

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

KRISTINA BABIĆ  
Fotokatalitičke oksigenacije organskih supstrata upotrebom  
metaliranih porfirina

Zagreb, 2013.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za organsku kemiju pod vodstvom dr. sc. Irene Škorić, izv. prof. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2012./2013.

# SADRŽAJ

<b>1. Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2. Teorijski dio</b>	<b>2</b>
2.1. Temeljni principi fotokatalize	2
2.2. Fotokatalitička oksigenacija $\alpha$ -pinena <b>1</b>	3
2.3. Fotokatalitička oksigenacija u vodenoj otopini	6
<b>3. Rezultati i rasprava</b>	<b>11</b>
3.1. Uvod	11
3.2. Sinteza početnih spojeva <b>15-17</b>	17
3.3. Fotokemijske reakcije početnih spojeva <b>15-17</b> u cilju dobivanja benzobiciklo[3.2.1]oktadiena <b>18-20</b>	19
3.4. Fotokatalitička oksigenacija bicikličkih spojeva <b>18-20</b>	21
<b>4. Eksperimentalni dio</b>	<b>28</b>
4.1. Opće napomene	28
4.2. Priprava spojeva <b>15-17</b>	28
4.3. Fotokemijska reakcija dobivanja spojeva <b>18-20</b>	29
4.4. Fotokatalitička oksigenacija spojeva <b>18-20</b>	31
4.4.1. Fotokatalitička oksigenacija spojeva <b>18-19</b> uz kationski Mn(III) porfirin	31
4.4.2. Fotokatalitička oksigenacija spojeva <b>18-19</b> uz anionski Mn(III) porfirin	32
4.4.3. Fotokatalitička oksigenacija spoja <b>20</b> uz anionski/kationski Mn(III) porfirin	33
<b>5. Zaključak</b>	<b>35</b>
<b>6. Zahvale</b>	<b>36</b>
<b>7. Popis literature</b>	<b>37</b>
<b>8. Sažetak</b>	<b>39</b>
<b>9. Summary</b>	<b>40</b>
<b>10. Životopis</b>	<b>41</b>

## UVOD

---

Fotokemijske reakcije su u današnje vrijeme dosta raširene u organskim i anorganskim sintezama. Poznato je da se u osnovnom biološkom procesu, fotosintezi, iz jednostavnih tvari uz pomoć svjetlosti dobivaju složene organske molekule i kisik. Čovječanstvo se još uvijek bori s time da pronađe učinkoviti molekulski sustav koji bi oponašao prirodni proces. U svrhu skladištenja svjetlosne energije i njezine pretvorbe u kemijsku energiju, potrebno je daljnje studiranje fotokemijskih reakcija i optimiranje za njihovu sintetsku primjenu. 60-ih godina prošlog stoljeća znanstvenici su došli do važnog otkrića, mogućnosti primjene heterogene fotokatalize u smanjenju onečišćenja voda.<sup>1</sup> To otkriće fotoasistirajućeg cijepanja vode na površini metala, poznato kao Honda-Fujishima učinak, potaknulo je istraživače na daljnje proučavanje mehanizma fotokatalitičkih reakcija i aktivnosti različitih metalnih fotokatalizatora.<sup>2</sup> Premda se u industrijskoj praksi u 80% slučajeva rabe čvrsti katalizatori, važnu ulogu imaju i homogeno-katalitičke reakcije, koje se koriste u proizvodnji finih kemikalija. Također, homogena kataliza se primjenjuje i za dobivanje mnogih kompleksnih spojeva od biološkog i farmakološkog značaja, čija je izolacija iz biljaka otežana, pa se javlja sve veća potreba za njihovom kontroliranom sintezom. U tu svrhu sve se više proučava katalitička aktivnost metalnih kompleksnih spojeva s organskim ligandima. Među reakcijama koje su posebno zanimljive sa stajališta sintetske primjene ovih katalizatora, nalaze se i fotokatalitičke oksigenacije organskih spojeva.

Istraživači u tom području ukazuju na nekoliko prednosti fotokatalitičkih reakcija koje kombiniraju dobro poznati mehanizam metalokatalize i organokatalize s fotoinduciranim prijenosom elektrona: (1) redukcija i oksidacija odvijaju se uspješno u jednom reakcijskom koraku, (2) postoji mogućnost odvajanja i regeneracije katalizatora, (3) reakcija se odvija pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku i (4) ono što je neuobičajeno za organske sinteze, uporaba vode kao otapala. Ove prednosti je potrebno naglasiti u odnosu na konvencionalne termičke reakcije, te ih upotrijebiti za razvoj novih organskih sinteza, s obzirom da zadovoljavaju uvjete za održive kemijske procese.

---

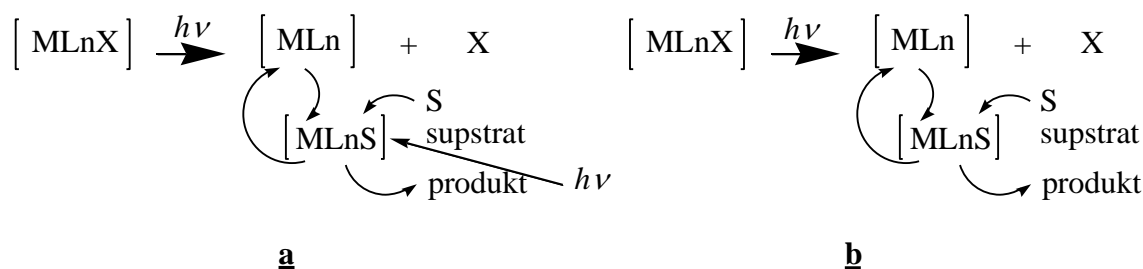
<sup>1</sup> K. Honda, A. Fujishima, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* **238** (1972) 37.

<sup>2</sup> J. Hermann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* **53** (1999) 115-129.

## 2.1. TEMELJNI PRINCIPI FOTOKATALIZE

U zadnje vrijeme mnogi istraživači na području organske kemije stavljaju naglasak na primjenu fotokatalizatora u provedbi različitih sintetskih reakcija.<sup>3</sup> Među spojevima koji pokazuju aktivnost u fotokatalitičkim reakcijama najviše se upotrebljavaju koordinacijski nezasićeni spojevi, metalni kompleksi sa neuobičajenim formalnim oksidacijskim brojem centralnog atoma, slobodni ligandi i produkti oksidacije liganda. Pri tom se pod pojmom fotokataliza podrazumijeva reakcija u kojoj je katalitički proces pokrenut pod djelovanjem svjetlosti.

Reakcije koje uključuju fotogeneraciju katalitički aktivne specije i naknadni katalitički proces možemo podijeliti u dvije skupine, ovisno o tome da li katalizator formiran fotolizom zahtijeva daljnju aktivaciju svjetlošću ili ne: fotoasistirajuća (**a**) i fotoinducirana katalitička reakcija (**b**).<sup>4</sup> U fotoasistirajućoj katalitičkoj reakciji formirana katalitički aktivna specija može katalizirati transformaciju supstrata ako dođe do apsorpcije svjetlosti na kompleksu katalizator-supstrat. Stoga takve reakcije završe odmah nakon što prestane osvjetljavanje kompleksa. S druge strane, u fotoinduciranim katalitičkim reakcijama formirana katalitički aktivna specija ne zahtijeva daljnju pobudu svjetlošću da bi katalizirala transformaciju supstrata te se takve reakcije nastavljaju i nakon što se ukloni izvor zračenja (shema 1).



**Shema 1.** Mehanizam fotokatalitičkih reakcija

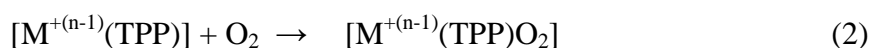
<sup>3</sup> P. T. Yoon, M. A. Ischay, J. Du, Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis, *Nature Chemistry* **2** (2010) 527-532.

<sup>4</sup> H. Hennig, D. Rehorek, R. Stich, L. Weber, Photocatalysis induced by light-sensitive coordination compounds, *Pure & Appl. Chem.* **62** (1990) 1489-1494.

Iako je fotokemija metaliranih porfirina subjekt mnogih studija u smislu skladištenja solarne energije i nekonvencionalno zamišljenih procesa, samo nekoliko studija je posvećeno fotokatalitičkim oksigenacijama alkana i alkena upotrebom metaliranih porfirina uz kisik kao oksidans. Među njima nalaze se i one H. Henniga i suradnika.<sup>5-6</sup> Konkretno je za proučavanje načina djelovanja i kemijske selektivnosti različitih oksigenacijskih puteva objašnjen mehanizam reakcije na supstratu  $\alpha$ -pinenu **1** (shema 2).

### 2.2. FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA $\alpha$ -PINENA **1**

Porfirini daju četiri jaka nazubljena liganda koji su sposobni stabilizirati visoko i nisko oksidacijsko stanje prijelaznih metala. Do fotoredukcije centralnog metala može doći osvjetljavanjem 5- ili 6-koordinacijskih tetrafenilporfirin (TPP) kompleksa u vidljivom dijelu spektra (jednadžbe 1-2):

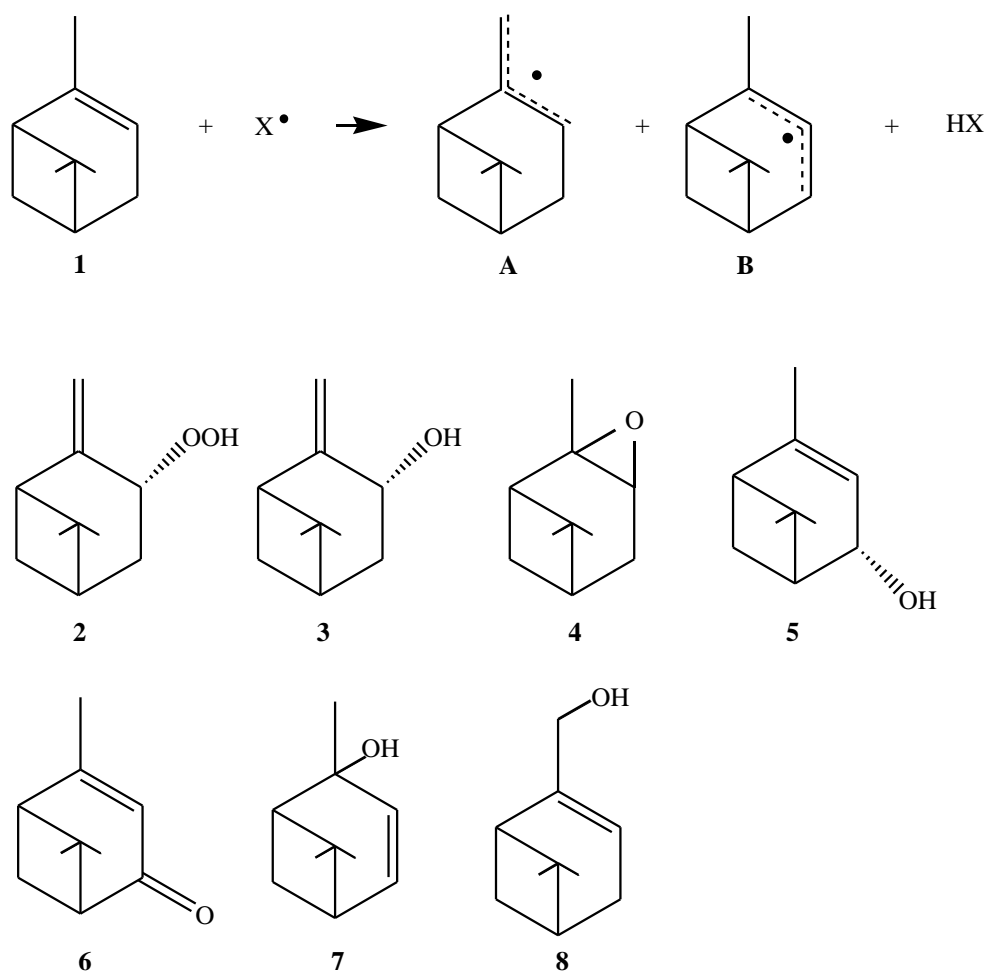


U svrhu ispitivanja reakcijskog puta, upotrijebljeni su različiti metalirani porfirini i *t*-butil hidroperoksid kao radikal inicijator umjesto porfirinskog kompleksa, te su prikazani udjeli pojedinih produkata ovisno o upotrijebljenom katalizatoru (tablica 1).

---

<sup>5</sup> L. Weber, R. Hommel, J. Behling, G. Haufe, H. Hennig, Photocatalytic oxygenation of hydrocarbons with (tetraarylporphyrinato)iron(III) complexes and molecular oxygen. Comparison with microsomal cytochrome P-450 mediated oxygenation reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 2400-2408.

<sup>6</sup> H. Hennig, D. Lupp, Photokatalytische Aktivierung von molekularem Sauerstoff mittels Eisen(III)porphyrin-Komplexen, *J. Prakt. Chem.* **341** (1999) 757-767.



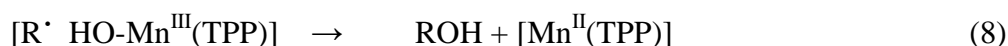
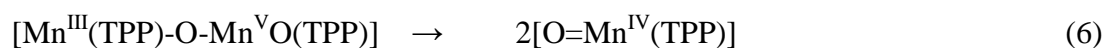
**Shema 2.** Reakcijski putevi fotokatalitičke oksigenacije  $\alpha$ -pinena **1**

**Tablica 1.** Raspodjela produkata za fotokatalitičku oksigenaciju  $\alpha$ -pinena **1**

Katalizator	TO <sup>a</sup>	Produkti (%) <sup>b</sup>					
		3	4	5	6	7	8
t-BuOOH <sup>c</sup>	74	6	23	18	16	9	-
Cr(TPP)OH*2H <sub>2</sub> O	1424	24	18	19	6	33	-
Mn(TPP)Cl	250	-	-	14	-	86	-
Fe(TPP)Cl	480	-	29	16	30	25	-
[Nb(TPP)] <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	524	7	30	12	3	48	-
MoO(TPP)OCH <sub>3</sub>	72	-	47	23	-	30	-
[WO(TPP)] <sub>2</sub> O	327	23	-	7	8	-	10

<sup>a</sup>broj molova produkta nastalog po molu katalizatora. <sup>b</sup>0.1 mol  $\alpha$ -pinena,  $10^{-5}$  mol porfirinskog kompleksa, otopljeni u 15 ml suhog benzena, uz osvjetljavanje otopine tokom 8 sati pomoću Hg lampe (500W). <sup>c</sup>1mmol *t*-butil hidroperoksida umjesto porfirinskog kompleksa.

