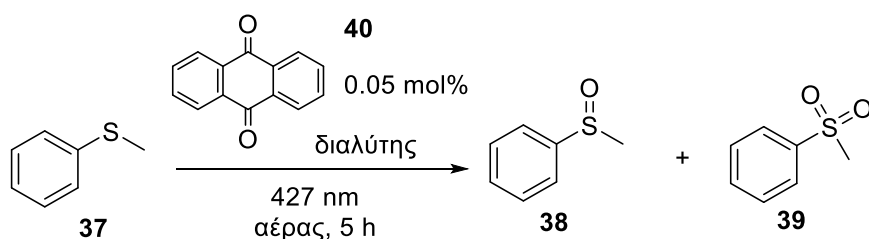
427 nm			Μετατροπή %		
α/α	Καταλυτικό φορτίο mol%	Χρόνος αντίδρασης			
1	0.1	30 min	88	12	-
2	-	30 min	100	-	-
3	0.1	5 h	2	95	3
4	-	5 h	98	2	-
5	0.05	5 h	36	64	-
6	0.01	5 h	93	7	-

Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με φαινολομεθυλοσουλφίδιο ως υπόστρωμα (37) (25 mg, 0.20 mmol) και τον καταλύτη **40** σε διαλύτη MeCN (1.0 mL), υπό ακτινοβολήση με μπλε LED (Kessil PR160L, 427 nm). Η μετατροπή % υπολογίστηκε από φασματοσκοπία ¹H-NMR.

Στη συνέχεια, έγινε μελέτη εύρεσης του καταλληλότερου διαλύτη (Πίνακας 10.4). Και πάλι καλύτερος διαλύτης αποδείχθηκε η MeOH δίνοντας 71%

μετατροπή όταν ο όγκος διαλύτη ήταν 1.0 mL, ενώ μειώνοντας τον όγκο του διαλύτη και συνεπώς αυξάνοντας την συγκέντρωση του διαλύματος, πραγματοποιήθηκε πλήρης οξείδωση του σουλφιδίου σε σουλφοξείδιο (καταχωρήσεις 3 και 4). Δοκιμάστηκαν και άλλοι διαλύτες, οι οποίοι όμως δεν έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα (καταχωρήσεις 5 έως 13).

Πίνακας 10.4 Εύρεση βέλτιστου διαλύτη

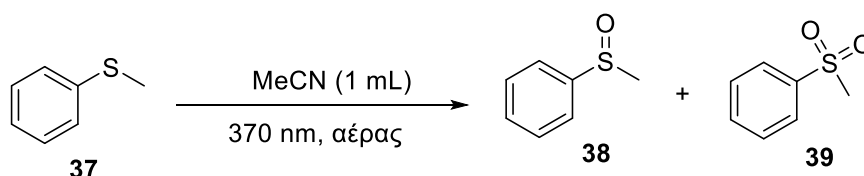


427 nm		Μετατροπή %		
α/α	Διαλύτης (0.5 mL)	Ph-S-	Ph-S(=O)-	Ph-S(=O) ₂ -
1 ^α	MeCN	36	64	-
2	MeCN	35	65	-
3 ^α	MeOH	29	71	-
4	MeOH	-	100	-
5	Πετρ. αιθέρας	93	7	-
6	EtOAc	11	89	-
7	CH ₂ Cl ₂	20	80	-
8	CHCl ₃	85	15	-
9	iPrOH	79	21	-
10	Βενζόλιο	72	28	-
11	DMF	50	50	-
12	DMAc	100	-	-
13	Cyrene	100	-	-

Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με φαινυλομεθυλοσουλφίδιο ως υπόστρωμα (**37**) (25 mg, 0.20 mmol) και τον καταλύτη **40** (0.05 mol%, 0.0001 mmol) in MeCN (0.5 mL), υπό ακτινοβολήση με μπλε LED (Kessil PR160L, 427 nm) για 5h. Η μετατροπή % υπολογίστηκε από φασματοσκοπία ¹H-NMR. ^αH αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε 1.0 mL διαλύτη.

Τέλος, η αντίδραση οξειδωσης μελετήθηκε υπό ακτινοβόληση σε μήκος κύματος 370 nm. Στο μήκος κύματος αυτό, το υπόστρωμα απορροφά την ακτινοβολία, οπότε η οξειδωση πραγματοποιείται χωρίς να χρειάζεται η παρουσία φωτοευαισθητοποιητή. Αρχικά, μελετήθηκε ο χρόνος που χρειάζεται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση (Πίνακας 10.5). Μετά από 2 ώρες ακτινοβόλησης σε διαλύτη MeCN, πραγματοποιείται εκλεκτική οξειδωση προς σουλφοξείδιο σε ποσοστό 89% (καταχώρηση 3). Όταν παρατείνεται ο χρόνος ακτινοβόλησης, παρατηρείται περαιτέρω οξειδωση του σουλφοξειδίου προς σουλφόνη.

Πίνακας 10.5 Εύρεση βέλτιστου χρόνου αντίδρασης



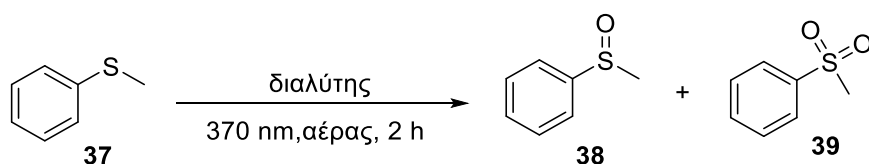
370 nm			Μετατροπή %		
α/α	Καταλυτικό φορτίο %	Χρόνος αντίδρασης	<chem>Cs1ccccc1</chem>	<chem>Cs(=O)c1ccccc1</chem>	<chem>Cs(=O)(=O)c1ccccc1</chem>
1	-	30 min	89	11	-
2	-	1 h	76	24	-
3	-	2 h	11	89	-
4	-	3 h	-	85	15
5	-	on	-	61	39

Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με φαινυλομεθυλοσουλφίδιο ως υπόστρωμα (37) (25 mg, 0.20 mmol) σε διαλύτη MeCN (1.0 mL), υπό ακτινοβόληση από UVA LED (Kessil PR160L, 370 nm). Η μετατροπή % υπολογίστηκε με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μελέτη εύρεσης του βέλτιστου διαλύτη (Πίνακας 10.6). Στην περίπτωση αυτή, διαπιστώθηκε ότι όταν χρησιμοποιείται ως διαλύτης MeCN, αν προστεθούν 2 σταγόνες H_2O στο διάλυμα της αντίδρασης, μετά από ακτινοβόληση για 3 ώρες παρατηρείται πλήρης μετατροπή του σουλφιδίου σε σουλφοξείδιο και η οξειδωση προς σουλφόνη μειώνεται σε μόλις 1% (καταχώρηση 4). Οι υπόλοιποι διαλύτες που

δοκιμάστηκαν δεν έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα (καταχωρήσεις 5 έως 13). Έτσι, καταλήξαμε ότι οι βέλτιστες συνθήκες οξειδωσης σε μήκος κύματος 370 nm είναι η χρήση MeCN ως διαλύτη με την προσθήκη H₂O.

Πίνακας 10.6 Εύρεση βέλτιστου διαλύτη

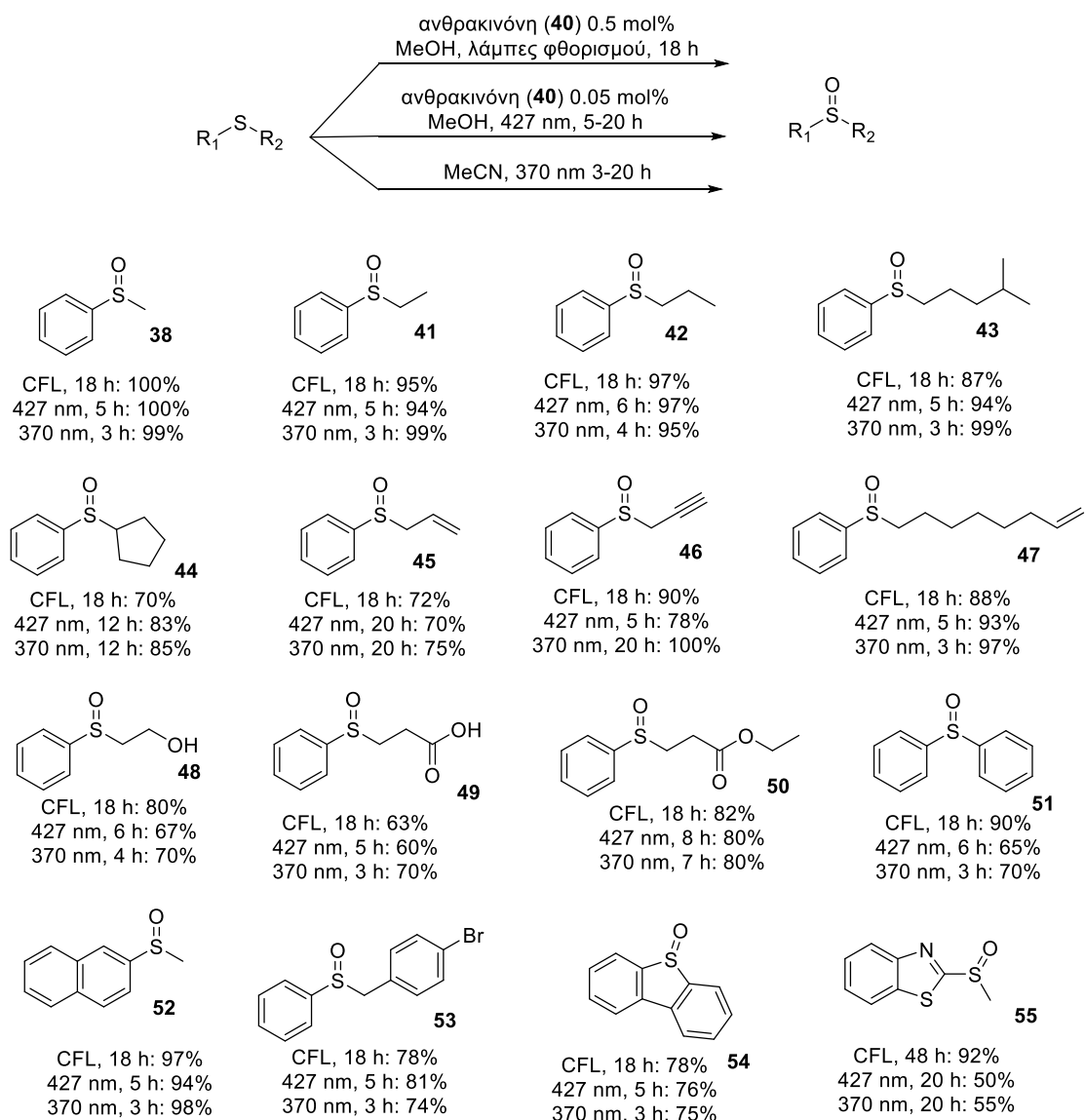


370 nm		Μετατροπή %		
α/α	Διαλύτης	Ph-S-	Ph-S(=O)-	Ph-S(=O) ₂ -
1 ^α	MeCN	7	89	-
2 ^α	MeOH	20	80	-
3	MeOH	10	90	-
4 ^β	MeCN	-	99	1
5	Πετρ. αιθέρας	94	6	-
6	EtOAc	80	20	-
7	CH ₂ Cl ₂	81	19	-
8	CHCl ₃	37	63	-
9	EtOH	10	90	-
10	iPrOH	17	83	-
11	Βενζόλιο	93	17	-
12	DMF	72	28	-
13	Cyrene	100	0	-

Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με φαινολομεθυλοσουλφίδιο ως υπόστρωμα (**37**) (25 mg, 0.20 mmol) σε διαλύτη 0.5 mL, υπό ακτινοβολία με UVA LED (Kessil PR160L, 370 nm) για 2h. Η μετατροπή % υπολογίστηκε από φασματοσκοπία ¹H-NMR. ^αΗ αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε 1.0 mL διαλύτη. ^βΠροστέθηκαν 2 σταγόνες H₂O στο διάλυμα και ο χρόνος αντίδρασης ήταν 3 h.

10.2 Πεδίο εφαρμογής φωτοχημικής οξειδωσης

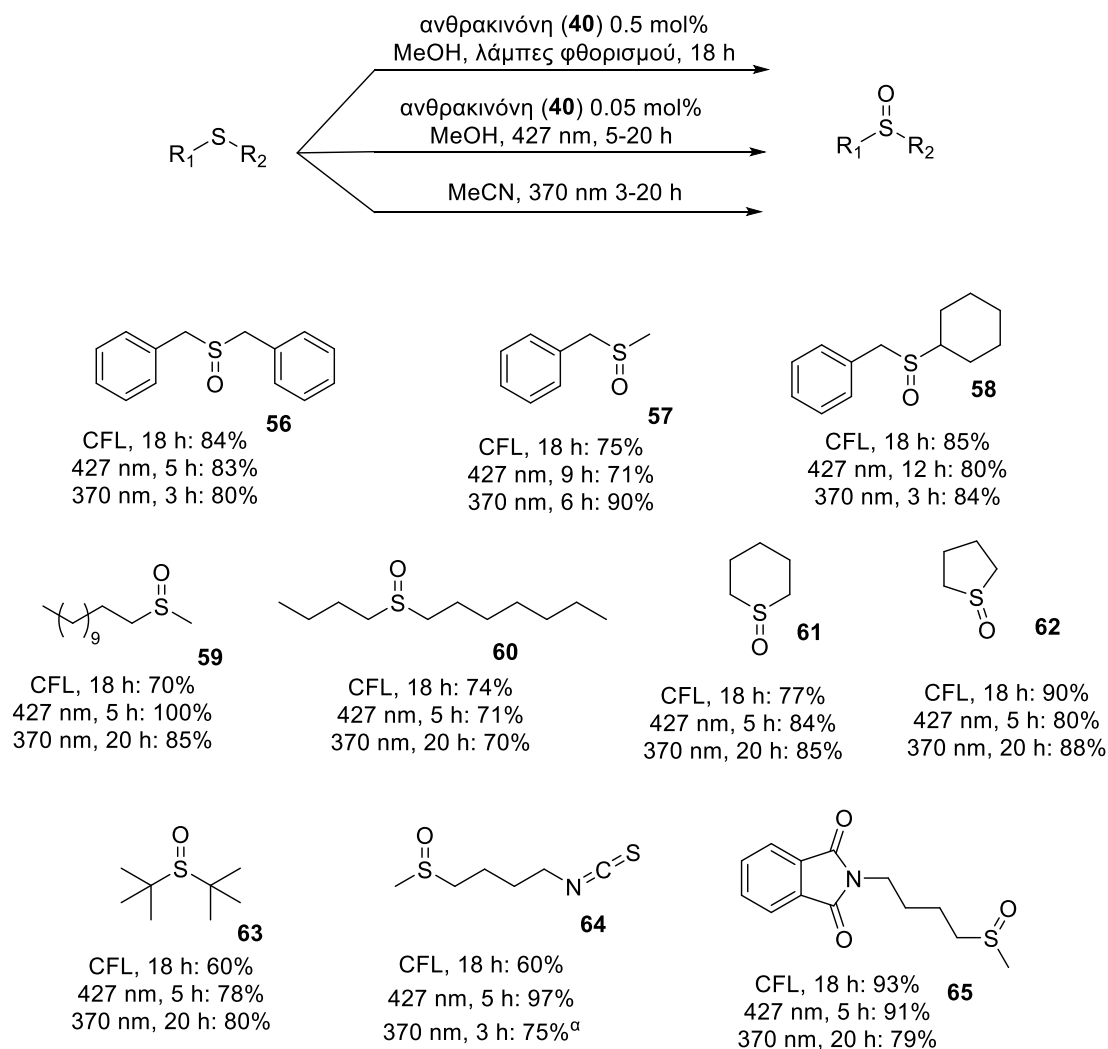
Έχοντας βρει τις βέλτιστες συνθήκες για την φωτοχημική οξειδωση και στα 3 είδη ακτινοβολήσης, προχωρήσαμε στην εφαρμογή της μεθόδου. Αρχικά δοκιμάστηκε μια πληθώρα αρωματικών υποστρωμάτων με ποικίλες λειτουργικές ομάδες καθώς και ετεροαρωματικά υποστρώματα (προϊόντα **54** και **55**) (Σχήμα 10.1). Όλα τα υποστρώματα χρειάστηκαν περίπου 18 ώρες για να οξειδωθούν προς σουλφοξειδία σε πολύ καλές αποδόσεις υπό ακτινοβολήση με λάμπες φθορισμού, με εξαίρεση το 2-(μεθυλο)θειοβενζοθειαζόλιο (προϊόν **55**) το οποίο μετά από 48 ώρες ακτινοβολήσης έδωσε το επιθυμητό σουλφοξειδίο σε απόδοση 92%. Σε μήκος κύματος 427 nm, ο βασικός χρόνος που χρειάζονται τα σουλφίδια για να οξειδωθούν στα αντίστοιχα σουλφοξειδία είναι περίπου 5 ώρες, ενώ παρατηρούνται διαφοροποιήσεις ανάλογα με τα υποστρώματα, με μέγιστο χρόνο ακτινοβολήσης τις 20 ώρες. Η οξειδωση πραγματοποιείται αποτελεσματικά και εκλεκτικά σε υποστρώματα με ποικιλία λειτουργικών ομάδων, όπως διπλούς και τριπλούς δεσμούς, υδροξύλιο, καρβοξύλιο, εστερική ομάδα, καθώς και με στερεοχημική παρεμπόδιση, όπως η κυκλοπεντυλο-ομάδα. Το διβενζοθειαζοφαινίο έδωσε το αντίστοιχο σουλφοξειδίο **54** σε πολύ καλή απόδοση σε 5 ώρες, ενώ το 2-(μεθυλο)θειοβενζοθειαζόλιο μετά από παρατεταμένο χρόνο ακτινοβολήσης έδωσε το προϊόν **55** σε καλή απόδοση. Σε μήκος κύματος 370 nm, ο βασικός απαιτούμενος χρόνος για την οξειδωση είναι 3 ώρες, ενώ παρατηρούνται ανάλογες διαφοροποιήσεις και αποτελέσματα με αυτά που προαναφέρθηκαν.



