

# Funkcionalizacija bicikličkog skeleta primjenom fotokatalitičke oksigenacije u lužnatom mediju

---

Lukač, Matej

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:995483>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-24**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

MATEJ LUKAČ

# ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Matej Lukač

**FUNKCIONALIZACIJA BIKIKLIČKOG SKELETA PRIMJENOM FOTOKATALITIČKE  
OKSIGENACIJE U LUŽNATOM MEDIJU**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Irena Škorić, izv. prof.

Članovi ispitne komisije: dr. sc. Irena Škorić, izv. prof.

dr. sc. Dragana Vuk, doc.

doc. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, rujan 2016.

## ZAHVALA

*Zahvaljujem se mentorici dr. sc. Ireni Škorić, izv. prof. na pomoći, savjetima i strpljenju pri izradi ovog rada. Jednako tako, veliko hvala dr. sc. Dragani Vuk, doc. na stručnom vodstvu i strpljenju pri provođenju eksperimentalnih ispitivanja.*

*Također se zahvaljujem svojoj obitelji jer bez njih ništa od ovoga ne bi bilo moguće.*

## SAŽETAK

U svrhu analize novih funkcionaliziranih derivata koji sadrže [3.2.1]oktadiensku strukturu, priređeni su butadienski i tiofenski derivati *o*-divinilbenzena **1** i **2**. Navedeni spojevi dobiveni su Wittigovom reakcijom u obliku smjese geometrijskih izomera te su u nastavku podvrgnuti fotokemijskim reakcijama, čime su priređeni benzobiciklo[3.2.1]oktadienski derivati **5** i **6**. U nastavku istraživanja spojevi su korišteni za sintezu novih funkcionaliziranih derivata benzobiciklo[3.2.1]oktadiena pomoću fotokatalitičkih oksigenacija u lužnatom mediju uz anionski/kationski Mn(III) porfirin te u aerobnim uvjetima. Fotokatalitičkim oksigenacijama pri pH 10 dobiveni su i identificirani spojevi **8** i **9** koji nisu dobiveni reakcijama u neutralnome mediju.

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

## SUMMARY

### Functionalization of bicyclic skeleton by photocatalytic oxygenation in alkaline medium

In order to prepare novel functionalized derivatives containing [3.2.1]-bicyclic structure, thienyl and butadiene substituted *o*-divinylbenzenes **1** and **2** were prepared. Compounds **1** and **2** were prepared by Wittig reaction as mixtures of geometric isomers. Photochemical reactions gave benzobicyclo[3.2.1]octadiene derivatives **5** and **6**. In further research 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. Compounds **8** and **9** were obtained and identified from these photocatalytic oxygenations, which are not found in the reaction in neutral medium.

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

## SADRŽAJ

1.	<b>UVOD</b> .....	1
2.	<b>TEORIJSKI DIO</b> .....	2
2.1.	UVOD.....	2
2.2.	FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA 2- i 3- SUPSTITUIRANIH FURANSKIH DERIVATA .....	3
2.3.	FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA 2- i 3- SUPSTITUIRANIH TIOFENSKIH DERIVATA.....	7
2.4.	FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA BICIKLIČKOG SUSTAVA SA JEDNOM IZOLIRANOM DVOSTRUKOM VEZOM .....	8
3.	<b>REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	12
3.1.	UVOD.....	12
3.2.	SINTEZA POČETNIH SPOJEVA 1 i 2.....	13
3.3.	FOTOKEMIJSKE REKACIJE POČETNIH SPOJEVA 1 i 2.....	14
3.3.1.	FOTOKEMIJSKA REAKCIJA DOBIVANJA TIENO-BENZOBICIKLO[3.2.1]OKTADIENA 5 .....	14
3.3.2.	FOTOKEMIJSKA REAKCIJA DOBIVANJA BENZOBICIKLO[3.2.1]OKTADIENA 6 .....	15
3.4.	FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA BICIKLIČKIH DERIVATA 5 i 6.....	17
3.4.1.	FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA SPOJA 5.....	17
3.4.2.	FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA SPOJA 6.....	18
4.	<b>EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	20
4.1.	OPĆE NAPOMENE .....	20
4.2.	PRIPIRAVA SPOJEVA 1 i 2 .....	20
4.3.	FOTOKEMIJSKA REAKCIJA DOBIVANJA SPOJEVA 5 i 6.....	21
4.4.	FOTOKATALITIČKAOKSIGENACIJA SPOJEVA .....	22
4.4.1.	FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA SPOJA 5.....	22
4.4.2.	FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA SPOJA 6.....	23
5.	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	22
6.	<b>LITERATURA</b> .....	25
7.	<b>ŽIVOTOPIS</b> .....	26

# **1. UVOD**



Primjena fotokemijskih reakcija u današnje vrijeme izuzetno je velika. Istraživanjem fotokatalitičkih oksigenacija utvrđeno je da je moguće provoditi fotokatalitičke reakcije u sustavima s vodom kao otapalom<sup>1</sup>, umjesto dotadašnjih organskih otapala, poput benzena<sup>2</sup>. Takvi sustavi zahtijevaju vodo-topljive metalirane porfirine i otapalo poput acetona. U radu H. Henniga i suradnika uspoređena je fotokemijska stabilnost Fe(III) i Mn(III) kompleksa i utvrđeno je da je fotokemijska stabilnost Mn(III) mnogo veća u usporedbi s analognim Fe(III) kompleksima te su iz tog razloga za reakcije fotokatalitičke oksigenacije upotrijebljeni isključivo Mn(III) porfirini.

Promjenom fotokatalizatora, koncentracije supstrata i medija u kojem se nalaze supstrat i katalizator može se utjecati na raspodjelu produkata. Iz tog razloga fotokemijske reakcije imaju velik potencijal i stoga je potrebno daljnje i temeljitije studiranje istih, kako bi se mogle optimizirati i dovesti do novih spoznaja.

---

<sup>1</sup> H. Hennig, J. Behling, R. Meusinger i L. Weber, Photocatalytic oxygenation of selected cikloalkenes in aqueous solutions induced by water-soluble metal pporphyrin complexes, Chem. Ber. 128, 229-234 (1995.)

<sup>2</sup> H. Hennig, D. Rehorek, R. Stich i L. Weber, Photocatalysis induced by light sensitive coordination compounds, Pure & Appl. Chem. 62, 8 (1990).

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. UVOD

Primjena fotokatalizatora u svijetu, ali i kod nas privukla je pažnju mnogih kemičara i pronašla je veliku primjenu u sintezi organskih spojeva. Fotokemijske reakcije pružaju pogodne puteve za dobivanje oksigeniranih derivata koji se klasičnim putem ne mogu proizvesti.<sup>3</sup>

Fotokatalitički procesi pokazali su se uspješnima u prirodnim, kao i u umjetnim sustavima, kao što je fotosinteza, taj biološki proces, bez kojeg život na Zemlji ne bi bio moguć, gdje se upravo uz pomoć svjetlosti iz vode i ugljikovog(IV) oksida dobivaju složeni ugljikovi spojevi - ugljikohidrati, te nusprodukt O<sub>2</sub>. Također pokazali su se uspješnima u oksidativnoj razgradnji raznih štetnih organskih polutanata kao što su poliaromatski hidrokarbonati (PAH)<sup>4</sup>.

U novije vrijeme heterogena fotokataliza se intenzivno proučava, a vezana je uglavnom za obradu otpadnih voda i onečišćenog zraka, za tzv. metodu samočišćenja površina, a jednako tako velik potencijal ima i u medicini. Možemo očekivati da će u skoroj budućnosti fotokatalitički procesi imati sve važniju ulogu u ukupnoj strategiji zaštite okoliša.<sup>5</sup>

Posebnost je to što fotokataliza kombinira mehanizam metalokatalize i organokatalize sa prijenosom elektrona pod djelovanjem svjetlosti.

---

<sup>3</sup> I. Kikaš, O. Horváth i I. Škorić, Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton via photocatalytic and thermal oxygenation of a furan derivative, *Tetrahedron Lett.* 52, 6255-6259 (2011).

<sup>4</sup> O.T. Woo, W.K. Chung, K.H. Wong, A.T. Chow, P.K. Wong, J. Hazard. Mater. 168, 1192 (2009).

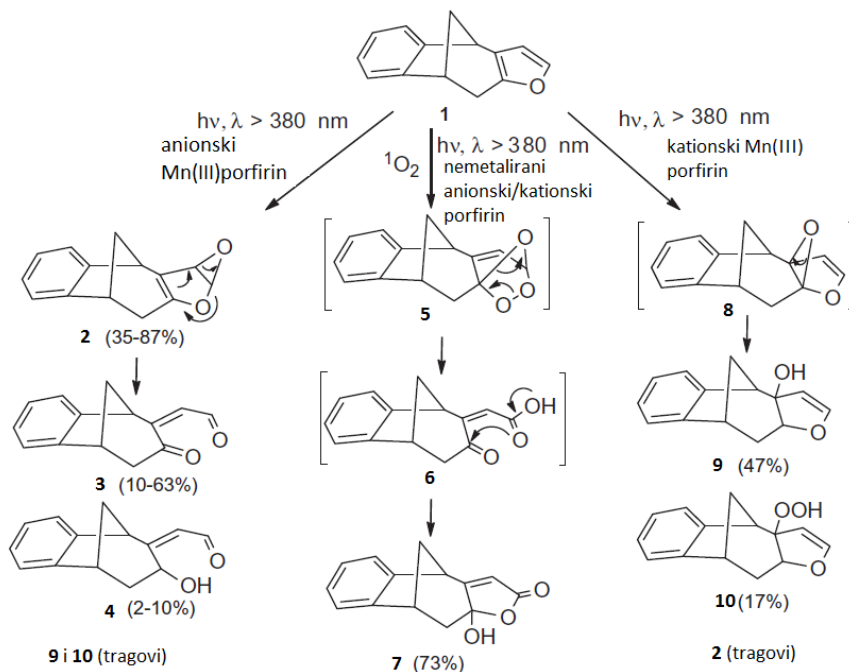
<sup>5</sup> F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* 60 (7-8) 387-403 (2011).