Reakcijom molekulskog kisika i  $\alpha$ -pinena **1** uz odabrane katalizatore, ni u jednom slučaju nije nastao pinokarveil hidroperoksid **2**, no poznato je da je dobiven reakcijom singletnog kisika i  $\alpha$ -pinena **1**<sup>7</sup>. Nadalje, približno jednaki udjeli epoksidacijskog produkta i alilnih alkohola su dobiveni uz molibden porfirin, što ukazuje na formiranje termodinamički pogodnijeg alil radikala **B**. U prisutnosti klor(tetrafenilporfirin)mangan(III) kompleksa dobiveni su isključivo alilni alkoholi *trans*-verbenol (**5**) i pin-3-en-2-ol (**7**), dok je uz katalizator *t*-butil hidroperoksid u reakcijskoj smjesi nađeno 5 produkata, iz čega slijedi da se mehanizam oksigenacije uz mangan porfirin razlikuje od mehanizma radikal-inicirane autooksidacije. Primarna fotokatalitička reakcija mangan(III) porfirina nakon osvjetljavanja inducira redoks reakciju, što dovodi do nastajanja koordinacijski nezasićenog i katalitički reaktivnog Mn(II) porfirina i X-radikala (X= Cl, OH itd). Reakcija kisika i mangan(II) porfirina daje mješanu valenciju  $\mu$ -okso-dimera. Fotoinduciranim cijepanjem  $\mu$ -okso veze nastaje katalitički aktivna okso-mangan(IV) specija (jednadžbe 3-8):



Selektivnim odvajanjem vodika iz pinena nastaju hidroksimangan(III) kompleks i pinenil radikal. Brza rekombinacija tih radikala i hidroksi radikala u radikalnom lancu daje konačno alilni alkohol i mangan(II) kompleks koji može iznova ući u ciklus. Manja brzina autooksidacije i djelomičnog izlaza radikala iz metaloporfirina bi dovela do reakcijskih produkata s otopljenim kisikom i time do raspodjele produkata slične autooksidacijskom procesu. S obzirom na klasifikaciju fotokatalitičkih reakcija, fotokatalitička oksigenacija pinena u prisutnosti mangan porfirina pripada skupini fotoasistirajućih reakcija. Do formiranja alilnog oksidacijskog produkta i pinen oksida sa željezo(III) kompleksom dolazi

---

<sup>7</sup> G. O. Schenck, H. Eggert i W. Denk, *Liebigs Ann. Chem.* **584** (1953) 177.



kombiniranim mehanizmom. Fotoredukcija klor(tetrafenilporfirin)željezo(III) kompleksa i reakcija s kisikom daje  $\mu$ -okso željezo(III) porfirin. Slično kao i kod mangan(III) porfirina, ovaj kompleks se pretvara u okso-željezo(IV) speciju i željezo(II) porfirin tijekom fotolize (jednadžbe 9-11):



Djelomični izlaz radikala i reakcija hidroperoksida s pinen oksidom kao i daljnja oksidacija *trans*-verbenola (**5**) u verbenon (**6**) odgovaraju dobivenoj raspodjeli produkata (tablica 1).

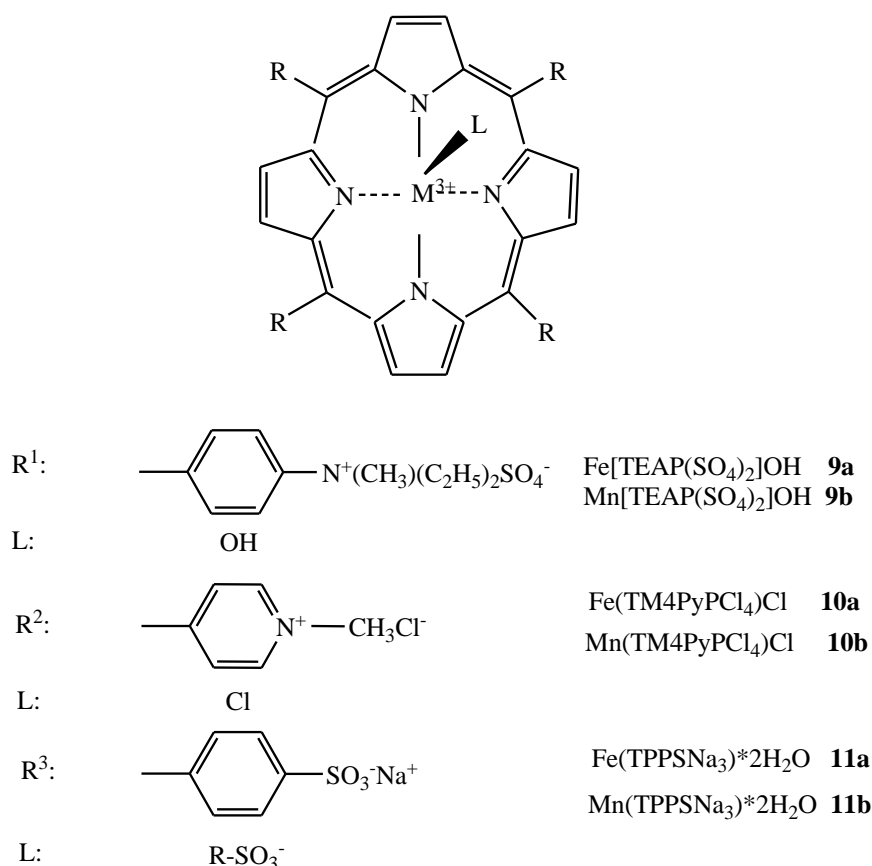
### 2.3. FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA U VODENOJ OTOPINI

Daljnijim istraživanjem fotokatalitičkih oksigenacija utvrđeno je da je moguće provoditi reakcije u sustavima s vodom kao otapalom,<sup>8</sup> umjesto dotadašnjih organskih otapala, poput benzena.<sup>4</sup> Takvi sustavi zahtijevaju vodo-topljive metalirane porfirine i otapalo poput acetona, ako se uzme u obzir topljivost organskih supstrata. Provođenje reakcije u vodenim sustavima pokazuje nekoliko prednosti. Osim izbjegavanja većinom toksičnih organskih otapala, upotrebom vodenih sustava omogućeno je prikladno odvajanje produkata od katalizatora. Naime, vodo-topljivi metalirani porfirini su netopljivi u organskim supstratima i acetonu, što je od određene važnosti, uzimajući u obzir kontinuiranu zamjenu fotolizom deaktiviranog katalizatora novim metaliranim porfirinom bez ometanja oksigenacijskog ciklusa. U okviru istraživanja fotokatalitičkih sistema temeljenih na vodo-topljivim metaloporfirinskim kompleksima, u radu H. Henniga i suradnika uspoređena je fotokemijska stabilnost željezo(III) kompleksa **9a**, **10a**, **11a**, i mangan(III) kompleksa **9b**, **10b**, **11b** (slika 1).<sup>5</sup> Rezultati tih istraživanja pokazali su da je fotokemijska stabilnost mangan(III) kompleksa mnogo veća u usporedbi s analognim željezo(III) kompleksima. Također je eksperimentalno dokazano da je u vodenoj otopini mangan(III) kompleks **9b** veoma stabilan tijekom 16h

---

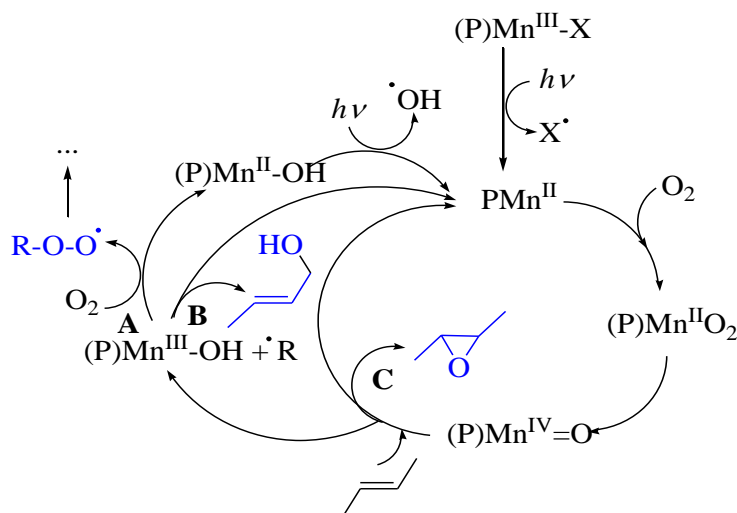
<sup>8</sup> H. Hennig, J. Behling, R. Meusinger, L. Weber, Photocatalytic oxygenation of selected cikloalkenes in aqueous solutions induced by water-soluble metal porphyrin complexes, *Chem. Ber.* **128** (1995) 229-234.

polikromatskog osvjetljavanja u anaerobnim uvjetima, dok je analogni željezo(III) kompleks **9a** deaktiviran u istim uvjetima nakon 8h osvjetljavanja. Kompleksi **11a** i **11b** su se pokazali fotokatalitički inaktivnima u odabranim eksperimentalnim uvjetima zbog formiranja asocijata u vodenoj otopini. S obzirom na visoku stabilnost mangan(III) kompleksa, za fotokatalitičke oksigenacije su upotrijebljeni isključivo mangan(III) porfirini **9b** i **10b**. Reakcije su provedene na supstratu  $\alpha$ -pinenu (**1**) s obzirom na već poznati mehanizam oksigenacijskog procesa.<sup>4</sup> Primjer reakcije sa mangan(III) porfirinom prikazan je na shemi 3. Kao što je već spomenuto, katalitički reaktivan Mn(II) porfirin nastao primarnom fotoreakcijom reagira u nekoliko koraka s kisikom dajući intermedijer (u ovom slučaju (P)Mn<sup>IV</sup>=O) koji se ponaša kao reagens za prijenos kisika. Intermedijerni reaktant reagira s kisikom, a rezultat može biti autooksidativna reakcija (mehanizam **A**), hidroksilacija (mehanizam **B**) ili izravni prijenos kisika što dovodi do epoksida (mehanizam **C**).

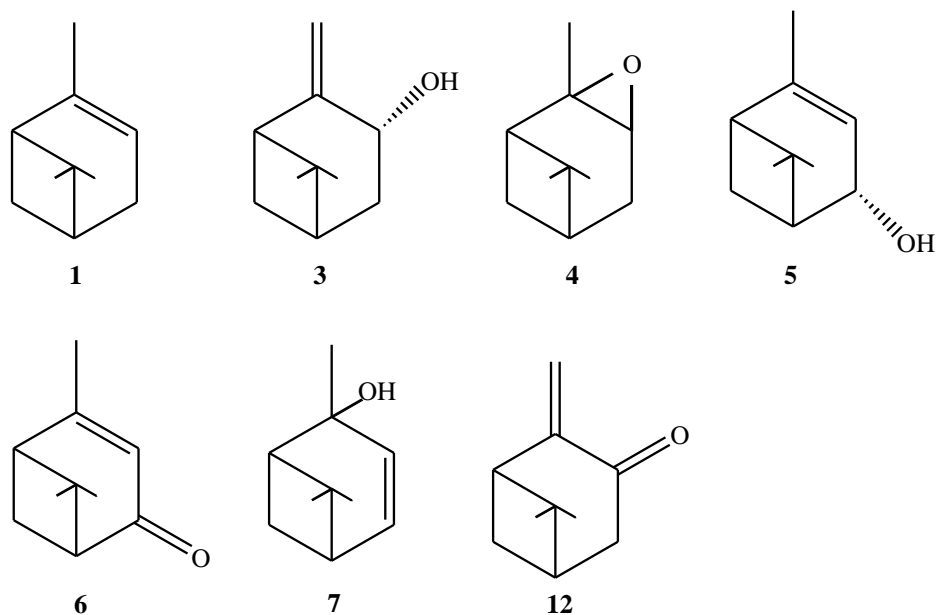


**Slika 1.** Struktura željezo(III) i mangan(III) kompleksa

Osim razlike u stabilnosti katalizatora, ustanovljeno je da postoji razlika i u selektivnosti te raspodjeli produkata fotokatalitičke oksigenacije u benzenu, s jedne strane i u smjesi voda-aceton s druge strane. Pri  $S/C = 100$  (omjer koncentracije supstrata i koncentracije katalizatora), u smjesi voda-aceton uz katalizator **9b** nastaju  $\alpha$ -pinen oksid (**4**) kao glavni produkt te alkoholi *trans*-verbenol (**5**) i *trans*-pin-3-en-2-ol (**7**) sa vrlo malim udjelom (slika 2). Prema tome, pri maloj koncentraciji supstrata reakcija oksigenacije odvija se prema mehanizmu C. Upotrebom katalizatora **10b** pri  $S/C = 500$  dolazi do direktnog prijenosa kisika prema istom mehanizmu, te je stoga jedini produkt reakcije  $\alpha$ -pinen oksid (**4**). Povećanjem koncentracije supstrata (čime raste i  $S/C$ ) uz **9b** (**10b**) smanjuje se selektivnost s obzirom na formiranje  $\alpha$ -pinen oksida (**4**) te se u reakcijskoj smjesi nalaze svi produkti osim pino-karvona (**12**), koji je dobiven u vrlo maloj količini tek pri omjeru  $S/C = 10000$  uz **9b** (5000 uz **10b**). Raspodjela produkata dobivena u tim uvjetima je u skladu s rezultatima tipične autooksidacijske reakcije, prikazane mehanizmom A. Pri  $S/C = 5000$ , u benzenu su uz katalizator  $Mn(TPP)Cl$  kao jedini produkti dobiveni alkoholi **5** i **7**. Objašnjenje tomu jest da je u organskim otapalima poput benzena opažena drugačija kontrola selektivnosti, odnosno reakcija se odvija prema mehanizmu B, što dovodi do alilnih hidroksilacijskih produkata poput *trans*-verbenola (**5**) u istim eksperimentalnim uvjetima.