Σχήμα 10.1 Φωτοχημική οξειδωση αρωματικών σουλφιδίων σε σουλφοξειδία.

Η φωτοχημική οξειδωση και στα 3 είδη ακτινοβόλησης είναι επιτυχής και για μια σειρά αλειφατικών σουλφιδίων (Σχήμα 10.2), τα οποία έχουν βενζυλικές ομάδες (προϊόντα **56**, **57**, **58**), είναι ευθείας αλυσίδας (προϊόντα **59**, **60**) ή κυκλικά (προϊόντα **61**, **62**). Επίσης, η οξειδωση πραγματοποιήθηκε σε εξαιρετική απόδοση και για το στερεοχημικά παρεμποδισμένο *tert*-βουτυλοσουλφίδιο (προϊόν **63**). Υποστρώματα με λειτουργικές ομάδες έδωσαν εκλεκτικά τα αντίστοιχα σουλφοξειδία **64** και **65**. Οι χρόνοι ακτινοβόλησης είναι ανάλογοι με αυτούς των αρωματικών σουλφιδίων. Η διαφορά που παρατηρείται είναι ότι τα αλειφατικά υποστρώματα, με εξαίρεση τα βενζυλικά, όταν ακτινοβολούνται με UVA LED (370 nm), χρειάζονται παρατεταμένο χρόνο

ακτινοβόλησης, ο οποίος φτάνει μέχρι 20 ώρες, ώστε να οξειδωθούν απουσία φωτοκαταλύτη.



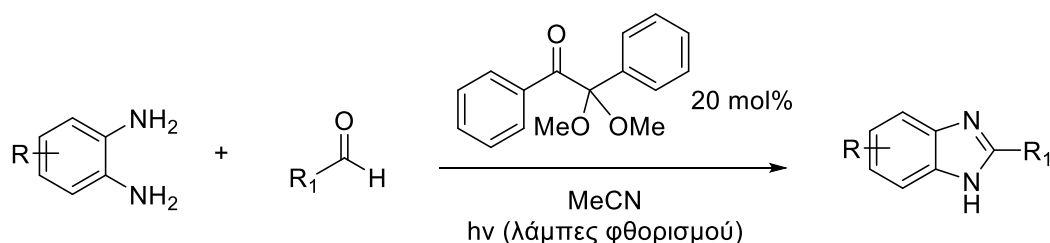
Σχήμα 10.2 Φωτοχημική οξείδωση αλειφατικών σουλφιδίων σε σουλφοξείδια.
^aΗ αντίδραση σε μήκος κύματος 370 nm πραγματοποιήθηκε με 0.5 mol% καταλύτη για 3 h, λόγω ευαισθησίας του υποστρώματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

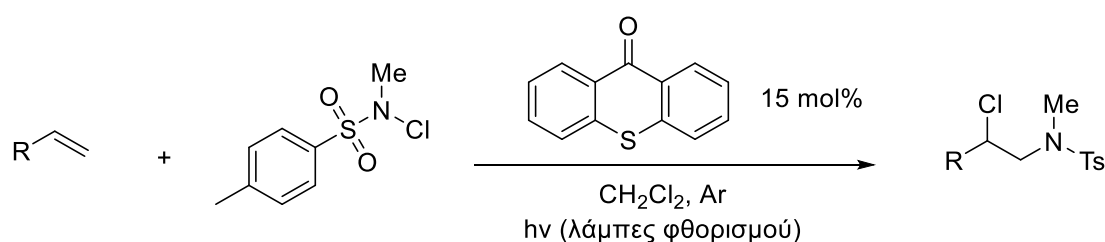
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπερασματικά, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, επιτεύχθηκε η εφαρμογή διαφόρων φωτοχημικών μεθοδολογιών. Συγκεκριμένα:

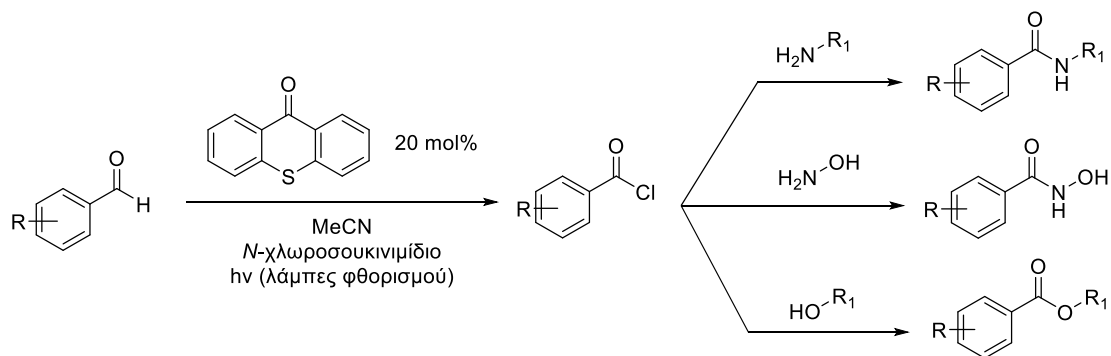
- Η 2,2-διμεθοξυ-2-φαινυλοακετοφαινόνη χρησιμοποιήθηκε ως φωτοεκκινητής στη σύνθεση 2-υποκατεστημένων βενζιμιδαζολίων από διαμίνες και αλδεΐδες με ακτινοβόληση με λαμπτήρες φθορισμού. Η μέθοδος εφαρμόστηκε με επιτυχία τόσο με αρωματικές, όσο και με αλειφατικές αλδεΐδες, καθώς και με μία υποκατεστημένη διαμίνη.



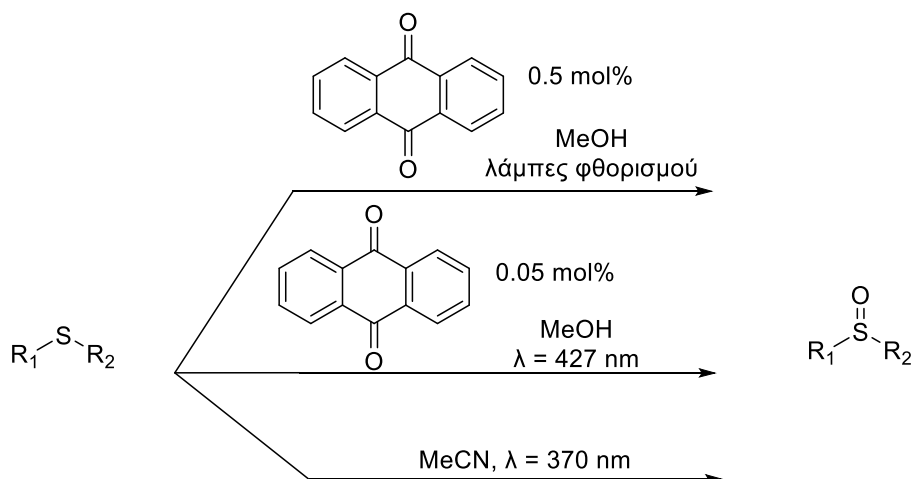
- Η θειοξανθόνη χρησιμοποιήθηκε στην φωτοχημική σουλφοναμιδίωση-χλωρίωση τεσσάρων αρωματικών ολεφινών, με ακτινοβόληση με λαμπτήρες φθορισμού, σε καλές έως μέτριες αποδόσεις.



- Η θειοξανθόνη χρησιμοποιήθηκε επίσης στην ενεργοποίηση μιας σειράς αρωματικών αλδευδών προς ακυλοχλωρίδια, με ακτινοβόληση με λαμπτήρες φθορισμού, από τα οποία συντέθηκαν αμίδια, ένα υδροξαμικό οξύ και εστέρες.



- Τέλος, μελετήθηκε η φωτοχημική οξείδωση σουλφιδίων και αναπτύχθηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι οξείδωσης σουλφιδίων προς σουλφοξείδια. Όταν η ακτινοβόληση πραγματοποιείται με λαμπτήρες φθορισμού ή μπλε LEDs (427 nm) χρησιμοποιείται ως φωτοευαισθητοποιητής η ανθρακινόνη σε χαμηλά καταλυτικά φορτία (0.5% και 0.05%), ενώ όταν η ακτινοβόληση πραγματοποιείται με UVA LEDs (370 nm) δεν χρειάζεται η παρουσία ευαισθητοποιητή. Και οι τρεις μέθοδοι εφαρμόστηκαν με επιτυχία σε ποικιλία αρωματικών και αλειφατικών υποστρωμάτων.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ ΚΑΙ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

12.1 Γενικό πειραματικό μέρος

Αντιδραστήρια και διαλύτες

Η προμήθεια των αντιδραστηρίων καθώς και των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν έγινε από τις εταιρίες Sigma-Aldrich, Fluka, Merck και Alfa Aesar. Όπου κρίθηκε απαραίτητο, για την ξήρανση διαλυτών, χρησιμοποιήθηκαν μοριακά κόσκινα διαμέτρου 4Å. Οι συμπυκνώσεις των διαλυτών έγιναν υπό ελαττωμένη πίεση.

Όργανα και διατάξεις

Η ταυτοποίηση των ενώσεων που συντέθηκαν, έγινε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και με φασματομετρία μάζας (MS και HRMS). Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ και $^{19}\text{F-NMR}$) ελήφθησαν σε όργανο Varian Mercury 200 MHz ή Avance Neo Bruker 400 MHz. Η συχνότητα συντονισμού για το $^1\text{H-NMR}$ ήταν 200 MHz ή 400 MHz, για τον $^{13}\text{C-NMR}$ 50 MHz ή 100 MHz αντίστοιχα και για το $^{19}\text{F-NMR}$ 188 MHz ή 376 MHz αντίστοιχα. Οι δευτεριωμένοι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν CDCl_3 , CD_3OD και $\text{DMSO-}d_6$. Οι χημικές μετατοπίσεις των φασμάτων NMR εκφράζονται σε ppm, ενώ η σειρά παρουσίασης των δεδομένων των χημικών μετατοπίσεων στα φάσματα $^1\text{H NMR}$ είναι η εξής: αριθμός πρωτονίων, πολλαπλότητα, σταθερές σύζευξης J σε Hz, και τέλος ταυτοποίηση κορυφών. Όπου παρατηρήθηκαν διαστερεομερή, αυτά έχουν καταγραφεί.

Τα φάσματα μάζας ελήφθησαν σε φασματόμετρο Thermo Finnigan Surveyor MSQ Plus όπου ο ιοντισμός των ενώσεων έγινε μέσω της τεχνικής ηλεκτροψεκασμού (ESI, Electron Spray Ionization). Τα φάσματα HRMS ελήφθησαν σε φασματόμετρο QTOF Maxis Impact (Bruker), όπου ο ιοντισμός των ενώσεων έγινε μέσω της τεχνικής του ηλεκτροψεκασμού (ESI, Electron Spray Ionization). Τα φάσματα GC-MS ελήφθησαν σε όργανο Shimadzu® GCMS-QP2010 Plus Gas Chromatograph Mass Spectrometer.

χρησιμοποιώντας στήλη MEGA® (MEGA-5, F.T.: 0.25 μm, I.D.: 0.25 mm, L: 30 m, Tmax: 350 °C, Column ID# 11475) .

Οι γωνίες στροφής μετρήθηκαν σε πολωσίμετρο Optical Activity^{LTD} Automatic Polarimeter AA-65.

Τα σημεία τήξεως μετρήθηκαν σε συσκευή Buchi 530.

Χρωματογραφία στήλης

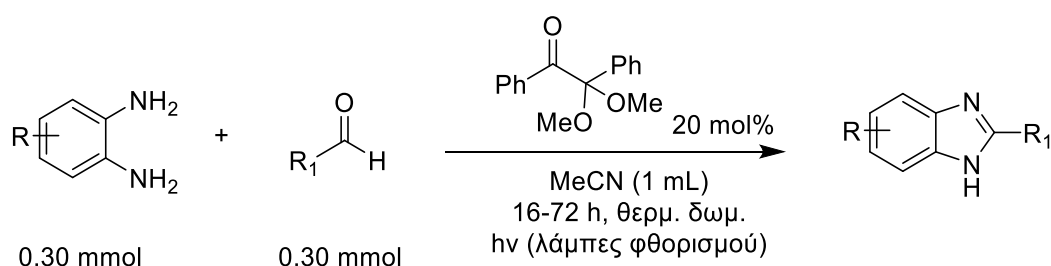
Ο καθαρισμός των προϊόντων που συντέθηκαν πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφία στήλης. Η έκλουση έγινε με την επίδραση της βαρύτητας (gravity column chromatography) με χρήση Merck® Kieselgel 60 70-230 mesh.

Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

Η εξέλιξη των αντιδράσεων και η καθαρότητα των ενώσεων που συντέθηκαν ελέγχθηκαν με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC), για την οποία χρησιμοποιήθηκαν φύλλα αλουμινίου 0.2 mm επιστρωμένα με silica gel 60 και φθορίζοντα δείκτη F₂₅₄ (Merck Art 5714). Για την εμφάνιση των χρωματογραφημάτων χρησιμοποιήθηκαν διάλυμα νινυδρίνης 0.5% σε αιθανόλη, διάλυμα φωσφομολυβδαινικού οξέος 7.5% σε αιθανόλη, διάλυμα ανισαλδεΰδης σε αιθανόλη και λυχνία UV (λ= 254 nm).

12.2 Πειραματικές πορείες και χαρακτηρισμοί ενώσεων

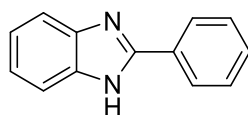
Γενική μέθοδος για την φωτοχημική σύνθεση βενζιμιδαζολίων από διαμίνες και αλδεΰδες



Σε γυάλινο σωληνάκι ζυγίζονται η διαμίνη (0.30 mmol, 1.0 ισοδύναμο), η αλδεΰδη (0.30 mmol, 1.0 ισοδύναμο), η 2,2-διμεθοξυ-2-φαινυλοακετοφαινόνη

(15 mg, 0.06 mmol, 20 mol%) και διαλύονται σε ακετονιτρίλιο (1.0 mL). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση, χωρίς καπάκι (παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου), σε θερμοκρασία δωματίου και υπό ακτινοβολία με τη χρήση λαμπτήρων φθορισμού (2 x 85W) για 16-72 ώρες. Το επιθυμητό προϊόν παραλαμβάνεται μετά από καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης με σύστημα έκλουσης πετρελαϊκό αιθέρα και οξικό αιθυλεστέρα (7:3) ή διχλωρομεθάνιο και οξικό αιθυλεστέρα (9:1).