## 2.2. FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA 2- i 3- SUPSTITUIRANIH FURANSKIH DERIVATA

Ranije istraživanje u svrhu pripremanja novih benzobicyclo[3.2.1]oktadienskih derivata bavilo se fotokatalitičkim oksigenacijama bicikloalkana koji sadrže ugrađeni furanski prsten.<sup>6</sup> Funkcionalizacija ovog tipa policikla dala je nove policikličke epoksidge, ketone, hidroperoksidge, itd. čija se struktura nalazi u mnogim biološki aktivnim tvarima izoliranim iz prirode.

U tim reakcijama pokazalo se da su u fotokatalitičkim oksigenacijama cikloalkana i drugih nezasićenih heteroaromata učinkoviti i metalirani porfirini, koji su svestraniji kao fotokatalizatori. Proučavana je fotokatalitička aktivnost vodotopljivih manganovih(III) porfirina za oksigenaciju benzobicyclo[3.2.1]oktadiena pri čemu su korišteni anionski i kationski metaloporfirini.

Shema 1. prikazuje produkte **1-10** svjetlosno-inducirane oksigenacije spoja **1** koristeći različite porfirine kao fotokatalizatore.



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

<sup>6</sup> I. Kikaš, O. Horváth i I. Škorić, Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton via photocatalytic and thermal oxygenation of a furan derivative, Tetrahedron Lett. 52, 6255-6259 (2011).

**Tablica 1.** Iskorištenja na izoliranim fotoproduktima dobivenim iz spoja **1** uz anionski mangan(III) porfirin pri 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

**Tablica 2.** Iskorištenja na izoliranim fotoproduktima dobivenim iz početnog spoja **1** uz kationski mangan(III) porfirin pri različitim eksperimentalnim uvjetima

Spoj	9	10	2	3	4
% (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		

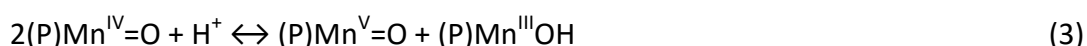
<sup>a</sup>iskorištenja nakon izolacije. <sup>b</sup>Omjer produkata u sirovoj smjesi.

U prisutnosti anionskog Mn(III)TSPP<sup>3</sup> uz zasićenje zrakom i pH 7, epoksid **2** i produkti sa otvorenim furanskim prstenom **3** i **4** izolirani su kao glavni produkti.

U prisutnosti katalizatora Fe(III)TSPP<sup>3-</sup> spoj **1** je fotooksidiran do istih produkata kao i u slučaju korištenja manganovog(III) porfirina što nedvojbeno govori da je dvostruka veza u furanskom prstenu reaktivnija od one kod zasićenih ugljikovodika, što se može pripisati mezomernom efektu slobodnih elektronskih parova atoma kisika.

Povećanje pH na 10 povećalo je količinu epoksidiranog produkta **2** na 87% i taj fenomen sugerira da veći pH sprječava daljinu oksigenaciju ovog spoja umanjujući količinu produkata s otvorenim prstenom.

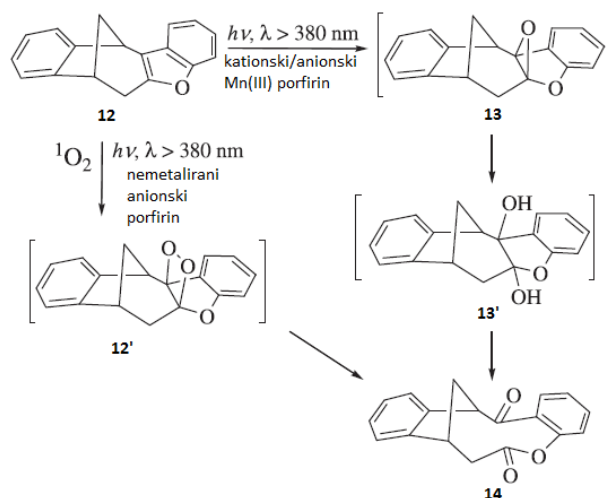
U slučaju Mn(III) porfirina kao fotokatalizatora, (P)Mn<sup>IV</sup>=O i (P)Mn<sup>V</sup>=O intermedijeri imaju glavnu ulogu u in situ reaktivnim vrstama u oksigenaciji cikloalkana. Pri većem pH formiranje Mn(V) oblika je smanjeno, pa se jednako tako smanjuje i mogućnost daljnje oksidacije spoja **2**. Za ovo je odgovorna uloga protona u reakciji disproporcioniranja koja daje Mn(V) oblik, koji je najvjerojatnije odgovoran za oksigenaciju (jednadžbe 1-3):



Korištenje Mn(III)TMPyP<sup>5+</sup> nije dovelo do nastajanja novih produkata, već do povećanja udjela hidroksi **9** i hidroperoksi **10** derivata, dok je epoksidirani spoj **2** prisutan u tragovima. Glavni produkti sa anionskim fotokatalizatorima postaju produkti u tragovima sa kationskim metaloporfirinima i obratno što nam govori da su reakcije upravljane nabojem liganada.

Kao što shema 1. indicira, pozitivno nabijeni porfirin ligandi promoviraju elektrofilni napad na unutarnju dvostruku vezu furanskog prstena, dok anionski favoriziraju vanjsku C=C vezu te se taj fenomen može pripisati kombinacija elektronskih i steričkih efekata.

U cilju istraživanja utjecaja povećanih steričkih smetnji na oksidativni napad na vanjsku vezu furanskog prstena, provedene su fotokatalitičke oksigenacije na derivatu **12**, koji u usporedbi s **1** sadrži benzen pripojen na vanjsku stranu furanskog prstena.<sup>7</sup> Slično kao i kod spoja **12** eksperimenti su provedeni u propuhivanoj reakcijskoj smjesi pri pH 7. Jednako tako proučavani su i utjecaj pH i koncentracije kisika sa metaloporfirinskim katalizatorima.



**Shema 2.** Mehanizam fotokatalitičke oksigenacije spoja **12** u prisutnosti anionskih i kationskih Mn(III) porfirina te odgovarajućih nemetaliranih porfirina

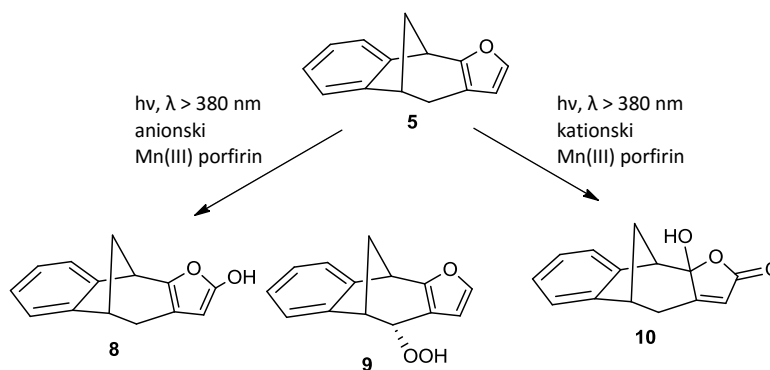
Dodatkom benzena na vanjsku stranu furanskog prstena nastaje produkt koji je totalno drugačiji od bilo kojeg produkta koji nastaje iz spoja **1**, što je zanimljivo i sugerira nam da osim jakih steričkih smetnji, uzrok tome leži u znatnim elektronskim efektima.

Također dolazi do napada na unutarnje ugljikove atome furanskog prstena, što rezultira formiranjem epoksidnog intermedijera **13**, čijim daljnjim reakcijama dolazimo do konačnog produkta **14**. U slučaju porfirina sa slobodnom bazom udjeli konačnog produkta **14** su visoki (99% konverzija) stoga možemo reći da se ova reakcija može okarakterizirati kao učinkovit ulaz u keto-laktone srednjeg prstena.

<sup>7</sup> I. Kikaš, O. Horvath i I. Škorić, Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1.] octadiene skeleton via photocatalytic oxygenation of furan and benzofuran derivatives, J. Mol. Struct., 1034, 62-68 (2013).

Porast pH sa 7 na 10 nije uzrokovao značajne promjene u udjelima konačnog produkta. Taj fenomen nam pokazuje da protoni nisu uključeni u korake koji određuju ovaj mehanizam. Povećanjem koncentracije O<sub>2</sub>, nikakve značajne promjene nisu uočene kod kationskih fotokatalizatora, dok je primijećeno dramatično smanjene udjela za Mn(III)TSPP<sup>3-</sup> te to možemo pripisati na gašenje utjecaja kisika smanjujući učinkovitost primarnog fotokemijskog koraka (1). U svrhu dobivanja boljeg razumijevanja odnosa između strukture i reaktivnosti početnog organskog spoja, u pogledu fotokatalitičkih reakcija koristeći i kationske i anionske manganove(III) porfirine, ispitivan je i 3-furanski derivat **5**.<sup>8</sup>

Konačni produkti fotokatalitičke oksigenacije spoja **5** jako odstupaju od spojeva dobivenih prethodnim istraživanjima pod istim reakcijskim uvjetima što potvrđuje da položaj heteroatoma (O) snažno utječe na reaktivnost supstrata. Fotokatalitička oksigenacija spoja **5** dovela je do formacije hidroksi (**8**) i hidroperoksi (**9**) derivata.