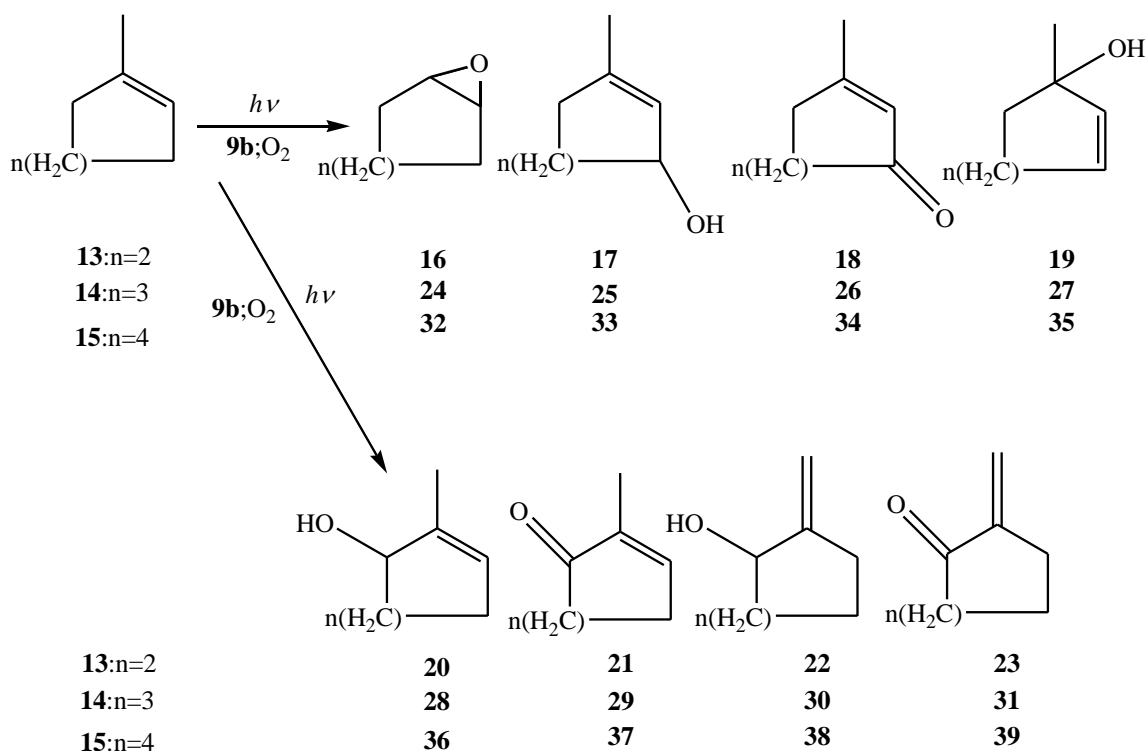


**Shema 3.** Fotokatalitička oksigenacija alkena u prisutnosti mangana(III) porfirina



**Slika 2.** Reakcijski putevi fotokatalitičke oksigenacije  $\alpha$ -pinena **1** u vodenoj otopini

Osim u reakciji oksigenacije  $\alpha$ -pinena **1**, katalizator **9b** je upotrijebljen za studiranje reakcija oksigenacije 1-metilcikloheksena (**13**), 1-metilcikloheptena (**14**) i 1-metilciklooktena (**15**) u smjesi voda-aceton u prisutnosti  $O_2$  uz  $S/C = 5000$  (shema 4). Nakon završetka reakcije utvrđeno je da je u reakciji oksigenacije cikloalkena **13** i **14** nastao epoksidacijski produkt **16**, odnosno **24**, i manja količina ketona i alilnih alkohola, dok je u reakcijskoj smjesi spoja **15** nastao samo epoksidacijski produkt **32**. Iz dobivene raspodjele produkata može se zaključiti da količina fotokatalitički nastalog epoksida raste porastom veličine prstena cikloalkena.



**Shema 4.** Reakcijski putevi fotokatalitičke oksigenacije 1-metilcikloalkena **13-15** uz **9b** kao katalizator u prisutnosti O<sub>2</sub>

Navedena eksperimentalna istraživanja ukazuju na to da se na raspodjelu produkata često može utjecati promjenom fotokatalizatora, koncentracije supstrata i medija u kojem se nalaze supstrat i katalizator, što iziskuje daljnje studiranje fotokatalitičkih oksigenacija.

### 3.1. UVOD

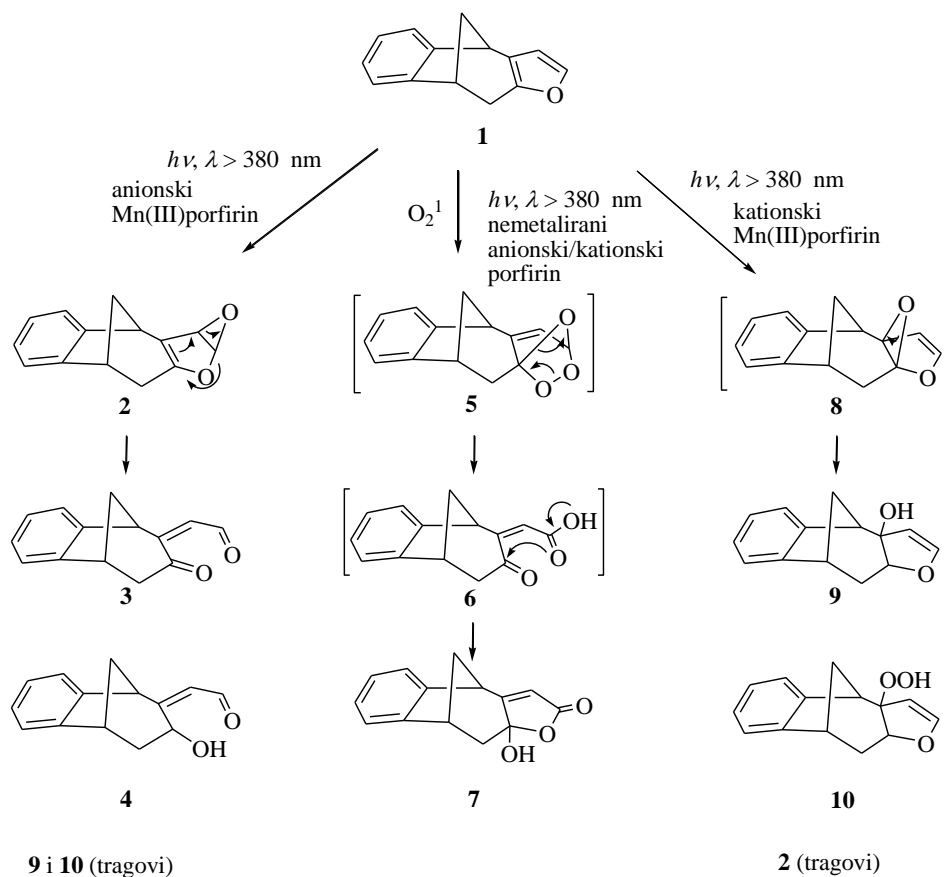
U literaturi je nađen niz primjera fotokatalitičke oksigenacije cikloalkena i ostalih ugljikovodika metaliranim ili nemetaliranim porfirinima.<sup>4-8</sup> Zahvaljujući dobro poznatom mehanizmu reakcije, primjena fotokatalitičke oksigenacije proširena je na pripravljanje i studiranje struktura koje sadrže karbobiciklički sustav s raznim funkcionalnim skupinama. Pri tome je posebno zanimljiv [3.2.1]-biciklički sustav, s obzirom da mnogo biološki aktivnih prirodnih i sintetskih spojeva sadrže ovu strukturu s nekoliko karakterističnih funkcionalnih skupina koje se ponavljaju. U svrhu funkcionalizacije bicikličkog sustava, provedene su reakcije fotokatalitičke oksigenacije na furanskom i benzofuranskom benzobiciklo[3.2.1]oktadienu koji osim heteroatoma nema dodatnih funkcionalnih skupina.<sup>9-11</sup> Kako bi se ustanovio najselektivniji način za dobivanje željenih produkata, početni supstrat furo-benzobiciklo[3.2.1]oktadien **1** je podvrgnut fotokatalitičkoj oksigenaciji s kationskim i anionskim metaliranim mangan(III) porfirinom (slika 1) te nemetaliranim porfirinima (shema 1).

---

<sup>9</sup> I. Kikaš, O. Horváth, I. Škorić, Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton via photocatalytic and thermal oxygenation of a furan derivative, *Tetrahedron Lett.* **52** (2011) 6255-6259.

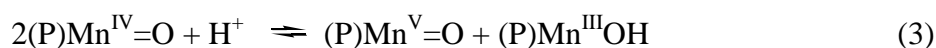
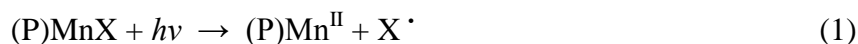
<sup>10</sup> I. Kikaš, Doktorska disertacija, „Sinteza, fotokemija i fotofizika novih konjugiranih (hetero)arilnih sustava“, Zagreb (2012).

<sup>11</sup> I. Kikaš, O. Horváth, I. Škorić, Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton via photocatalytic oxygenation of furan and benzofuran derivatives, *J. Molec. Structure* **1034** (2013) 62-68.



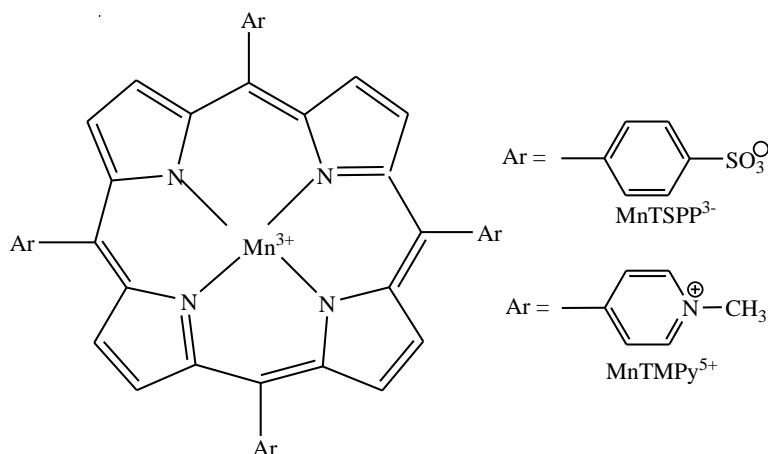
**Shema 1.** Reakcijski putevi fotokatalitičke oksigenacije spoja **1** (pH = 7, zrak).

Provođenjem eksperimenata uz anionski porfirin (Mn(III)TSP<sup>3-</sup>) (pH = 7, otopina zasićena zrakom), u znatnim količinama dobiveni su epoksidirani produkt **2** i produkt s otvorenim furanskim prstenom **3** (tablica 1). Ovi rezultati ukazuju na to da je vanjska dvostruka veza furanskog prstena znatno reaktivnija od dvostruke veze koja se nalazi u okruženju zasićenog ugljikovodika. Povećanjem pH vrijednosti do 10, udio epoksidiranog produkta **2** se povećava s 35% na 87%. Prema tome, pri većem pH spriječena je daljnja oksidacija ovog derivata čime se znatno smanjuje količina produkta **3**. Za ovo je odgovorna uloga protona u reakciji disproporcioniranja koja daje Mn(V) oblik, vjerojatno odgovoran za oksigenaciju (jednadžbe 1–3):



## REZULTATI I RASPRAVA

Prema tome, formiranje visoko reaktivnog intermedijera (P)Mn<sup>V</sup>=O je smanjeno pri većem pH, čime se smanjuje i mogućnost za daljnju oksidaciju spoja **2** pa dolazi do njegovog nakupljanja. Osim promjenom pH, na omjer produkata može se utjecati i promjenom koncentracije kisika. U ovom slučaju, kada se reakcijska smjesa propuhuje kisikom umjesto zrakom (pH = 7), dolazi do povećanja iskorištenja na epoksidu **2** i na spoju **4** (tablica 1).



**Slika 1.** Struktura mangan(III) kompleksa s 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenil)porfirinom (MnTSPP<sup>3-</sup>) i s 5,10,15,20-tetrakis(1-metil-4-piridino)porfirinom (MnTMPy<sup>5+</sup>)

**Tablica 1.** Iskorištenja na izoliranim fotoproduktima dobivenim uz **anionski** mangan(III) porfirin pod različitim eksperimentalnim uvjetima

Spoj	3	2	4	9	10
% (pH=7, zrak)	63	35	2	tragovi	tragovi
% (pH=10, zrak)	10	87	3	tragovi	tragovi
% (pH=7, kisik)	20	70	10	tragovi	tragovi

Primjenom kationskog porfirina (Mn(III)TMPy<sup>5+</sup>) (pH = 7, zrak) nastaju hidroksi-**9** i hidroperoksi-**10** derivati preko intermedijera **8**, dok epoksi derivat **2** nastaje samo u tragovima (shema 1). Vidljivo je da glavni produkti uz anionski porfirin nastaju samo u tragovima s kationskim porfirinom i obrnuto (tablice 1 i 2).

Presudan utjecaj na udio dobivenih produkata uz anionski i kationski porfirin ima kombinacija steričkih i elektronskih efekata. U usporedbi s vanjskom dvostrukom vezom, pristup unutarnjoj vezi za kisik je sterički ometan zbog bicikličkog supstituenta.



## REZULTATI I RASPRAVA

---

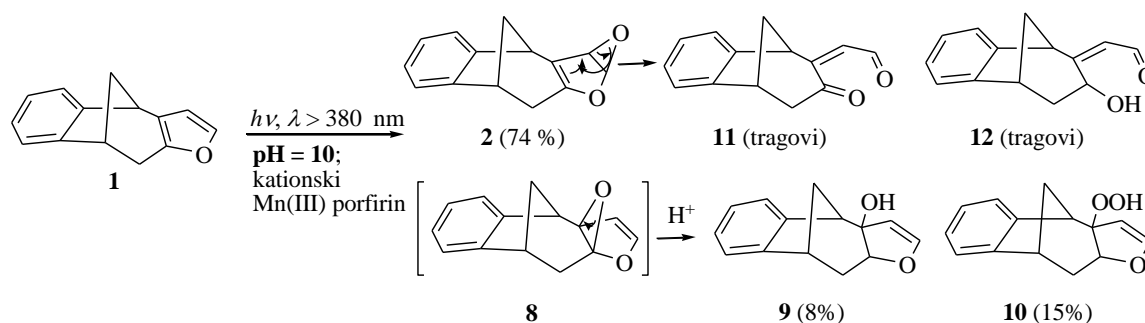
Međutim, ova veza je više favorizirana za elektrofilni napad budući da je vezana na elektron-donorsku skupinu (bicikloalkil). U slučaju kationskog metaloporfirina prevladavaju elektronski efekti koji reakciju usmjeravaju na unutarnju dvostruku vezu furanskog prstena. Kod anionskog porfirinskog kompleksa, koji je manje elektrofilan, steričke smetnje nadvladavaju elektronske efekte pa se reakcija odvija na vanjskoj dvostrukoj vezi, koja je više dostupna.

Također se i u slučaju kationskog Mn(III) porfirina promjenom eksperimentalnih uvjeta (pH, koncentracija kisika) može utjecati na raspodjelu produkata (tablica 2). Tako se pri pH = 10 znatno povećava udio epoksidiranog derivata **2**, a smanjuje udio hidroksi-derivata **9**. Povećanjem pH vrijednosti na 10, hidroksilni ioni neutraliziraju pozitivni naboj kationskog porfirina zbog čega dolazi do smanjenja elektrofilnosti. Sada sterički uvjeti nadvladavaju elektronske pa je glavni produkt isti kao i kod anionskog porfirina. Osim toga, pri pH 10 smanjena je koncentracija protona te je time onemogućeno nastajanje hidroksi-**9** i hidroperoksi-**10** derivata (shema 2). Provođenjem reakcije uz propuhivanje kisika, također dolazi do povećanja iskorištenja na epoksidiranom derivatu **2** (tablica 2).

