

Funkcionalizacija heterocikličkih benzobiciklo[3.2.1]oktadienskih sustava

Lukač, Matej

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:149:898437>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

MATEJ LUKAČ

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, studeni 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

MATEJ LUKAČ

**FUNKCIONALIZACIJA HETEROPOLICIKLIČKIH
BENZOBICIKLO[3.2.1]OKTADIENSKIH SUSTAVA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Dragana Vuk

Članovi ispitne komisije: doc. dr. sc. Dragana Vuk
prof. dr. sc. Irena Škorić
izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Zagreb, studeni 2018.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc. Dragani Vuk na pomoći, savjetima i strpljenju prilikom izrade ovoga rada. Također veliko hvala i prof. dr. sc. Ireni Škorić na savjetima i vodstvu koja me kroz izradu završnog rada uvela u ovo zanimljivo područje.

Zahvalio bih se također svojoj obitelji i djevojci na podršci u svemu, pa tako i u izradi ovoga rada.

SAŽETAK

Fotokatalitičke oksigenacije predstavljaju tip homogene fotokatalitičke reakcije pomoću kojih se molekularni kisik na vrlo jednostavan način uz pomoć svjetlosti ugrađuje u produkte. U ovome radu ispitan je utjecaj naboja Mn(III) porfirina, koncentracije kisika te položaja heteroatoma u prstenu na tijek i mehanizam reakcija fotokatalitičke oksigenacije na tiofenskim derivatima koji sadrže biciklo[3.2.1]oktadiensku strukturu, koja je kostur brojnih važnih biološki aktivnih prirodnih spojeva i njihovih metabolita. Reakcije fotokatalitičke oksigenacije provedene su osvjetljavanjem u smjesi aceton-voda (50:50) uz anionski ili kationski manganov(III) porfirin kao katalizator, čime se izbjegla upotreba toksičnih otapala, te propuhivanjem kisikom ili zrakom pri pH 10. Početni prekursori **1** i **2** dobiveni su Wittigovom reakcijom iz difosfonijeve soli i odgovarajućeg aldehida, nakon čega su podvrgnuti fotokemijskoj reakciji. Fotokemijskom reakcijom sintetizirani su biciklički tiofenski sustavi **3** i **4**, s različitim položajem heteroatoma u prstenu. Spojevi **3** i **4** podvrgnuti su zatim reakciji fotokatalitičke oksigenacije čime je dobiven niz oksigeniranih fotoprodukata: hidroksida, hidroperoksida i ketona, koji su u potpunosti spektroskopski okarakterizirani.

Ključne riječi: fotokataliza, benzobiciklo[3.2.1]oktadien, fotokatalitička oksigenacija, Mn(III) porfirini

SUMMARY

Photocatalytic oxygenation reactions are a type of homogeneous photocatalytic reactions in which molecular oxygen is incorporated into products. In this work, impact of Mn(III) porphyrin catalyst, oxygen concentration and position of heteroatom on the course and mechanism of the photocatalytic oxygenation reactions was investigated. Reactions were performed on the thiophene derivatives containing the bicyclo[3.2.1]octadiene moiety, which is the skeleton of many important biologically active natural compounds and their metabolites. Photocatalytic oxygenations were conducted in the presence of anionic or cationic manganese porphyrin as a catalyst, at pH 10 in oxygen- or air-saturated system. Initial precursors **1** and **2** were obtained by Wittig reaction from diphosphonic salt and the corresponding aldehyde, followed by photochemical reaction. Irradiation of starting compounds **1** and **2** gave bicyclic thiophene systems **3** and **4**. Compounds **3** and **4** are then subjected to photocatalytic oxygenation reaction, resulting with a series of oxygenated photoproducts: hydroxides, hydroperoxides and ketones, which were completely spectroscopic characterized.

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

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Fotofizika fotokatalitičkih reakcija.....	4
2.2. Flavinska fotokataliza.....	6
2.3. Fotokataliza uz prijelazne metale	11
2.4. Metalni kompleksi u fotohidrogenaciji i razvijanju vodika.....	16
2.5. Polioksometalati u fotokatalizi	23
3. REZULTATI I RASPRAVA	26
3.1. Uvod	27
3.2. Sinteza i fotokemija početnih prekursora	30
3.3. Reakcije fotokatalitičke oksigenacije biciklo[3.2.1]oktadienskih derivata	32
4. EKSPERIMENTALNI DIO	40
4.1. Opće napomene	41
4.2. Priprava spojeva 1 i 2	42
4.3. Priprava biciklo[3.2.1]oktadienskih supstrata 3 i 4	43
4.4. Reakcije fotokatalitičke oksigenacije spojeva 3 i 4	45
4.4.1. Fotokatalitička oksigenacija spoja 3	45
4.4.2. Fotokatalitička oksigenacija spoja 4	46
5. ZAKLJUČAK	49
6. LITERATURA	51
7. ŽIVOTOPIS	54

1. UVOD

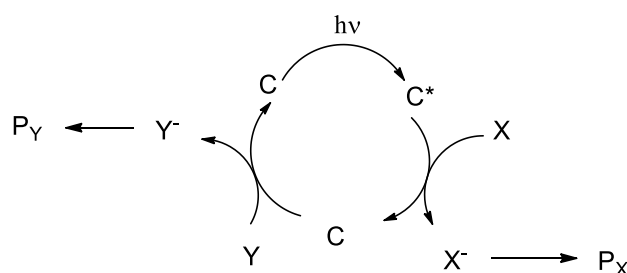
Jedini održivi izvor energije na Zemlji je sunčeva svjetlost. Za jedan sat trenutna svjetska godišnja potreba za energijom dolazi na površinu Zemlje kao sunčeva svjetlost. Mnogi koncepti za prikupljanje, upotrebu i pohranu ove energije direktno ili iz sekundarnih procesa, kao što su vjetar i valovi, razvijaju se kako bi se smanjila ovisnost o fosilnim gorivima. Dok je pretvorba svjetlosti u električnu energiju dosegla visoku razinu učinkovitosti, upotreba vidljive svjetlosti u kemijskim reakcijama mnogo je manje razvijena, što je iznenađujuće, gledajući sveprisutnu biološku fotosintezu, koja sakuplja i pohranjuje sunčevu energiju u kemijske produkte koji su temelji za život na Zemlji.