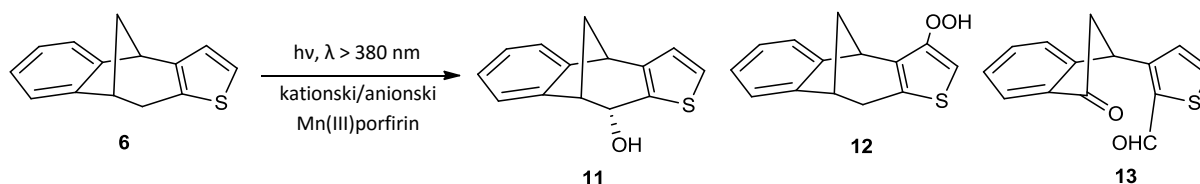
**Shema 3.** Mogući putevi reakcije fotokatalitičke oksigenacije spoja **5** (pH = 7, zasićenje kisikom)

<sup>8</sup> D. Vuk, I. Kikaš, K. Molčanov, O. Horvath i I. Škorić, Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton via photocatalytic oxygenation of thiophene and furan derivatives: The impact of the type and position of the heteroatom, J. Mol. Struct. 1063, 83-91 (2014).

### 2.3. FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA 2- i 3- SUPSTITUIRANIH TIOFENSKIH DERIVATA

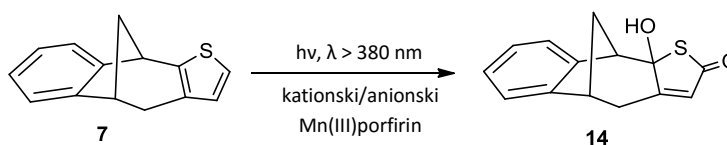
U cilju proučavanja utjecaja heteroatoma na tijek reakcije zamijenjena je vrsta heteroatoma u spoju **1**.<sup>8</sup> Očekivalo se da će uvođenje sumpora kao heteroatoma, zamjenjujući furansku komponentu tiofenom uzrokovati nastajanje novih, različitih produkata. Temeljeći se na aromatičnosti heterocikla, jer je tiofen aromatičniji od furana, može se očekivati da će tiofenski derivati **6** i **7** pokazati drugačije ponašanje u fotokatalitičkim reakcijama.

Zamjena heteroatoma (O) u spoju **1** sa S (**6**) uzrokovala je značajnu promjenu u tipovima produkata oksigenacije. Konačni produkti oksigenacije spoja **6** nisu ovisni o naboju Mn(III) porfirina. To nam pokazuje da različiti elektrofilni karakteri fotokatalizatora ne igraju odlučujuću ulogu u mehanizmima reakcija u ovim sustavima što možda leži u činjenici da je reaktivnost tiofenskog derivata (**6**) mnogo manja od analognog furanskog derivata (**1**). Što se tiče konačnih produkata, niti jedan od njihovih analoga nije dobiven u slučaju spoja **1**, što potvrđuje promjenu u elektronskoj strukturi uzrokovanom zamjenom atoma O sa atomom S.



**Shema 4.** Mogući putevi reakcije fotokatalitičke oksigenacije spoja **5** (pH = 7, zasićenje kisikom)

U slučaju izomera **7** unutarnja dvostruka veza uspješno je napadnuta u slučaju oba katalizatora što možemo protumačiti elektron-donorskim efektom bicikličke strukture koja je povezana unutarnjim ugljikovim atomom odmah do heteroatoma (S). Ovaj efekt može uzrokovati povećanje nukleofilne reaktivnosti ovog ugljikovog atoma uključenog u aromatski sustav.

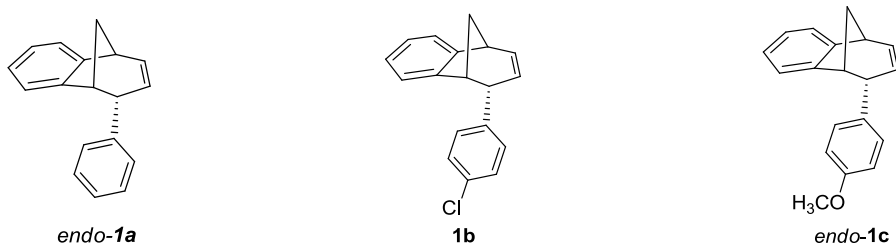


**Shema 5.** Fotokatalitička oksigenacija spoja **7** do produkta **14**



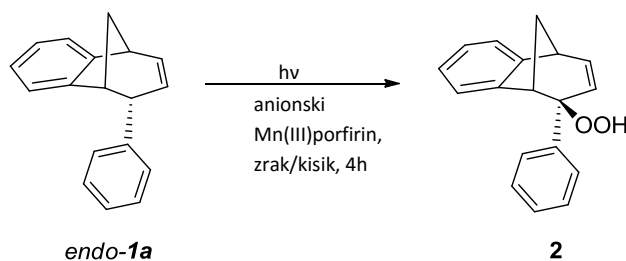
## 2.4. FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA BICIKLIČKOG SUSTAVA SA JEDNOM IZOLIRANOM DVOSTRUKOM VEZOM <sup>10</sup>

U nastavku istraživanja odabrana je nova biciklička struktura, koja sadrži, po prvi puta u ovakvim istraživanjima, slobodnu dvostruku vezu u bicikličkom prstenu. U ovo istraživanje uključeni su biciklički spojevi **1a**, **1b**, i **1c**.



Fotokatalitičkom reakcijom početnog spoja **1a** u prisutnosti anionskog manganovog(III) porfirina kao glavni produkt dobiven je hidroperoksi derivat **2**.

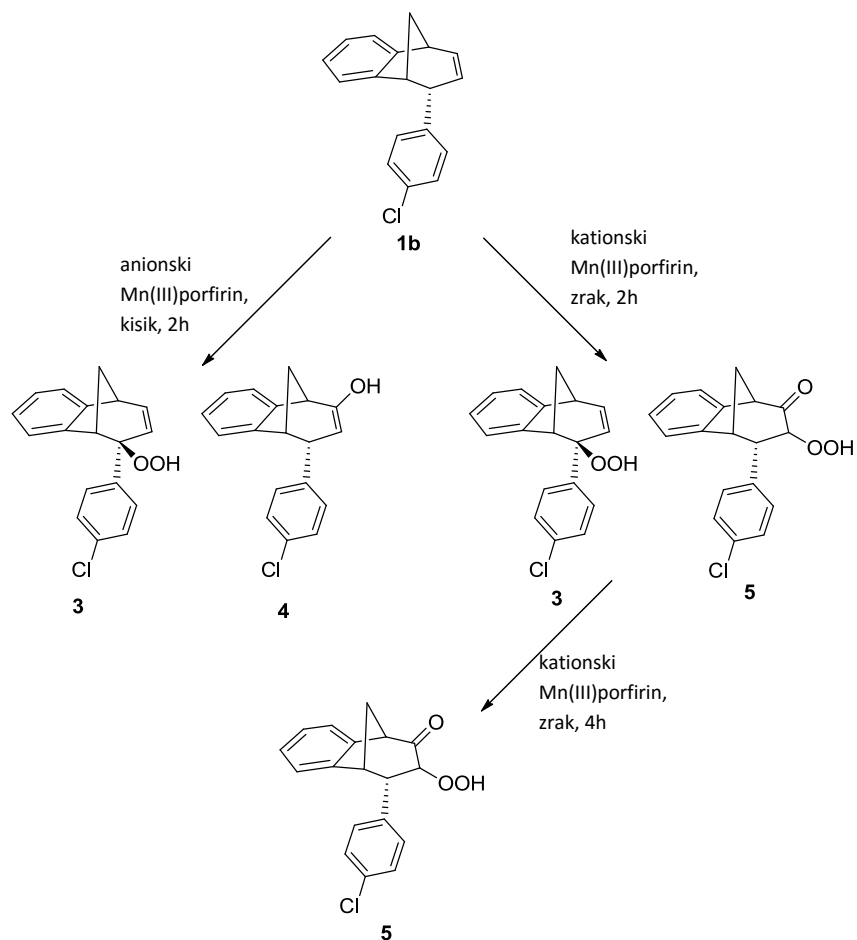
U slučaju klor supstituiranog bicikličkog derivata **1b**<sup>9</sup>, kao glavni produkti uz anionski Mn(III) porfirin već nakon 2 sata izolirani su produkti **3** i **4**. Uz kationski Mn(III) porfirin, osim hidroperoksi derivata **3**, dobiven je i produkt **5**.



**Shema 6.** Fotokatalitička oksigenacija spoja **1a**

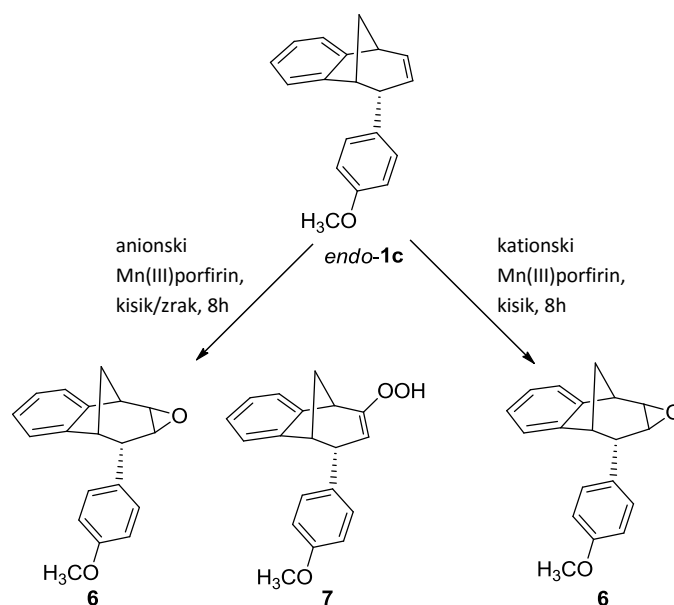
<sup>9</sup> D. Vuk, D. Potroško, M. Šindler-Kulyk, Ž. Marinić, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić i I. Škorić, Synthesis and photochemical transformations of new butadiene chromophores: The influence of the nature and position of chlorine substituent on the photoinduced behaviour, J. Mol Struct 1051 1-14 (2013).