**Tablica 2.** Iskorištenja na fotoproduktima dobivenim uz **kationski** mangan(III) porfirin pod različitim eksperimentalnim uvjetima

Spoj	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
% (pH=7, zrak) <sup>a</sup>	47	17	5		
% (pH=10, zrak) <sup>b</sup>	8	15	74	tragovi	tragovi
% (pH=7, kisik) <sup>b</sup>	13	20	66		

<sup>a</sup>Iskorištenja nakon izolacije. <sup>b</sup>Omjer produkata u sirovoj smjesi iz <sup>1</sup>H NMR spektra.

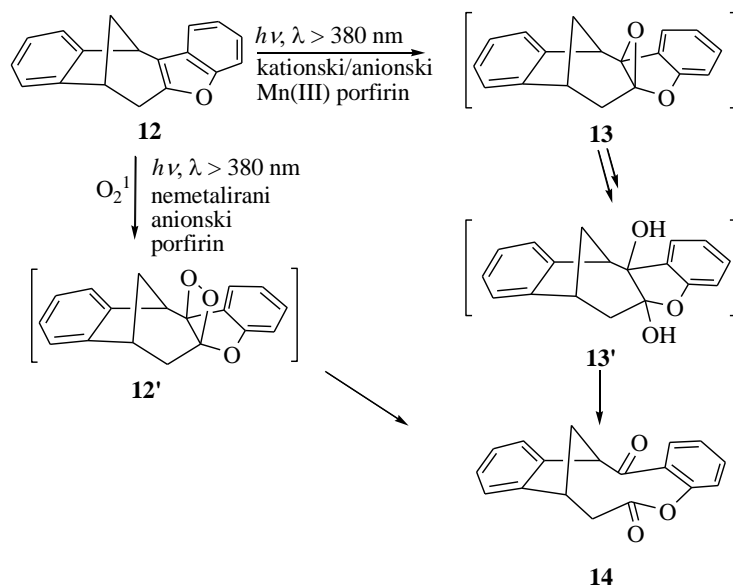


**Shema 2.** Mehanizam fotokatalitičke oksigenacije spoja **1** u prisutnosti kationskog mangan(III) porfirina (pH = 10, zrak)

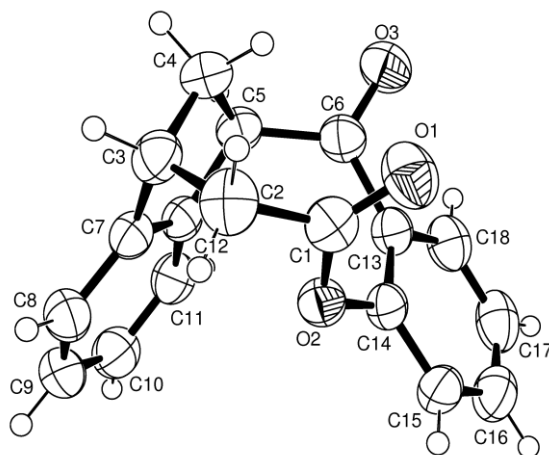
Ako se pak eksperiment provodi uz nemetalirane kationske i anionske porfirine, dobiva se isti produkt reakcije, hidroksibutenolidni derivat **7**, u sličnim iskorištenjima (73% uz anionski te 68% uz kationski nemetalirani porfirin, shema 1). Prema tome, naboj nemetaliranog porfirina ne utječe značajno na generiranje singletnog kisika interakcijom između otopljenog molekuskog kisika i dulje-živućeg tripletnog stanja porfirina kao senzibilizatora. U ovakvim reakcijama singletni kisik predstavlja oksidativni agens koji preko prilično kompliciranog mehanizma vodi do konačnog produkta.

Osim na furo-benzobicyklo[3.2.1]oktadienu, ista serija eksperimenata provedena je i na benzofuranskom benzobicyklo[3.2.1]oktadienu **12** kako bi se utvrdilo da li dolazi do napada anionskog Mn(III) porfirina na vanjsku dvostruku vezu furanskog prstena unatoč pojačanim steričkim smetnjama te elektronskom efektu nove benzenske jezgre (shema 3).<sup>10-11</sup> Uz kationski, anionski i nemetalirani porfirin dobiven je isti glavni produkt, keto-lakton **14**, u različitim iskorištenjima. U prisutnosti metaliranih porfirina reaktivne specije su djelomično hidroksilni radikali, a djelomično (P)Mn<sup>IV</sup>=O i (P)Mn<sup>V</sup>=O molekule (jednadžbe 1-3). Napadom tih specija na unutarnju dvostruku vezu furanskog prstena dolazi do formiranja epoksidnog intermedijera **13**, koji hidrolizom prelazi u intermedijerni 1,2-diol **13'**. Daljnjim oksidacijskim cijepanjem cikličkog 1,2-diola **13'** nastaje konačni keto-laktonski produkt **14**. Reakcija s anionskim Mn(III) porfirinom je, za razliku od furanskog derivata **1**, preusmjerena na unutarnju dvostruku vezu furanskog prstena zbog pojačanih steričkih i elektronskih smetnji. Promjena pH vrijednosti ne utječe na iskorištenje, dok se propuhivanjem kisika umjesto zraka iskorištenje na glavnom produktu **14** smanjuje. Primjenom kationskog Mn(III) porfirina, koji je i inače preferirao unutarnju dvostruku vezu, iskorištenje na glavnom produktu je puno veće nego s anionskim zbog veće elektrofilnosti kationskog porfirina. Ni

propuhivanje kisika ni promjena pH ne utječe značajno na iskorištenje glavnog produkta **14**. Uz nemetalirane porfirine, reakcija se odvija preko intermedijernog 1,2-diooksetana **12'** koji cijepanjem prstena daje dikarbonilni spoj, 10-člani keto-lakton **14**. U ovom slučaju je dobiveno najbolje iskorištenje i najčišća reakcija na glavnom produktu **14**, čija je struktura prikazana na slici 2.<sup>10</sup>



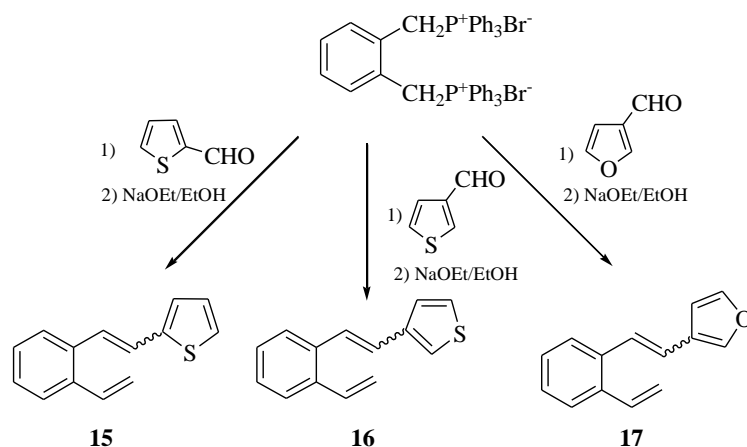
**Shema 3.** Mehanizam fotokatalitičke oksigenacije spoja **12** u prisutnosti anionskih i kationskih Mn(III) porfirina te odgovarajućih nemetaliranih porfirina



**Slika 2.** Molekulska struktura spoja **14**

Provođenjem reakcije fotokatalitičke oksigenacije na derivatima benzobiciklo[3.2.1]oktadiena pokazalo se da se može utjecati na selektivnost reakcije odabirom metaliranih ili nemetaliranih porfirina, promjenom naboja metaliranih porfirina, promjenom pH i koncentracije kisika kao i izmjenom strukture osnovnog skeleta. Dok su primjenom anionskih i kationskih metaliranih kao i nemetaliranih porfirina uz furo-benzobiciklo[3.2.1]oktadien dobiveni različiti reakcijski produkti, aneliranje furanskog prstena dovelo je do formiranja samo jednog produkta, neovisno o upotrijebljenom katalizatoru, ali uz različite reakcijske mehanizme. S obzirom na veću mogućnost funkcionalizacije u slučaju nekondenziranog furanskog derivata u odnosu na anelirani benzofuranski derivat, cilj prikazanih daljnjih istraživanja je ispitati reakciju fotokatalitičke oksigenacije na tiofenskim benzobiciklo[3.2.1]oktadienima **18** i **19** te srodnom furo-benzobiciklo[3.2.1]oktadienu **20**.

### 3.2. Sinteza početnih spojeva 15-17



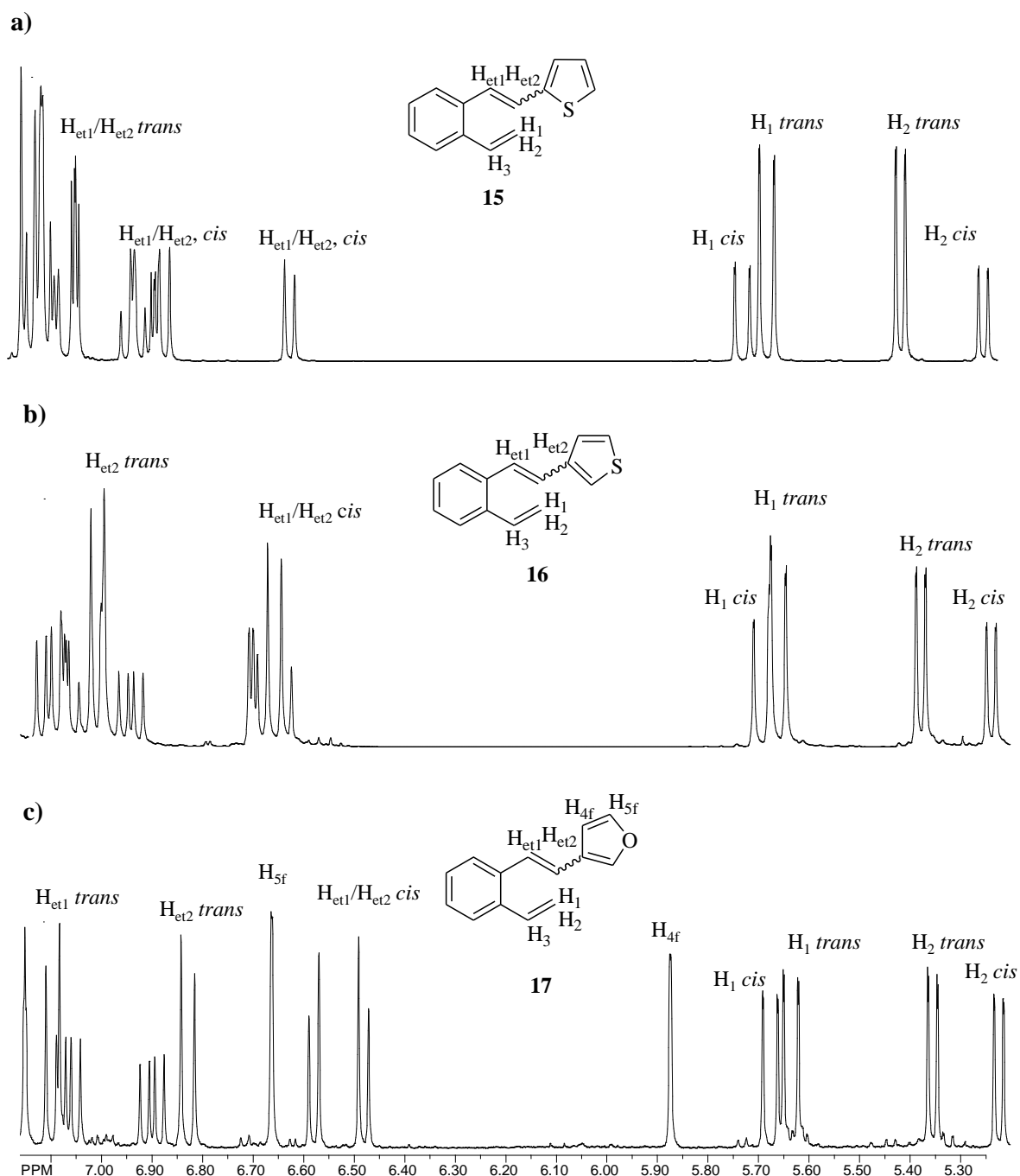
**Shema 4.** Sinteza spojeva **15-17** Wittigovom reakcijom

Wittigovom reakcijom su priređeni spojevi **15-17** iz jednog ekvivalenta difosfonijeve soli *o*-ksilena s jednim ekvivalentom odgovarajućeg aldehida i jednim ekvivalentom formaldehida.<sup>12</sup> S obzirom da ova reakcija nije stereospecifična, produkt reakcije je dobiven u obliku smjese *cis*- i *trans*- izomera (shema 4). Iskorištenje reakcije na smjesi izomera iznosi 50 % za spoj

<sup>12</sup> M. Šindler-Kulyk, Z. Stipolšek, D. Vojnović, B. Metelko, Ž. Marinić, One-pot synthesis of new unsymmetrical  $\beta$ -heteroaryl-*o*-divinylbenzenes, *Heterocycles* **32** (1991) 2357-2363.

## REZULTATI I RASPRAVA

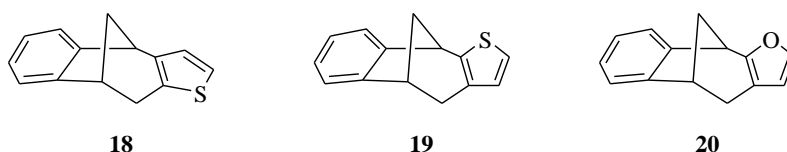
**15**, 69 % za spoj **16** i 48 % za spoj **17**. Relativan odnos izomera je određen iz  $^1\text{H}$  NMR spektra (slika 3) i nađeno je da je nastalo 31 % *cis*-**15** i 69 % *trans*-**15** izomera u prvoj, 40 % *cis*-**16** i 60 % *trans*-**16** izomera u drugoj te 45 % *cis*-**17** i 55 % *trans*-**17** izomera u trećoj Wittigovoj reakciji.



Slika 3.  $^1\text{H}$  NMR spektar smjese *cis*- i *trans*- izomera spojeva **15-17** (a: **15**; b: **16**; c: **17**)

Iz podataka dobivenih snimanjem UV spektara čistih geometrijskih izomera može se zaključiti da spojevi **15-17** apsorbiraju u području od 230 do 360 nm, te su prikladni kao supstrati za fotokemijske reakcije u UV području elektromagnetskog spektra.