2-Φαινυλοβενζιμιδαζόλιο (3)¹⁷⁵



Λευκό στερεό. Απόδοση: 85%

Σημείο τήξης: 294-296 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 294-295 °C)

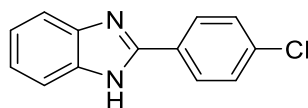
Χρόνος αντίδρασης: 16 ώρες

¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 8.08 (2H, d, *J* = 7.0 Hz, ArH), 7.65-7.56 (2H, m, ArH), 7.55-7.42 (3H, m, ArH), 7.29-7.20 (2H, m, ArH)

¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 153.3, 140.1, 131.4, 130.9, 130.1, 127.8, 124.0, 115.8

MS (ESI) 195 [M+H]⁺

2-(4-Χλωροφαινυλο)βενζιμιδαζόλιο (5)¹⁷⁵



Λευκό στερεό. Απόδοση: 59%

Σημείο τήξης: 295-297 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 298-299 °C)

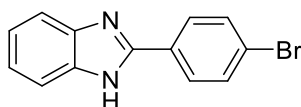
Χρόνος αντίδρασης: 16 ώρες

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 8.20 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, ArH), 7.67-7.59 (4H, m, ArH), 7.27-7.18 (2H, m, ArH)

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 150.7, 140.0, 135.0, 129.6, 128.7, 127.0, 122.8, 115.6

MS (ESI) 229 $[\text{M}+\text{H}]^+$

2-(4-Βρωμοφαινυλο)βενζιμιδαζόλιο (6)¹⁷⁶



Λευκό στερεό. Απόδοση: 74%

Σημείο τήξης: 296-299 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 299-300 °C)

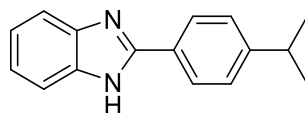
Χρόνος αντίδρασης: 16 ώρες

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 8.14 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, ArH), 7.76 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, ArH), 7.66-7.59 (2H, m, ArH), 7.26-7.19 (2H, m, ArH)

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 150.7, 139.8, 132.5, 129.9, 129.4, 128.9, 127.0, 123.8, 122.9, 122.7, 115.7

MS (ESI) 272 $[\text{M}+\text{H}]^+$

2-(4-Ισοπροπυλοφαινυλο)βενζιμιδαζόλιο (7)¹⁷⁷



Λευκό στερεό. Απόδοση: 74%

Σημείο τήξης: 250-252 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 255-257 °C)

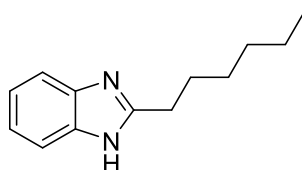
Χρόνος αντίδρασης: 40 ώρες

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.86 (1 H, br s, NH), 8.12 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, ArH), 7.70-7.51 (2H, m, ArH), 7.41 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, ArH), 7.24-7.16 (2H, m, ArH), 2.94 (1H, sept, $J = 6.9$ Hz, CH), 1.24 (6H, d, $J = 6.9$ Hz, 2 x CH_3)

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 151.9, 150.9, 144.3, 135.4, 128.3, 127.4, 127.0, 122.5, 119.2, 111.8, 33.9, 24.2

MS (ESI) 237 $[\text{M}+\text{H}]^+$

2-(*n*-Εξυλο)βενζιμιδαζόλιο (8)¹⁷⁸



Λευκό στερεό. Απόδοση: 48%

Σημείο τήξης: 142-145 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 136-137 °C)

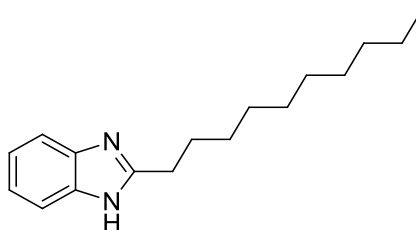
Χρόνος αντίδρασης: 72 ώρες

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.02 (1H, br s, NH), 7.60-7.53 (2H, m, ArH), 7.26-7.18 (2H, m, ArH), 2.97 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, CH_2), 1.88 (2H, quint, $J = 7.7$ Hz, CH_2), 1.43-1.31 (2H, m, CH_2), 1.29-1.20 (4H, m, 2 x CH_2), 0.83 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, CH_3)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 156.7, 139.6, 122.9, 115.5, 32.4, 30.3, 30.0, 29.3, 23.4, 14.9

MS (ESI) 203 $[\text{M}+\text{H}]^+$

2-(*n*-Δεκυλο)βενζιμιδαζόλιο (9)



Λευκό στερεό. Απόδοση: 61%

Σημείο τήξης: 112-113 °C

Χρόνος αντίδρασης: 72 ώρες

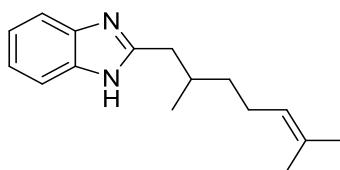
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.61-7.53 (2H, m, ArH), 7.27-7.20 (2H, m, ArH), 2.96 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, CH_2), 1.88 (2H, quint, $J = 7.7$ Hz, CH_2), 1.41-1.19 (14H, m, 7 x CH_2), 0.89 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, CH_3)

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ : 156.3, 139.4, 123.1, 115.6, 32.8, 30.5, 30.5, 30.3, 30.3, 29.3, 23.6, 15.1

MS (ESI) 259 $[\text{M}+\text{H}]^+$

HRMS (ESI): 259.2172 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (θεωρητική τιμή: 259.2169)

2-(2,6-Μεθυλοεπτυλο-5-εν-1-υλο)βενζιμιδαζόλιο (10)¹⁷⁹



Λευκό στερεό. Απόδοση: 59%

Σημείο τήξης: 92-95 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 94-95 °C)

Χρόνος αντίδρασης: 72 ώρες

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.52-7.44 (2H, m, ArH), 7.19-7.12 (2H, m, ArH), 5.06 (1H, t, $J = 6.9$ Hz, =CH), 2.86 (1H, dd, $J = 14.2$ and 6.4 Hz, CHH), 2.66

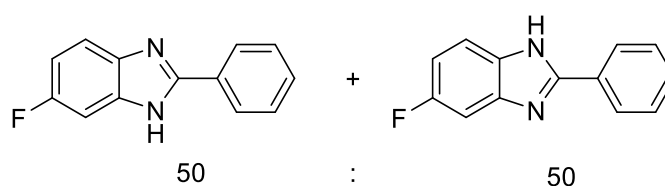
(1H, dd, $J = 14.2$ and 8.3 Hz, CHH), 2.12-1.93 (3H, m, 2 x CHH and CH), 1.64 (3H, s, CH₃), 1.55 (3H, s, CH₃), 1.46-1.35 (1H, m, CHH), 1.31-1.20 (1H, m, CHH), 0.93 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, CH₃)

¹³C NMR (50 MHz, CD₃OD) δ : 156.0, 139.5, 132.3, 125.4, 123.1, 115.3, 38.0, 37.4, 34.0, 26.5, 25.9, 19.9, 17.7

MS (ESI) 229 [M+H]⁺.

6-Φθορο-2-φαινυλοβενζιμιδαζόλιο + 5-Φθορο-2-φαινυλοβενζιμιδαζόλιο

(11α + 11β)^{175,180}



Καφέ στερεό. Απόδοση: 55%

Σημείο τήξης: 244-246 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 245-246 °C)

Χρόνος αντίδρασης: 72 ώρες

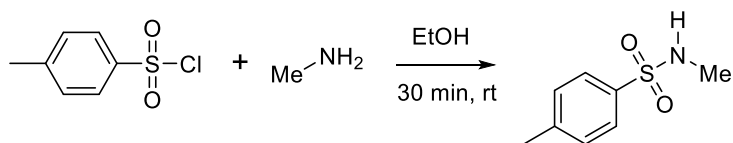
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.04 (1H, br s, NH), 8.17 (2H, d, $J = 7.4$ Hz, ArH), 7.73-7.63 (0.5H, m, ArH), 7.60-7.43 (4H, m, ArH), 7.38-7.28 (0.5H, m, ArH), 7.13-7.00 (1H, m, ArH)

¹³C NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 159.4 (d, $J_{C-F} = 233.4$ Hz), 159.0 (d, $J_{C-F} = 234.4$ Hz), 153.5, 152.7, 144.8, 144.6, 141.0, 135.7, 135.5, 132.2, 130.5 (d, $J = 11.3$ Hz), 130.4, 129.5, 127.0, 120.3, 120.2, 112.5, 112.4, 111.0 (d, $J_{C-F} = 26.2$ Hz), 110.3 (d, $J_{C-F} = 22.7$ Hz), 104.8 (d, $J_{C-F} = 24.3$ Hz), 98.2 (d, $J_{C-F} = 26.2$ Hz)

¹⁹F NMR (376 MHz, DMSO-*d*₆) $\delta = -119.57, -121.43$

MS (ESI) 213 [M+H]⁺.

N,4-Διμεθυλοβενζοσουλφοναμίδιο¹⁸¹



Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται *p*-τολουολοσουλφονυλοχλωρίδιο (496 mg, 2.60 mmol, 1.0 ισοδύναμο) και διαλύεται σε αιθανόλη (2.5 mL). Στη συνέχεια, προστίθεται αργά διάλυμα μεθυλαμίνης 33% w/v σε αιθανόλη (1.2 mL, 13.00 mmol, 5.0 ισοδύναμο) και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά. Το μίγμα της αντίδρασης αραιώνεται με οξικό αιθυλεστέρα (50 mL) και εκπλένεται με υδατικό διάλυμα HCl 10% v/v (20 mL), με κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃ (20 mL) και κορεσμένο διάλυμα NaCl (20 mL). Ακολουθεί ξήρανση με Na₂SO₄, φιλτράρισμα και συμπύκνωση του διαλύτη υπό ελαττωμένη πίεση. Το προϊόν που παραλαμβάνεται χρησιμοποιείται στο επόμενο συνθετικό βήμα χωρίς επιπλέον κατεργασία.

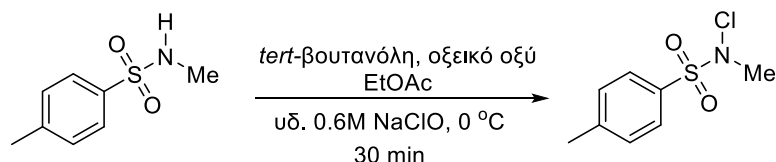
Λευκό στερεό. Απόδοση: 95%

Σημείο τήξης: 74-75 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 78-79 °C)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.70 (2H, d, *J* = 7.9 Hz, ArH), 7.26 (2H, d, *J* = 7.9 Hz, ArH), 4.98 (1H, br s, NH), 2.57 (3H, s, CH₃), 2.37 (3H, s, CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 143.4, 135.6, 129.7, 127.2, 29.3, 21.0

N-Χλωρο-N,4-διμεθυλοβενζοσουλφοναμίδιο (13)¹⁸²



Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται *tert*-βουτανόλη (0.3 mL, 0.30 mmol, 1.0 ισοδύναμο), οξικό οξύ (0.4 mL, 0.60 mmol, 2.0 ισοδύναμο) και *N*,4-διμεθυλοβενζοσουλφοναμίδιο (56 mg, 0.30 mmol, 1.0 ισοδύναμο) και διαλύονται σε οξικό αιθυλεστέρα (10 mL). Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται στους 0 °C. Ακολούθως, προστίθεται αργά υδατικό διάλυμα NaClO (0.6 M, 7.6 mL, 4.5 mmol, 15.0 ισοδύναμο) και το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό

ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, το μίγμα αραιώνεται με οξικό αιθυλεστέρα (20 mL) και εκπλένεται με κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃ (10 mL) και κορεσμένο διάλυμα NaCl (10 mL). Ακολουθεί ξήρανση με Na₂SO₄, φιλτράρισμα και συμπύκνωση του διαλύτη υπό ελαττωμένη πίεση. Το προϊόν χρησιμοποιείται χωρίς επιπλέον κατεργασία.

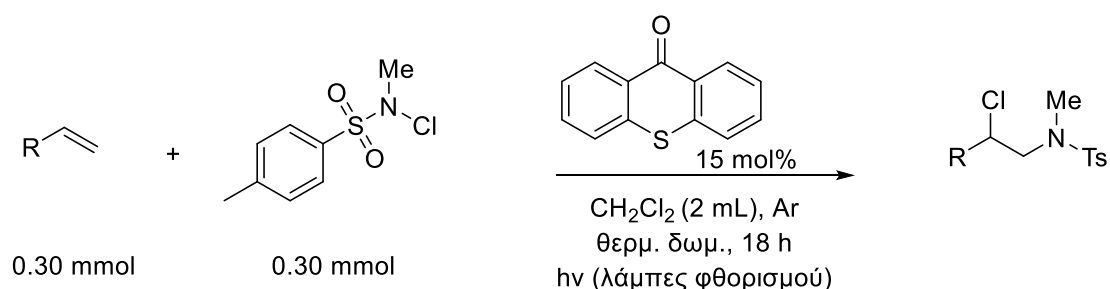
Λευκό στερεό. Απόδοση: 95%

Σημείο τήξης: 78-80 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 76-78 °C)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 7.89 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, ArH), 7.39 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, ArH), 3.08 (3H, s, CH₃), 2.47 (3H, s, CH₃)

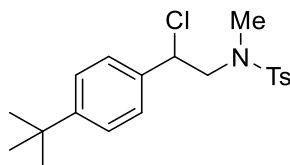
¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: 145.5, 129.8, 129.6, 128.5, 45.3, 21.6

Γενική μέθοδος για την φωτοχημική αμινο-χλωρίωση αλκενίων



Σε γυάλινο σωληνάκι γίνεται απαέρωση και ζυγίζονται το αλκένιο (0.30 mmol, 1 ισοδύναμο), TsNCIMe (82 mg, 0.37 mmol, 1.2 ισοδύναμα), η θειοξανθόνη (10 mg, 0.045 mmol, 15 mol%) και διαλύονται σε διχλωρομεθάνιο (2.0 mL). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση, υπό ατμόσφαιρα Αργού, σε θερμοκρασία δωματίου και υπό ακτινοβολήση με τη χρήση λαμπτήρων φθορισμού (2 x 85W) για 18 ώρες. Το επιθυμητό προϊόν παραλαμβάνεται μετά από καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης με σύστημα έκλουσης πετρελαϊκό αιθέρα και οξικό αιθυλεστέρα (9:1).

***N*-(2-(4-(*tert*-Βουτυλο)φαινυλο)-2-χλωροαιθυλ)-*N*,4-
διμεθυλοβενζοσουλφοναμίδιο (16)⁹³**



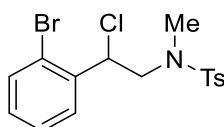
Άχρωμο έλαιο. Απόδοση: 64%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.67 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, ArH), 7.42-7.31 (6H, m, ArH), 5.13 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, CHCl), 3.59 (1H, dd, *J* = 14.5 and 7.3 Hz, NCHH), 3.46 (1H, dd, *J* = 14.5 and 7.3 Hz, NCHH), 2.69 (3H, s, CH₃), 2.44 (3H, s, CH₃), 1.34 (9H, s, 3 x CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 152.0, 143.5, 135.6, 134.7, 129.7, 127.3, 127.1, 125.7, 61.3, 57.8, 36.9, 34.6, 31.2, 21.5

HRMS (ESI) 380.1450 [M+H]⁺ (θεωρητική τιμή: 380.1446)

***N*-(2-(2-Βρωμοφαινυλο)-2-χλωροαιθυλο)-*N*,4-
διμεθυλοβενζοσουλφοναμίδιο (17)**



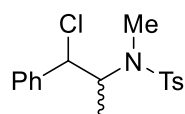
Άχρωμο έλαιο. Απόδοση: 64%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.68-7.66 (3H, m, ArH), 7.60-7.56 (1H, m, ArH), 7.43-7.38 (1H, m, ArH), 7.32 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, ArH), 7.25-7.19 (1H, m, ArH), 5.62 (1H, t, *J* = 7.3 Hz, CHCl), 3.60 (1H, dd, *J* = 14.2 and 7.3 Hz, NCHH), 3.51 (1H, dd, *J* = 14.2 and 7.3 Hz, NCHH), 2.82 (3H, s, CH₃), 2.44 (3H, s, CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 143.6, 137.5, 134.6, 133.0, 130.2, 129.7, 129.4, 128.1, 127.4, 123.3, 58.7, 56.4, 36.1, 21.5

HRMS (ESI) 423.9737 [M+Na]⁺ (θεωρητική τιμή: 423.9744)

***N*-(1-Χλωρο-1-φαινυλοπροπαν-2-υλο)-*N*,4-
διμεθυλοβενζοσουλφοναμίδιο (18)¹⁸³**



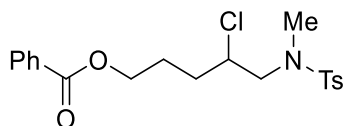
Άχρωμο έλαιο. Απόδοση: 40%. Μίγμα διαστερομερών σε αναλογία 90:10.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.49 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, ArH), 7.46-7.34 (5H, m, ArH), 7.23 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, ArH), 5.06 (0.9H, d, *J* = 6.5 Hz, CHCl), 4.85-4.83 (0.1H, m, CHCl), 4.55-4.48 (0.9H, m, NCH), 2.76 (2.7H, s, CH₃), 2.65-2.63 (0.4H, m, CH₃ and NCH), 2.44 (0.3H, s, CH₃), 2.41 (2.7H, s, CH₃), 1.19 (2.7H, d, *J* = 6.7 Hz, CH₃), 0.93 (0.3H, d, *J* = 6.7 Hz, CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 143.3, 139.0, 136.2, 129.6, 129.5, 128.7, 128.3, 128.0, 127.4, 127.3, 127.1, 67.5, 64.3, 58.3, 58.1, 29.6, 28.5, 21.4, 21.4, 14.3, 12.8

MS (ESI) 338 [M+H]⁺.