<sup>10</sup> D. Vuk, O. Horvath, Ž. Marinić i I. Škorić, Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton possessing one isolated double bond via photocatalytic oxygenation, J. Mol. Struct.1107, 70-76 (2016).



**Shema 7.** Fotokatalitička oksigenacija spoja **1b**

Početni spoj **1c** nakon 8 sati osvjetljavanja uz anionski katalizator pokazuje samo početni spoj. Novi produkti su pronađeni samo nakon kromatografskog pročišćavanja sirove reakcijske smjese. U slučaju kada se **1c** osvjetljava uz kationski katalizator nastaju nešto bolji rezultati, odnosno izoliran je epoksi derivat **6** u iskorištenju od 26%.



**Shema 8.** Fotokatalitička oksigenacija spoja **1c**

U slučajevima i **1a** i **1b** glavni produkti uz anionski fotokatalizator su odgovarajući hidroperoksi derivati **2** i **3**, gdje je lokalitet oksigenacije u neposrednoj blizini fenilnog prstena. To nam sugerira da aromatski prsten može koordinirati manganove(III) komplekse  $\pi$ - $\pi$  interakciju sa porfirinskim ligandom, osiguravajući za to favoriziranu blizinu elektronima bogatog mjesta supstrata.

Iako naboj porfirina liganda može utjecati na jačinu interakcije  $\pi$ -slaganja, nikakve značajne razlike ne mogu se vidjeti između udjela spoja **3** dobivenog sa kationskim ili anionskim kompleksom iz **1b**. Međutim, u usporedbi sa slučajem spoja **1a**, gdje je potrebno 4 satno osvjetljavanje za skoro isti udio spoja **2** kao i spoja **3**, ovdje se postiže za 2 h. Uzrok tome može ležati u tome da klor kao supstituent povećava gustoću elektrona na ugljikovom atomu na koji je napadnut, zbog pozitivnog mezomernog efekta, promovirajući njegovu oksigenaciju.

Reaktivnost spoja **1c** drastično se razlikuje od one kod spojeva **1a** i **1b**. Primjena anionskog katalizatora, čak i nakon 8 h osvjetljavanja, rezultirala je stvaranjem samo tragova produkata koji se mogu identificirati (epoksi (**6**) i hidroperoksi(**7**) derivati), dok gotovo 100 % početnog materijala nije reagiralo što nam kazuje da je **1c** manje reaktivan od ostala dva supstrata.

Djelotvornost oksigenacije spoja **1c** na slobodnu dvostruku vezu u prisutnosti anionskog porfirina je vrlo niska kao što indicira mali udio produkata dobivenih nakon relativno dugog perioda osvjetljavanja. S druge strane kationski fotokatalizatori pokazali su se puno više učinkovitima, što demonstrira udio produkta **6** te se taj fenomen može pripisati elektronskoj interakciji između elektronom bogate dvostruke veze i različito nabijenih metaloporfirina. U

pogledu ove interakcije, pozitivno nabijeni supstituenti su više favorizirani od anionskih kompleksa sa većom gustoćom elektrona. Ova interpretacija je u skladu sa mehanizmom Jacobsen-Katsuki epoksidacije, gdje se slobodna dvostruka veza bočno približava metalnom okso kompleksu.<sup>11</sup>

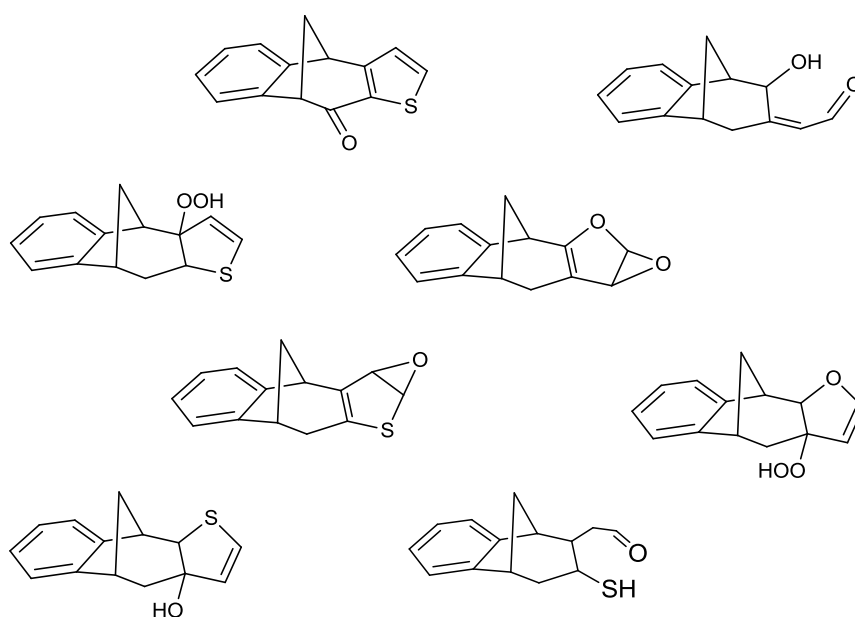
---

<sup>11</sup> T. Linker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 36 2060 (1997).

# **3. REZULTATI I RASPRAVA**

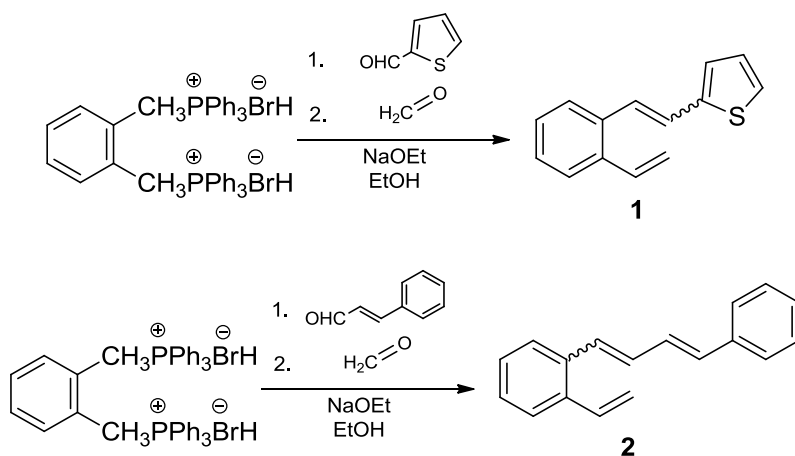
### 3.1. UVOD

Potaknuti prethodnim istraživanjima koja su provedena na reakcijama fotokatalitičke oksigenacije, u ovome radu provedena je funkcionalizacija bicikličkih struktura. Prethodna istraživanja na furanskim, tiofenskim i butadienskim bicikličkim strukturama u neutralnome mediju dala su niz spojeva. Fotokatalitičke oksigenacije furanskih derivata u lužnatom mediju pokazale su potpuno drugačije ponašanje od onih u neutralnome što je bio poticaj da istraživanje provedemo pri pH 10. Kako bi se ustvrdio najselektivniji način za dobivanje željenih produkata, početni spojevi podvrgnuti su fotokatalitičkoj oksigenaciji s kationskim i anionskim metaliranim manganom(III) porfirinima.



**Slika 1.** Razni produkti dobiveni fotokatalitičkim reakcijama

### 3.2. SINTEZA POČETNIH SPOJEVA **1** i **2**



**Shema 1.** Sinteza spojeva **1** i **2**

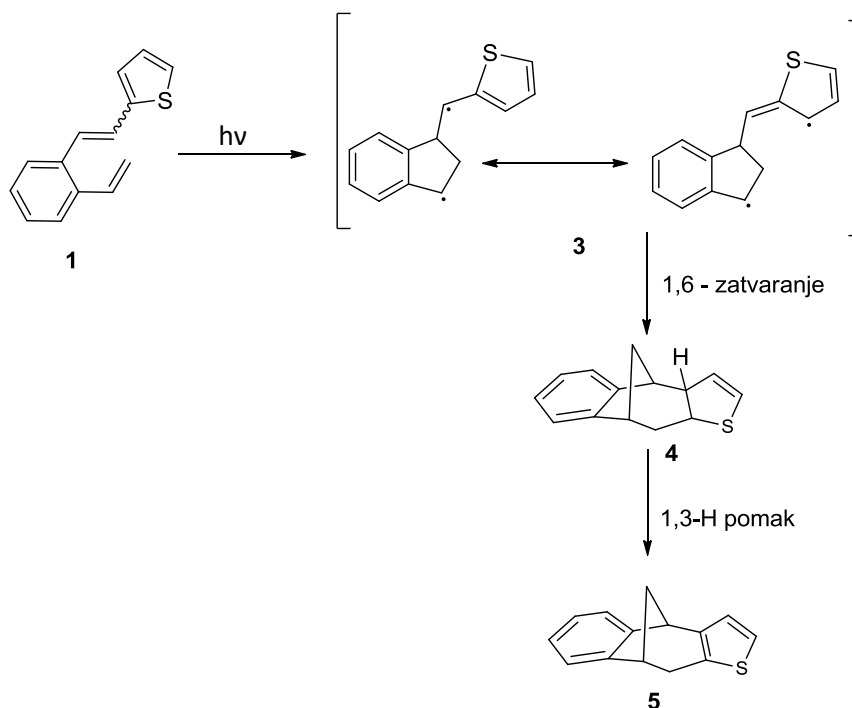
Wittigova reakcija je jedna od najčešće korištenih metoda supstitucije u kojoj karbanionski ugljikov atom zamjenjuje karbonilni kisikov atom. Početni spojevi **1** i **2** priređeni su reakcijom iz jednog ekvivalenta difosfonijeve soli *o*-ksilena s jednim ekvivalentom odgovarajućeg aldehida, tiofen-2-karbaldehida<sup>12</sup> (**1**) te *trans*-cimmtaldehida (**2**).