Reakcijama induciranim svjetlošću bavi se klasično područje kemije koje se naziva fotokemija. Posljednjih godina znatno se povećao broj istraživanja korištenja vidljivog (400 – 800 nm) i ultraljubičastog (320 – 400 nm) svjetla u kemijskoj sintezi. Budući da većina organskih spojeva ne apsorbira u vidljivom dijelu spektra, oni zahtijevaju upotrebu ultraljubičastog (UV) zračenja. Na Zemlji, sunčevo zračenje nije prikladno za izazivanje takvih reakcija, budući da je zbog kratkih valnih duljina blokirano ozonskim slojem. Da bi se iskoristila svjetlosna energija za konverziju molekula koje ne apsorbiraju iznad 300 nm, potrebni su senzitori ili fotokatalizatori. Vidljiva svjetlost tako ekscitira kromofore koji prenose energiju, odnosno elektrone na supstrat koji treba konvergirati.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Fotofizika fotokatalitičkih reakcija

Osnovni koncept fotokatalize je odvajanje koraka apsorpcije svjetlosti od reakcije stvaranja produkta. Na shemi 2.1 prikazana je mehanizam fotokatalitičke reakcije. Katalizator C sadrži kromofore koji apsorbiraju svjetlost i promovira se u pobuđeno stanje C*. Reakcija C* s komponentom X vodi nastajanju dva produkta, od čega je jedan modificirani katalizator C'. Ako je primarna reakcija prijenos ekscitacijske energije od C* na X, to će uzrokovati povratak katalizatora u osnovno stanje, npr. C'=C i formiranje ekscitiranog stanja X* i taj proces poznat je pod nazivom senzitivacija.¹

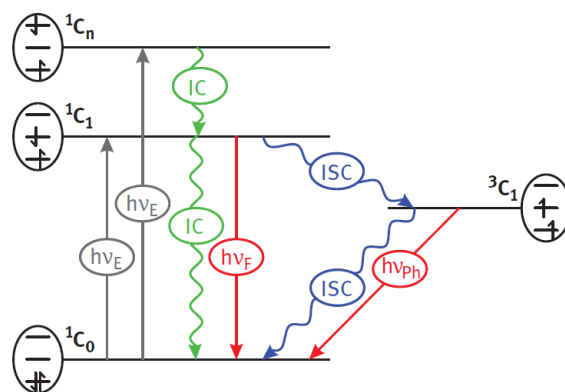


Shema 2.1 Reakcijska shema fotokatalitičke reakcije

Kako bi se zatvorio katalitički krug, C se mora dobiti reakcijom C' s drugim spojem Y. Reakcijski produkti X' i Y' često su reaktivni intermedijeri koji prolaze naknadne reakcije u osnovnom elektronskom stanju prije no što se pretvore u stabilne produkte. Uobičajeno, željeni proizvod je P_x, npr. produkt koji nastaje bimolekularnom reakcijom C* s X. U tom slučaju Y bi trebala biti jeftina komponenta koja se gubi reakcijom. U idealnom slučaju, i P_x i P_y su korisni produkti. U velikoj većini proučavanih reakcija do sada, dva reakcijska koraka C* + X → C' + X' i C' + Y → C + Y' su reakcije prijenosa jednog elektrona. Kada je C elektronski neutralna, C' je tada ili radikalni anion C^{-•} ili radikalni kation C^{+•}.

Fotokatalizator bi trebao apsorbirati svjetlost i koristiti tu energiju za kemijsku reakciju, ali bi jednako tako trebao iz reakcije izaći nepromijenjen. Stoga mora biti učinkoviti apsorber svjetla i mora moći zadržati energiju dovoljno dugo da provede reakciju s molekulom supstrata. Ova reakcija bi trebala dovesti do samo male modifikacije njegove strukture, tako da se izvorno stanje može lako nadoknaditi drugom reakcijom na osnovnom elektronskom stanju. Kao posljedica toga, fotokatalizator bi trebao biti fotostabilan u odsutnosti supstrata.

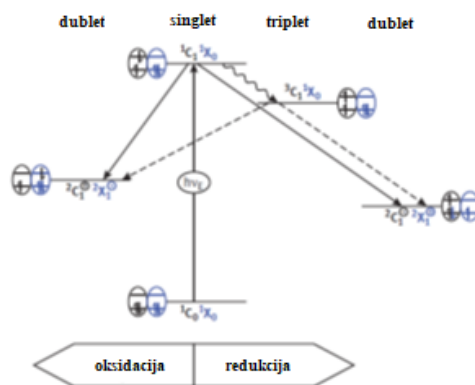
¹ Dick, B., Photophysics of Photocatalysts, u: König, B., Chemical Photocatalysis, Berlin, Walter de Gruyter GmbH & Co., **3**, 19-43 (2013).



Shema 2.2 Jablonsky dijagram za fotokatalizator¹

Glavni fotofizikalni procesi mogu se ilustrirati popularnim Jablonsky dijagramom prikazanim na Shemi 2.2. U ovom dijagramu svako elektronsko stanje predstavlja jednu energiju, tj. zanemarena je svaka ovisnost te energije o nuklearnim koordinatama. U dijagramu su različiti stupnjevi spina raspoređeni u različite stupce. Uobičajena je praksa označavati singletna i tripletna stanja slovima S i T, odnosno zbrajati stanja povećanjem energije pomoću indeksa pridodanog simbolu. Osnovno stanje zatvorene ljuske označeno je tako sa S_0 , a pobuđena singletna i tripletna stanja sa S_n i T_n s $n=1,2,3\dots$. Ovdje je upotrijebljena različita oznaka $^M X_n$, gdje simbol X predstavlja molekulu, M je multiplicitet spina, a n broj stanja. Dakle, ukoliko skratimo katalizator slovom C, tada je 1C_0 singletno osnovno stanje katalizatora, 1C_2 drugo pobuđeno singletno stanje, a 3C_1 najniže tripletno stanje. Prijelazi između različitih stanja u Jablonsky dijagramu ili su inicirani apsorpcijom ili emisijom zračenja, ili se odvijaju bez zračenja.¹

Dobar fotokatalizator mora imati dovoljno veliko iskorištenje vrsta u pobuđenom stanju koje obavljaju fotoreakciju, što može biti ili najniže pobuđeno singletno ili tripletno stanje. Životni vijek ovog stanja u odsutnosti supstrata trebao bi biti dovoljno dug da dopusti da se katalizator i supstrat učinkovito susretnu.