**Βενζοϊκός 4-χλωρο-5-(*N*,4-
διμεθυλοφαινυλοσουλφοναμίδιο)πεντυλεστέρας (19)**



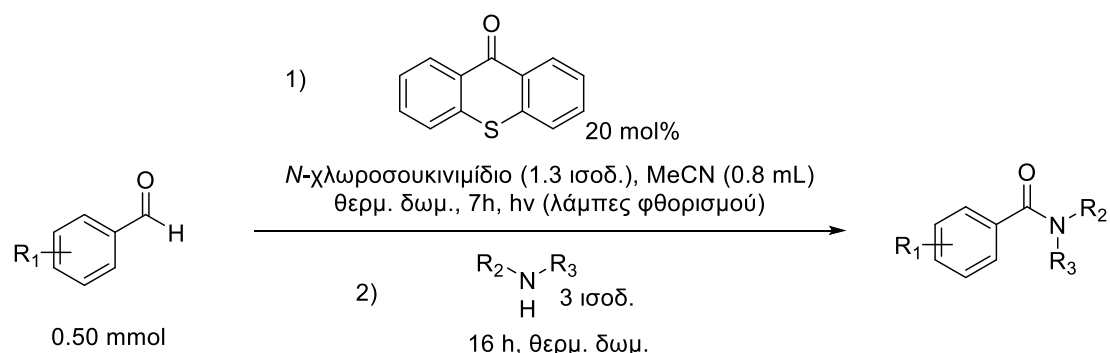
Άχρωμο έλαιο. Απόδοση: 40%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.09-8.06 (2H, m, ArH), 7.70 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, ArH), 7.61-7.56 (1H, m, ArH), 7.50-7.45 (2H, m, ArH), 7.34 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, ArH), 4.39 (2H, t, *J* = 4.9 Hz, OCH₂), 4.21-4.12 (1H, m, CHCl), 3.43 (1H, dd, *J* = 14.2 and 6.8 Hz, NCHH), 3.14 (1H, dd, *J* = 14.2 and 6.8 Hz, NCHH), 2.85 (3H, s, CH₃), 2.45 (3H, s, CH₃), 2.21-2.11, (2H, m, CH₂), 1.99-1.79 (2H, m, CH₂)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 166.5, 143.7, 134.3, 132.9, 129.8, 129.6, 128.4, 127.4, 127.0, 64.1, 59.9, 56.6, 36.9, 31.8, 25.4, 21.5

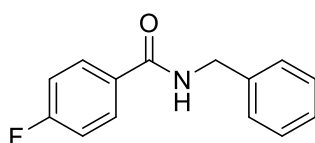
HRMS (ESI) 410.1189 [M+H]⁺ (θεωρητική τιμή: 410.1187)

Γενική μέθοδος για την φωτοχημική σύνθεση αμιδίων



Σε γυάλινο σωληνάκι ζυγίζονται η αλδεΐδη (1 ισοδύναμο, 0.50 mmol), το *N*-χλωροσουκινιμίδιο (87 mg, 0.65 mmol, 1.3 ισοδύναμα), η θειοξανθόνη (21 mg, 0.10 mmol, 20 mol%) και διαλύονται σε ακετονιτρίλιο (0.8 mL). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου και υπό ακτινοβολία με τη χρήση λαμπτήρων φθορισμού (2 x 85W) για 16 ώρες. Το ενδιάμεσο ακυλοχλωρίδιο χρησιμοποιείται στο επόμενο βήμα, όπου προστίθεται αμίνη (1.5 mmol, 3.0 ισοδύναμα) στο διάλυμα της αντίδρασης και αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 16 ώρες. Το επιθυμητό προϊόν παραλαμβάνεται μετά από καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης.

***N*-Βενζυλο-4-φθοροβενζαμίδιο (27)¹⁸⁴**



Λευκό στερεό. Απόδοση: 90%

Σημείο τήξης: 138-140 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 135-137 °C)

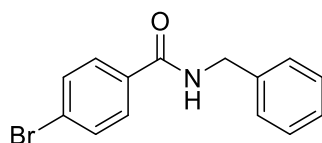
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.85-7.79 (2H, m, ArH), 7.38-7.29 (5H, m, ArH), 7.08 (2H, t, *J* = 8.5 Hz, ArH), 6.83-6.66 (1H, m, NH), 4.62 (2H, d, *J* = 5.6 Hz, NCH₂)

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: 166.3, 164.7 (d, *J*_{C-F} = 252.0 Hz), 138.1, 130.5 (d, *J*_{C-F} = 3.0 Hz), 129.3 (d, *J*_{C-F} = 8.8 Hz), 128.7, 127.8, 127.6, 115.5 (d, *J*_{C-F} = 21.9 Hz), 44.1

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -108.2

MS (ESI) 230 [M+H]⁺

***N*-Βενζυλο-4-βρωμοβενζαμίδιο (28)¹⁸⁵**



Λευκό στερεό. Απόδοση: 65%

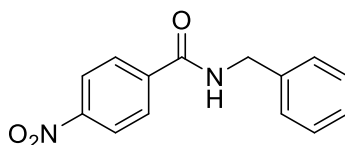
Σημείο τήξης: 165-167 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 166-168 °C)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.14 (1H, br t, *J* = 6.0 Hz, NH), 7.86 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, ArH), 7.69 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, ArH), 7.38-7.30 (4H, m, ArH), 7.28-7.21 (1H, m, ArH). 4.49 (2H, d, *J* = 6.0 Hz, NCH₂)

¹³C NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆) δ: = 165.8, 139.9, 133.9, 131.8, 129.9, 128.8, 127.7, 127.3, 125.5, 43.2

MS (ESI) 291 [M+H]⁺

***N*-Βενζυλο-4-νιτροβενζαμίδιο (29)¹⁸⁵**



Λευκό στερεό. Απόδοση: 88%

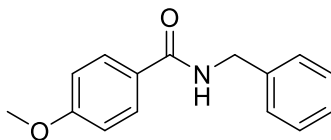
Σημείο τήξης: 137-139 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 140-141 °C)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.26 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, ArH), 7.95 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, ArH), 7.42-7.31 (5H, m, ArH), 6.76 (1H, br s, NH), 4.66 (2H, d, *J* = 5.7 Hz, NCH₂)

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: = 165.4, 149.6, 139.9, 137.4, 128.9, 128.2, 127.9, 127.9, 123.8, 44.4

MS (ESI) 257 [M+H]⁺

***N*-Βενζυλο-4-μεθοξυβενζαμίδιο (30)¹⁸⁵**



Λευκό στερεό. Απόδοση: 35%

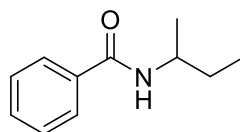
Σημείο τήξης: 116-119 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 128-130 °C)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.79 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, ArH), 7.39-7.27 (5H, m, ArH), 6.90 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, ArH), 6.69 (1H, br s, NH), 4.62 (2H, d, *J* = 4.9 Hz, NCH₂), 3.84 (3H, s, OCH₃)

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: = 167.0, 162.1, 138.4, 132.0, 128.8, 128.6, 127.7, 127.3, 113.6, 55.3, 43.9

MS (ESI) 242 [M+H]⁺

***N*-2-Βουτυλοβενζαμίδιο (31)¹⁸⁶**



Λευκό στερεό. Απόδοση: 84%

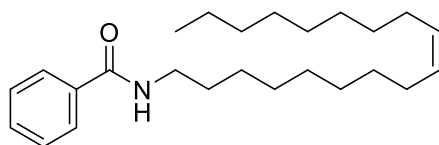
Σημείο τήξης: 86-88 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 87-90 °C)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.77 (2H, d, *J* = 7.7 Hz, ArH), 7.50-7.36 (3H, m, ArH), 6.14 (1H, br s, NH), 4.17-4.07 (1H, m, NCH), 1.63-1.52 (2H, m, CH₂), 1.22 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, CH₃), 0.96 (3H, t, *J* = 7.4 Hz, CH₃)

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: = 166.9, 135.0, 131.1, 128.4, 126.8, 47.0, 29.7, 20.4, 10.4

MS (ESI) 178 [M+H]⁺

(Z)-N-(οκταδεκ-9-εν-1-υλο)βενζαμίδιο (32)¹⁸⁷



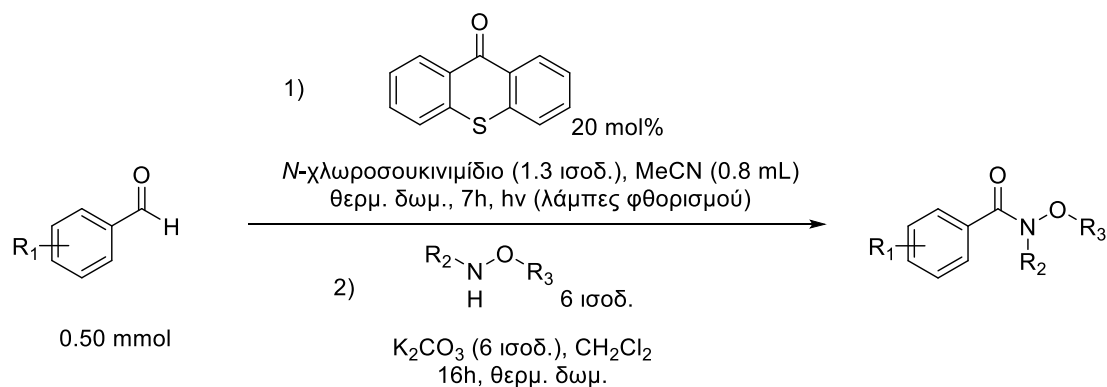
Λευκό στερεό χαμηλού σημείου τήξεως. Απόδοση: 58%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.78 (2H, d, *J* = 7.3 Hz, ArH), 7.51 (1H, t, *J* = 7.3 Hz, ArH), 7.45 (2H, t, *J* = 7.3 Hz, ArH), 6.14 (1H, br s, NH), 5.48-5.30 (2H, m, 2 × =CH), 3.51-3.44 (2H, m, NCH₂), 2.11-1.95 (4H, m, 2 × CH₂), 1.67-1.59 (2H, m, CH₂), 1.42-1.26 (22H, m, 11 × CH₂), 0.90 (3H, t, *J* = 6.7 Hz, CH₃)

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: = 167.5, 134.9, 131.3, 130.0, 129.8, 128.5, 126.8, 40.1, 31.9, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 27.2, 27.2, 27.0, 22.7, 14.1

MS (ESI) 372 [M+H]⁺

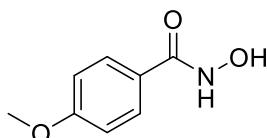
Γενική μέθοδος για την φωτοχημική σύνθεση υδροξαμικών οξέων



Σε γυάλινο σωληνάκι ζυγίζονται η αλδεΐδη (0.50 mmol, 1.0 ισοδύναμο), το *N*-χλωροσουκινιμίδιο (87 mg, 0.65 mmol, 1.3 ισοδύναμα), η θειοξανθόνη (21 mg, 0.10 mmol, 20 mol%) και διαλύονται σε ακετονιτρίλιο (0.8 mL). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου και υπό ακτινοβολία με τη χρήση λαμπτήρων φθορισμού (2 x 85W) για 16 ώρες. Στη συνέχεια, απομακρύνεται ο διαλύτης υπό κενό, το μίγμα διαλύεται σε διχλωρομεθάνιο (4 mL), μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη και προστίθενται υδροχλωρική υδροξυλαμίνη (3.00 mmol, 6.0 ισοδύναμα) και K₂CO₃ (3.00 mmol, 6.0 ισοδύναμα). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε

θερμοκρασία δωματίου για 16 ώρες. Το επιθυμητό προϊόν παραλαμβάνεται μετά από καθαρισμό με χρωματογραφία σήλης.

4-Μεθοξυβενζοϋδροξαμικό οξύ (33)¹⁸⁸



Λευκό στερεό. Απόδοση: 65%

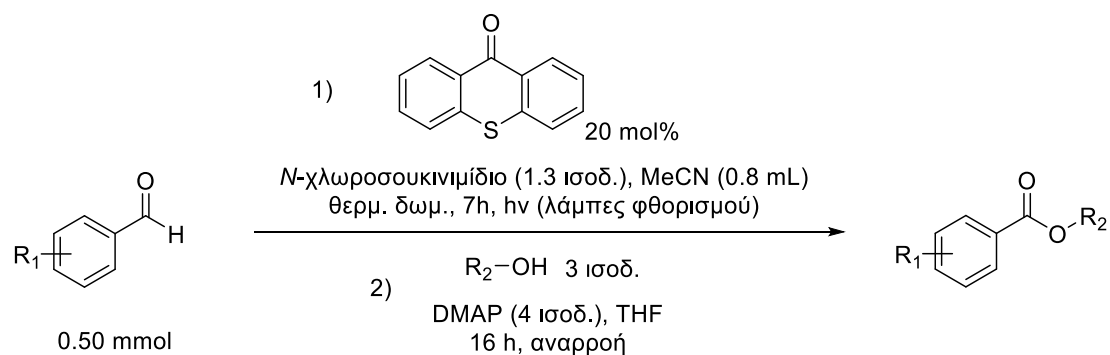
Σημείο τήξης: 168-171 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 170-173 °C)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.09 (1H, br s, NH), 8.92 (1H, br s, OH), 7.75 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, ArH), 6.98 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, ArH), 3.79 (3H, s, OCH₃)

¹³C NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆) δ: = 164.6, 162.0, 129.2, 125.5, 114.1, 55.8

MS (ESI) 168 [M+H]⁺

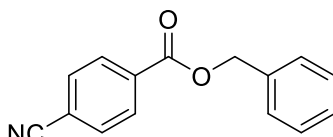
Γενική μέθοδος για την φωτοχημική σύνθεση εστέρων



Σε γυάλινο σωληνάκι ζυγίζονται η αλδεΐδη (0.50 mmol, 1.0 ισοδύναμο), το *N*-χλωροσουκινιμίδιο (87 mg, 0.65 mmol, 1.3 ισοδύναμα), η θειοξανθόνη (21 mg, 0.10 mmol, 20 mol%) και διαλύονται σε ακετονιτρίλιο (0.8 mL). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου και υπό ακτινοβολία με τη χρήση λαμπτήρων φθορισμού (2 x 85W) για 16 ώρες. Στη συνέχεια, απομακρύνεται ο διαλύτης υπό κενό, το μίγμα διαλύεται σε THF (2 mL), μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη και προστίθενται DMAP (244 mg, 2.00 mmol, 4.0 ισοδύναμα) και η αλκοόλη (1.50 mmol, 3.0 ισοδύναμα). Το μίγμα της

αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε βρασμό υπό αναρροή (reflux) για 16 ώρες. Το επιθυμητό προϊόν παραλαμβάνεται μετά από καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης.

4-Κυανο βενζοϊκός βενζυλεστέρας (34)¹⁸⁹



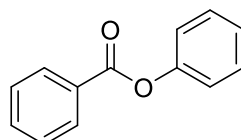
Κίτρινο έλαιο. Απόδοση: 60%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.18-8.15 (2H, m, ArH), 7.74-7.71 (2H, m, ArH)
7.49-7.35 (5H, m, ArH), 5.41 (2H, s, OCH₂)

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: = 164.5, 135.2, 133.7, 132.0, 130.0, 128.5, 128.3,
128.1, 117.7, 116.2, 67.2

MS (ESI) 238 [M+H]⁺

Βενζοϊκός φαινυλεστέρας (35)¹⁹⁰



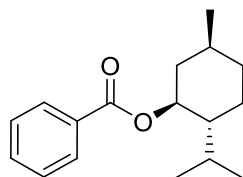
Άχρωμο έλαιο. Απόδοση: 52%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.29 (2H, d, *J* = 7.3 Hz, ArH), 7.69 (1H, t, *J* = 7.3 Hz, ArH), 7.57 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, ArH), 7.49 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, ArH) 7.37-7.27 (3H, m, ArH)

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: 165.1, 150.9, 133.5, 130.1, 129.4, 129.5, 128.5,
125.8, 121.6

MS (ESI) 199 [M+H]⁺

Βενζοϊκός (1*S*,2*R*,5*S*)-2-ισοπροπυλο-5-μεθυλοκυκλοεξυλεστέρας (36)¹⁹¹



Άχρωμο έλαιο. Απόδοση: 47%

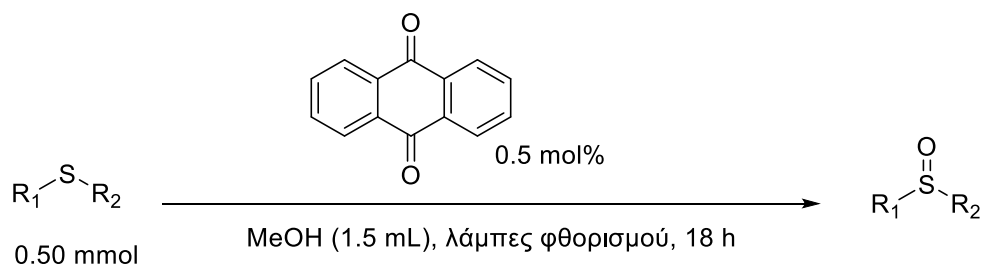
Γωνία στροφής: $[\alpha]_D = -86$ (C=1, CH₂Cl₂) (τιμή βιβλιογραφίας: $[\alpha]_D = -86$ (C = 0.4, CHCl₃))

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.02 (2H, d, *J* = 7.6 Hz, ArH), 7.56 (1H, t, *J* = 7.6 Hz, ArH), 7.45 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, ArH), 4.97 (1H, td, *J* = 10.9 and 4.4 Hz, OCH), 2.20-2.13 (1H, m, CH), 2.05-1.96 (1H, m, CH), 1.80-1.73 (2H, m, 2 × CHH), 1.64-1.54 (2H, m, 2 × CHH), 1.22-1.08 (2H, m, 2 × CHH), 0.95 (7H, dd, *J* = 6.9 and 3.3 Hz, CH and 2 × CH₃), 0.83 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, CH₃)

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: 166.0, 132.6, 130.8, 129.5, 128.2, 74.7, 47.2, 40.9, 34.3, 31.4, 26.5, 23.6, 22.0, 20.7, 16.5

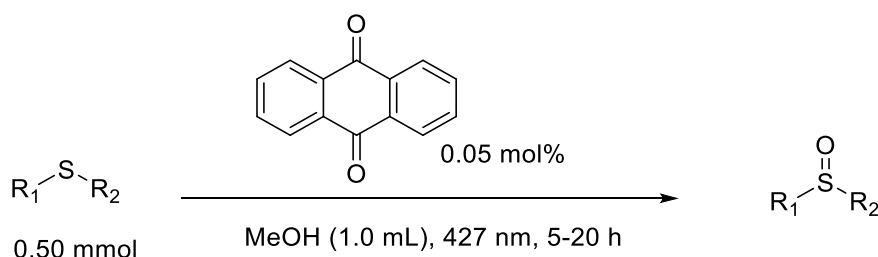
MS (ESI) 261 [M+H]⁺

Γενική μέθοδος για την φωτοχημική οξείδωση σουλφιδίων σε σουλφοξειδία με χρήση λαμπτήρων φθορισμού



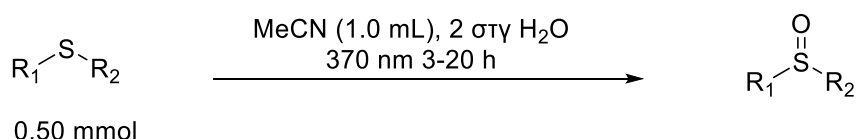
Σε γυάλινο σωληνάκι που περιέχει ανθρακινόνη (0.5 mg, 0.0025 mmol, 0.5 mol%) ζυγίζεται το σουλφίδιο (0.50 mmol) και διαλύονται σε μεθανόλη (1.5 mL). Το διάλυμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου και υπό ακτινοβολία με τη χρήση λαμπτήρων φθορισμού (2 x 85W) για 18 ώρες. Το επιθυμητό προϊόν παραλαμβάνεται μετά από καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης.