### 3.3. Fotokemijske reakcije početnih spojeva **15-17** u cilju dobivanja benzobiciklo[3.2.1]oktadiena **18-20**

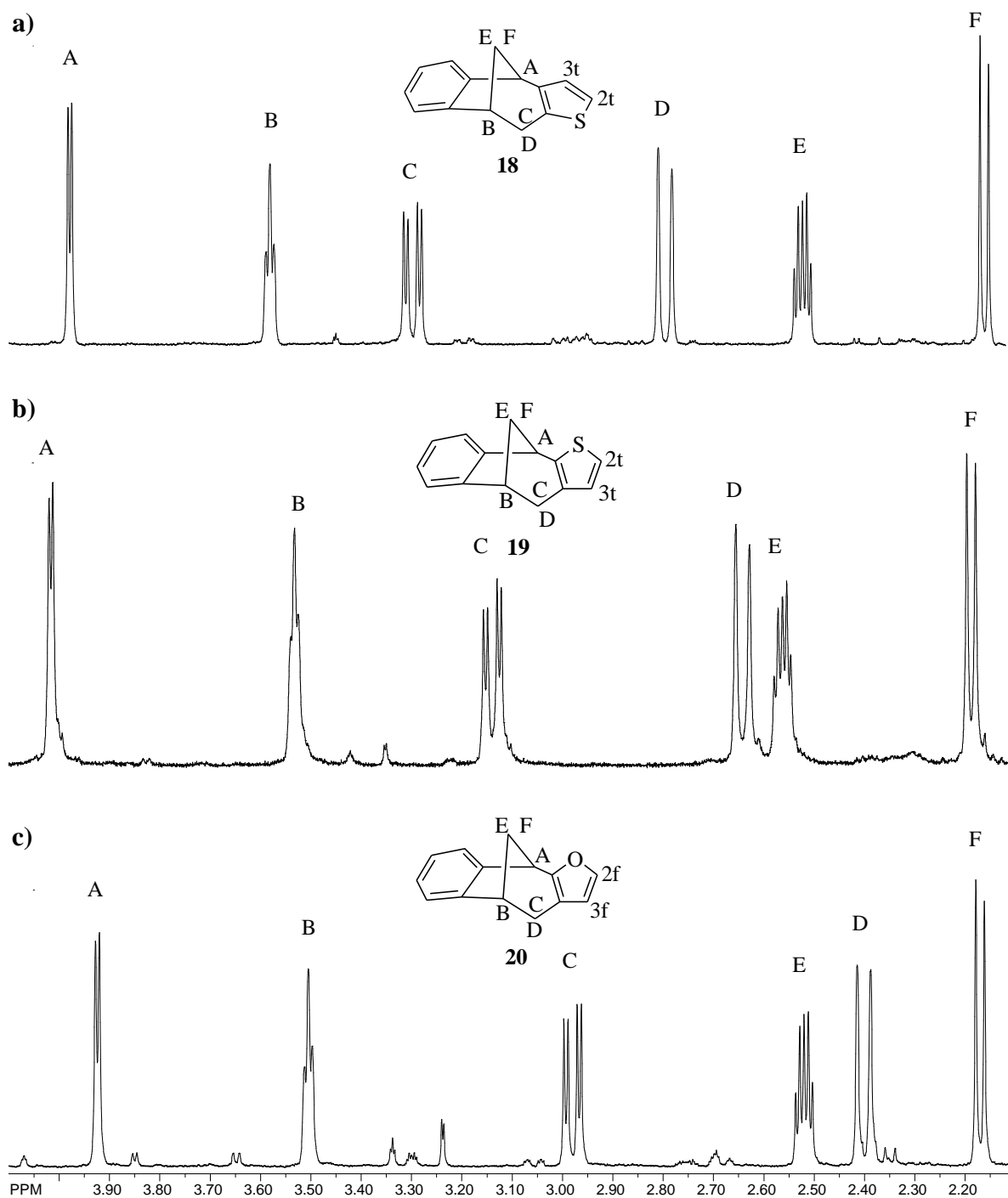


**Slika 4.** Benzobiciklo[3.2.1]oktadienski produkti **18-20** dobiveni fotokemijskom reakcijom

Smjesa izomera spojeva **15-17** podvrgnuta je fotokemijskoj reakciji na valnoj duljini od 350 nm (spoj **15**), odnosno 300 nm (spojevi **16** i **17**). Vrijeme fotokemijske reakcije ovisi o početnim spojevima. Nakon osvjetljavanja do potpune konverzije (**15**: 92h; **16**: 64h; **17**: 17h), te pročišćavanja sirove fotosmjese, dobiveni su biciklički spojevi **18-20** u iskorištenju 10% (spojevi **18** i **20**) te 20% (spoj **19**) (slika 4). Dobiveni spojevi su spektroskopski okarakterizirani (slika 5).<sup>13</sup>

---

<sup>13</sup> D.Vidaković, I. Škorić, M. Horvat, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, Photobehaviour of 2- and 3-heteroaryl substituted *o*-divinylbenzenes; formation of fused 2,3- and 3,2-heteroareno-benzobicyclo[3.2.1]octadienes and 3-heteroaryl benzobicyclo[3.2.1]hexenes, *Tetrahedron Lett.* **64** (2008) 3928-3934.

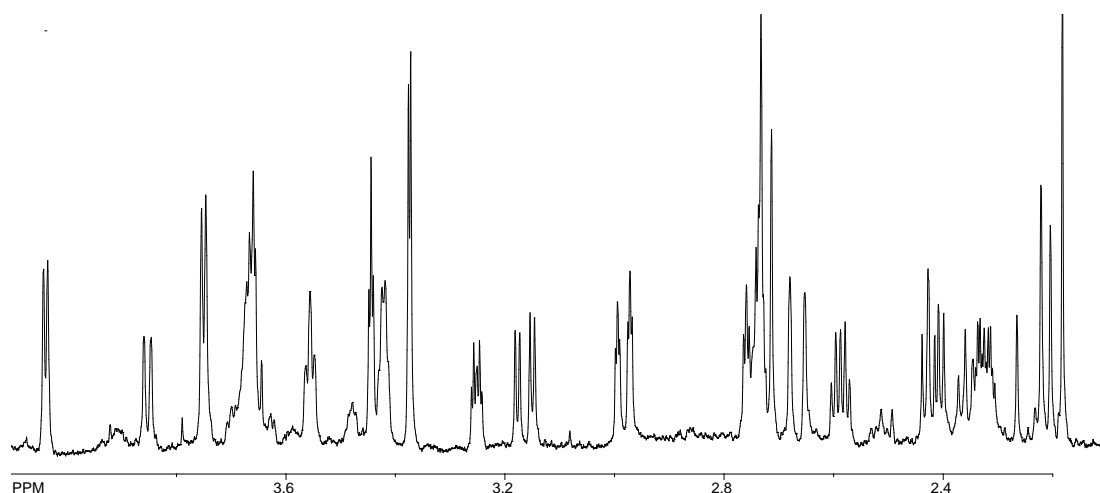


**Slika 5.** Alifatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra bicikličkih spojeva **18-20** (a: **18**; b: **19**; c: **20**)

Šest signala u  $^1\text{H}$  NMR spektrima u području od 2,1-4,1 ppm (slika 5) nedvojbeno ukazuju na bicikličku strukturu spojeva **18-20**. Na ovaj način fotokemijskom metodologijom dobivene su benzobicikličke strukture čiji je skeleton potrebno funkcionalizirati kako bi se povećala potencijalna biološka aktivnost.

### 3.4. Fotokatalitička oksigenacija bicikličkih spojeva 18-20

Reakcije fotokatalitičke oksigenacije su provedene osvjetljavanjem otopine odgovarajućeg bicikličkog spoja **18-20** i Mn(III) porfirina kao katalizatora (anionski ili kationski) uz miješanje tokom 2 sata pri pH 7, dakle pod istim reakcijskim uvjetima koji su bili primjenjivani i za 2-furilni derivat **1** (shema 1).<sup>14</sup> Reakcijska smjesa je propuhivana kisikom/zrakom. Na shemama 5 i 6 prikazani su mogući produkti fotokatalitičke oksigenacije spojeva **18-20** predloženih na osnovu literature i prijašnjih rezultata. Osvjetljavanjem reakcijskih smjesa W-halogenom lampom uz cirkuliranje filterske otopine ( $\lambda > 380$  nm), svjetlo apsorbira isključivo porfirin pa se nastale kemijske promjene nedvojbeno pripisuju fotoinduciranoj reakciji koja uključuje pobuđeno stanje ovog katalizatora.



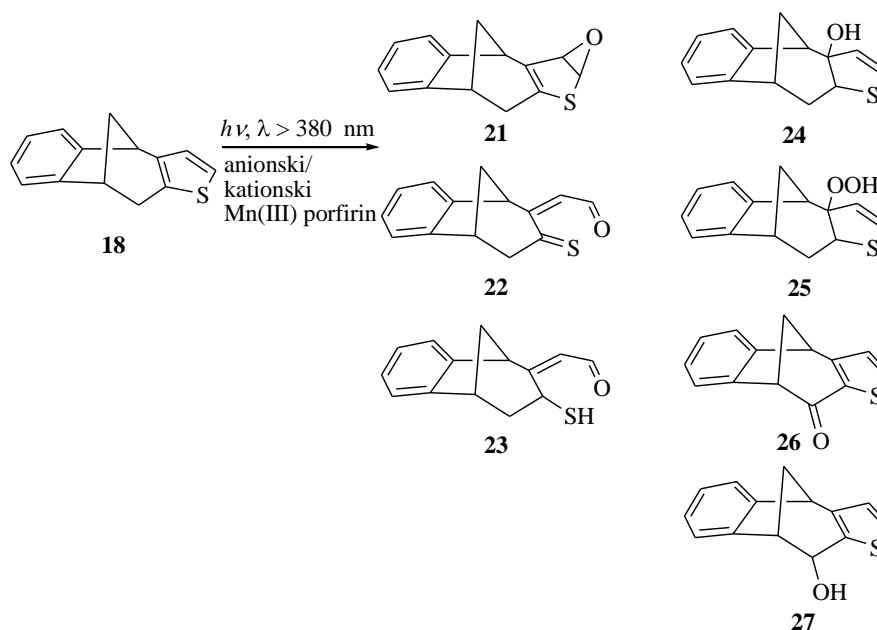
**Slika 6.** Alifatski dio <sup>1</sup>H NMR spektra fotosmjesa nakon reakcije spoja **19** uz kationski katalizator i kisik

Pri razmatranju mogućih reakcijskih puteva spojeva **18-20** u obzir su uzete prethodne spoznaje o provedenim eksperimentima fotokatalitičke oksigenacije  $\alpha$ -pinena<sup>4-8</sup> i furo-benzobicyklo[3.2.1]oktadiena **1** s poznatim izoliranim produktima.<sup>9-11</sup>

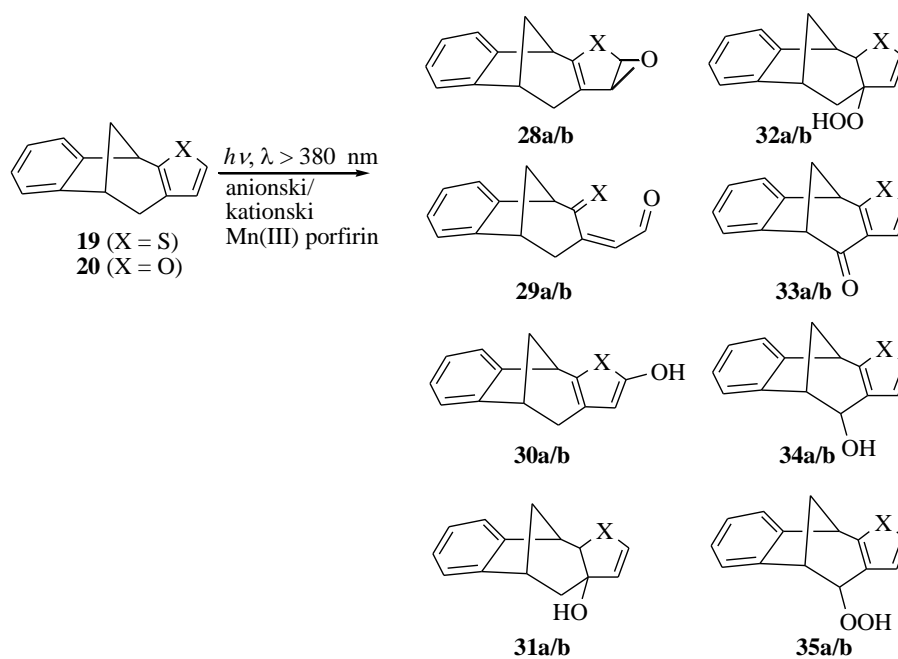
---

<sup>14</sup> K. Babić, Završni rad, „Fotokatalitičke oksigenacije organskih supstrata upotrebom metaliranih porfirina“, Zagreb (2012).





**Shema 5.** Mogući reakcijski putevi fotokatalitičke oksigenacije spoja **18** (pH = 7)



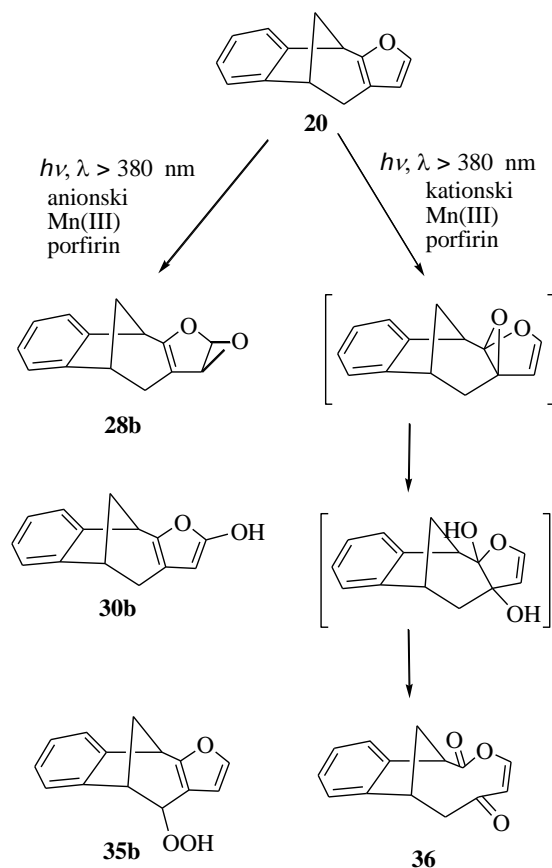
**Shema 6.** Mogući reakcijski putevi fotokatalitičke oksigenacije spojeva **19** i **20**  
 (pH = 7, **a**: X = S; **b**: X = O)

Analiziranjem  $^1\text{H}$  NMR spektara reakcijskih smjesa nakon provedenih reakcija na spojevima **18** i **19**, ustanovljeno je da su tiofenski derivati slabije reaktivni u fotokatalitičkim oksigenacijama u odnosu na odgovarajuće furilne analoge. Tiofenski derivat **19** u reakciji s

kationskim porfirinom (uz propuhivanje kisika ili zraka) kao glavni produkt daje hidroperoksidni derivat **32a** uz ~ 50% neproreagiranog početnog spoja **19** u istom vremenu osvjetljavanja, te tragove manjinskih fotoprodukata. Reakcija s anionskim porfirinom je pod istim uvjetima puno sporija, te se osim signala početnog spoja u protonskom NMR spektru vide novi karakteristični signali samo u alifatskom dijelu koji ukazuju na epoksidni derivat **28a** (shema 6). Isti produkt nastaje i u prisutnosti kisika/zraka, samo što uz kisik nastaje i manja količina nepotpuno okarakteriziranog hidroperoksidnog derivata **32a/35a**. Tiofenski derivat **18** (shema 5) se pokazao najmanje reaktivnim od svih do sada studiranih furilnih i tiofenskih derivata.<sup>14</sup> Obzirom da je u svim eksperimentima nakon 2 sata uglavnom nađen samo početni spoj **18**, za studiranje fotokatalitičkih oksigenacija na ovom derivatu trebat će produžiti vrijeme reakcije u budućim istraživanjima.