Shema 2.3 Jablonsky dijagram za kompleks fotokatalizatora C i molekule reaktanta X

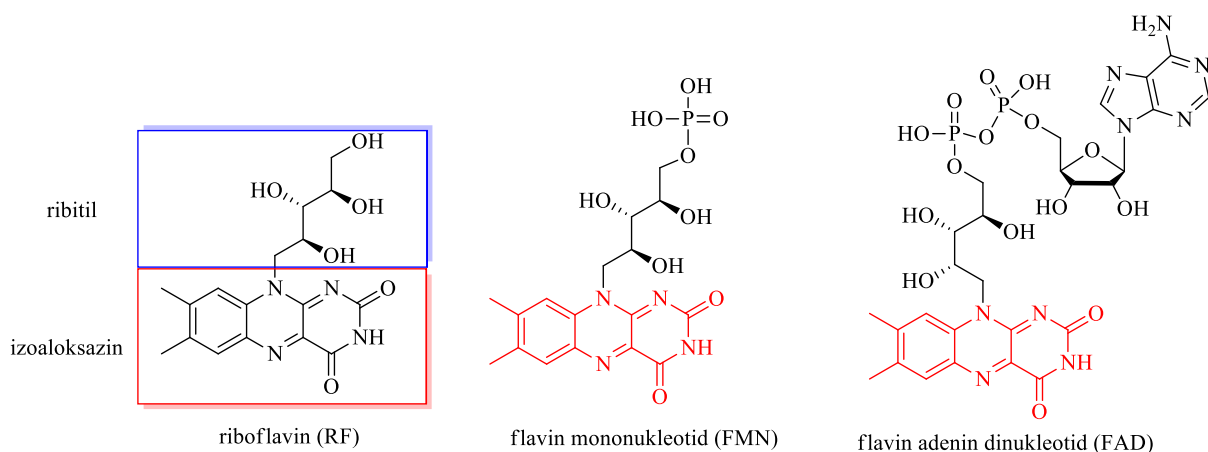
Shema 2.3 prikazuje prošireni Jablonsky dijagram. U velikom broju slučajeva studiranih do sada ovaj korak predstavlja prijenos elektrona bilo od reaktanta do katalizatora ili u suprotnom smjeru. Prošireni Jablonsky dijagram stoga sadrži, pored osnovnog stanja ${}^1C_0 {}^1X_0$ i lokalno pobuđenih stanja ${}^1C_1 {}^1X_0$ i ${}^3C_1 {}^3X_0$, i stanja prijenosa naboja ${}^2C_1^+ {}^2X_1^-$ i ${}^2C_1^- {}^2X_1^+$. Posljednja dva radikalna para mogu se proizvesti bilo iz singletnog stanja ili iz tripletnog stanja. Ovisno o redoks svojstvima pobuđenog stanja, samo jedna od dvije mogućnosti (oksidacija ili redukcija) će se dogoditi s znatnim prinosom. Naknadne reakcije ovise o tome jesu li ionski parovi stanja formirani iz pobuđenog singletnog ili tripletnog stanja.

2.2. Flavinska fotokataliza

Fotokataliza je vrlo čest princip u prirodi: sve biljke i životinje ovise o sunčevoj svjetlosti i koriste ju pomoću fotoreceptora. Jedan od najistaknutijih primjera fotoreceptorskih bojila je riboflavin (RF), također poznat kao vitamin B2, koji sudjeluje u biokemijskim redoks reakcijama kao koenzim². Osim toga, fotoaktivnost flavina (Slika 2.1) ključna je za neke druge prirodne procese kao što su generacija svjetlosti bakterijskom luciferazom³ i regeneracija DNA fotolijazom¹.

² Edwards, A. M., General Properties of Flavins, u: Silva, E., Edwards, A. M., Flavins: Photochemistry and Photobiology, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, **1**, 1–11 (2006).

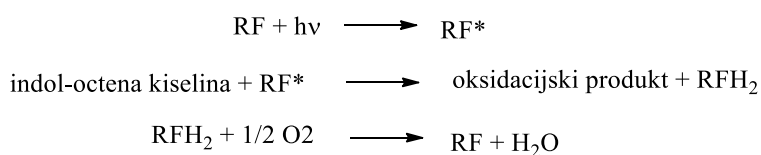
³ Baldwin, T. O., Christopher, J. A., Raushel, F. M., Sinclair, J. F., Ziegler, M. M., Fisher, A. J. i Rayment, I., Curr. Opin. Struct. Biol. **5**, 798–809 (1995).



Slika 2.1 Najvažniji flavini u prirodi: riboflavin (RF, poznatiji kao vitamin B2), flavin mononukleotid (FMN) i flavin adenin dinukleotid (FAD)

Fotokatalitički krug u flavinskoj fotokatalizi počinje osvjtljavanjem oksidirane forme flavina (Fl_{ox}) plavom svjetlosti ($\lambda=440 \text{ nm}$) čime on ekscitira u singletno stanje ($^1\text{Fl}^*$). Tada se događa intersistemski prelazak (*engl. intersystem crossing (ISC)*, tranzicija iz jednog elektronskog stanja u drugo s drugačijim multiplicitetom spina) u tripletno stanje ($^3\text{Fl}^*$) događa u nekoliko nanosekundi i ta aktivna vrsta je ključni međuprodukt u katalizi.⁴ Zatim se može reducirati odgovarajućim supstratom u radikalni anion ($\text{Fl}^{\cdot-}$) koji se zatim protonira i dalje reducira do flavohidrokinon aniona ($\text{HFl}_{\text{red}}^-$). U principu flavinski redoks ciklus može se koristiti za redukcije kao i za reakcije oksidacije.

Upotreba riboflavina kao fotosenzibilitatora u kemijskim primjena prvi puta spominje se 1948. godine u oksidaciji askorbinske kiseline svjetlom i fotooksidaciji indol-octene kiseline godinu dana kasnije prikazanoj na Shemi 2.4⁵.

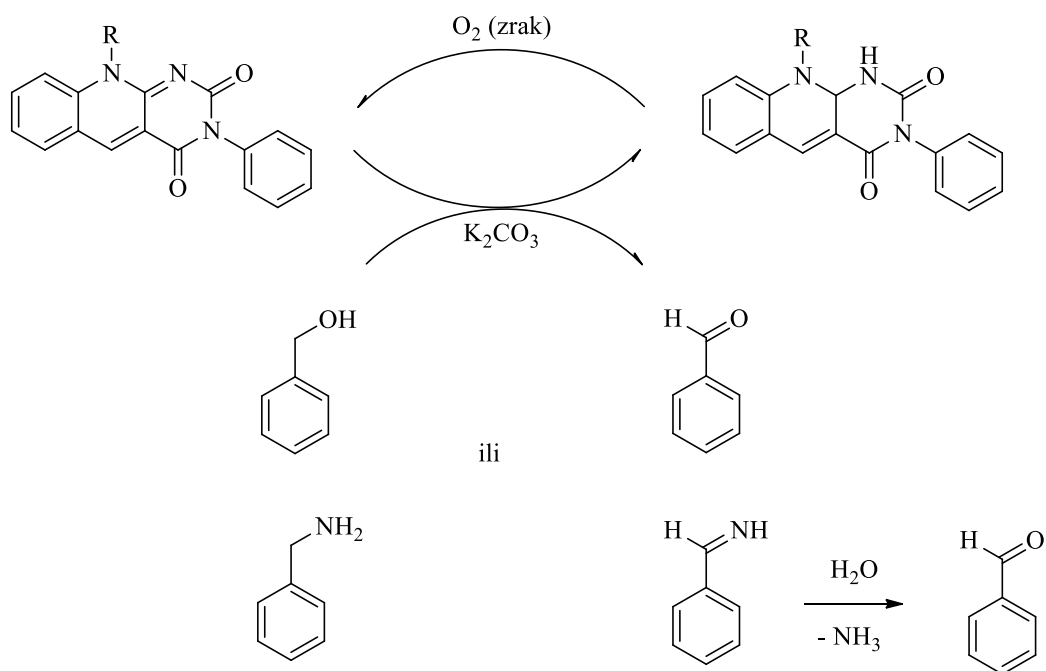


Shema 2.4 Oksidacija indol-octene kiseline uz riboflavin (RF)

⁴ König, B., Kümmel, S., Cibulka R., Flavin Photocatalysis, u: König, B., Chemical Photocatalysis, Berlin, Walter de Gruyter GmbH & Co., **4**, 45-66 (2013).