<sup>12</sup> D. Vidaković, I. Škorić, M. Horvat, Ž. Marnić, M. Šindlewr-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[2.1.1]hexenes, Tetrahedron Lett. 64, 3928-3934 (2008).

### 3.3. FOTOKEMIJSKE REKACIJE POČETNIH SPOJEVA **1** i **2**

#### 3.3.1. FOTOKEMIJSKA REAKCIJA DOBIVANJA TIENO-BENZOBICIKLO[3.2.1]OKTADIENA **5**

Smjesa izomera spoja **1** podvrgnuta je fotokemijskoj reakciji na valnoj duljini od 350 nm. Fotokemijskom reakcijom smjese izomera spoja **1** u toluenu pri 350 nm nakon 92 h osvjetljavanja dobiven je biciklički spoj **5** koji je spektroskopski okarakteriziran (slika 1.).

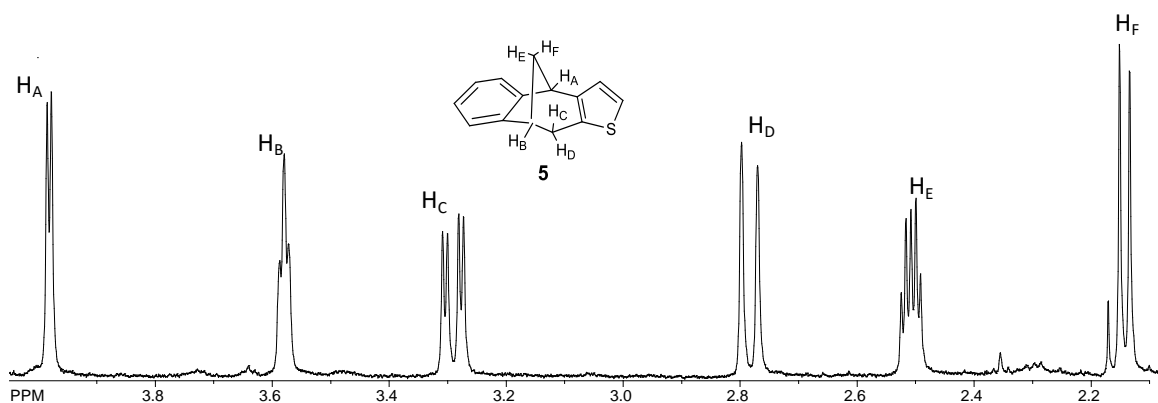


**Shema 2.** Fotokemijska reakcija dobivanja spoja **5**

Eksperimenti zračenja provedeni su u anaerobnim uvjetima sa petroleterom kao otapalom. Mehanizam nastajanja glavnog biciklo[3.2.1] derivata **5** (shema 2.) uključuje intramolekularnu cikloadiciju putem biradikalnog intermedijera **3** iz kojeg slijedi preferirano 1,6- zatvaranje prstena čime nastaje spoj **4** te na kraju 1,3-H pomak čime nastaje konačni produkt **5**.<sup>12</sup>

Slika 2. prikazuje dio alifatskog djela  $^1\text{H}$  NMR spektra bicikličkog spoja **5** gdje možemo vidjeti šest karakterističnih signala između 2 i 4 ppm koji nedvojbeno potvrđuju bicikličku strukturu spoja.

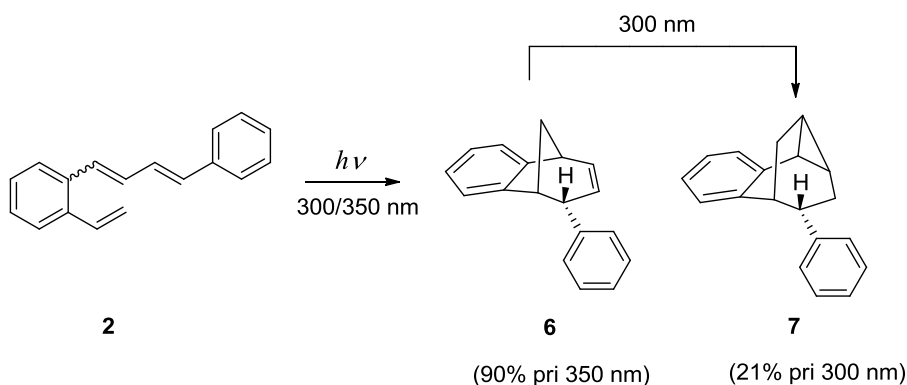




**Slika 2.** Alifatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra bicikličkog spoja **5**

### 3.3.2. FOTOKEMIJSKA REAKCIJA DOBIVANJA BENZOBICIKLO[3.2.1]OKTADIENA **6**

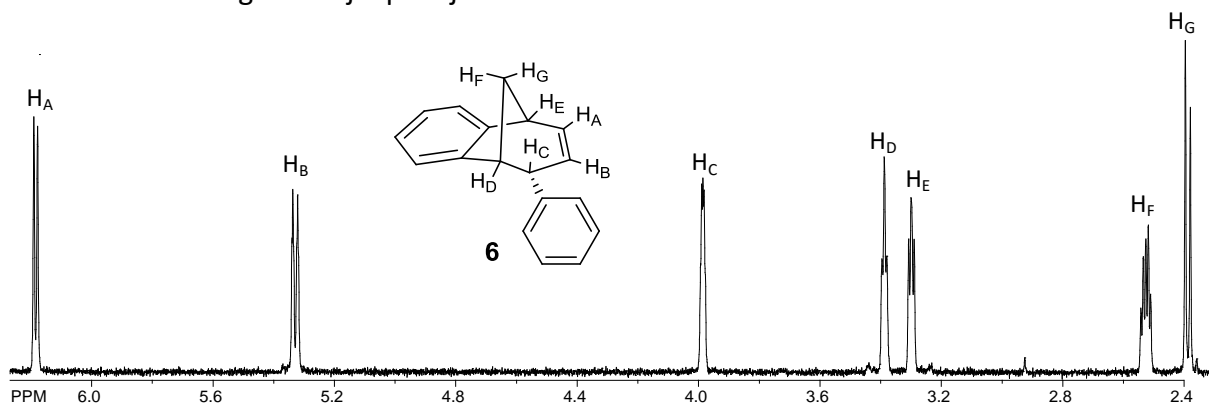
Smjesa izomera spoja **2** podvrgnuta je fotokemijskoj reakciji na valnoj duljini od 350 nm, pri čemu je kao glavni produkt dobiven biciklički spoj **6** koji je spektroskopski okarakteriziran (Slika 2.).



**Shema 3.** Fotokemijska reakcija spoja **2**

Osvjetljavanjem fotoproducta **6** na 300 nm do potpune konverzije nastaje triciklički spoj *endo-7*.<sup>13</sup>

Slika 3. prikazuje alifatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra bicikličkog spoja **6** u kojem možemo uočiti 7 karakterističnih signala koji upućuju na bicikličku strukturu.



**Slika 3.** Alifatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra bicikličkog spoja **6**

Budući da je biciklička struktura nađena u velikom broju biološki aktivnih spojeva odlučili smo se provesti fotokatalitičke oksigenacije u lužnatom mediju te tako funkcionalizirati bicikličke strukture koje su dobivene fotokemijskom metodologijom kako bi se povećala potencijalna biološka aktivnost.

---

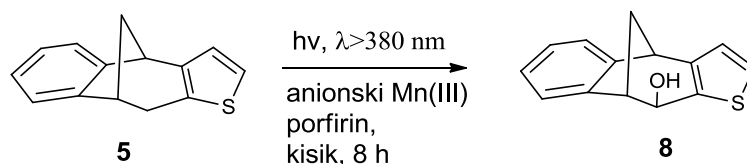
<sup>13</sup> I. Škorić, M. Šmehil, Ž. Marnić, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, Photochemistry of  $\omega$ -(*o*-vinylphenyl)- $\omega'$ (phenyl/2furyl) butadienes: New approach to 4-substituted benzobicyclo[3.2.1]octadienes, J. Photoch. Photobio. A 207, 190-196 (2009).