Γενική μέθοδος για την φωτοχημική οξείδωση σουλφιδίων σε σουλφοξειδία με μπλε LED



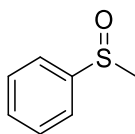
Σε γυάλινο σωληνάκι που περιέχει ανθρακινόνη (0.05 mg, 0.00025 mmol, 0.05 mol%) ζυγίζεται το σουλφίδιο (0.50 mmol) και διαλύονται σε μεθανόλη (1.0 mL). Το διάλυμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου και υπό ακτινοβολήση με τη χρήση μπλε LED (Kessil PR 160L 427 nm). Η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) και το επιθυμητό προϊόν παραλαμβάνεται μετά από καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης.

Γενική μέθοδος για την φωτοχημική οξείδωση σουλφιδίων σε σουλφοξειδία με UVA LED



Σε γυάλινο σωληνάκι ζυγίζεται το σουλφίδιο (0.50 mmol), διαλύεται σε ακετονιτρίλιο (1.0 mL) και προστίθενται 2 σταγόνες H_2O . Το διάλυμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου και υπό ακτινοβολήση με τη χρήση UVA LED (Kessil PR 160L 370 nm). Η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) και το επιθυμητό προϊόν παραλαμβάνεται μετά από καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης.

(Μεθυλοσουλφινυλο)βενζόλιο (38)¹⁹²



Άχρωμο έλαιο

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 100%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 100%

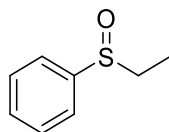
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 3 h. Απόδοση: 99%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.70-7.66 (2H, m, ArH), 7.59-7.51 (3H, m, ArH), 2.75 (3H, s, CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 145.7, 131.0, 129.4, 123.5, 43.9

MS (ESI) 141 [M+H]⁺

(Αιθυλοσουλφινυλο)βενζόλιο (41)¹⁶⁹



Λευκό στερεό

Σημείο τήξης: 137-139 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 139-141 °C)

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 95%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 94%

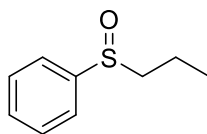
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 3 h. Απόδοση: 99%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.65- 7.60 (2H, m, ArH), 7.57-7.50 (3H, m, ArH), 2.98-2.87 (1H, m, SCHH), 2.84-2.74 (1H, m, SCHH), 1.22 (3H, t, J = 7.4 Hz, CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 143.3, 130.9, 129.1, 124.2, 50.3, 5.9

MS (ESI) 155 [M+H]⁺

(Προπυλοσουλφινυλο)βενζόλιο (42)¹⁹³



Λευκό στερεό

Σημείο τήξης: 95-97 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 93-96 °C)

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 97%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 6 h. Απόδοση: 97%

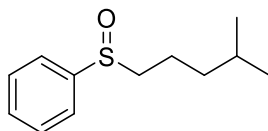
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 4 h. Απόδοση: 95%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.63-7.62 (2H, m, ArH), 7.55-7.45 (3H, m, ArH), 2.84-2.71 (2H, m, SCH₂), 1.86-1.74 (1H, m, CHH), 1.72-1.60 (1H, m, CHH), 1.04 (3H, t, *J* = 7.4 Hz, CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 144.0, 130.8, 129.1, 123.9, 59.2, 15.8, 13.2

MS (ESI) 169 [M+H]⁺

((4-Μεθυλοπεντυλο)σουλφινυλο)βενζόλιο (43)¹⁹³



Άχρωμο έλαιο

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 87%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 94%

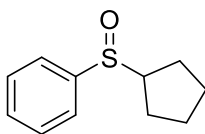
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 3 h. Απόδοση: 99%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.65- 7.60 (2H, m, ArH), 7.55-7.48 (3H, m, ArH), 2.81-2.74 (2H, m, SCH₂), 1.80-1.71 (1H, m, CHH), 1.69-1.59 (1H, m, CHH), 1.59-1.50 (1H, m, CH), 1.36-1.29 (1H, m, CHH), 1.28-1.21 (1H, m, CHH), 0.86 (6H, d, *J* = 6.6 Hz, CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 144.0, 130.9, 129.1, 124.0, 57.6, 37.7, 27.7, 22.3, 22.3, 20.1

MS (ESI) 211 [M+H]⁺

(Κυκλοπεντυλοσουλφινυλο)βενζόλιο (44)



Υποκίτρινο έλαιο

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 70%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 12 h. Απόδοση: 83%

370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 12 h. Απόδοση: 85%

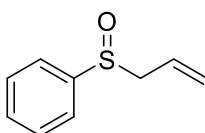
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.64-7.57 (2H, m, ArH), 7.50-7.41 (3H, m, ArH), 3.09 (1H, quint, $J = 7.7$ Hz, SCH), 2.12-2.01 (1H, m, CHH), 1.83-1.75 (2H, m, $2 \times \text{CHH}$), 1.73-1.52 (5H, m, $5 \times \text{CHH}$)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.5, 130.7, 128.9, 124.4, 64.2, 27.5, 25.9, 25.5, 24.7

MS (ESI) 195 $[\text{M}+\text{H}]^+$

HRMS (ESI): 195.0841 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (θεωρητική τιμή: 195.0838)

(Αλλυλοσουλφινυλο)βενζόλιο (45)¹⁶⁹



Άχρωμο έλαιο

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 72%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 20 h. Απόδοση: 70%

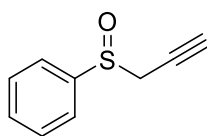
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 20 h. Απόδοση: 75%

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.66-7.61 (2H, m, ArH), 7.58-7.49 (3H, m, ArH), 5.74-5.62 (1H, m, =CH), 5.36 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, =CHH), 5.22 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, =CHH), 3.64-3.50 (2H, m, SCH_2)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.0, 131.1, 129.0, 125.3, 124.4, 123.9, 60.9

MS (ESI) 167 $[\text{M}+\text{H}]^+$

(Προπ-2-υν-1-υλοσουλφινυλο)βενζόλιο (46)¹⁹⁴



Άχρωμο έλαιο

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 90%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 78%

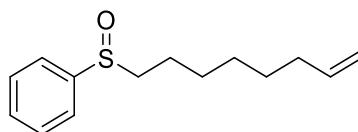
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 20 h. Απόδοση: 100%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.76-7.72 (2H, m, ArH), 7.58-7.55 (3H, m, ArH), 3.70 (1H, dd, *J* = 15.7 and 2.7 Hz, SCHH), 3.64 (1H, dd, *J* = 15.7 and 2.7 Hz, SCHH), 2.36 (1H, t, *J* = 2.7 Hz, ≡CH)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 142.8, 131.8, 129.1, 124.5, 76.4, 72.7, 47.7

MS (ESI) 165 [M+H]⁺

(Οκτ-7-εν-1-υλοσουλφινυλο)βενζόλιο (47)¹⁹⁵



Άχρωμο έλαιο

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 88%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 93%

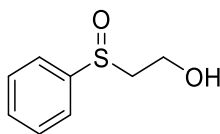
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 3 h. Απόδοση: 97%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.65-7.56 (2H, m, ArH), 7.55-7.46 (3H, m, ArH), 5.83-5.71 (1H, m, =CH), 5.02-4.89 (2H, m, =CH₂), 2.79 (2H, t, *J* = 7.7 Hz, SCH₂), 2.06-1.98 (2H, m, CH₂), 1.82-1.70 (1H, m, CHH), 1.68-1.56 (1H, m, CHH), 1.46-1.28 (6H, m, 3 × CH₂)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 144.0, 138.7, 129.1, 124.0, 114.3, 57.2, 33.5, 28.5, 28.5, 28.4, 22.0

MS (ESI) 237 [M+H]⁺.

2-(Φαινυλοσουλφινυλο)αιθανόλη (48)¹⁹⁶



Άχρωμο έλαιο

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 80%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 6 h. Απόδοση: 67%

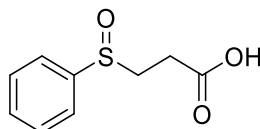
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 4 h. Απόδοση: 70%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.70- 7.64 (2H, m, ArH), 7.60-7.51 (3H, m, ArH), 4.19 (1H, ddd, *J* = 12.1 and 8.7 and 3.2 Hz, OCHH), 4.03 (1H, ddd, *J* = 12.1 and 5.4 and 4.0 Hz, OCHH), 3.19 (2H, ddd, *J* = 13.0 and 8.7 and 4.0 Hz, SCHH and OH), 2.91 (1H, ddd, *J* = 13.0 and 5.4 and 3.2 Hz, SCHH)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 143.0, 131.2, 129.4, 123.9, 58.3, 57.0

MS (ESI) 171 [M+H]⁺

3-(Φαινυλοσουλφινυλο)προπανοϊκό οξύ (49)



Άχρωμο έλαιο

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 63%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 60%

370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 3 h. Απόδοση: 70%

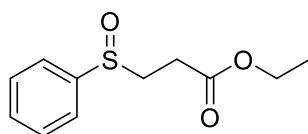
¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.75-7.69 (2H, m, ArH), 7.65-7.58 (3H, m, ArH), 3.30-3.21 (1H, m, SCHH), 3.14-3.05 (1H, m, SCHH), 2.69-2.59 (1H, m, COOCHH), 2.46-2.36 (1H, m, COOCHH)

¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 177.8, 143.9, 132.6, 130.6, 125.4, 54.1, 30.0

MS (ESI) 199 [M+H]⁺

HRMS (ESI): 199.0420 [M+H]⁺ (θεωρητική τιμή: 199.0423)

Προπυλο 3-(φαινυλοσουλφινυλο)αιθυλεστέρας (50)¹⁹²



Άχρωμο έλαιο

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 82%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 8 h. Απόδοση: 80%

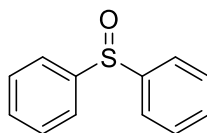
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 7 h. Απόδοση: 80%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.65-7.59 (2H, m, ArH), 7.56-7.48 (3H, m, ArH), 4.11 (2H, q, *J* = 7.1 Hz, OCH₂), 3.28-3.18 (1H, m, SCHH), 3.02-2.93 (1H, m, SCHH), 2.87-2.77 (1H, m, CHH), 2.58-2.48 (1H, m, CHH), 1.23 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 171.1, 142.9, 131.1, 129.2, 124.0, 61.0, 51.1, 26.1, 14.0

MS (ESI) 227 [M+H]⁺

Σουλφινυλοδιβενζόλιο (51)¹⁹³



Λευκό στερεό

Σημείο τήξης: 69-71 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 70-72 °C)

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 90%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 6 h. Απόδοση: 65%

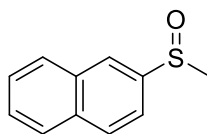
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 3 h. Απόδοση: 70%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.70-7.64 (4H, m, ArH), 7.51-7.43 (6H, m, ArH)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 145.6, 131.0, 129.3, 124.8

MS (ESI) 203 [M+H]⁺

2-(Μεθυλοσουλφινυλο)ναφθαλένιο (52)¹⁹³



Λευκό στερεό

Σημείο τήξης: 107-109 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 104-106 °C)

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 97%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 94%

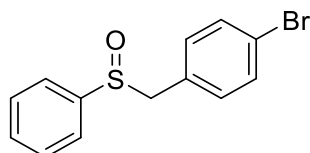
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 3 h. Απόδοση: 98%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.23 (1H, s, ArH), 8.02-7.90 (3H, m, ArH), 7.65-7.57 (3H, m, ArH), 2.81 (3H, s, CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 142.7, 134.4, 132.9, 129.5, 128.5, 128.0, 127.7, 127.3, 124.0, 119.4, 43.7

MS (ESI) 191 [M+H]⁺

1-Βρωμο-4-((φαινυλοσουλφινυλο)μεθυλο)βενζόλιο (53)¹⁹⁷



Λευκό στερεό

Σημείο τήξης: 177-179 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 176-178 °C)

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 78%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 81%

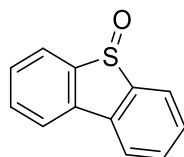
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 3 h. Απόδοση: 74%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.51-7.44 (3H, m, ArH), 7.39 (4H, d, *J* = 8.2 Hz, ArH), 6.85 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, ArH), 4.03 (1H, d, *J* = 12.8 Hz, CHH), 3.98 (1H, d, *J* = 12.8 Hz, CHH)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 142.3, 131.9, 131.5, 131.3, 129.0, 127.9, 124.4, 122.6, 62.5

MS (ESI) 295 [M+H]⁺

Διβενζο-[b,d]θειοφαινιο 5-οξειδιο (54)¹⁹⁸



Λευκό στερεό

Σημείο τήξης: 190-192 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 188-190 °C)

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 78%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 76%

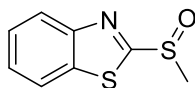
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 3 h. Απόδοση: 75%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.99 (2H, d, *J* = 7.6 Hz, ArH), 7.81 (2H, d, *J* = 7.6 Hz, ArH), 7.60 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, ArH), 7.50 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, ArH)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 145.1, 137.0, 132.5, 129.5, 127.4, 121.9

MS (ESI) 201 [M+H]⁺

2-(Μεθυλοσουλφινυλο)βενζο[d]θειαζόλιο (55)¹⁹⁹



Πορτοκαλί στερεό

Σημείο τήξης: 72-74 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 70-71 °C)

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 48 h. Απόδοση: 92%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 20 h. Απόδοση: 50%

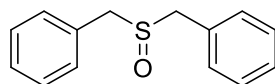
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 20 h. Απόδοση: 55%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.08 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, ArH), 8.02 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, ArH), 7.58 (1H, t, *J* = 7.9 Hz, ArH), 7.51 (1H, t, *J* = 7.9 Hz, ArH), 3.09 (3H, s, CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 178.3, 153.7, 136.0, 126.9, 126.2, 123.9, 122.3, 43.1

MS (ESI) 198 [M+H]⁺

(Σουλφινυλοδισ(μεθυλενο))διβενζόλιο (56)¹⁶⁹



Λευκό στερεό

Σημείο τήξης: 132-134 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 130-133 °C)

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 84%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 83%

370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 3 h. Απόδοση: 80%

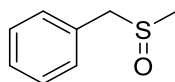
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.42-7.36 (6H, m, ArH), 7.34-7.30 (4H, m, ArH),

3.97 (2H, d, *J* = 13.0 Hz, CHH), 3.93 (2H, d, *J* = 13.0 Hz, CHH)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 130.1, 130.0, 128.9, 128.3, 57.1

MS (ESI) 231 [M+H]⁺

((Μεθυλοσουλφινυλο)μεθυλο)βενζόλιο (57)¹⁹⁴



Λευκό στερεό

Σημείο τήξης: 55-57 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 53-59 °C)

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 75%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 9 h. Απόδοση: 71%

370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 6 h. Απόδοση: 90%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.43-7.33 (3H, m, ArH), 7.32-7.28 (2H, m, ArH),

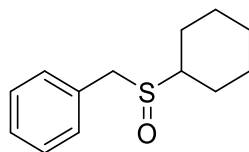
4.08 (1H, d, *J* = 12.8 Hz, SCHH), 3.94 (1H, d, *J* = 12.8 Hz, SCHH), 2.47 (3H, s,

CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 130.0, 129.6, 128.9, 128.4, 60.2, 37.2

MS (ESI) 155 [M+H]⁺

((Κυκλοεξυλοσουλφινυλο)μεθυλο)βενζόλιο (58)²⁰⁰



Λευκό στερεό

Σημείο τήξης: 83-85 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 82-84 °C)

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 85%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 12 h. Απόδοση: 80%