⁵ Galston, A. W., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **35**, 10–17 (1949).

Navedeni prvi primjeri kemijske uporabe flavina provođeni su s ciljem dobivanja pogleda u biokemiju flavoenzima, a ne za njihovu primjenu u sintezi. Upotreba flavina u sintetskoj primjeni spominje se tek 1980. godine kada je Yoneda koristio 5-deazaflavinske derivate i njihove analoge za oksidaciju alkohola i amina u mraku⁶ (Shema 2.5). Od tih istraživanja, fotooksidacija supstituiranih benzilnih alkohola postala je najproučavanija fotokatalitička reakcija vođena flavinima.

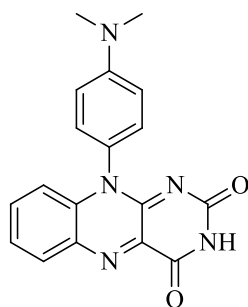


Shema 2.5 Oksidacija benzilnog alkohola ili benzil amina uz 5-deaza-flavine u mraku

2010. godine Fukuzumi i suradnici otkrili su učinkoviti intramolekularni fotoinducirani prijenos elektrona flavinskog derivata DMA-Fl koji ima elektron donor prikačen na poziciji 10 (Slika 2.2). Primijetili su izuzetno malu reorganizacijsku energiju⁷ pri izmjeni elektrona između DMA-Fl i DMA-Fl⁻, a posljedica toga je njegova dugotrajnost što omogućava i oksidaciju elektron donora i redukciju elektron akceptora.

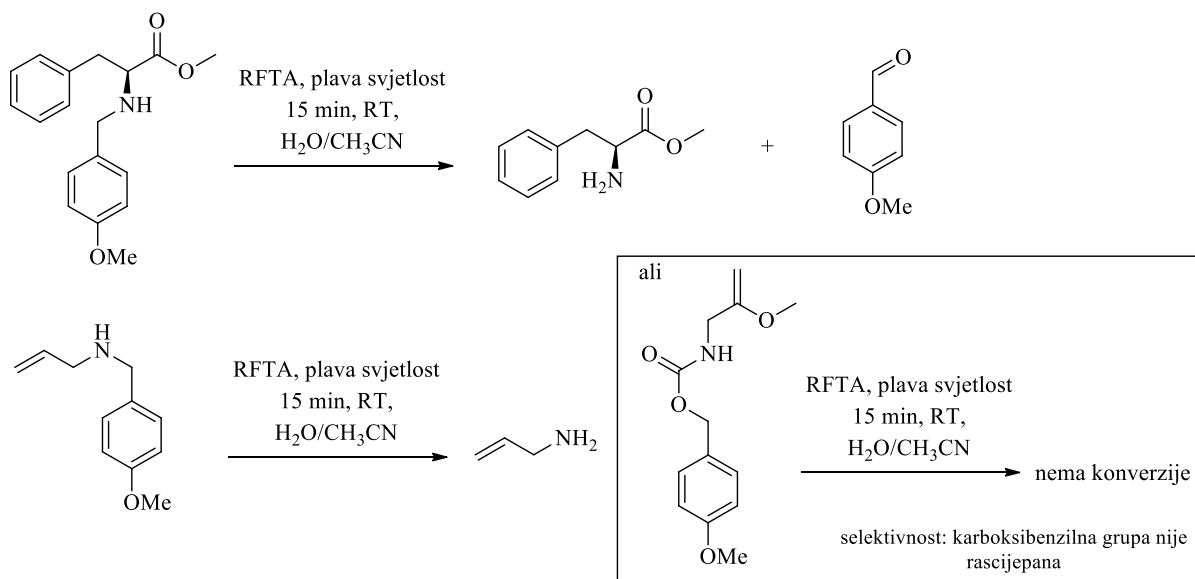
⁶ Yoneda, F., Mori, K., Ono, M., Kadokawa, Y., Nagao, E. i Yamaguchi, H., Chem. Pharm. Bull. **28**, 3514–3520 (1980).

⁷ Murakami, M., Ohkubo, K. and Fukuzumi, S., Chem. Eur. J. **16**, 7820–7832 (2010).



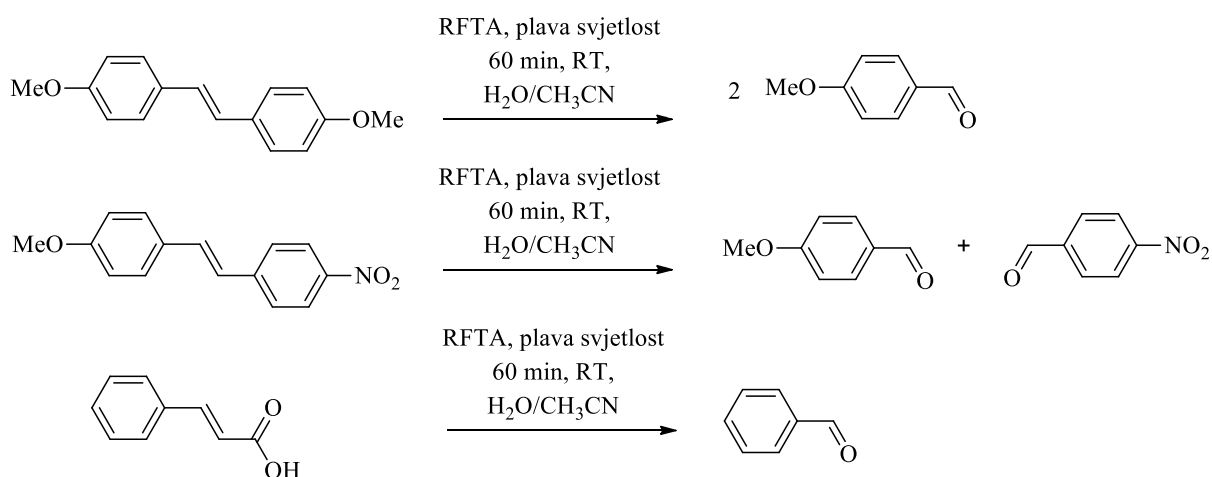
Slika 2.2 Struktura 10-(4-dimetilamino-fenil)-izoaloksazina (DMA-Fl)

Iste godine König i suradnici otkrili su nove primjene flavinske fotokatalize s riboflavin tetraacetatom (RFTA) za oksidaciju i deprotekciju primarnih benzil amida⁸ (Shema 2.6). Proveli su funkcionalizaciju toluenskih derivata, reakcije cijepanja stirena i stilbena (Shema 2.7) te direktnu oksidaciju benzil etera u estere i benzil amida u odgovarajuće imide. Ta istraživanja proširila su mogućnost upotrebe flavina i pokazala da nisu samo benzilni alkoholi pogodni supstrati za flavinsku fotooksidaciju.