### 3.4. FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA BICIKLIČKIH DERIVATA **5** i **6**

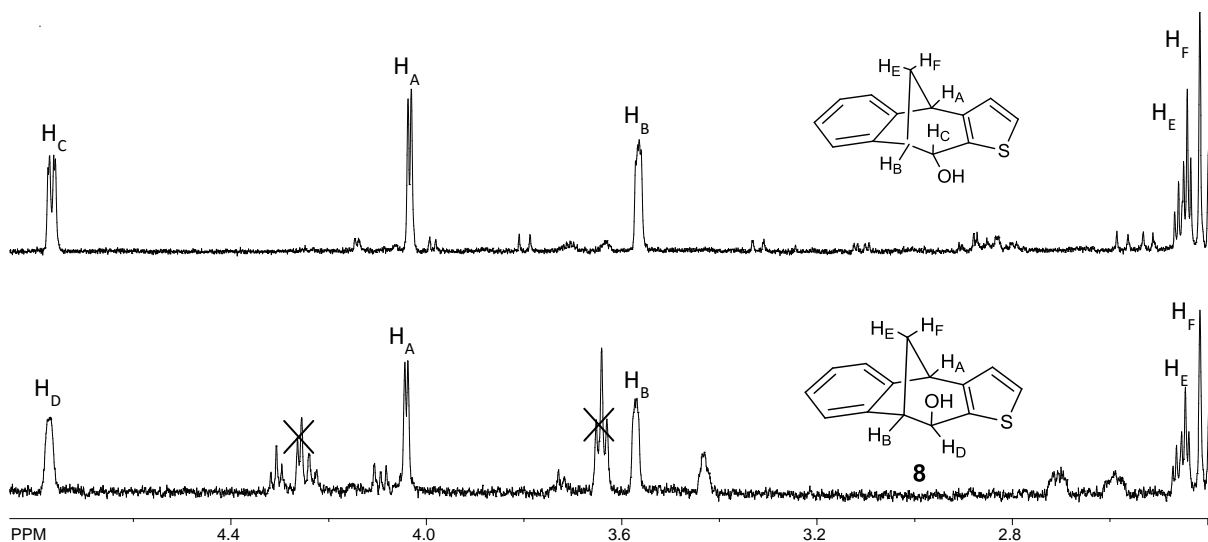
Eksperimenti su provedeni osvjetljavanjem otopine bicikličkih spojeva **5** i **6** i Mn(III) porfirina kao katalizatora (anionski i kationski) uz miješanje tijekom 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 h pri pH 10 i različitim koncentracijama kisika.

#### 3.4.1. FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA SPOJA **5**

U slučaju tiofenskog derivata (**5**) najoptimalniji rezultati dobiveni su uz propuhivanje reakcijske smjese kisikom tijekom 8 h te uz prisustvo anionskog Mn(III)porfirina.  $^1\text{H}$  NMR spektar sirove reakcijske smjese ukazuje na potpuno drukčije fotokemijsko ponašanje početnog spoja **5** u lužnatom mediju u odnosu na reakcije u neutralnom mediju. Kao glavni produkt izoliran je hidroksi derivat **8** koji je u stereoizomernom odnosu s produktom dobivenim u neutralnom mediju. Usporedbom njihovih  $^1\text{H}$  NMR spektara, može se uočiti velika sličnost (slika 4.). Svi signali imaju iste pomake s identičnim konstantama sprege. Razlika je u protonu  $\text{H}_C$ , odnosno  $\text{H}_D$ , koji se nalazi na stereogenom centru gdje je i došlo do ulaska -OH skupine.

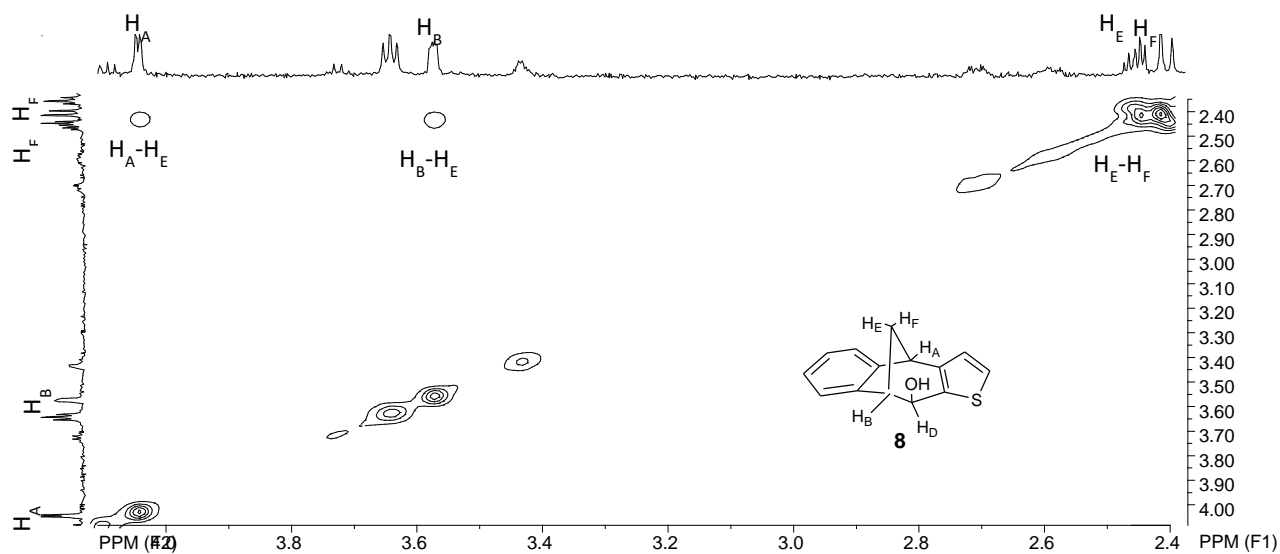


Shema 4. Fotokatalitička oksigenacija spoja **5**



Slika 4. Usporedba  $^1\text{H}$  NMR spektara tiofenskog derivata (**11**) iz literature<sup>8</sup> i izoliranog spoja **8**

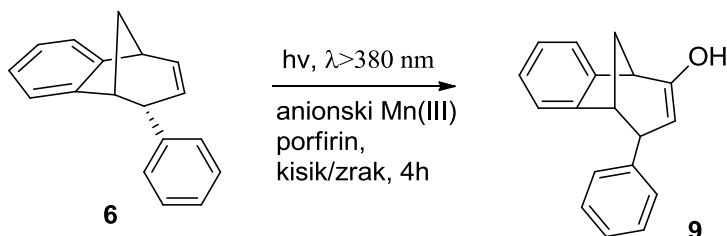
Kako bi se potvrdila struktura novonastalog produkta snimljen je COSY spektar (slika 5.) na kojem se može vidjeti da je proton  $\text{H}_A$  u interakciji sa protonom  $\text{H}_E$ , ali ne i sa protonom  $\text{H}_F$ . Nadalje, proton  $\text{H}_B$  u interakciji je sa protonom  $\text{H}_E$  dok je  $\text{H}_E$  s protonom  $\text{H}_F$ .