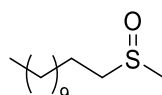
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 3 h. Απόδοση: 84%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.47-7.29 (5H, m, ArH), 4.01 (1H, d, *J* = 13.1 Hz, SCHH), 3.93 (1H, d, *J* = 13.1 Hz, SCHH), 2.54-2.44 (1H, m, SCH), 2.16-2.07 (1H, m, CHH), 1.99-1.82 (3H, m, 3 × CHH), 1.75-1.67 (1H, m, CHH), 1.63-1.47 (2H, m, 2 × CHH), 1.39-1.24 (3H, m, 3 × CHH)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 130.6, 129.9, 128.6, 128.1, 56.9, 54.7, 26.9, 25.4, 25.4, 25.1, 23.9

MS (ESI) 223 [M+H]⁺

1-(Μεθυλοσουλφινυλο)δωδεκάνιο (59)¹⁹⁴



Λευκό στερεό

Σημείο τήξης: 65-67 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 62-68 °C)

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 70%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 100%

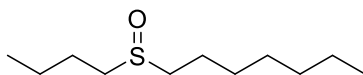
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 20 h. Απόδοση: 85%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.79-2.62 (2H, m, SCH₂), 2.57 (3H, s, SCH₃), 1.81-1.72 (2H, m, CH₂), 1.51-1.26 (18H, m, 9 × CH₂), 0.89 (3H, t, *J* = 6.7 Hz, CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 54.8, 38.5, 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.3, 29.2, 28.8, 22.6, 22.5, 14.1

MS (ESI) 233 [M+H]⁺

1-(Βουτυλοσουλφινυλο)επτάνιο (60)¹⁹³



Άχρωμο έλαιο

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 74%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 71%

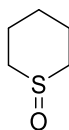
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 20 h. Απόδοση: 70%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.76-2.60 (4H, m, 2 × SCH₂), 1.83-1.72 (4H, m, 2 × CH₂), 1.58-1.40 (4H, m, 2 × CH₂), 1.39-1.26 (6H, m, CH₂), 0.98 (3H, d, *J* = 7.3 Hz, CH₃), 0.90 (3H, m, *J* = 6.8 Hz, CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 52.4, 52.1, 31.5, 28.8, 28.8, 24.6, 22.6, 22.5, 22.1, 14.0, 13.7

MS (ESI) 205 [M+H]⁺

Τετραϋδρο-2H-θειοπυράνιο 1-οξειδιο (61)²⁰¹



Λευκό στερεό

Σημείο τήξης: 60-62 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 61-63 °C)

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 77%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 84%

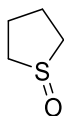
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 20 h. Απόδοση: 85%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.95-2.85 (2H, m, SCH₂), 2.83-2.74 (2H, m, SCH₂), 2.32-2.18 (2H, m, CH₂), 1.73-1.58 (4H, m, CH₂)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 48.9, 24.6, 19.1

MS (ESI) 119 [M+H]⁺

Τετραϋδροθειοφαίνιο 1-οξειδιο (62)²⁰²



Άχρωμο έλαιο

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 90%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 80%

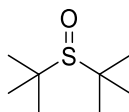
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 20 h. Απόδοση: 88%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.91-2.74 (4H, m, 2 × SCH₂), 2.48-2.35 (2H, m, CH₂), 2.05-1.93 (2H, m, CH₂)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 54.3, 25.3

MS (ESI) 105 [M+H]⁺

2-(*tert*-Βουτυλοσουλφινυλο)-2-μεθυλοπροπάνιο (63)¹⁹³



Λευκό στερεό

Σημείο τήξης: 59-61 °C (τιμή βιβλιογραφίας: 61-63 °C)

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 60%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 78%

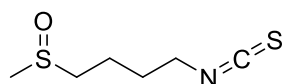
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 20 h. Απόδοση: 80%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 1.35 (9H, s, 3 × CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 57.2, 25.6

MS (ESI) 163 [M+H]⁺

1-Ισοθειοκυανο-4-(μεθυλοσουλφινυλο)βουτάνιο (64)¹⁹³



Άχρωμο έλαιο

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 60%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 97%

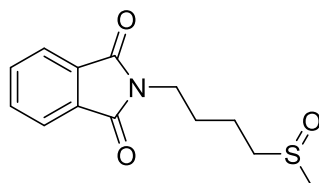
370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 3 h. Απόδοση: 75%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.61 (2H, t, *J* = 6.0 Hz, N≡CSCH₂), 2.80-2.67 (2H, m, SCH₂), 2.61 (3H, s, CH₃), 2.00-1.84 (4H, m, 2 × CH₂)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 130.9, 53.4, 44.6, 38.7, 28.9, 20.0

MS (ESI) 178 [M+H]⁺

2-(4-(Μεθυλοσουλφινυλο)βουτυλο)ισοϊνδολινο-1,3-διόνη (65)¹⁹³



Άχρωμο έλαιο

CFL: Χρόνος αντίδρασης: 18 h. Απόδοση: 93%

427 nm: Χρόνος αντίδρασης: 5 h. Απόδοση: 91%

370 nm: Χρόνος αντίδρασης: 20 h. Απόδοση: 79%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.88-7.83 (2H, m, ArH), 7.76-7.71 (2H, m, ArH), 3.76 (2H, t, *J* = 6.6 Hz, NCH₂), 2.81-2.75 (2H, m, SCH₂), 2.59 (3H, s, CH₃), 1.92-1.81 (4H, m, 2 × CH₂)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 168.3, 134.0, 132.0, 123.3, 53.8, 38.5, 37.1, 27.7, 19.8

MS (ESI) 266 [M+H]⁺

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. G. Ciamician, The Photochemistry of the Future, *Science*, **1912**, 36, 385-394
2. T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. Du, Visible Light Photocatalysis as a Greener Approach to Photochemical Synthesis, *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 527-532.
3. B. König, Photocatalysis in Organic Synthesis-Past, Present, and Future, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 2017, 1979-1981.
4. M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. C. MacMillan, Photoredox Catalysis in Organic Chemistry, *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 6898-6926.
5. D. M. Hedstrand, W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, Light Induced and Dye Accelerated Reductions of Phenacyl Onium Salts by 1,4-Dihydropyridines, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 19, 1255-1258.
6. H. Cano-Yelo, A. Deronzier, Photo-oxidation of Some Carbinols by the Ru(II) Polypyridyl Complex-Aryl Diazonium Salt System, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 5517-5520.
7. K. Okada, K. Okamoto, M. Oda, A New and Practical Method of Decarboxylation: Photosensitized Decarboxylation of *N*-Acyloxyphthalimides via Electron-Transfer Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8736-8738.
8. D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, Merging Photoredox Catalysis with Organocatalysis: The Direct Asymmetric Alkylation of Aldehydes, *Science*, **2008**, 332, 77-80.
9. M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du, T. P. Yoon, Efficient Visible Light Photocatalysis of [2+2] Enone Cycloadditions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12886-12887.
10. J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, Electron-Transfer Photoredox Catalysis: Development of a Tin-free Reductive Dehalogenation Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8756-8757.
11. M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelli, A. Albini, Photocatalysis for the Formation of the C-C Bond, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2725-2756.
12. K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, Dual Catalysis Strategies in Photochemical Synthesis, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 10035-10074.

13. L. Capaldo, D. Ravelli, Hydrogen Atom Transfer (HAT): A Versatile Strategy for Substrate Activation in Photocatalyzed Organic Synthesis, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 2017, 2056-2071.
14. D. Ravelli, M. Fagnoni, A. Albini, Photoorganocatalysis. What for?, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 97-113.
15. N. A. Romero, D. A. Nicewicz, Organic Photoredox Catalysis, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 10075-10166.
16. I. K. Sideri, E. Voutyritsa, C. G. Kokotos, Photoorganocatalysis, Small Organic Molecules and Light in the Service of Organic Synthesis: The Awakening of a Sleeping Giant, *Org. Biomol. Chem.*, **2018**, 16, 4596-4614.
17. H. Kotani, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, Photocatalytic Oxygenation of Anthracenes and Olefins with Dioxygen via Selective Radical Coupling using 9-Mesityl-10-methylacridinium Ion as an Effective Electron-Transfer Photocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15999-16006.
18. J.-M. M. Grandjean, D. A. Nicewicz, Synthesis of Highly Substituted Tetrahydrofurans by Catalytic Polar-Radical-Crossover Cycloadditions of Alkenes and Alkenols, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 3967-3971.
19. Y. Shigemitsu, D. R. Arnold, Radical Ions in Photochemistry. Sensitized (Electron-Transfer) Photochemical Reactions of Some 1-Phenylcycloalkenes in Polar Nucleophilic Solvents, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 407-408.
20. G. Pandey, M. Karthikeyan, A. Murugan, New Intramolecular α -Arylation Strategy of Ketones by the Reaction of Silyl Enol Ethers to Photosensitized Electron Transfer Generated Arene Radical Cations: Construction of Benzannulated and Benzospiroannulated Compounds, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 2867-2872.
21. S. Bloom, D. D. Bume, C. R. Pitts, T. Lectka, Site-selective Approach to β -Fluorination: Photocatalyzed Ring Opening of Cyclopropanols, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 8060-8063.
22. M. A. Miranda, H. Garcia, 2,4,6-Triphenylpyrylium Tetrafluoroborate as an Electron-Transfer Photosensitizer, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 1063-1089.
23. S. Farid, S. E. Shealer, Radical Cations: Photochemical and Ferric Ion-induced Formation and Reactions of Indene Radical Cation, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 677-678.

24. K. Okada, K. Hisamitsu, T. Mukai, Photocycloreversion-reaction of a Cage Molecule and Related Cyclobutanes with Cationic Sensitizers, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 22, 1251-1254.
25. M. Riener, D. A. Nicewicz, Synthesis of Cyclobutanelignans via an Organic Single Electron Oxidant-Electron Relay System, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 2625-2629.
26. D. Elad, J. Rokach, The Light-induced Amidation of Terminal Olefins, *J. Org. Chem.*, **1964**, 29, 1855-1859.
27. B. Fraser-Reid, N. L. Holder, D. R. Hicks, D. L. Walker, Synthetic Applications of the Photochemically Induced Addition of Oxycarbonyl Species to α -Enones. Part I. The Addition of Simple Alcohols, *Can J. Chem.*, **1977**, 55, 3978-3985.
28. M. Singh, A. K. Yadav, L. Dhar, S. Yadav, R. K. P. Singh, Visible Light Photocatalysis with Benzophenone for Radical Thiol-ene Reactions, *Tetrahedron Lett.*, **2017**, 58, 2206-2208.
29. J.-B. Xia, C. Zhu, C. Chen, Visible Light-promoted Metal-free C-H Activation: Diarylketone-catalyzed Selective Benzylic Mono- and Difluorination, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 17494-17500.
30. J.-B. Xia, C. Zhu, C. Chen, Visible Light-promoted Metal-free sp^3 -C-H Fluorination, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 11701-11704.
31. I. K. Sideri, E. Voutyritsa, C. G. Kokotos, Green Photoorganocatalytic Synthesis of Phenols from Arylboronic Acids, *Synlett*, **2018**, 29, 1324-1328.
32. A. Schiza, N. Spiliopoulou, A. Shahu, C. G. Kokotos, Combining Organocatalysis with Photoorganocatalysis: Photocatalytic Hydroacylation of Asymmetric Organocatalytic Michael Addition Products, *New J. Chem.*, **2018**, 42, 18844-18849.
33. E. Voutyritsa, C. G. Kokotos, Green Metal-free Photochemical Hydroacylation of Unactivated Olefins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 1735-1741.
34. H. Ismaili, S. P. Pitre, J. C. Scaiano, Active Participation of Amine-derived Radicals in Photoredox Catalysis as Exemplified by a Reductive Cyclization, *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, 3, 935-937.

35. R. Alonso, T. Bach, A Chiral Thioxanthone as an Organocatalyst for Enantioselective [2+2] Photocycloaddition Reactions Induced by Visible Light, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 4368-4371.
36. A. Clay, N. Vallavoju, R. Krishnan, A. Ugrinov, J. Sivaguru, Metal-free Visible Light-mediated Photocatalysis: Controlling Intramolecular [2+2] Photocycloaddition of Enones through Axial Chirality, *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 7191-7200.
37. N. F. Nikitas, I. Triantafillidi, C. G. Kokotos, Photo-organocatalytic Synthesis of Acetals from Aldehydes, *Green Chem.*, **2019**, 21, 669-674.
38. N. F. Nikitas, D. I. Tzaras, I. Triandafillidi, C. G. Kokotos, Photochemical Oxidation of Benzylic Primary and Secondary Alcohols Utilizing Air as the Oxidant, *Green Chem.*, **2020**, 22, 471-477.
39. S. Das, J. S. D. Kumar, K. Shivaramayya, M. V. George, Formation of Lactams via Photoelectron-Transfer Catalyzed Reactions of *N*-Allylamines with α,β -Unsaturated Esters, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 3425-3434.
40. R. H. Peters, H. H. Sumner, 430. Spectra of Anthraquinone Derivatives, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2101-2110.
41. L. Cui, N. Tada, H. Okubo, T. Miura, A. Itoh, Efficient Synthesis of *gem*-Dihydroperoxides with Molecular Oxygen and Anthraquinone under Visible Light Irradiation with Fluorescent Lamp, *Green Chem.*, **2011**, 13, 2347-2350.
42. M. A. Theodoropoulou, N. F. Nikitas, C. G. Kokotos, Aldehydes as Powerful Initiators for Photochemical Transformations, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2020**, 16, 833-857.
43. G. S. Hammond, P. A. Leermakers, N. J. Turro, Photosensitized *cis-trans* Isomerization of the Piperilenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 2396-2397.
44. I. K. Sideri, E. Voutyritsa, C. G. Kokotos, Photochemical Hydroacylation of Michael Acceptors Utilizing an Aldehyde as Photoinitiator, *ChemSusChem*, **2019**, 12, 4194-4201.
45. S. Fukuzumi, K. Tanii, T. Tanaka, Protonated Pteridine and Flavin Analogues Acting as Efficient and Substrate-selective Photocatalysts in the Oxidation of Benzyl Alcohol Derivatives by Oxygen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 816-818.

46. M. März, J. Chudoba, M. Kohout, R. Cibulka, Photocatalytic Esterification under Mitsunobu Reaction Conditions Mediated by Flavin and Visible Light, *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, *15*, 1970-1975.
47. D. A. Nicewicz, T. M. Nguyen, Recent Applications of Organic Dyes as Photoredox Catalysts in Organic Synthesis, *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 355-360.
48. Y. Pan, C. W. Kee, L. Chen, C.-H. Tan, Dehydrogenative Coupling Reactions Catalyzed by Rose Bengal Using Visible Light Irradiation, *Green Chem.*, **2011**, *13*, 2682-2685.
49. A. U. Meyer, S. Jäger, D. P. Hari, B. König, Visible Light-mediated Metal-free Synthesis of Vinyl Sulfones from Aryl Sulfinates, *Adv. Synth. Catal.*, **2015**, *357*, 2050-2054.
50. S. P. Pitre, C. D. McTiernan, H. Ismaili, J. C. Scaiano, Mechanistic Insights and Kinetic Analysis for the Oxidative Hydroxylation of Arylboronic Acids by Visible Light Photoredox Catalysis: A Metal-free Alternative, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 13286-13289.
51. F. Hübner, Ueber Reduktionsprodukte der Nitracetamidverbindungen, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **1872**, *5*, 920-924.
52. Y. Bansal, O. Silakari, The Therapeutic Journey of Benzimidazoles: A Review, *Bioorg. Med. Chem.*, **2012**, *20*, 6208-6236.
53. R. S. Keri, A. Hiremathad, S. Budagumpi, B. M. Nagaraja, Comprehensive Review in Current Developments of Benzimidazole-based Medicinal Chemistry, *Chem. Biol. Drug. Des.*, **2015**, *86*, 19-65.
54. J. B. Wright, The Chemistry of Benzimidazoles, *Chem. Rev.*, **1951**, *48*, 397-541.
55. P. N. Preston, Synthesis, Reactions, and Spectroscopic Properties of Benzimidazoles, *Chem. Rev.*, **1974**, *74*, 279-314.
56. Z.-H. Zhang, L. Yin, Y.-M. Wang, An Expedient Synthesis of Benzimidazole Derivatives Catalyzed by Lewis Acids, *Catal. Commun.*, **2007**, *8*, 1126-1131.
57. S. Lin, L. Yang, A Simple and Efficient Procedure for the Synthesis of Benzimidazoles Using Air as the Oxidant, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 4315-4319.