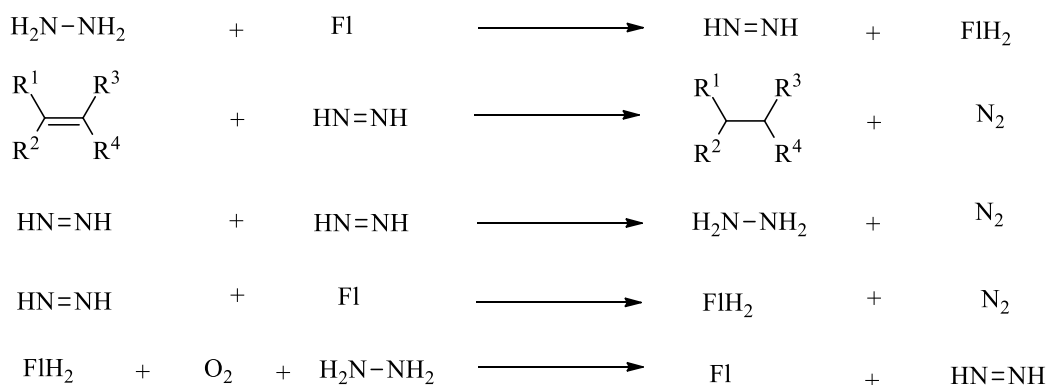
Shema 2.6 Deprotekcija benzil-zaštitnih grupa flavinskom fotokatalizom

⁸ Lechner, R. and König, B, *Synthesis* **2010**, 1712–1718 (2010).



Shema 2.7 Cijepanje stirena i stilbena

Većina primjena flavina kao katalizatora i fotokataliza u sintetskim primjenama fokusirana je na reakcije oksidacije. Naota i Imada te iste 2010. godine upotrijebili su nekoliko flavina kao organokatalizatore za aerobnu hidrogenaciju olefina putem *in situ* generacije diimida iz hidrazina čime su kao jedini otpadni produkti nastali voda i plinoviti dušik (Shema 2.8), a za provođenje same reakcije nije potrebno osvjetljavanje⁹.



Shema 2.8 Indirektna reduktivna upotreba flavina (Fl): hidrogenacija olefina putem stvaranja imida iz hidrazina

Flavinska fotokataliza je svestrana i zelena metoda za reakcije oksidacije u organskoj kemiji. Fotokatalizatori su lako dostupni i posjeduju visoku redoks moć u pobuđenom stanju. Međutim postoje i problemi koje je potrebno riješiti, a jedan od njih je fotostabilnost samog fotokatalizatora, a jednako tako neistražena je upotreba flavina kao redukcijskih reagensa u organskoj sintezi koja je vrlo obećavajuća budući da se njihovi potencijali mogu povećati do vrlo negativnih vrijednosti osvjetljavanjem UV svjetlom ($\lambda=360$ nm).⁴

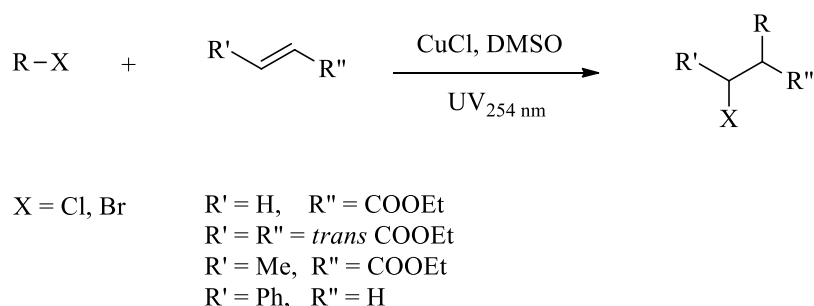
⁹ Imada, Y., Kitagawa, T., Ohno, T., Iida, H. and Naota, T., *Org. Lett.* **12**, 32–35 (2010).

2.3. Fotokataliza uz prijelazne metale

Sposobnost mijenjanja oksidacijskog stanja važno je svojstvo kompleksa prijelaznih metala, posebno u fotokatalizi vođenoj vidljivom svjetlosti. U klasičnoj fotokemiji aktivacija reaktanata obično se provodi izravnim osvjetljavanjem svjetlom odgovarajuće valne duljine koju supstrati mogu apsorbirati. Budući da mnogi organski reagensi apsorbiraju svjetlo u UV području, njegova veća energija u usporedbi s vidljivom svjetlosti često rezultira formiranjem nusprodukata i gubitkom selektivnosti. Pomak osvjetljavanja u područje vidljivog svjetla može biti moguć primjenom senzitora ili fotokatalizatora.

Učinkoviti fotokatalizator trebao bi imati visok koeficijent ekstinkcije, dugi životni vijek tripleta (10^{-8} – 10^{-6} s) zajedno s visokim udjelom tripleta, pogodnim redoks potencijalom za određenu reakciju kao i fotostabilnost. Ti zahtjevi dobro su vidljivi u kompleksima rutenija i iridija, koji su najčešće korišteni fotoredoks katalizatori tijekom zadnjih 30 godina. Nasuprot tome, primjena ostalih kompleksa d-metala, a posebice onih u trećoj periodi, poput bakra ili željeza, još uvijek je vrlo ograničena.¹⁰ Međutim valja spomenuti upotrebu bakra, željeza, renija i platine u katalitičkim reakcijama koji su za razliku od rutenija i iridija manje toksični.