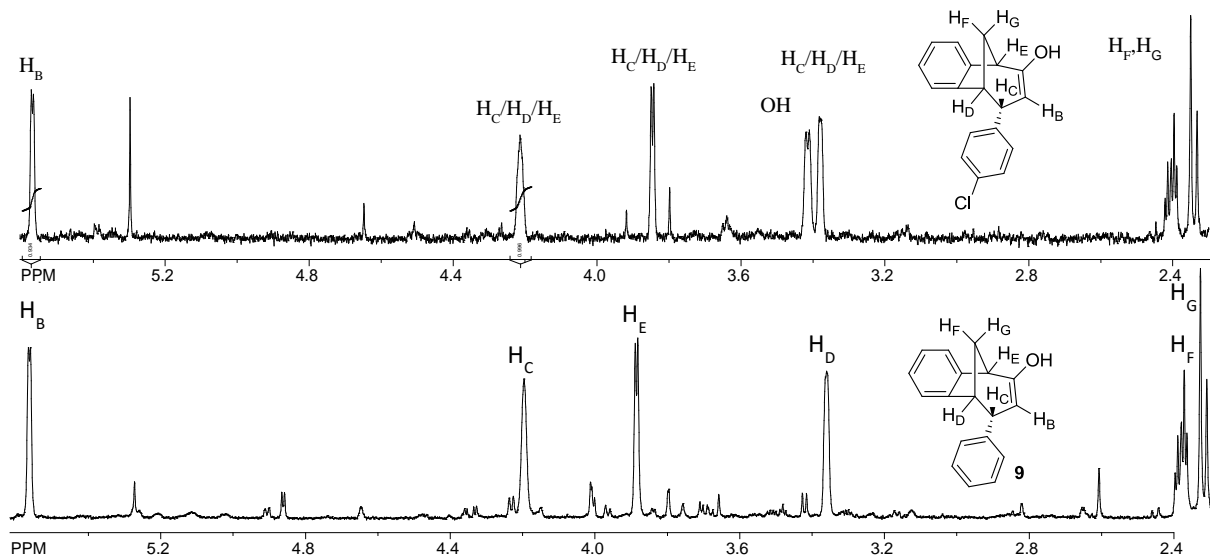
Slika 5. Dio Cosy spektra spoja **8**

### 3.4.2. FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA SPOJA **6**

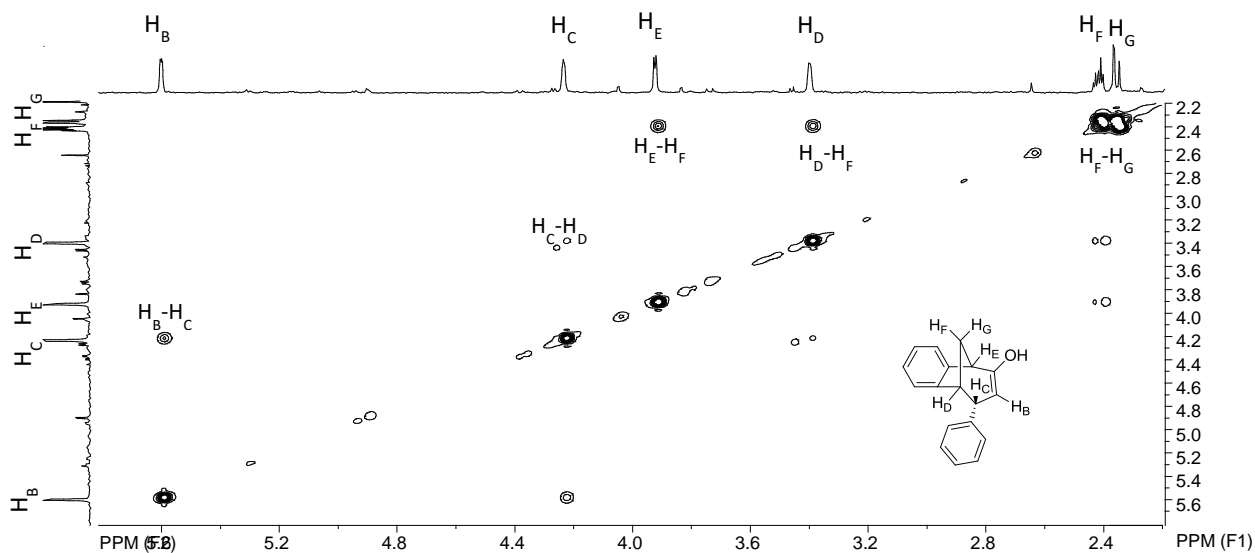
U slučaju bicikličkog derivata **6** najoptimalniji rezultati dobiveni su uz prisustvo anionskog Mn(III)porfirina tijekom 4h. Slično prethodnom istraživanju i u ovom slučaju dobiveni su različiti rezultati u neutralnom i lužnatome mediju. Kao glavni produkt dobiven je hidroksi derivat **9** koji nije formiran u neutralnom mediju. Struktura produkta **9** potvrđena je usporedbom njegovog  $^1\text{H}$  NMR spektra sa spektrom analognog klor derivata, prethodno okarakteriziranog u literaturi (slika 6.).<sup>10</sup>



Shema 5. Fotokatalitička oksigenacija spoja **6**



**Slika 6.** Usporedba  $^1\text{H}$  NMR spektra butadienskog derivata (teorijski dio, Shema 7. spoj 4)<sup>10</sup> i izoliranog spoja 9



**Slika 7.** Dio Cosy spektra spoja 9

Kako bi se dodatno potvrdila struktura spoja 9 snimljen je COSY spektar (slika 7.) koji pokazuje interakcije protona  $\text{H}_\text{B}$ - $\text{H}_\text{C}$ . Proton  $\text{H}_\text{C}$  u interakciji je sa protonom  $\text{H}_\text{D}$  koji je u interakciji sa  $\text{H}_\text{F}$ . Proton  $\text{H}_\text{F}$  spreže se sa protonom  $\text{H}_\text{E}$ , a proton  $\text{H}_\text{F}$  s  $\text{H}_\text{G}$ .

# **4. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### 4.1. OPĆE NAPOMENE

$^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektri snimljeni su na Bruker AV-600 te AV-300 spektrometru, na frekvenciji 600 MHz i 300 MHz za  $^1\text{H}$  jezgre te frekvenciji od 150 MHz te 75 MHz za  $^{13}\text{C}$  jezgre u Centru za NMR na Institutu Ruđer Bošković. Spektri su snimljeni u  $\text{CDCl}_3$  kao otapalu koristeći tetrametilsilan (TMS) 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 Mikroheitz Tisch uređaju (Reichert, Wien). Eksperimenti osvjetljavanja provedeni su u fotokemijskom reaktoru Rayonet RPR 100, opremljenim sa 16 žarulja uskog spektra (RPR 300 nm i 350 nm). Kromatografske separacije provedene su na kolonama punjenima silikagelom (Kemika, Merck, Across 0,063 – 0,2 nm). 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 x 0,2 mm u. d.; plin nositelj: helij, protok plina nositelja: 1 ml min<sup>-1</sup>). Otapala su pročišćavana destilacijom. Spojevi trans-cimtaldehid, tiofen-2-karbaldehid i paraformaldehid su kupovne kemikalije.

Difosfonijeva sol priređena je u našem laboratoriju.<sup>14</sup>

#### 4.2. PRIPRAVA SPOJEVA 1 i 2

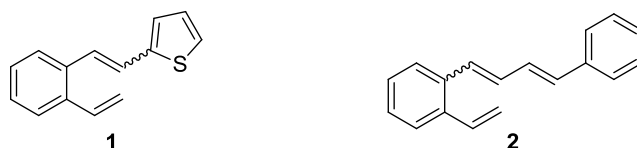
U okruglu trogrlu tikvicu od 500 ml stavi se 7,89 g (0,01 mol) difosfonijeve soli uz propuhivanje dušikom i nakon što se to propuše doda se 200 ml apsolutnog etanola sušenog na sitima te se sve skupa miješa na magnetnoj miješalici. Nakon što se to dobro promiješa u slučaju dobivanja spoja **2** dodaje se trans-cimtaldehid (0,011 mol, 1,1 eq), a u slučaju dobivanja spoja **2** dodaje se tiofen-2-karbaldehid (1 eq). U međuvremenu se u lijevku za dokapavanje pripravi natrijev etoksid tako da se 0,223 g elementarnog natrija otopi u 15 ml apsolutnog etanola za prvi stupanj reakcije. Brzina dokapavanja ovisi o brzini konverzije ilida, odnosno prati se promjena boje (od prozirne do žute).

---

<sup>14</sup> M. Šindler-Kulyk, L. Špoljarić i Ž. Marinić, Photochemistry of  $\beta$ -(2-furyl) substituted o-divinylbenzenes, Heterocycles 29, 679-682 (1989).

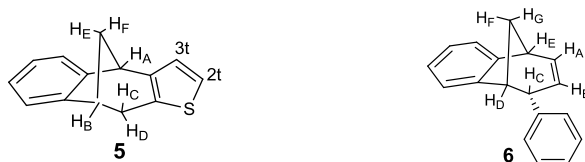
Sat vremena nakon dodatka prvog dijela natrijevog etoksida zagrijavanjem u varijaku (140 V) uvodi se 0,950 g (0,032 mol) paraformaldehida u plinovitom stanju u atmosferi dušika uz istovremeno dokapavanje drugog dijela natrijevog etoksida (0,240 g natrija u 14,5 mL etanola). Nakon 15-ak minuta, koliko je potrebno za drugi korak reakcije, tikvica se dobro zatvori i ostavi preko noći.

Zatim se otpari etanol, te se dodaje voda i produkt se ekstrahira s toluenom. Odijeli se organski od vodenog sloja, te nakon toga slijedi sušenje organskog sloja na  $\text{MgSO}_4$  i uparavanje toluena. Nakon uparavanja produkt se pročišćava kromatografijom na koloni punjenoj silika-gelom koristeći petroleter kao eluens. Nakon kromatografije dobiveni su spojevi **1** i **2** koji su prethodno opisani u literaturi.<sup>13,14</sup>



#### 4.3. FOTOKEMIJSKA REAKCIJA DOBIVANJA SPOJEVA **5** I **6**

Dobiveni produkti nakon pročišćavanja kolonskom kromatografijom (**1**:  $4,238 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ , **2**:  $7,1 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) otape se u 300 ml petroletera p.a. (**2**) odnosno toluenu (**1**) te se propuhuje argonom pola sata te se osvjetljava (**1**: 92 h, **2**: 5 h) u Rayonetu u kvarcnoj kiveti na 350 nm. Nakon osvjetljavanja otapalo je upareno do suha, a produkt je stavljen na kolonu punjenu silikagelom uz petroleter kao eluens pri čemu su izolirani fotoproducti **5** i **6**.



**2,3-[3,2-b-tieno]-6,7-benzobicyclo[3.2.1]okta-2,6-dien (**5**):** 10%, bezbojni kristali; t.t. 90 °C;  $R_f=0,33$  (petroleter); UV (EtOH)  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ): 270 (1000), 267 (1175), 255 (2512), 228 (7943); IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 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,  $J=7,1$  Hz; 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), 126,26 (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, računato 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 %.



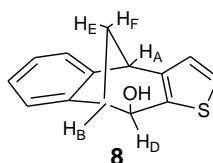
**endo-6-fenil-6,9-dihidro-5H-5,9-metano-benzociklohepten (6):** Rf: 0,44 (petroleter); bezbojni kristali; t.t. 51 °C; UV (EtOH)  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 275 (2,88), 263 (2,90), 203 (4,46);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)  $\delta$ /ppm: 7,17-7,18 (m, 3H,  $\text{H}_f$ ), 7,12 (d,  $J=7,3$  Hz, 1H,  $\text{H}_{Ar4}$ ), 7,03 (t,  $J=7,4$  Hz, 1H,  $\text{H}_{Ar3}$ ), 6,81 (t,  $J=7,4$  Hz, 1H,  $\text{H}_{Ar2}$ ), 6,73-6,76 (m, 2H,  $\text{H}_{f1}$ ), 6,37 (ddd,  $J_{AB}=9,5$  Hz;  $J_{AE}=6,0$  Hz;  $J_{AC}=2,5$  Hz, 1H,  $\text{H}_A$ ), 6,18 (d,  $J=7,3$  Hz, 1H,  $\text{H}_{Ar1}$ ), 5,33 (dt,  $J_{AB}=9,5$  Hz,  $J_{BC}=2,5$  Hz, 1H,  $\text{H}_B$ ), 3,98 (m, 1H,  $\text{H}_C$ ), 3,38 (t,  $J_{CD}=J_{DF}=4,7$  Hz, 1H,  $\text{H}_D$ ), 3,29 (dd,  $J_{AE}=6,0$  Hz;  $J_{EF}=4,7$  Hz, 1H,  $\text{H}_E$ ), 2,52 (dt,  $J_{FG}=9,9$  Hz;  $J_{EF}=J_{DF}=4,7$  Hz, 1H,  $\text{H}_F$ ), 2,38 (d,  $J_{FG}=9,9$  Hz, 1H,  $\text{H}_G$ );  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz)  $\delta$  152,27 (s), 142,44 (s), 141,93 (s), 132,71 (d), 128,21 (d), 127,60 (d), 126,34 (d), 126,10 (d), 126,05 (d), 125,97 (d), 124,89 (d), 120,03 (d), 48,59 (d), 46,29 (d), 44,13 (t,  $\text{C}_{FG}$ ), 40,37 (d); MS  $m/z$  (EI) 232 ( $\text{M}^+$ , 100 %), 117 (25), 115 (10); Elementarna analiza, računato za  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}$ : C 93,06, H 6,94 %; nađeno C 92,76 %, H 6,54 %.