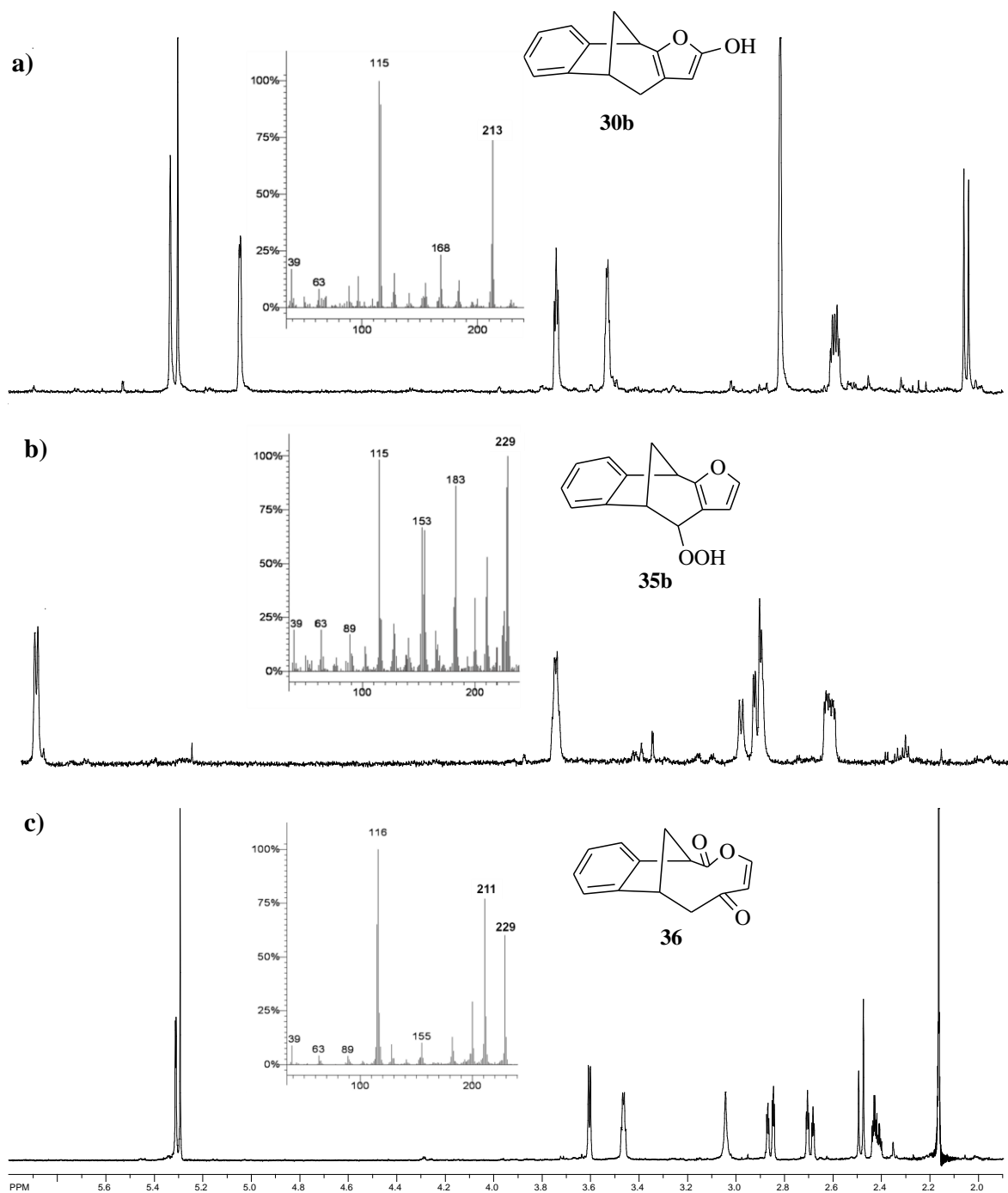
U sklopu preliminarnih istraživanja ustanovljeno je da sva tri biciklička spoja reagiraju u reakcijama fotokatalitičke oksigenacije. Za provedbu daljnjih istraživanja fotokatalitičkih oksigenacija na benzobicikličkim spojevima, odabran je 3-furilni benzobiciklo[3.2.1]oktadien **20**, s obzirom na rezultate istraživanja provedenih na 2-furilnom analogu **1**, prethodno opisanih u literaturi.<sup>9-11</sup>

Analiziranjem <sup>1</sup>H NMR spektara reakcijskih smjesa nakon provedenih reakcija na furanskom derivatu **20**, zaključeno je da je 3-furilni benzobiciklo[3.2.1]oktadien **20** manje reaktivan od 2-furilnog benzobiciklo[3.2.1]oktadiena **1**. Dok u reakcijama spoja **1** sav početni spoj izreagira nakon 2h osvjetljavanja, uz spoj **20** kao supstrat to je slučaj samo kad se reakcija provodi propuhivanjem kisika uz anionski porfirin.



**Shema 7.** Predloženi reakcijski putevi fotokatalitičke oksigenacije spoja **20** uz anionski/kationski katalizator (pH = 7)

Nakon 2h osvjetljavanja spoja **20** uz anionski porfirin i propuhivanje kisikom, postignuta je potpuna konverzija. Iz sirove reakcijske smjese uzastopnom preparativnom tankoslojnom kromatografijom uz eluens diklormetan/dietileter (10%), izolirana su dva čista produkta: hidroksi-**30b** i hidroperoksi-**35b** derivat (shema 7). Analizom čistih spojeva vezanim sustavom GC-MS utvrđeno je da je masa spoja **30b**  $M^+$  212, a spoja **35b**  $M^+$  228. Iz tih podataka može se zaključiti da je u strukturu spoja **30b** ušao jedan, a u strukturu spoja **35b** dva atoma kisika u odnosu na strukturu početnog spoja **20** (slika 7). Također, analiziranjem  $^1\text{H}$  NMR spektara čistih spojeva **30b** i **35b** u potpunosti je definirana njihova struktura (slika 7).



**Slika 7.** Dio  $^1\text{H}$  NMR spektra i maseni spektar izoliranih produkata reakcije oksigenacije bicikličkog spoja **20** uz anionski (**a: 30b**; **b: 35b**) i kationski katalizator (**c: 36**)

U alifatskom dijelu  $^1\text{H}$  NMR spektra spoja kojemu je pripisana struktura **30b** (a za koji je u masenom spektru utvrđeno da posjeduje nakon reakcije jedan atom kisika više), u području 1,9 - 3,7 ppm vidi se šest signala koji odgovaraju alifatskim protonima, te između 5,0 - 5,3 ppm dodatna dva signala. Također se u aromatskom dijelu spektra vide signali četiri protona.

Šest alifatskih signala ukazuju na biciklo[3.2.1]oktadiensku strukturu, dok se signali na 5,03 i 5,33 ppm pripisuju protonu –OH skupine na položaju 5 furanskog prstena i furanskom vodikom. Također je snimljen  $^{13}\text{C}$  NMR spektar čistog spoja, na temelju kojeg je analizom utvrđeno da broj i multiplicitet alifatskih i aromatskih signala odgovaraju predloženoj strukturi **30b**. U spektru se na 82,74 ppm vidi signal karakterističan za ugljik na koji je vezana –OH skupina.

U  $^1\text{H}$  NMR spektru spoja kojemu je pripisana struktura **35b** (a za koji je snimanjem masenog spektra ustanovljeno da u svojoj strukturi nakon reakcije posjeduje dva atoma kisika više) vide se signali četiri alifatska protona u području 5,9 - 6,9 ppm, uz odgovarajući broj aromatskih protona. Singlet na 6,50 ppm pripisuje se protonu –OOH skupine, dok signal na 5,90 ppm odgovara protonu vezanom na isti ugljikov atom na kojem se nalazi i –OOH skupina. Radi detaljnijeg proučavanja mehanizma reakcije, početni spoj **20** osvjetljavao je u istim uvjetima (pH = 7, otopina zasićena kisikom), ali kraće vrijeme (30min), te je ustanovljeno da je potpuna konverzija postignuta već nakon pola sata. Na temelju NMR analize utvrđeno je da je nakon kraćeg osvjetljavanja glavni produkt reakcije epoksi-derivat **28b**, nastao adicijom kisika na vanjsku dvostruku vezu furanskog prstena, a iz kojeg je produljenim osvjetljavanjem uz cijepanje epoksidnog prstena nastao hidroksi-derivat **30b**. Uzevši u obzir produkte dobivene osvjetljavanjem uz anionski porfirin, može se zaključiti da na reakcijski put utječu steričke smetnje zbog bicikličkog supstituenta, pa je za reakciju uz anionski porfirin više dostupna vanjska C=C veza furanskog prstena.

Dodatni eksperimenti fotokatalitičke oksigenacije spoja **20** su provedeni i uz kationski katalizator u istim uvjetima (pH = 7, otopina zasićena kisikom), te je ustanovljeno da je potpuna konverzija postignuta nakon 3h osvjetljavanja. Iz sirovih reakcijskih smjesa uzastopnom preparativnom tankoslojnom kromatografijom uz eluens diklormetan/dietileter (10%) izoliran je samo jedan čisti produkt, dikarbonilni spoj **36**, po strukturi potpuno drugačiji od opisanih produkata dobivenih uz anionski katalizator (shema 7). Analizom čistog spoja vezanim sustavom GC-MS utvrđeno je da je masa spoja **36**  $\text{M}^+$  228. U  $^1\text{H}$  NMR spektru vidi se šest signala u području 2,4 - 3,7 ppm te jedan dublet na 5,31 ppm s konstantom sprege od 1,9 Hz (slika 7). Također se u IR spektru čistog spoja vidi prisutnost dvije karbonilne skupine na 1736 i 1750  $\text{cm}^{-1}$ .

Nastajanje fotoproducta **36** uz kationski katalizator može se objasniti prema sličnom mehanizmu kao u reakciji oksigenacije benzofuranskog benzobiciklo[3.2.1]oktadiena **12** (shema 3). Ovdje dolazi do napada reaktivnih specija (djelomično hidroksilni radikali, a

djelomično (P)Mn<sup>IV</sup>=O i (P)Mn<sup>V</sup>=O molekule) na unutarnju dvostruku vezu furanskog prstena, pri čemu formirani epoksidni intermedijer **13** hidrolizom prelazi u intermedijerni 1,2-diol **13'** koji daljnjim oksidacijskim cijepanjem daje konačni keto-lakton **14**.<sup>10</sup> Ako usporedimo reakcijski put spoja **20** uz anionski i kationski katalizator (shema 7), možemo zaključiti da je reakcija uz anionski katalizator u istim uvjetima brža, ali i manje selektivna. Steričke smetnje nadvladavaju elektronske efekte pa dolazi do napada anionskog katalizatora na vanjsku dvostruku vezu furanskog prstena. Na reakcijski put uz kationski katalizator utječe kombinacija steričkih i elektronskih efekata te stoga katalizator radije napada unutarnju dvostruku vezu furanskog prstena. Reakcija je selektivnija pa nastaje samo jedan produkt, iako nešto sporije u odnosu na reakciju uz anionski katalizator, što se pripisuje upravo steričkim efektima bicikloalkilne skupine.

Također se može usporediti reakcijski put 2-furilnog **1** i 3-furilnog benzobiciklo[3.2.1]oktadiena **20** (sheme 1 i 7), iz čega slijedi zaključak da položaj heteroatoma u furanskoj jezgri ima elektronski utjecaj na reakcijski put iz prvotno nastalog epoksidnog intermedijera (**2/28b**), pa nastaju potpuno različiti tipovi produkata. Pri tome se u reakciji 2-furilnog bicikličkog spoja furanski prsten cijepa te nastaju produkti s otvorenim prstenom **3** i **4** (shema 1), dok kod 3-furilnog analoga i dalje ostaje zadržan furanski prsten u konačnom produktu **30b** (shema 7). Položaj heteroatoma utječe na aromatičnost peteročlanog prstena usmjeravajući reakciju k različitim putevima fotooksidacije.

U sklopu ovog istraživanja, provedene su reakcije fotokatalitičke oksigenacije na 3-furanskom benzobiciklo[3.2.1]oktadienu uz propuhivanje kisikom i pri pH = 7, te su nađeni uvjeti potpune konverzije uz anionski i kationski porfirin kao katalizatore. Oksigenacijski produkti su izolirani i spektroskopski okarakterizirani. Ustanovljeno je da se na raspodjelu produkata može utjecati promjenom naboja katalizatora, no također postoji veliki broj drugih mogućih utjecaja na reakcijski put: promjena pH, primjena drugih metaliranih ili nemetaliranih porfirinskih katalizatora, promjena koncentracije kisika, promjena jezgre itd, što ostavlja dovoljno prostora za buduća znanstvena istraživanja na području funkcionalizacije bicikličkog skeletona i time povećanje njegove potencijalne biološke aktivnosti.

### 4.1. Opće napomene

$^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektri snimljeni su na instrumentu Bruker AV-600 te AV-300 spektrometru, koji rade na frekvenciji od 600 MHz i 300 MHz za  $^1\text{H}$  jezgre i frekvenciji od 150 MHz te 75 MHz za  $^{13}\text{C}$  jezgre. NMR spektri snimani su u  $\text{CDCl}_3$  kao otapalu koristeći tetrametilsilan kao referenciju. UV spektri snimljeni su na Varian CARY 50 UV / VIS spektrofotometru, a IR spektri snimljeni su na Bruker Vertex 70 FTIR spektrofotometru s MIR-ATR detektorom.

Tališta su određena na Original Kofler Mikroheitzisch uređaju (Reichert, Wien). Eksperimenti osvjetljavanja provedeni su u fotokemijskom reaktoru Rayonet RPR 100, opremljenom sa 16 žarulja uskog spektra (RPR 300 nm i 350 nm). Kromatografska odjeljivanja provedena su na kolonama punjenima silika-gelom (Kemika, Merck, Across 0,063 – 0,2 nm) i na pločama presvučenim tankim slojem silika-gela (0,2 mm, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Merck). Elementarne analize određene su u laboratoriju za mikroanalizu Instituta Ruđer Bošković, na instrumentu Perkin-Elmer, Series II, CHNS Analyzer 2400.