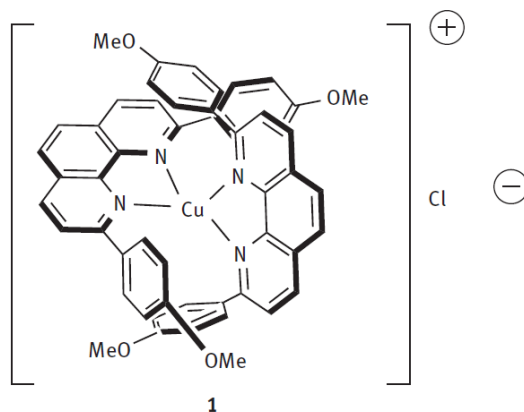
Potencijal bakra za redoks katalizu prepoznat je 1980. godine kada su Mitani i suradnici proučavali radikalnu reakciju adicije prijenosa atoma (*engl. atom transfer radical addition reaction (ATRA)*) kataliziranu bakar(I) kloridom aktiviranih organoklorida i organobromida kao što su diklormetan, kloroform ili brombenzen u različite olefine.¹¹ Zbog nedostatka CuCl-a da apsorbira vidljivo svjetlo, ova reakcija mora se provoditi uz živinu lampu pri niskom tlaku koja emitira svjetlost na 254 nm (Slika 2.3).



Slika 2.3 ATRA reakcija potaknuta UV svjetlosti

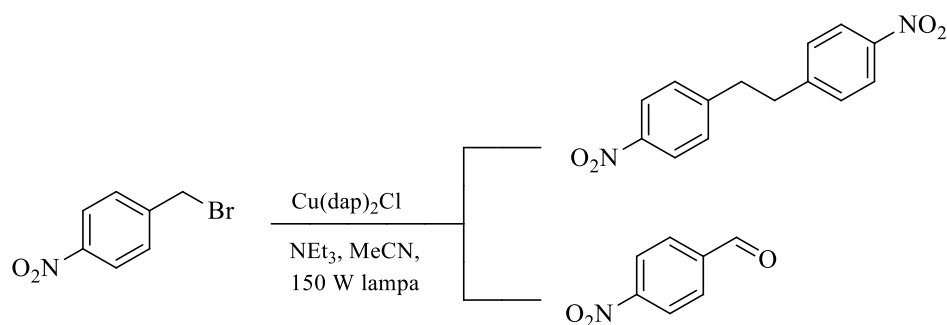
¹⁰ Balzani, V., Bergamini, G., Campagna, S. and Puntoriero, F., *Top. Curr. Chem. GER* **280**, 1–36 (2007).

¹¹ Koyama, K., Kato, I. and Mitani, M., *J. Am. Chem. Soc. USA* **105**, 6719–6721 (1983).



Slika 2.4 Struktura katalizatora $\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$

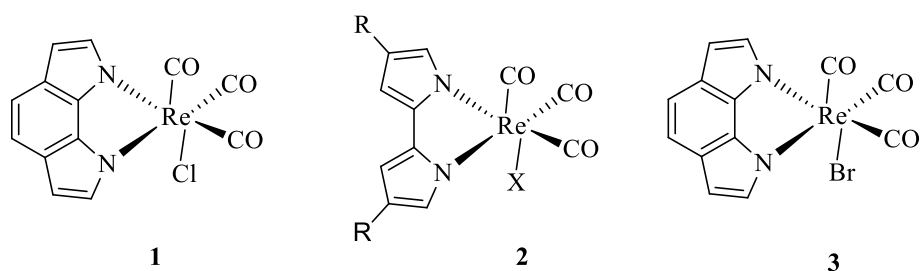
1987. godine Sauvage i suradnici proveli su prvu reakciju kataliziranu bakrom pomoći vidljive svjetlosti. Proučavali su transformaciju 4-nitrobenzibromida koristeći $\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$ (dap = 2,9-bis(para-anisil)-1,10-fenentrolin, Slika 2.4) kao fotokatalizator.¹² Primjenom transformacije ili u uvjetima bez kisika ili u uvjetima koji sadrže kisik, zapažena je fotodimerizacija u 1,2-bis(4-nitrofenil)etan ili oksidacija u nitrobenzaldehyd (Shema 2.9).



Shema 2.9 Prva fotoreakcija katalizirana bakrom uz vidljivu svjetlost

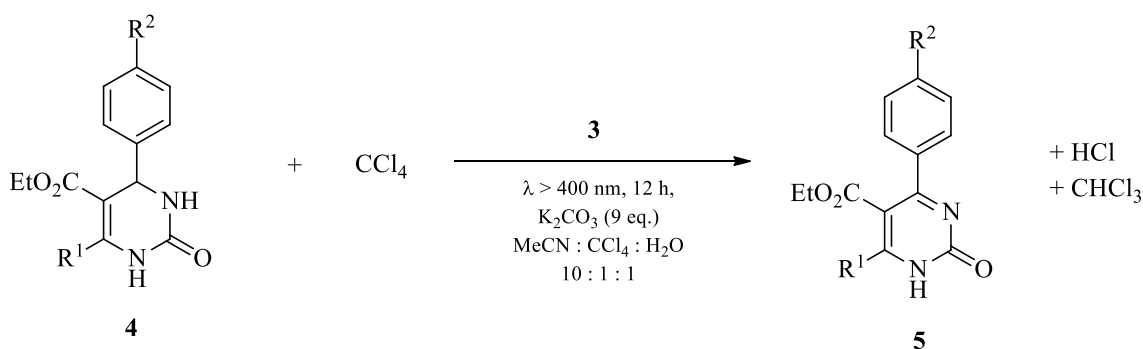
Renij, najteži d^7 element, primijenjen je u različitim fotokemijskim reakcijama pomoću UV svjetla. Općenito su proučavani oktaedonski kompleksi kao što su **1** - **3** (Slika 2.5) s helatirajućim ligandima dušika, npr. bpiridin (bpy) ili fenatrolin (fen) i ugljikov monoksid. Takvi kompleksi korišteni su za redukciju ugljikovog dioksida u ugljikov monoksid pod UV zračenjem.

¹² Kern, J. and Sauvage, J. P., J. Chem. Soc., Chem. Commun. UK (1987) 546–548.



Slika 2.5 Fotokatalizatori bazirani na reniju (R = H, Me, X = Br, Cl, NCS)

Primjer takve reakcije dali su Wu i suradnici na reakciji oksidacije dihidropirimidona u pirimidin (Shema 2.10). $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}$ **3** pokazao se prikladnim fotokatalizatorom kad je osvjetljen na valnim duljinama $\lambda > 400$ nm čime nastaje produkt u vrlo dobrom iskorištenju. U ključnom koraku reakcije pretpostavlja se da se elektron iz ekscitiranog renijeveog kompleksa prenosi od DHPM u otapalo (CCl_4) čime nastaju triklorometil radikal i klorid te nakon naknadne deprotonacije radikal izdvaja vodikov atom i nastaje produkt **5**.