#### 4.4. FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA SPOJEVA

##### 4.4.1. FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA SPOJA 5

Otopina nakon fotokemijske reakcije (**5**:  $n = 0,137$  mmol) i anionskog porfirina (Mn(III)mezo-tetra(4-sulfonatofenil)-porfirin klorid (kiselinski oblik),  $M = 1025,40$  g/mol,  $n = 0,00136$  mmol) u sustavu 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.) tijekom 8 sati.

Otopina je propuhivana kisikom uz snažno miješanje tijekom 8 h osvjetljavanja. Nakon završetka reakcije aceton je uparen, a produkt ekstrahiran pomoću diklormetana ( $3 \times 10$  ml). Nakon toga produkt je osušen na  $\text{MgSO}_4$  i otparen je diklormetan te je snimljen  $^1\text{H}$  NMR spektar sirove reakcijske smjese. Tankoslojnom (TLC) kromatografijom izoliran je i pročišćen spoj **8**.

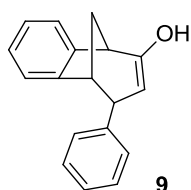


**5-tiatetraciklo[6.6.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>9,14</sup>]pentadeka-2(6),3,9(14),10,12.pentaen-7-ol (8):** bezbojno ulje;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)  $\delta$ /ppm: 7,36 (d,  $J=7,0$  Hz, 1H,  $\text{H}_{Ar}$ ), 7,15 (d,  $J=7,0$  Hz, 1H,  $\text{H}_{Ar}$ ), 7,13 (d,  $J=5,0$  Hz, 1H,  $\text{H}_t$ ), 7,08 (dt,  $J=7,0$  Hz; 0,8 Hz, 1H,  $\text{H}_{Ar}$ ), 7,04 (dt,  $J=7,0$  Hz; 0,8 Hz, 1H,  $\text{H}_{Ar}$ ), 6,85 (d,  $J=5,0$  Hz, 1H,  $\text{H}_t$ ), 4,76-4,79 (m, 1H,  $\text{H}_D$ ), 4,04 (d,  $J=4,1$  Hz, 1H,  $\text{H}_A$ ), 3,56-3,59 (m, 1H,  $\text{H}_B$ ), 2,44-2,48 (m, 1H,  $\text{H}_E$ ), 2,41 (d,  $J=10,7$  Hz, 1H,  $\text{H}_F$ ), 2,00 (s, 1H, -OH).

#### 4.4.2. FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA SPOJA 6

Otopina nakon fotokemijske reakcije (**6**:  $n = 0,108$  mmol) i anionskog porfirina (Mn(III)mezo-tetra(4-sulfonatofenil)-porfirin klorid (kiselinski oblik),  $M = 1025,40$  g/mol,  $n = 0,00108$  mmol) u sustavu 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.) tijekom 4 sati.

Otopina je propuhivana kisikom/zrakom uz snažno miješanje tijekom 4 h osvjetljavanja. Nakon završetka reakcije aceton je uparen, a produkt ekstrahiran pomoću diklormetana (3 x 10 ml). Nakon toga produkt je osušen na  $MgSO_4$  i otparen je diklormetan te je snimljen  $^1H$  NMR spektar sirove reakcijske smjese. Tankoslojnom (TLC) kromatografijom izoliran je i pročišćen spoj **9**.



**11-feniltriciklo[6.3.1.0[2,7]]dodeka-2,4,6,9-tetraen-9-ol (9)**: bezbojno ulje;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 600 MHz)  $\delta/ppm$ : 7,45 (d,  $J=8,0$  Hz, 2H,  $H_{Ar}$ ), 7,31-7,36 (m, 3H,  $H_{Ar}$ ), 7,26 (t,  $J=7,0$  Hz, 1H,  $H_{Ar}$ ), 7,17 (d,  $J=7,0$  Hz, 1H,  $H_{Ar}$ ), 7,10 (t,  $J=7,0$  Hz, 1H,  $H_{Ar}$ ), 7,04 (t,  $J=7,0$  Hz, 1H,  $H_{Ar}$ ), 5,57 (d,  $J=3,2$  Hz, 1H,  $H_B$ ), 4,20 (s, 1H,  $H_C$ ), 3,89 (d,  $J=4,1$  Hz, 1H,  $H_E$ ), 3,35-3,37 (s, 1H,  $H_D$ ), 2,36-2,40 (m, 1H,  $H_F$ ), 2,30-2,33 (d,  $J=10,6$  Hz, 1H,  $H_G$ ), 1,80-1,89 (s, 1H, -OH).

## **5. ZAKLJUČAK**

U ovome radu ispitane su fotokatalitičke oksigenacije na benzobiciklo[3.2.1]oktadienskim derivatima **5** i **6**. Na temelju dosadašnjih postignuća na području fotokatalitičkih oksigenacija i provedenih eksperimentalnih istraživanja pokazalo se da su reakcije fotokatalitičke oksigenacije pogodne za sintezu brojnih funkcionaliziranih derivata koji posjeduju bicikličku strukturu. Reakcijama u lužnatom mediju dobiveni su potpuno različiti rezultati u odnosu na neutralni medij. U slučaju tiofenskog derivata izoliran je kao glavni produkt spoj **8**, dok je fotokatalitičkom oksigenacijom biciklo derivata sa slobodnom dvostrukom vezom **6** dobiven hidroksi spoj **9**. Produkti **8** i **9** su izolirani i okarakterizirani spektroskopskim metodama.

## **6. LITERATURA**

- [1] H. Hennig, J. Behling, R. Meusinger i L. Weber, Photocatalytic oxygenation of selected cikloalkenes in aqueous solutions induced by water-soluble metal pporphyrin complexes, *Chem. Ber.* 128, 229-234 (1995.)
- [2] H. Hennig, D. Rehorek, R. Stich i L. Weber, Photocatalysis induced by light sensitive coordination compounds, *Pure Appl. Chem.* 62, 8 (1990).
- [3] I. Kikaš, O. Horváth i I. Škorić, Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton via photocatalytic and thermal oxygenation of a furan derivative, *Tetrahedron Lett.* 52, 6255-6259 (2011).
- [4] O.T. Woo, W.K. Chung, K.H. Wong, A.T. Chow, P.K. Wong, *J. Hazard. Mater.* 168, 1192 (2009).
- [5] F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* 60 (7-8) 387-403 (2011).
- [6] I. Kikaš, O. Horváth i I. Škorić, Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton via photocatalytic and thermal oxygenation of a furan derivative, *Tetrahedron Lett.* 52, 6255-6259 (2011).
- [7] I. Kikaš, O. Horvath i I. Škorić, Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1.] octadiene skeleton via photocatalytic oxygenation of furan and benzofuran derivatives, *J. Mol. Struct.* 1034, 62-68 (2013).
- [8] D. Vuk, I. Kikaš, K. Molčanov, O. Horvath i I. Škorić, Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton via photocatalytic oxygenation of thiophene and furan derivatives: The impact of the type and position of the heteroatom, *J. Mol. Struct.* 1063, 83-91 (2014).
- [9] D. Vuk, D. Potroško, M. Šindler-Kulyk, Ž. Marinić, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić i I. Škorić, Synthesis and photochemical transformations of new butadiene chromophores: The influence of the nature and position of chlorine substituent on the photoinduced behaviour, *J. Mol. Struct.* 1051 1-14 (2013).
- [10] D. Vuk, O. Horvath, Ž. Marinić i I. Škorić, Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton possessing one isolated double bond via photocatalytic oxygenation, *J. Mol. Struct.* 1107, 70-76 (2016).
- [11] T. Linker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 36 2060 (1997).
- [12] D. Vidaković, I. Škorić, M. Horvat, Ž. Marnić, 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[2.1.1]hexenes, *Tetrahedron Lett.* 64, 3928-3934 (2008).

- [13] I. Škorić, M. Šmehil, Ž. Marnić, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, Photochemistry of  $\omega$ -(*o*-vinylphenyl)- $\omega'$ (phenyl/2furyl) butadienes: New approach to 4-substituted benzobicyclo[3.2.1]octadienes, *J. Photoch. Photobio. A* 207, 190-196 (2009).
- [14] M. Šindler-Kulyk, L. Špoljarić i Ž. Marinić, Photochemistry of  $\beta$ -(2-furyl) substituted *o*-divinylbenzenes, *Heterocycles* 29, 679-682 (1989).

# **7. ŽIVOTOPIS**



Matej Lukač rođen je u Zagrebu 19.09.1993. godine. Maturirao je 2012. godine u VII. gimnaziji u Zagrebu, te je iste godine u Zagrebu upisao Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij „Kemijsko inženjerstvo“.