Sintetizirani spojevi analizirani su vezanim sustavom plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS) na instrumentu Varian Saturn 2200, na kapilarnoj koloni FactorFour VF-5ms (duljina kolone 50 m × 0,2 mm u. d.; plin nositelj: helij; protok plina nositelja: 1 mL min<sup>-1</sup>). Otapala su pročišćavana destilacijom. Spojevi tiofen-2-karbaldehid, tiofen-3-karbaldehid, furan-3-karbaldehid i paraformaldehid su kupovne kemikalije.

Difosfonijeva sol  $\alpha, \alpha'$ -*o*-ksilendibromida priređena je u našem laboratoriju.<sup>15</sup>

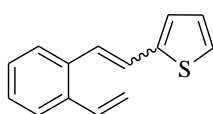
### 4.2. Priprava spojeva 15-17

U troglu tikvicu od 500 mL stavi se 200 mL apsolutnog etanola sušenog na molekulskim sitima, tikvica se spoji na aparaturu za propuhivanje dušikom i doda se 7,88 g (0,01 mol) difosfonijeve soli, koja se miješanjem suspendira u tikvici. Nakon toga se doda odgovarajući aldehid (0,011 mol, 1,1 eq). Tikvica se zatvori klorkalcijском cijevi, a u međuvremenu se u

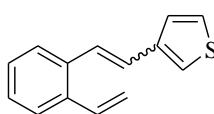
---

<sup>15</sup> M. Šindler-Kulyk, L. Špoljarić, Ž. Marinić, Photochemistry of  $\beta$ -(2-furyl) substituted *o*-divinylbenzenes, *Heterocycles* **29** (1989) 679-682.

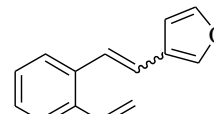
lijevak za dokapavanje pripravi otopina natrijevog etoksida otapanjem 0,253 g elementarnog natrija u 14,5 mL apsolutnog etanola za prvi stupanj reakcije. Otopina natrijevog etoksida se dokapa u suspenziju soli. Brzinu dokapavanja etoksida u reakcijsku smjesu određuje brzina konverzije nastalog ilida, što se prati promjenom boje reakcijske smjese. Nakon 1h miješanja uvodi se 0,9 g (0,03 mol) paraformaldehida u atmosferi dušika uz zagrijavanje (140 V). Paralelno se dokapava ranije priređena otopina natrijevog etoksida za drugi stupanj reakcije (0,253 g natrija u 14,5 mL etanola). Nastala blijedo – žuta prozirna otopina miješa se preko noći. Nakon toga etanol se otpari, doda se voda i produkt se ekstrahira s toluenom (3 x 30 mL). Nakon sušenja organskog sloja na MgSO<sub>4</sub> i uparavanja toluena, ostatak je ekstrahiran u petroleteru (100 mL). Nakon uparavanja petroletera, produkt je pročišćen kromatografijom na koloni punjenoj silika-gelom uz petroleter kao eluens. Nakon prve kromatografije dobiveni su 2-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofen (**15**, 50%), 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofen (**16**, 69%) i 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]furan (**17**, 48%) u obliku smjese *cis*- i *trans*- izomera. Početni spojevi **15-17** prethodno su opisani u literaturi.<sup>12</sup>



**15**



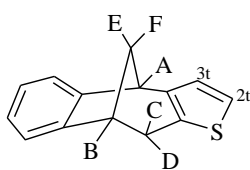
**16**



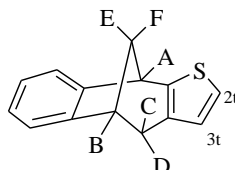
**17**

### 4.3. Fotokemijska reakcija dobivanja spojeva 18-20

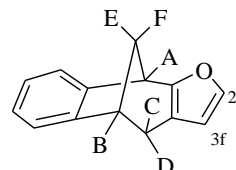
Smjesa *cis*- i *trans*- izomera početnih spojeva **15-17** (**15**:  $7.1 \times 10^{-3}$  moldm<sup>-3</sup>; **16**:  $2.4 \times 10^{-3}$  moldm<sup>-3</sup>; **17**:  $5.1 \times 10^{-3}$  moldm<sup>-3</sup>) otopljena je u petroleteru p.a., propuhana pola sata argonom te osvjetljavana u Rayonetu u kvarcnoj kivetici na 350 nm (**15**) i 300 nm (**16**, **17**). Vrijeme reakcije ovisi o početnim spojevima. Nakon osvjetljavanja (**15**: 92h, **16**: 64h, **17**: 17h) otapalo je upareno do suha, a reakcijska smjesa je kromatografirana na koloni punjenoj silika-gelom uz petroleter kao eluens, pri čemu su izolirani fotoprodukti **18-20**, također prethodno opisani u literaturi.<sup>13</sup>



**18**



**19**



**20**



**2,3-[3,2-*b*-tieno]-6,7-benzobiklo[3.2.1]okta-2,6-dien (18):** 10%, bezbojni kristali; t.t. 90 °C;  $R_f = 0,33$  (petroleter); UV (EtOH)  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 270 (1000), 267 (1175), 255 (2512), 228 (7943); IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2941, 1468, 1136, 748;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,30 (d, 1H,  $J = 7,1$  Hz, H-ar), 7,11 (d, 1H,  $J = 7,1$  Hz, H-ar), 7,08 (dt, 1H,  $J = 7,1; 1,3$  Hz, H-ar), 7,04 (dt, 1H,  $J = 7,1; 1,3$  Hz, H-ar), 6,97 (d, 1H,  $J_{2t,3t} = 5,0$  Hz, H-2t), 6,82 (d, 1H,  $J_{2t,3t} = 5,0$  Hz, H-3t), 3,98 (d, 1H,  $J_{A,E} = 4,3$  Hz, H-A), 3,58 (t, 1H,  $J = 4,5$  Hz, H-B), 3,29 (dd, 1H,  $J_{B,C} = 4,5$ ;  $J_{C,D} = 16,5$  Hz, H-C), 2,78 (d, 1H,  $J_{C,D} = 16,5$  Hz, H-D), 2,47–2,54 (m, 1H, H-E), 2,14 (d, 1H,  $J_{E,F} = 10,3$  Hz, H-F);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 75 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 151,43 (s), 144,98 (s), 141,79 (s), 131,56 (s), 126,40 (d), 126,26 (d), 124,99 (d,  $\text{C}_{3t}$ ), 123,61 (d), 122,15 (d,  $\text{C}_{2t}$ ), 120,85 (d), 42,36 (d,  $\text{C}_A$ ), 42,24 (t,  $\text{C}_{E,F}$ ), 40,59 (d,  $\text{C}_B$ ), 31,59 (t,  $\text{C}_{C,D}$ ); MS  $m/z$ : 212 ( $\text{M}^+$ , 100%); Elementarna analiza, računano za  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}$  ( $\text{Mr} = 212$ ): C 79,20, H 5,70, S 15,10 %; nađeno C 79,24, H 5,88 %.

**2,3-[2,3-*b*-tieno]-6,7-benzobiklo[3.2.1]okta-2,6-dien (19):** 20%, bezbojni kristali; t.t. 50–52 °C;  $R_f = 0,33$  (petroleter); UV (EtOH)  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 269 (2089), 262 (3388), 254 (5129), 243 (5495); IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2926, 2827, 1468, 1294, 696;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,30 (d, 1H,  $J = 7,3$  Hz, H-ar), 7,13 (d, 1H,  $J = 7,3$  Hz, H-ar), 7,09 (dt, 1H,  $J = 7,3; 1,0$  Hz, H-ar), 7,05 (dt, 1H,  $J = 7,3; 0,7$  Hz, H-ar), 6,90 (d, 1H,  $J_{2t,3t} = 5,0$  Hz, H-2t), 6,63 (d, 1H,  $J_{2t,3t} = 5,0$  Hz, H-3t), 4,03 (d, 1H,  $J_{A,E} = 4,4$  Hz, H-A), 3,54 (t, 1H,  $J_{B,C} = 4,4$  Hz, H-B), 3,15 (dd, 1H,  $J_{B,C} = 4,7$ ;  $J_{C,D} = 16,3$  Hz, H-C), 2,65 (d, 1H,  $J_{C,D} = 16,3$  Hz, H-D), 2,54–2,59 (m, 1H, H-E), 2,19 (d, 1H,  $J_{E,F} = 10,3$  Hz, H-F);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 150 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 150,00 (s), 144,83 (s), 139,59 (s), 129,86 (s), 127,77 (d), 126,01 (d), 125,89 (d), 123,06 (d), 120,41 (d), 120,24 (d), 42,01 (t), 41,03 (d), 39,45 (d), 31,62 (t); MS  $m/z$ : 212 ( $\text{M}^+$ , 100%); Elementarna analiza, računano za  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}$  ( $\text{Mr} = 212$ ): C 79,20, H 5,70, S 15,10 %; nađeno C 79,52, H 5,64 %.

**2,3-[2,3-*b*-furo]-6,7-benzobiklo[3.2.1]okta-2,6-dien (20):** 10%, bezbojni kristali; t.t. 64–65 °C;  $R_f = 0,33$  (petroleter); UV (EtOH)  $\lambda_{\max}$  ( $\log \epsilon$ ): 274 (3,13), 267 (3,18), 260 (3,20), 248 (3,65); IR 2916, 2841, 1634, 1472, 1279, 1024, 754  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,29 (d, 1H,  $J = 7,3$  Hz, H-ar), 7,15 (d, 1H,  $J = 7,3$  Hz, H-ar), 7,12 (d, 1H,  $J = 2,0$  Hz, H-2f), 7,08 (dt, 1H,  $J = 7,3; 1,0$  Hz, H-ar), 7,04 (dt, 1H,  $J = 7,3; 1,0$  Hz, H-ar), 6,03 (d, 1H,  $J = 2,0$  Hz, H-3f), 3,92 (d, 1H,  $J_{A,E} = 4,6$  Hz, H-A), 3,50 (t, 1H,  $J_{B,C} = 4,7$  Hz, H-B), 2,97 (dd, 1H,  $J_{B,C} = 4,7$ ;  $J_{C,D} = 15,8$  Hz, H-C), 2,50–2,54 (m, 1H, H-E), 2,40 (d, 1H,  $J_{C,D} = 15,8$  Hz, H-D),

2,16 (d, 1H,  $J_{E,F} = 10,3$  Hz, H-F);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 154,8 (s), 149,7 (s), 145,3 (s), 139,7 (d), 126,3 (d), 126,1 (d), 123,6 (d), 120,6 (d), 111,0 (d), 110,3 (s), 42,5 (t), 40,5 (d), 40,4 (d), 28,6 (t); MS  $m/z$  (EI) 196 (100%); Elementarna analiza, računano za  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$  ( $M_r = 196$ ): C 85,68, H 6,16 %; nađeno C 85,59, H 6,07%.

#### 4.4. Fotokatalitička oksigenacija spojeva 18-20

##### 4.4.1. Fotokatalitička oksigenacija spojeva 18-19 uz kationski Mn(III) porfirin

Otopina odgovarajućeg fotoproducta **18-19** i kationskog porfirina (Mn(III)mezo-tetra(N-metil-4-piridil)-porfirinpentaklorid,  $M = 909,0$  g/mol) u smjesi aceton-voda (50:50) osvjetljavana je pomoću volframove halogene lampe (70 W, Philips,  $\lambda > 380$  nm) u termostatiranom cilindričnom fotoreaktoru ( $V = 50$  mL, slika 1). Otopina je propuhivana zrakom ili kisikom uz snažno miješanje tokom 2h osvjetljavanja. Koncentracijski uvjeti dani su u tablici 1. Nakon završetka reakcije aceton se otpari, a produkt se ekstrahira pomoću diklormetana ( $3 \times 10$  mL). Nakon sušenja na  $\text{MgSO}_4$  i otparavanja diklormetana snimljen je  $^1\text{H}$  NMR spektar sirove reakcijske smjese.<sup>14</sup>

**Tablica 1.** Uvjeti koncentracija uz kationski katalizator

SPOJ	Zrak		Kisik	
	n(SPOJ)/mmol	n(KATALIZATOR)/mmol	n(SPOJ)/mmol	n(KATALIZATOR)/mmol
<b>18</b>	0,137	0,00135	0,137	0,00136
<b>19</b>	0,113	0,00121	0,113	0,00121



**Slika 1.** Aparatura za fotokatalitičku oksigenaciju

#### 4.4.2. Fotokatalitička oksigenacija spojeva **18-19** uz anionski Mn(III) porfirin

Otopina odgovarajućeg fotoprodukta **18-19** i anionskog porfirina (Mn(III)mezo-tetra(4-sulfonatofenil)-porfirin klorid (kiselinski oblik),  $M = 1025,40 \text{ g/mol}$ ) u smjesi aceton-voda (50:50) osvjetljavana je pomoću volframove halogene lampe (70 W, Philips,  $\lambda > 380 \text{ nm}$ ) u termostatiranom cilindričnom fotoreaktoru ( $V = 50 \text{ mL}$ , slika 1). Otopina je propuhivana zrakom ili kisikom uz snažno miješanje tokom 2h osvjetljavanja. Koncentracijski uvjeti dani su u tablici 2. Nakon završetka reakcije aceton se otpari, a produkt se ekstrahira pomoću diklormetana ( $3 \times 10 \text{ mL}$ ). Nakon sušenja na  $\text{MgSO}_4$  i otparavanja diklormetana snimljen je  $^1\text{H}$  NMR spektar sirove reakcijske smjese.<sup>14</sup>

**Tablica 2.** Uvjeti koncentracija uz anionski katalizator

SPOJ	Zrak		Kisik	
	n(SPOJ)/mmol	n(KATALIZATOR)/mmol	n(SPOJ)/mmol	n(KATALIZATOR)/mmol
<b>18</b>	0,111	0,00117	0,111	0,00117
<b>19</b>	0,113	0,00121	0,113	0,00119

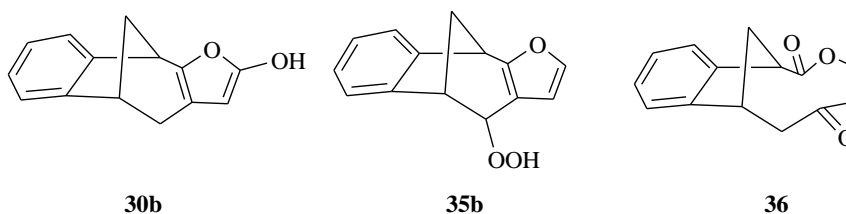
### 4.4.3. Fotokatalitička oksigenacija spoja **20** uz anionski/kationski Mn(III) porfirin

Otopina fotoproducta **20** i kationskog/anionskog porfirina [anionski: (Mn(III)mezo-tetra(4-sulfonatofenil)porfirin klorid (kiselinski oblik),  $M = 1025,40$  g/mol; kationski: (Mn(III)mezo-tetra(N-metil-4-piridil)-porfirinpentaklorid,  $M = 909,0$  g/mol)] u smjesi aceton-voda (50:50) osvjetljavana je pomoću volframove halogene lampe (70 W, Philips,  $\lambda_{ir} > 380$  nm) u termostatiranom cilindričnom fotoreaktoru ( $V = 50$  mL). Otopina je propuhivana zrakom ili kisikom uz snažno miješanje tokom 2h (anionski katalizator) i 3h (kationski katalizator) osvjetljavanja. Koncentracijski uvjeti dani su u tablici 3. Ukupno iskorištenje na fotoproductima je ~50%.