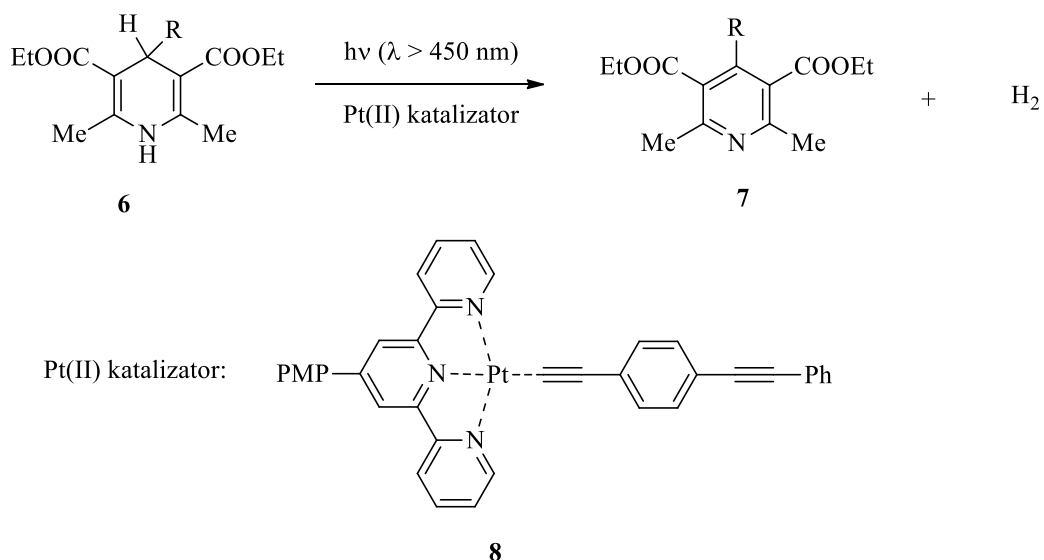
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{OMe}, \text{Cl}, \text{Br}$

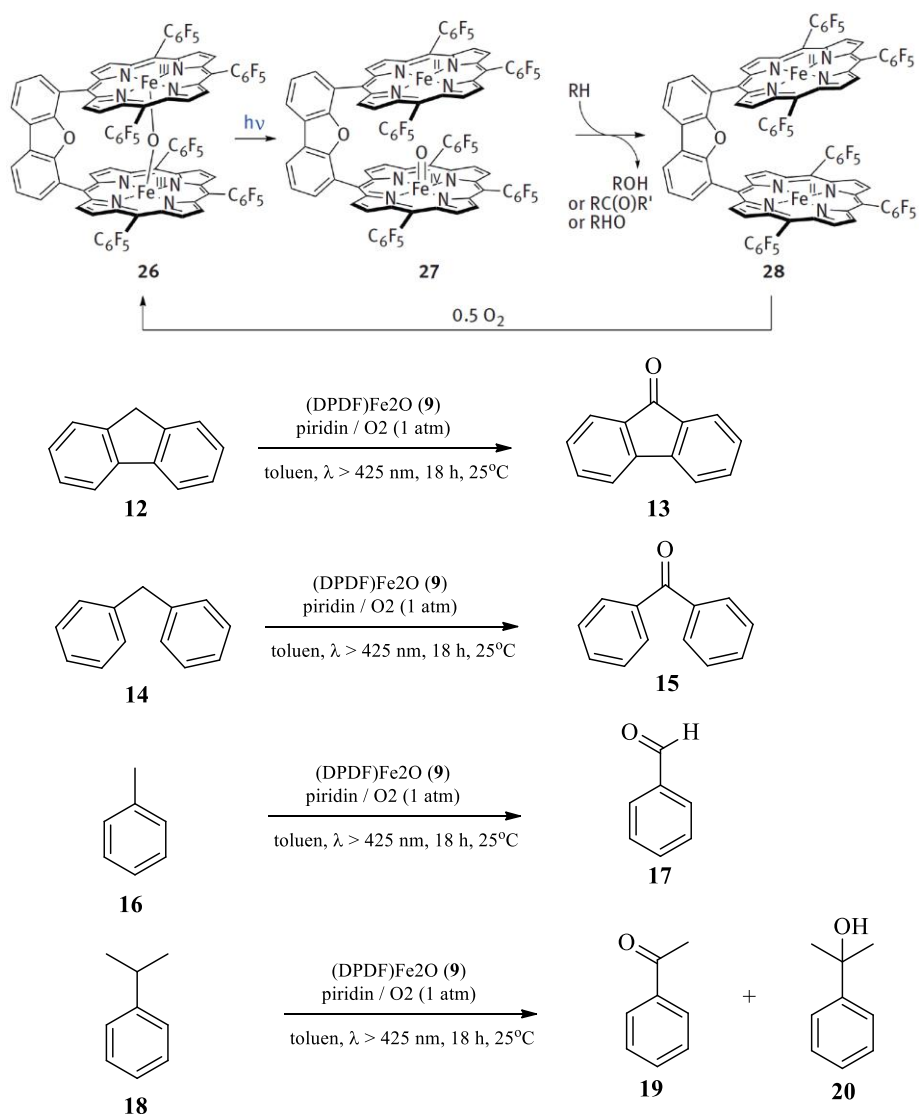
Shema 2.10 Fotooksidacija dihidropirimidona u pirimidone ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ome}, \text{Cl}, \text{Br}$)

Ista grupa primijenila je komplekse platine u reakcijama za stvaranje vodika. Platina(II) terpiridil acetilidni kompleksi poput **8** ekscitirani vidljivom svjetlosti ($\lambda > 450$ nm) pokazali su se uspješnima u reakciji oksidacije dihidrohetarena kao što su Hantzschovi esteri¹³ **6** (Shema 2.11) ili 2,5-dihidropirolu čime je nastao molekularni vodik.

¹³ Zhang, D., Wu, L.-Z., Zhou, L., Han, X., Yang, Q. Z., Zhang, L. P., and Tung, C. H., *J. Am. Chem. Soc. USA* **126**, 3440–3441 (2004).



Shema 2.11 Pt(II) kompleks u reakciji oksidacije Hantzchovih estera i stvaranja vodika



Shema 2.12 Fotokatalitička oksidacija ugljikovodika i regeneracija (DPDF)Fe₂O kisikom

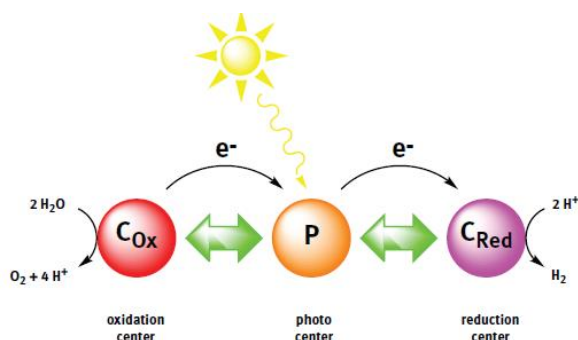
Osvjetljavanje otopine piridina koja sadrži tzv. Pacman katalizator **9** vidljivom svjetlosti omogućava oksidaciju organskih supstrata, npr. fluorena (**12**), difenilmetana (**14**), toluena (**16**) ili kumola (**18**) (Shema 2.12).