58. K. Bahrami, M. M. Khadaei, F. Naali, Mild and Highly Efficient Method for the Synthesis of 2-Arylbenzimidazoles and 2-Arylbenzothiazoles, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 6835-6837.
59. L.-H. Du, Y.-G. Wang, A Rapid and Efficient Synthesis of Benzimidazoles Using Hypervalent Iodine as Oxidant, *Synthesis*, **2007**, *5*, 675-678.
60. P. Gogoi, D. Konwar, An Efficient and One-pot Synthesis of Imidazolines and Benzimidazoles via Anaerobic Oxidation of Carbon-Nitrogen Bonds in Water, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 79-82.
61. V. K. Tandon, M. Kumar, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ Promotes One-pot Expeditious and Convenient Synthesis of 2-Substituted Benzimidazoles and 3,1,5-Benzoxadiazepines, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 4185-4187.
62. Y.-S. Lee, Y.-H. Cho, S. Lee, J.-K. Bin, J. H. Yang, G. S. Chae, C.-H. Cheon, Significant Facilitation of Metal-free Aerobic Oxidative Cyclization of Imines with Water in Synthesis of Benzimidazoles, *Tetrahedron*, **2015**, *71*, 532-538.
63. M. Curini, F. Epifano, F. Montari, O. Rosati, S. Taccone, Ytterbium Triflate Promoted Synthesis of Benzimidazole Derivatives, *Synlett*, **2004**, *10*, 1832-1834.
64. B. Das, H. Holla, Y. Srinivas, Efficient (Bromodimethyl)sulfonium Bromide Mediated Synthesis of Benzimidazoles, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 61-64.
65. D. B. Ramachary, G.B. Reddy, Towards Organo-Click Reactions: Development of Pharmaceutical Ingredients by Using Direct Organocatalytic Bio-mimetic Reductions, *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, *4*, 4463-4468.
66. A. J. Blacker, M. M. Farah, M. I. Hall, S. P. Marsden, O. Saidi, J. M. J. Williams, Synthesis of Benzazoles by Hydrogen-Transfer Catalysis, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 2039-2042.
67. S. Das, S. Mallick, S. D. Sarkar, Cobalt-catalyzed Sustainable Synthesis of Benzimidazoles by Redox-Economical Coupling of *o*-Nitroanilines and Alcohols, *J. Org. Chem.*, **2019**, *84*, 12111-12119.
68. P. Daw, Y. Ben-David, D. Milstein, Direct Synthesis of Benzimidazoles by Dehydrogenative Coupling of Aromatic Diamines and Alcohols Catalyzed by Cobalt, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 7456-7460.

69. Y. Kim, M. R. Kumar, N. Park, Y. Heo, S. Lee, Copper-catalyzed, One-pot, Three-component Synthesis of Benzimidazoles by Condensation and C-N Bond Formation, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 9577-9583.
70. D. Mahesh, P. Sadhu, T. Punniyamurthy, Copper(I)-catalyzed Regioselective Amination of *N*-Aryl Imines Using TMSN₃ and TBHP: A Route to Substituted Benzimidazoles, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 1644-1650.
71. D. Mahesh, V. Satheesh, S. V. Kumar, T. Punniyamurthy, Copper(II)-Catalyzed Oxidative Coupling of Anilines, Methyl Arenes, and TMSN₃ via C(sp³/sp²)-H Functionalization and C-N Bond Formation, *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 6554-6557.
72. Y.-L. Lai, J.-S. Ye, J.-M. Huang, Electrochemical Synthesis of Benzazoles from Alcohols and *o*-Substituted Anilines with a Catalytic Amount of Co^{II} Salt, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 5425-5429.
73. R. Zhang, Y. Qin, L. Zhang, S. Luo, Oxidative Synthesis of Benzimidazoles, Quinoxalines, and Benzoxazoles from Primary Amines by *ortho*-Quinone Catalysis, *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 5629-5632.
74. S.-Y. Lin, Y. Isome, E. Stewart, J.-F. Liu, D. Yohannes, L. Yu, Microwave-assisted One Step High-Throughput Synthesis of Benzimidazoles, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 2883-2886.
75. H. Sharghi, M. Aberi, M. M. Doroodmand, Reusable Cobalt(III)-Salen Complex Supported on Activated Carbon as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Synthesis of 2-Arylbenzimidazole Derivatives, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, *350*, 2380-2390.
76. M. A. Chari, D. Shobha, T. Sasaki, Room Temperature Synthesis of Benzimidazole Derivatives Using Reusable Cobalt Hydroxide (II) and Cobalt Oxide (II) as Efficient Solid Catalysts, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *52*, 5575-5580.
77. D. Saha, A. Saha, B. C. Ranu, Remarkable Influence of Substituent in Ionic Liquid in Control of Reaction: Simple, Efficient and Hazardous Organic Solvent Free Procedure for the Synthesis of 2-Aryl Benzimidazoles Promoted by Ionic Liquid, [pmim]BF₄, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 733-737.

78. Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Tanaka, T. Hirai, One-Pot Synthesis of Benzimidazoles by Simultaneous Photocatalytic and Catalytic Reactions on Pt@TiO₂ Nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 1656-1660.
79. A. R. Wade, H. R. Pawar, M. V. Biware, R. C. Chikate, Synergism in Semiconducting Nanocomposites: Visible Light Photocatalysis Towards the Formation of C-S and C-N Bonds, *Green Chem.*, **2015**, *17*, 3879-3888.
80. F. Feizpour, M. Jafarpour, A. Rezaeifard, A Tandem Aerobic Photocatalytic Synthesis of Benzimidazoles by Cobalt Ascorbic Acid Complex Coated on TiO₂ Nanoparticles under Visible Light, *Catal. Lett.*, **2018**, *148*, 30-40.
81. R. Chopra, M. Kumar, Neelam, V. Bhalla, Visible Light Promoted PANI@Au:CuO Catalyzed Sequential Amination, Azidation and Annulation for the Preparation of 2-Arylbenzimidazoles, *Green Chem.*, **2019**, *21*, 3666-3674.
82. C.-A. Wang, Y.-F. Han, K. Nie, Y.-W. Li, Porous Organic Frameworks with Mesopores and [Ru(bpy)₃]²⁺ Ligand Built-in as a Highly Efficient Visible-Light Heterogenous Photocatalyst, *Mater. Chem. Front.*, **2019**, *3*, 1909-1917.
83. W.-K. An, S.-J. Zheng, Y.-N. Du, S.-Y. Ding, Z.-J. Li, S. Jiang, Y. Qin, X. Liu, P.-F. Wei, Z.-Q. Cao, M. Song, Z. Pan, Thiophene-embedded Conjugated Microporous Polymers for Photocatalysis, *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, *10*, 5171-5180.
84. J. Liu, Q. Liu, H. Yi, C. Qin, R. Bai, X. Qi, Y. Lan, A. Lei, Visible-Light-mediated Decarboxylation/Oxidative Amidation of α -Keto Acids with Amines under Mild Reaction Conditions Using O₂, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 502-506.
85. G. Li, R. He, Q. Liu, Z. Wang, Y. Liu, Q. Wang, Formation of Amidinyl Radicals via Visible-Light-Promoted Reduction of *N*-Phenyl Amidoxime Esters and Application to the Synthesis of 2-Substituted Benzimidazoles, *J. Org. Chem.*, **2019**, *84*, 8646-8660.
86. Y. Nagasawa, Y. Matsusaki, T. Hotta, T. Nobuta, N. Tada, T. Miura, A. Itoh, Aerobic Photooxidative Synthesis of Benzimidazoles from Aromatic Aldehydes and Diamines Using Catalytic Amounts of Magnesium Iodide, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, *55*, 6543-6546.

87. S. Samanta, S. Das, P. Biswas, Photocatalysis by 3,6-Disubstituted-s-Tetrazine: Visible-Light Driven Metal-free Green Synthesis of 2-Substituted Benzimidazole and Benzothiazole, *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 11184-11193.
88. Z. Li, H. Song, R. Guo, M. Zuo, C. Hou, S. Sun, X. He, Z. Sun, W. Chu, Visible-Light-induced Condensation Cyclization to Synthesize Benzimidazoles Using Fluorescein as a Photocatalyst, *Green Chem.*, **2019**, 21, 3602-3605.
89. G. Li, S. R. S. S. Kotti, C. Timmons, Recent Development of Regio- and Stereoselective Aminohalogenation Reaction of Alkenes, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 2007, 2745-2758.
90. S. R. Chemler, M. T. Bovino, Catalytic Aminohalogenation of Alkenes and Alkynes, *ACS Catal.*, **2013**, 3, 1076-1091.
91. C. Marínez, K. Muñiz, A Versatile Metal-free Intermolecular Aminochlorination of Alkenes, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, 356, 205-211.
92. K. E. Jolley, M. R. Chapman, A. J. Blacker, A General and Atom-Efficient Continuous-Flow Approach to Prepare Amines, Amides and Imines via Reactive *N*-Chloramines, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2018**, 14, 2220-2228.
93. Q. Qin, D. Ren, S. Yu, Visible-Light-Promoted Chloroamination of Olefins with *N*-Chlorosulfonamide as Both Nitrogen and Chlorine Sources, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, 13, 10295-10298.
94. R.-Z. Liu, J. Li, J. Sun, X.-G. Liu, S. Qu, P. Li, B. Zhang, Generation and Reactivity of Amidyl Radicals: Manganese-mediated Atom-Transfer Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 4428-4433.
95. E. Valeur, M. Bradley, Amide Bond Formation: Beyond the Myth of Coupling Reagents, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 606-631.
96. C. L. Allen, J. M. J. Williams, Metal-catalyzed Approaches to Amide Bond Formation, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3405-3415.
97. B. Tan, N. Toda, C. F. Barbas III, Organocatalytic Amidation and Esterification of Aldehydes with Activating Reagents by a Cross-Coupling Strategy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 12538-12541.
98. H. Yao, Y. Tang, K. Yamamoto, Metal-free Oxidative Amide Formation with *N*-Hydroxysuccinimide and Hypervalent Iodine Reagents, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 5094-5098.

99. M. Pilo, A. Porcheddu, L. De Luca, A Copper-catalyzed Amidation of Aldehydes via *N*-Hydroxysuccinimide Ester Formation, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 8241-8246.
100. N. Iqbal, E. J. Cho, Visible-Light-mediated Synthesis of Amides from Aldehydes and Amines via in Situ Acid Chloride Formation, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 1905-1911.
101. A. Angeli, Sopra la Nitroidrossilammina, *Gazz. Chim. Ital.*, **1896**, *26*, 17-28.
102. E. Rimini, Sopra una Nuova Reazione Delle Aldeidi, *Gazz. Chim. Ital.*, **1901**, *31*, 84-98.
103. A. Gissot, A. Volonterio, M. Zanda, One-step Synthesis of *O*-Benzyl Hydroxamates from Unactivated Aliphatic and Aromatic Esters, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 6925-6928.
104. B. Vasantha, H. P. Hemantha, V. V. Sureshbabu, 1-Propanephosphonic Acid Cyclic Anhydride (T3P) as an Efficient Promoter for the Lossen Rearrangement: Application to the Synthesis of Urea and Carbamate Derivatives, *Synthesis*, **2010**, *17*, 2990-2996.
105. K. Thalluri, S. R. Manne, D. Dev, B. Mandal, Ethyl 2-Cyano-2-(4-nitrophenylsulfonyloxyimino)acetate-mediated Lossen Rearrangement: Single-Pot Racemization-free Synthesis of Hydroxamic Acids and Ureas from Carboxylic Acids, *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, 3765-3775.
106. G. Giacomelli, A. Porcheddu, M. Salaris, Simple One-flask Method for the Preparation of Hydroxamic Acids, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 2715-2717
107. G. Dettori, S. Gaspa, A. Porcheddu, L. De Luca, One-pot Synthesis of Hydroxamic Acids from Aldehydes and Hydroxylamine, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, *356*, 2709-2713.
108. G. N. Papadopoulos, C. G. Kokotos, Photoorganocatalytic One-pot Synthesis of Hydroxamic Acids from Aldehydes, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 6964-6967.
109. K. Ishihara, Dehydrative Condensation Catalyses, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 1085-1109.
110. K. Ekoue-Kovi, C. Wolf, One-Pot Oxidative Esterification and Amidation of Aldehydes, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 6302-6315.

111. S. Tang, J. Yuan, C. Liu, A. Lei, Direct Esterification of Alcohols, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 13460-13470.
112. A. El-Faham, F. Albericio, Peptide Coupling Reagents, More than a Letter Soup, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 6557-6602.
113. S. Gaspa, A. Porcheddu, L. De Luca, Metal-free Oxidation of Aldehydes to Esters Using TCCA, *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 3666-3669.
114. S. Gaspa, I. Raposo, L. Pereira, G. Mulas, P. C. Ricci, A. Porcheddu, L. De Luca. Visible Light-induced Transformation of Aldehydes to Ester, Carboxylic Anhydrides and Amides, *New J. Chem.*, **2019**, *43*, 10711-10715.
115. C. Märcker, Ueber Einige Schwefelhaltige Derivate des Toluols, *Just. Lieb. Ann. Chem.*, **1865**, *136*, 75-95.
116. S. Caron, R. W. Dugger, S. G. Ruggeri, J. A. Ragan, D. H. B. Ripin, Large-Scale Oxidations in the Pharmaceutical Industry, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 2943-2989.
117. P. Kowalski, K. Mitka, K. Ossowka, Z. Kolarska, Oxidation of Sulfides to Sulfoxides. Part 1: Oxidation Using Halogen Derivatives, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 1933-1953.
118. K. Kaczorowska, Z. Kolarska, K. Mitka, P. Kowalski, Oxidation of Sulfides to Sulfoxides. Part 2: Oxidation by Hydrogen Peroxide, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 8315-8327.
119. P. E. Correa, D. P. Riley, Highly Selective Direct Oxidation of Thioethers to Sulfoxides Using Molecular Oxygen, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 1787-1788.
120. D. P. Riley, R. F. Shumate, Mechanistic Studies of the Selective Oxygen Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Catalyzed by Dihaloruthenium(II) Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3179-3184.
121. R. Aldea, H. Alper, Selective Aerobic Oxidation of Sulfides Using a Novel Palladium Complex as the Catalyst Precursor, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 8365-8366.
122. M. M. Dell'Anna, P. Mastorilli, C. F. Nobile, Aerobic Oxidation of Sulfides Catalyzed by Cobalt(II) Complexes under Homogenous and Heterogenous Conditions, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **1996**, *108*, 57-62.
123. X.-T. Zhou, H.-B. Ji, Z. Cheng, J.-C. Xu, L.-X. Pei, L.-F. Wang, Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Catalyzed by Ruthenium(III) *meso-*

- Tetraphenylporphyrin Chloride in the Presence of Molecular Oxygen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2007**, *17*, 4650-4653.
124. B. Li, A.-H. Liu, L.-N. He, Z.-Z. Yang, J. Gao, K.-H. Chen, Iron-catalyzed Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with the Polyethylene Glycol/O₂ System, *Green Chem.*, **2012**, *14*, 130-135.
125. H. Firouzabadi, N. Iranpoor, M. A. Zolfigol, Selective and Efficient Transformation of Thioethers to Their Sulfoxides and Catalytic Conversions of Thiols to The Disulfides with Hydrated Iron(III) and Copper(II) Nitrates in Aprotic Organic Solvents or under Solvent Free Conditions, *Synth. Commun.*, **1998**, *28*, 1179-1187.
126. E. Bosch, J. K. Kochi, Selective Catalysis of Thioether Oxidations with Dioxygen. Critical Role of Nitrosonium EDA Complexes in the Thermal and Photochemical Transfer of Oxygen Atom from Nitrogen Oxides to Sulfur Centers, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 3172-3183.
127. H. Zhang, G. Wang, PyHBr₃/TBN/H₂O as Catalytic System for the Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with Air as the Oxidant, *Tetrahedron*, **2014**, *55*, 56-58.
128. Y. Imada, T. Kitagawa, H.-K. Wang, N. Komiya, T. Naota, Flavin-catalyzed Aerobic Oxidation of Sulfides in Aqueous Media, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, *54*, 621-624.
129. S.-I. Murahashi, D. Zhang, H. Iida, T. Miyawaki, M. Uenaka, K. Murano, K. Meguro, Flavin-catalyzed Aerobic Oxidation of Sulfides and Thiols with Formic Acid/Triethylamine, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 10295-10298.
130. G. Maayan, R. Popovitz-Biro, R. Neumann, Micelle Directed Synthesis of Polyoxometalate Nanoparticles and Their Improved Catalytic Activity for the Aerobic Oxidation of Sulfides, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4968-4969.
131. L. Chen, Y. Yang, D. Jiang, CMPs as Scaffolds for Constructing Porous Catalytic Frameworks: A Built-in Heterogeneous Catalyst with High Activity and Selectivity Based on Nanoporous Metalloporphyrin Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 9138-9143.
132. T. Uematsu, Y. Miyamoto, Y. Ogasawara, K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Molybdenum-doped α -MnO₂ as an Efficient Reusable Heterogeneous Catalyst for Aerobic Sulfide Oxygenation, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, 222-223.