**Tablica 3.** Uvjeti koncentracija uz anionski/kationski katalizator i spoj **20**

KATALIZATOR	Zrak		Kisik	
	n(SPOJ)/mmol	n(KATALIZATOR)/mmol	n(SPOJ)/mmol	n(KATALIZATOR)/mmol
ANIONSKI	0,123	0,00121	0,123	0,00131
KATIONSKI	0,130	0,00130	0,130	0,00132

Nakon završetka reakcije aceton se otpari, a produkt se ekstrahira pomoću diklormetana (3 x 10 mL). Nakon sušenja na  $MgSO_4$  i otparavanja diklormetana snimljen je  $^1H$  NMR spektar sirove reakcijske smjese.<sup>14</sup> U reakcijskoj smjesi uz anionski/kationski Mn(III) porfirin i propuhivanje zrakom nađen je uglavnom neproreagirani početni spoj **20**. Nakon provođenja reakcije uz propuhivanje kisikom, tankoslojnom kromatografijom su izolirani produkti **30b** i **35b** (anionski katalizator) te **36** (kationski katalizator).



## EKSPERIMENTALNI DIO

---

**30b:** bijeli kristali; t.t. 115-118 °C;  $R_f = 0,66$  (diklormetan/dietileter=9/1); IR 2927, 2848, 2352, 1748, 1466, 1158, 1054, 892, 760  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,20 (d, 1H,  $J = 7,3$  Hz), 7,18-7,20 (m, 1H), 5,33 (s, 1H), 5,03 (d, 1H,  $J = 3,2$  Hz), 3,68 (t, 1H,  $J = 4,7$  Hz), 3,46 (dd, 1H,  $J = 7,2; 2,9$  Hz), 2,73 (d, 2H,  $J = 1,6$  Hz), 2,53-2,47 (m, 1H), 1,93 (d, 1H,  $J = 11,9$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 150 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 172,85 (s), 167,81 (s), 144,79 (s), 139,68 (s), 127,90 (d), 127,37 (d), 124,97 (d), 122,59 (d), 117,97 (d), 82,74 (d), 46,48 (d), 41,82 (d), 40,75 (t), 35,39 (t); MS  $m/z$ : 213 ( $\text{M}^+$ , 75%), 168 ( $\text{M}^+$ , 25%), 115 ( $\text{M}^+$ , 100%);

**35b:** bijeli kristali; t.t. > 250 °C;  $R_f = 0,48$  (diklormetan/dietileter=9/1); IR 3352, 2912, 1759, 1460, 1202, 1084, 1008, 924, 776  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,43 (t, 1H,  $J = 9,3$  Hz), 7,35 (dd, 1H,  $J = 7,3; 3,2$  Hz), 7,30-7,20 (m, 3H), 6,83 (dt, 1H,  $J = 7,4; 1,5$  Hz), 6,50 (s, 1H), 6,45 (ddd, 1H,  $J = 12,0; 6,0; 1,9$  Hz), 5,94 (d, 1H,  $J = 5,7$  Hz), 3,82-3,77 (m, 1H), 2,99-2,93 (m, 1H); MS  $m/z$ : 229 ( $\text{M}^+$ , 100%), 183 ( $\text{M}^+$ , 85%), 153 ( $\text{M}^+$ , 68%), 115 ( $\text{M}^+$ , 95%);

**36:** bijeli kristali;  $R_f = 0,25$  (diklormetan/dietileter=9/1); IR 2917, 2848, 1750, 1736, 1651, 1468, 1281, 1132, 1031, 936, 760  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,23 (d, 1H,  $J = 7,6$  Hz), 7,18-7,09 (m, 4H), 5,31 (d, 1H,  $J = 1,9$  Hz), 3,60 (d, 1H,  $J = 4,8$  Hz), 3,46 (dd, 1H,  $J = 7,3; 3,3$  Hz), 2,86 (ddd, 1H,  $J = 13,6; 2,8$  Hz), 2,70 (ddd, 1H,  $J = 13,6; 2,8$  Hz), 2,48 (d, 1H,  $J = 11,7$  Hz), 2,45-2,39 (m, 1H); MS  $m/z$ : 229 ( $\text{M}^+$ , 60%), 211 ( $\text{M}^+$ , 80%), 155 ( $\text{M}^+$ , 10%), 116 ( $\text{M}^+$ , 100%);

U ovom radu ispitane su reakcije fotokatalitičke oksigenacije na tieno- i furo-benzobicyklo[3.2.1]oktadienu. Na temelju dosadašnjih postignuća na području fotokatalitičkih reakcija i provedenih eksperimentalnih ispitivanja pokazalo se da je funkcionalizacija dvostrukih veza vrlo djelotvorna za sintezu novih funkcionaliziranih derivata koji posjeduju [3.2.1]-bicykličku strukturu. Od svih do sada studiranih benzobicyklo[3.2.1]oktadienskih derivata tiofenski derivati su se pokazali najmanje reaktivnima. Njihovom međusobnom usporedbom ustanovljeno je da 3-tiofenski derivat, iako slabo reaktivan, još uvijek brže reagira od 2-tienilnog analoga. Usporedbom već poznatih ispitivanja provedenih na 2-furilnom benzobicyklo[3.2.1]oktadienu te ispitivanja provedenih na 3-furilnom analogu, može se zaključiti da slično reagiraju ako se uzmu u obzir elektronski efekti. Međutim, položaj kisika u furanskom prstenu utječe na reakcijski put, pa, iako u reakciji uz anionski porfirin prvotno nastaje isti tip produkta, konačni produkti su različitog tipa. S druge strane, 3-furilni analog sporije reagira i nisu ostvareni uvjeti potpune konverzije, osim u slučaju reakcije s anionskim porfirinom ( $\text{pH} = 7$ , kisik), pri čemu su izolirana dva čista fotoprodukta. U daljnjim istraživanjima nađeni su uvjeti potpune konverzije i u reakciji uz kationski porfirin i propuhivanje kisikom, te je izoliran jedan čisti produkt nakon 3h osvjetljavanja. S obzirom na slabu reaktivnost tiofenskih u odnosu na furilne derivate, potrebno je daljnje proučavanje i optimiranje uvjeta reakcija fotokatalitičkih oksigenacija na ovim bicykličkim spojevima. Proučavanje ovakvih sustava može se proširiti na mijenjanje uvjeta reakcije ( $\text{pH} = 10$ ) ili na primjenu drugih metaloporfirinskih fotokatalizatora.

## ZAHVALE

---

Zahvaljujem se mentorici dr. sc. Ireni Škorić, izv. prof. na pomoći, savjetima i strpljenju pri izradi ovog rada. Također velika hvala dr. sc. Dragani Vuk, znanstvenoj novakinji na suradnji i stručnom vodstvu pri provođenju eksperimentalnih ispitivanja.

- [1] K. Honda, A. Fujishima, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* **238** (1972) 37.
- [2] J. Hermann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* **53** (1999) 115-129.
- [3] P. T. Yoon, M. A. Ischay, J. Du, Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis, *Nature Chemistry* **2** (2010) 527-532.
- [4] H. Hennig, D. Rehorek, R. Stich, L. Weber, Photocatalysis induced by light-sensitive coordination compounds, *Pure & Appl. Chem.* **62** (1990) 1489-1494.
- [5] H. Hennig, D. Luppä, Photokatalytische Aktivierung von molekularem Sauerstoff mittels Eisen(III)porphyrin-Komplexen, *J. Prakt. Chem.* **341** (1999) 757-767.
- [6] L. Weber, R. Hommel, J. Behling, G. Haufe, H. Hennig, Photocatalytic oxygenation of hydrocarbons with (tetraarylporphyrinato)iron(III) complexes and molecular oxygen. Comparison with microsomal cytochrome P-450 mediated oxygenation reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 2400-2408.
- [7] G. O. Schenck, H. Eggert, W. Denk, *Liebigs Ann. Chem.* **584** (1953) 177.
- [8] H. Hennig, J. Behling, R. Meusinger, L. Weber, Photocatalytic oxygenation of selected cikloalkenes in aqueous solutions induced by water-soluble metal porphyrin complexes, *Chem. Ber.* **128** (1995) 229-234.
- [9] I. Kikaš, O. Horvath, I. Škorić, Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton *via* photocatalytic and thermal oxygenation of a furan derivative, *Tetrahedron Lett.* **52** (2011) 6255-6259.
- [10] I. Kikaš, Doktorska disertacija, „Sinteza, fotokemija i fotofizika novih konjugiranih (hetero)arilnih sustava“, Zagreb (2012).
- [11] I. Kikaš, O. Horvath, I. Škorić, Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton *via* photocatalytic oxygenation of furan and benzofuran derivatives, *J. Molecular Structure* **1034** (2012) 62-68.



- [12] M. Šindler-Kulyk, Z. Stipolšek, D. Vojnović, B. Metelko, Ž. Marinić, One-pot synthesis of new unsymmetrical  $\beta$ -heteroaryl-*o*-divinylbenzenes, *Heterocycles* **32** (1991) 2357-2363.
- [13] D. Vidaković, I. Škorić, M. Horvat, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, Photobehaviour of 2- and 3-heteroaryl substituted *o*-divinylbenzenes; formation of fused 2,3- and 3,2-heteroareno-benzobicyclo[3.2.1]octadienes and 3-heteroaryl benzobicyclo[3.2.1]hexenes, *Tetrahedron Lett.* **64** (2008) 3928-3934.
- [14] K. Babić, Završni rad, „Fotokatalitičke oksigenacije organskih supstrata upotrebom metaliranih porfirina“, Zagreb (2012).
- [15] M. Šindler-Kulyk, L. Špoljarić, Ž. Marinić, Photochemistry of  $\beta$ -(2-furyl) substituted *o*-divinylbenzenes, *Heterocycles* **29** (1989) 679-682.

Kristina Babić

### **Fotokatalitičke oksigenacije organskih supstrata upotrebom metaliranih porfirina**

U svrhu sinteze novih funkcionaliziranih derivata koji sadrže [3.2.1]-bicikličku strukturu, priređeni su prethodno opisani furanski i tiofenski derivati *o*-divinilbenzena **15-17**. Navedeni spojevi dobiveni su Wittigovom reakcijom u obliku smjese geometrijskih izomera te su dalje podvrgnuti fotokemijskim reakcijama, čime su priređeni furanski i tiofenski derivati benzobiciklo[3.2.1]oktadiena **18-20**. Ti spojevi su upotrijebljeni kao supstrati za sintezu novih funkcionaliziranih derivata benzobiciklo[3.2.1]oktadiena fotokatalitičkom oksigenacijom uz anionski/kationski Mn(III) porfirin i propuhivanje zraka/kisika. Nešto manja iskorištenja na sva tri biciklička produkta u odnosu na biciklički spoj **1** mogu se pripisati manjoj reaktivnosti u istim reakcijskim uvjetima, a razlike u reakcijskim putevima srodnih derivata ukazuju na stalnu kompeticiju steričkih i elektronskih utjecaja. U slučaju 3-furilnog benzobiciklo[3.2.1]oktadiena **20**, primjena anionskog i kationskog katalizatora rezultirala je potpuno različitim reakcijskim putevima i generiranjem različitih tipova produkata. Prema rezultatima NMR analiza novih fotoprodukata, predloženi su različiti oksigenacijski mehanizmi za reakciju 3-furilnog benzobiciklo[3.2.1]oktadiena **20** uz metalirane porfirine, koji vode do konačnih funkcionaliziranih produkata.

**Ključne riječi:** benzobiciklo[3.2.1]oktadieni, fotoprodukti, fotokatalitička oksigenacija, Mn(III)porfirini.

Kristina Babić

### **Photocatalytic oxygenation of organic substrates using metalloporphyrins**

In order to prepare novel functionalized derivatives containing [3.2.1]-bicyclic structure, earlier described furyl and thienyl substituted *o*-divinylbenzenes **15-17** were prepared. These compounds were prepared by Wittig reaction as mixtures of geometric isomers and then utilized for photochemical reactions, in which furo- and thieno-derivatives of benzobicyclo[3.2.1]octadiene **18-20** were obtained. These compounds were utilized for the synthesis of novel functionalized benzobicyclo[3.2.1]octadiene derivatives by photocatalytic oxygenation using an anionic or cationic Mn(III) porphyrin and oxygen- or air-saturated system. Somewhat lower yields in the case of **18-20** in comparison to **1** may be attributed to lower reactivity in the same reaction conditions, but different reaction pathways indicate simultaneous sterical and electronic influences. In the case of 3-furyl benzobicyclo[3.2.1]octadiene **20**, application of anionic and cationic metalloporphyrins resulted in deviating reaction pathways generating different types of products. According to NMR analyses of new photoproducts, different oxygenation mechanisms leading to the functionalized end-products have been suggested for the photocatalytic oxygenation reaction of 3-furyl benzobicyclo[3.2.1]octadiene **20** using metalloporphyrins.

**Key words:** benzobicyclo[3.2.1]octadienes, photoproducts, photocatalytic oxygenation, Mn(III)porphyrins.

## ŽIVOTOPIS

---

Kristina Babić rođena je u Koprivnici 23.11.1990. godine. Maturirala je 2009. godine u Gimnaziji Ivana Zakmardija Dijankovečkoga u Križevcima, te je iste godine u Zagrebu upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij «Kemijsko inženjerstvo». Za vrijeme fakultetskog obrazovanja, 2011. god. u mjesecu srpnju, stekla je iskustvo u primjeni rada u Kemijskom laboratoriju u Hrvatskoj poljoprivrednoj agenciji u Odsjeku za kontrolu kvalitete stočne hrane. 11.09.2012. godine obranila je završni rad na temu Fotokatalitičke oksigenacije organskih supstrata upotrebom metaliranih porfirina i time stekla akademski naziv sveučilišna prvostupnica inženjerka kemijskog inženjerstva. Prosjek ocjena na preddiplomskom studiju iznosi 4,5, dok je prosjek ocjena dosad položenih ispita na diplomskom studiju 5,0.