133. Y.-L. Hu, D. Fang, R. Xing, Efficient and Convenient Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with Molecular Oxygen Catalyzed by Mn(OAc)₂ in Ionic Liquid [C₁₂mim][NO₃], *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 51140-51145.
134. K.-J. Liu, J.-H. Deng, J. Yang, S.-F. Gong, Y.-W. Lin, J.-Y. He, Z. Cao, W.-M. He, Selective Oxidation of (Hetero)Sulfides with Molecular Oxygen under Clean Conditions, *Green Chem.*, **2020**, *22*, 433-438.
135. G. O. Schenck, C. H. Krauch, Zur Photosensibilisierten O₂-Übertragung auf Schwefel-Verbindungen. Neuer Weg zu Sulfoxyden, *Angew. Chem.*, **1962**, *74*, 510-517.
136. E. L. Clennan, X. Chen, Reactions of an Allylic Sulfide, Sulfoxide, and Sulfone with Singlet Oxygen. The Observation of a Remarkable Diastereoselective Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5787-5792.
137. F. Jensen, A. Greer, E. L. Clennan, Reaction of Organic Sulfides with Singlet Oxygen. A Revised Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4439-4449.
138. E. Baciocchi, C. Crescenzi, O. Lanzalunga, Photoinduced Electron Transfer Reaction of Benzyl Phenyl Sulfides Promoted by 9,10-Dicyanoanthracene, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 4469-4478.
139. S. M. Bonesi, R. Torriani, M. Mella, A. Albini, The Photooxygenation of Benzyl, Heteroarylmethyl, and Allyl Sulfides, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, *1999*, 1723-1728.
140. W. Adam, J. E. Argüello, A. B. Peñeñory, Photochemical Electron-Transfer Reactions between Sulfides and Tetranitromethane. Oxidation vs Fragmentation of the Sulfide Radical-Cation Intermediate, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 3905-3910.
141. J.-M. Zen, S.-L. Liou, A. S. Kumar, M.-S. Hsia, An Efficient and Selective Photocatalytic System for the Oxidation of Sulfides to Sulfoxides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 577-579.
142. Z. J. Wang, S. Ghasimi, K. Landfester, K. A. I. Zhang, Highly Porous Conjugated Polymers for Selective Oxidation of Organic Sulfides under Visible Light, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 8177-8180.
143. J. Jiang, R. Luo, X. Zhou, Y. Chen, H. Ji, Photocatalytic Properties and Mechanistic Insights into Visible Light-promoted Aerobic Oxidation of

- Sulfides to Sulfoxides via Tin Porphyrin-based Porous Aromatic Frameworks, *Adv. Synth. Catal.*, **2018**, 360, 4402-4411.
144. J. Jiang, Z. Liang, X. Xiong, X. Zhou, H. Ji, A Carbazolyl Porphyrin-based Conjugated Microporous Polymer for Metal-free Photocatalytic Aerobic Oxidation Reactions, *ChemCatChem*, **2020**, 12, 3523-3529.
145. X. Liang, Z. Guo, X. Liu, H. Lv, H. Xing, Selective Photooxidation of Sulfides Mediated by Singlet Oxygen Using Visible-Light-responsive Coordination Polymers, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 13002-13005.
146. Q. Li, X. Lan, G. An, L. Ricardez-Sandoval, Z. Wang, G. Bai, Visible-Light-responsive Anthraquinone Functionalized Covalent Organic Frameworks for Metal-free Selective Oxidation of Sulfides: Effects of Morphology and Structure, *ACS Catal.*, **2020**, 10, 6664-6675.
147. P. Zhang, Y. Wang, H. Li, M. Antonietti, Metal-free Oxidation of Sulfides by Carbon Nitride with Visible Light Illumination at Room Temperature, *Green Chem.*, **2012**, 14, 1904-1908.
148. Y. Xu, Z.-C. Fu, S. Cao, Y. Chen, W.-F. Fu, Highly Selective Oxidation of Sulfides on a CdS/C₃N₄ Catalyst with Dioxygen under Visible-Light Irradiation, *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, 7, 587-595.
149. X. Chen, K. Deng, P. Zhou, Z. Zhang, Metal- and Additive-free Oxidation of Sulfides into Sulfoxides by Fullerene-Modified Carbon Nitride with Visible-Light Illumination, *ChemSusChem*, **2018**, 11, 2444-2452.
150. B. Zhang, J. Li, B. Zhang, R. Chong, R. Li, B. Yuan, S.-M. Lu, C. Li, Selective Oxidation of Sulfides on Pt/BiVO₄ Photocatalyst under Visible Light Irradiation Using Water as the Oxygen Source and Dioxygen as the Electron Acceptor, *J. Catal.*, **2015**, 323, 95-100.
151. X. Lang, W. Hao, W. R. Leow, S. Li, J. Zhao, X. Chen, Tertiary Amine Mediated Aerobic Oxidation of Sulfides into Sulfoxides by Visible-Light Photoredox Catalysis on TiO₂, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 5000-5005.
152. D. Madhavan, K. Pitchumani, Reactions in Clay Media: Photooxidation of Sulfides by Clay-Bound Methylene Blue, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 8391-8394.
153. X. Lang, J. Zhao, X. Chen, Visible-Light-induced Photoredox Catalysis of Dye-Sensitized Titanium Dioxide: Selective Aerobic Oxidation of Organic Sulfides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 4697-4700.

154. A. Sridhar, R. Rangasamy, M. Selvaraj, Polymer-supported Eosin Y as a Reusable Photocatalyst for Visible Light Mediated Organic Transformations, *New J. Chem.*, **2019**, *43*, 17974-17979.
155. W.-P. To, Y. Liu, T.-C. Lau, C.-M. Che, A Robust Palladium(II)-Porphyrin Complex as Catalyst for Visible Light Induced Oxidative C-H Functionalization, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 5654-5664.
156. D. Chao, M. Zhao, Robust Cooperative Photo-oxidation of Sulfides without Sacrificial Reagent under Air Using a Dinuclear Ru^{II}-Cu^{II} Assembly, *ChemSusChem*, **2017**, *10*, 3358-3362.
157. W. Zhao, C. Yang, J. Huang, X. Jin, Y. Deng, L. Wang, F. Su, H. Xie, P. K. Wong, L. Ye, Selective Aerobic Oxidation of Sulfides to Sulfoxides in Water under Blue Light Irradiation over Bi₄O₅Br₂, *Green Chem.*, **2020**, *22*, 4884-4889.
158. Y. Li, S. A. Rizvi, D. Hu, D. Sun, A. Gao, Y. Zhou, J. Li, X. Jiang, Selective Late-Stage Oxygenation of Sulfides with Ground-State Oxygen by Uranyl Photocatalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 13499-13506.
159. K. Suzuki, J. Jeong, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Photoredox Catalysis for Oxygenation/Deoxygenation between Sulfides and Sulfoxides by Visible-Light-responsive Polyoxometalates, *New J. Chem.*, **2016**, *40*, 1014-1021.
160. C. Li, K. Suzuki, N. Mizuno, K. Yamaguchi, Polyoxometalate LUMO Engineering: A Strategy for Visible-Light-responsive Aerobic Oxygenation Photocatalysts, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 7127-7130.
161. C. Li, N. Mizuno, K. Murata, K. Ishii, T. Suenobu, K. Yamaguchi, K. Suzuki, Selectivity Switch in the Aerobic Oxygenation of Sulfides Photocatalyzed by Visible-Light-responsive Decavanadate, *Green Chem.*, **2020**, *22*, 3896-3905.
162. E. Baciocchi, T. Del Giacco, F. Elisei, M. F. Gerini, M. Guerra, A. Lapi, P. Liberali, Electron Transfer and Singlet Oxygen Mechanisms in the Photooxygenation of Dibutyl Sulfide and Thioanisole in MeCN Sensitized by *N*-Methylquinolinium Tetrafluoroborate and 9,10-Dicyanoanthracene. The Probable Involvement of a Thiadioxirane Intermediate in Electron Transfer Photooxygenations, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 16444-16454.

163. S. M. Bonesi, M. Fagnoni, A. Albin, Photosensitized Electron Transfer Oxidation of Sulfides: A Steady-State Study, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 2008, 2612-2620.
164. W. Li, Z. Xie, X. Jing, BODIPY Photocatalyzed Oxidation of Thioanisole under Visible Light, *Catal. Commun.*, **2011**, 16, 94-97.
165. J. Dad'ová, E. Svobodová, M. Sikorski, B. König, R. Cibulka, Photooxidation of Sulfides to Sulfoxides Mediated by Tetra-O-Acetylruboflavin and Visible Light, *ChemCatChem*, **2012**, 4, 620-623.
166. T. Neveslý, E. Svobodová, J. Chudoba, M. Sikorski, R. Cibulka, Efficient Metal-free Aerobic Photooxidation of Sulfides to Sulfoxides Mediated by a Vitamin B₂ Derivative and Visible Light, *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, 358, 1654-1663.
167. C. Dang, L. Zhu, H. Guo, H. Xia, J. Zhao, B. Dick, Flavin Dibromide as an Efficient Sensitizer for Photooxidation of Sulfides, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6, 15254-15263.
168. A. G. Mojarrad, S. Zakavi, Simple Low Cost Porphyrinic Photosensitizers for Large Scale Chemoselective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides under Green Conditions: Targeted Protonation of Porphyrins, *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, 8, 768-781.
169. Y. Gao, H. Xu, S. Zhang, Y. Zhang, C. Tang, W. Fan, Visible-Light Photocatalytic Aerobic Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with a Perylene Diimide Photocatalyst, *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, 17, 7144-7149.
170. J. Li, W. Bao, Z. Tang, B. Guo, S. Zhang, H. Liu, S. Huang, Y. Zhang, Y. Rao, Cercosporin-Bioinspired Selective Photooxidation Reaction under Mild Conditions, *Green Chem.*, **2019**, 21, 6073-6081.
171. C. Ye, Y. Zhang, A. Ding, Y. Hu, H. Gao, Visible Light Sensitizer-catalyzed Highly Selective Photo Oxidation from Thioethers into Sulfoxides under Aerobic Condition, *Sci. Rep.*, **2018**, 8, 2205-2210.
172. Y. Zhang, J. Lou, M. Li, Z. Yuan, Y. Rao, Emodin as a Novel Organic Photocatalyst for Selective Oxidation of Sulfides under Mild Conditions, *RSC Adv.*, **2020**, 10, 19747-19750.
173. K.-J. Liu, Z. Wang, L.-H. Lu, J.-Y. Chen, F. Zeng, Y.-W. Lin, Z. Cao, X. Yu, W.-M. He, Synergistic Cooperative Effect of CF₃SO₂Na and Bis(2-

- butoxyethyl)ether Towards Selective Oxygenation of Sulfides with Molecular Oxygen under Visible-Light Irradiation, *Green Chem.*, **2021**, *23*, 496-500.
174. S. M. Bonesi, S. Crespi, D. Merli, I. Manet, A. Albini, Direct Irradiation of Aryl Sulfides: Homolytic Fragmentation and Sensitized S-Oxidation, *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 9054-9065.
175. D. D. Park, K. H. Min, J. Kang, H. S. Hwang, V. K. Soni, C. G. Cho, E. J. Cho, Transforming Oxadiazolines through Nitrene Intermediates by Energy Transfer Catalysis: Access to Sulfoximines and Benzimidazoles, *Org. Lett.*, **2020**, *22*, 1130-1134.
176. T. B. Nguyen, L. Ermolenko, A. Al-Mourabit, Sodium Sulfide: A Sustainable Solution for Unbalanced Redox Condensation Reaction between *o*-Nitroanilines and Alcohols Catalyzed by an Iron-Sulfur System, *Synthesis*, **2015**, *47*, 1741-1748.
177. S. Azeez, P. Sureshbabu, P. Chaudhary, S. Sabiah, J. Kandasamy, *tert*-Butyl Nitrite Catalyzed Synthesis from *o*-Phenylenediamine and Aldehydes at Room Temperature, *Tetrahedron Lett.*, **2020**, *61*, 151735-151740.
178. C. Zhang, L. Zhang, N. Jiao, Catalyst Free Approach to Benzimidazoles using Air as the Oxidant at Room Temperature, *Green Chem.*, **2012**, *14*, 3273-3276.
179. A. Bera, M. Sk, K. Singh, D. Banerjee, Nickel-catalyzed Dehydrogenative Coupling of Aromatic Diamines with Alcohols: Selective Synthesis of Substituted Benzimidazoles and Quinoxalines, *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 5958-5961.
180. S. K. Xiang, W. Tan, D. X. Zhang, X. L. Tian, C. Feng, B. Q. Wang, K. Q. Zhao, P. Hu, H. Yang, Synthesis of Benzimidazoles by Potassium *tert*-Butoxide-Promoted Intermolecular Cyclization Reaction of 2-Iodoanilines with Nitriles, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 7271-7275.
181. S. Huang, X. Hong, H.-Z. Cui, Q. Zhou, Y.-J. Lina, X.-F. Hou, *N*-Methylation of *ortho*-Substituted Amines with Methanol Catalyzed by 2-Arylbenzo[*d*]oxazole NHC-Ir(III) Complexes, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 5072-5082.

182. G. Heuger, R. Göttlich, Intermolecular Addition Reactions of *N*-Alkyl-*N*-chlorosulfonamides to Unsaturated Compounds, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2015**, *11*, 1226-1234.
183. A. Flores-Parra, P. Suárez-Moreno, S. A. Sánchez-Ruíz, M. Tlahuextl, J. Jaen-Gaspar, H. Tlahuext, R. Salas-Coronado, A. Cruz, H. Nöth, R. Contreras, Chlorination Reactions of Ephedrines Revisited. Stereoselectivity and Functional Groups Effect on the Reaction Mechanisms, *Tetrahedron:Asymmetry*, **1998**, *9*, 1661-1671.
184. R. A. Green, D. Pletcher, S. G. Leach, R. C. D. Brown, *N*-Heterocyclic Carbene-mediated Microfluidic Oxidative Electrosynthesis of Amides from Aldehydes, *Org. Lett.*, **2016**, *18*, 1198-1201.
185. H. T. Zeng, J. M. Huang, Copper-catalyzed Ligand-free Amidation of Benzylic Hydrocarbons and Inactive Aliphatic Alkanes, *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 4276-4279.
186. J. Kraïem, T. Ollevier, Atom Economical Synthesis of *N*-Alkylbenzamides via the Iron(III) Sulfate Catalyzed Rearrangement of 2-Alkyl-3-aryloxaziridines in Water and in the Presence of a Surfactant, *Green Chem.*, **2017**, *19*, 1263-1267.
187. A. P. Häring, P. Biallas, S. F. Kirsch, An Unconventional Reaction of 2,2-Diazido Acylacetates with Amines, *Eur J. Org. Chem*, **2017**, *2017*, 1526-1539.
188. G. N. Papadopoulos, C. G. Kokotos, Photoorganocatalytic One-pot Synthesis of Hydroxamic Acids from Aldehydes, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 6964-6967.
189. M. Lai, X. Qi, X.-F. Wu, Palladium-catalyzed Carbonylative Synthesis of Benzyl Benzoates Employing Benzyl Formates as Both CO Surrogates and Benzyl Alcohol Sources, *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, *23*, 3776-3778.
190. S. Chun, Y. K. Chung, Transition-Metal-free Poly(thiazolium) Iodide/1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene/Phenazine-catalyzed Esterification of Aldehydes with Alcohols, *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 3787-3790.
191. T. Ueda, H. Konishi, K. Manabe, Palladium-catalyzed Fluorocarbonylation Using *N*-Formylsaccharin as CO Source: General Access to Carboxylic Acid Derivatives, *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 5370-5373.

192. E. Voutyritsa, I. Triantafillidi, C. G. Kokotos, Green Organocatalytic Oxidation of Sulfides to Sulfoxides and Sulfones, *Synthesis*, **2017**, *49*, 917-924.
193. M. Petsi, A. L. Zografos, 2,5-Diketopiperazine Catalysts as Activators of Dioxygen in Oxidative Processes, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, 7093-7099.
194. S. Gan, J. Yin, Y. Yao, Y. Liu, D. Chang, D. Zhu, L. Shi, Metal- and Additive-free Oxygen-Atom Transfer Reaction: An Efficient and Chemoselective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with Cyclic Diacyl Peroxides, *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, *15*, 2647-2654.
195. L. Wozniak, A. A. Rajkiewicz, L. Monsigny, A. Kajetanowicz, K. Grela, Preparation of Functionalized α,β -Unsaturated Sulfonamides via Olefin Cross-Metathesis, *Org. Lett.*, **2020**, *22*, 4970-4973.
196. S. C. Davidson, G. P. Gomes, L. R. Kuhn, I. V. Alabugin, A. R. Kennedy, N. C. O. Tomkinson, Organocatalytic Sulfoxidation, *Tetrahedron*, **2021**, *78*, 131784.
197. J. N. Moorthy, N. Singhal, K. Senapati, Modified *o*-Methyl-Substituted IBX: Room Temperature Oxidation of Alcohols and Sulfides in Common Organic Solvents, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 80-84.
198. B. Yu, A.-H. Liu, L.-N. He, B. Li, Z.-F. Diao, Y.-N. Li, Catalyst-free Approach for Solvent-dependent Selective Oxidation of Organic Sulfides with Oxone, *Green Chem.*, **2012**, *14*, 957-962.
199. J. J. A. G. Kamps, R. Belle, J. Mecinovic, Hydroxylamine as an Oxygen Nucleophile: Substitution of Sulfonamide by a Hydroxyl Group in Benzothiazole-2-sulfonamides, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 1103-1108.
200. R. Aydi, M. Kammoun, Synthesis and Reactivity of Two New Trichloromethyl Substituted Dihydroisoquinoline-derived Oxaziridines, *Synth. Commun.*, **2016**, *46*, 134-144.
201. X. Gu, X. Li, Y. Chai, Q. Yang, P. Li, Y. Yao, A Simple Metal-free Sulfoxidation under Visible Light and Air, *Green Chem.*, **2013**, *15*, 357-361.
202. C. A. Dannenberg, L. Fritze, F. Krauskopf, C. Bolm, Access to *N*-Cyanosulfoximines by Transition Metal-free Iminations of Sulfoxides, *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, *15*, 1086-1090.