Termički inertne Fe-O veze diželjezo(III)- μ -oksobisporfirina **9** cijepaju se fotonom i nastaje **10** koji sadrži PFe^{II} i feril PFe^{IV}=O jedinice (P = porfirin), koje su kasnije ključne za oksidaciju ugljikovodika. U ovom slučaju, feril PFe^{IV}=O par bit će reduciran u željezo(II) porfirin **11**, iz kojeg se (DPDF)Fe₂O kompleks **9** regenerira u prisutnosti O₂ i ponovno ulazi u fotokatalitički krug.¹⁴

¹⁴ Balch, A. L., *Inorg. Chim. Acta USA* **297**, 198–200 (1992).

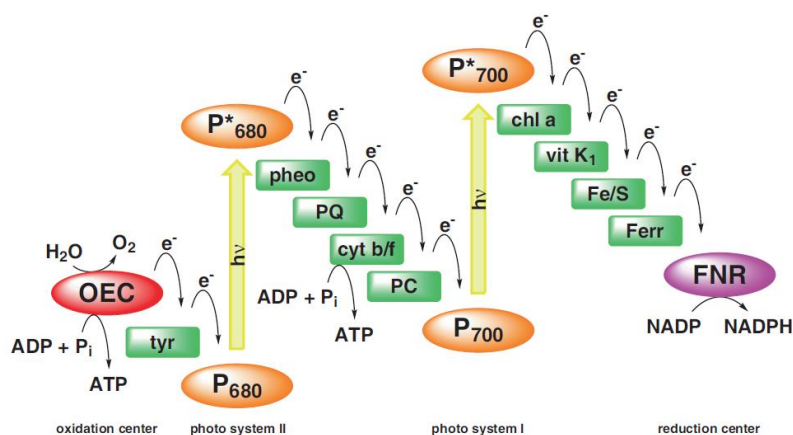
2.4. Metalni kompleksi u fotohidrogenaciji i razvijanju vodika

Pretvorba i skladištenje solarne energije trenutno predstavljaju jedan od važnijih izazova. Jedna od mogućnosti postizanja toga je fotokatalitičko cijepanje vode kojim nastaju vodik i kisik. Iako je cijepanje vode sunčevom svjetlosti dostupno elektrolizom, metoda je skupa i još uvijek ima ograničenu učinkovitost. Alternativa tome je formiranje vodika i kisika korištenjem fotoredoks katalizatora koji omogućavaju izravnu pretvorbu i pohranjivanje svjetlosne energije u redoks energiju.



Slika 2.6 Fotoredoks katalizator za umjetno cijepanje vode

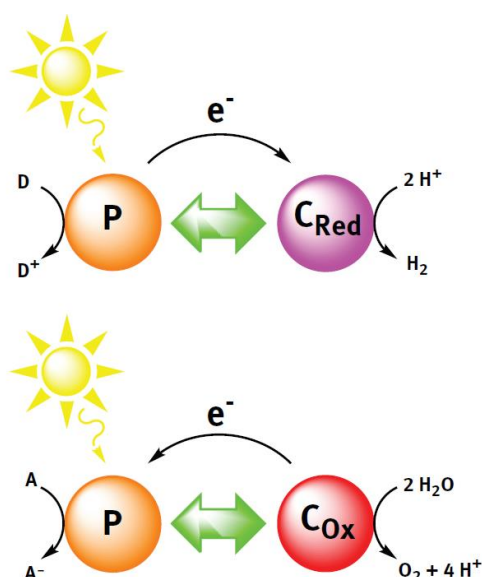
Na Slici 2.6 prikazan je fotoredoks katalizator za umjetno cijepanje vode koji posjeduje oksidacijski, foto i reduksijski centar. Takav katalizator, kao što se može vidjeti, sadrži dva spojena redoks katalizatora, pri čemu je pokretačka snaga za cijepanje osigurana sunčevom energijom.



Shema 2.13 Z-shema fotosinteze (OEC – kompleks za stvaranje kisika, tyr – tirozin, pheo – feofitin, P680 - foto centar P860, PQ – plastokinon, cyt b/f – citokrom b/f, PC – plastocijanin, P700 – foto centar P700, chl a – klorofil a, vit K1 – vitamin K1, Fe/S – Fe/S klaster, Ferr – feredoksin, FNR – feredoksin-NADP reduktaza)¹⁵

¹⁵ Hohmann-Marriott, M.F., and Blankenship, R.E., Evolution of photosynthesis, *Annu. Rev. Plant Biol.* **62**, 515–548 (2011).

Taj koncept poznat je iz prirodne fotosinteze¹⁶, a procesi apsorpcije svjetlosti, razdvajanja naboja i prijenosa elektrona mogu se opisati Z-shemom, što je prikazano na Shemi 2.13. U ovoj shemi dva fotocentra (P680, fotosustav II i P700, fotosustav I) povezani su ili s kompleksom stvaranja kisika (OEC, oksidacijski centar) ili feredoksin-NADP reduktazom (FNR, centar za redukciju). Visoka učinkovitost u ovom sustavu proizlazi iz međudjelovanja između jednog fotocentra s jednim redoks katalizatorom i optimiziranog lanca prijenosa elektrona između njih. Poboljšanje je moguće razdvajanjem na dvije polureakcije, redukciju vode i oksidaciju vode što dovodi do smanjenja popratnih reakcija i složenosti te pojednostavljuje karakterizaciju i razumijevanje. Dakle svaki podsustav sastoji se od kromofora, posrednika za prijenos elektrona, redoks katalizatora i elektron donora ili akceptora (Slika 2.7).



Slika 2.7 Polureakcije: redukcija vode (gore) i oksidacija vode (dolje)

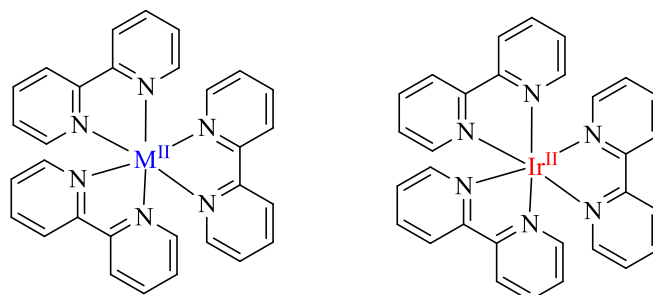
Kromofor je nužan uvjet za reakciju, stoga mora ostvariti važne funkcije:

- mogućnost stvaranja visoko reaktivnih i dovoljno dugoživećih pobuđenih stanja apsorpcijom svjetla
- mogućnost inkorporacije u usmjereni prijenos elektrona
- regeneracija osnovnog stanja putem naknadne redoks reakcije

Kao kromofori testirani su brojni spojevi poput akridinskih boja, metaloporfirina, metaloftalocijanida i kompleksi tranzicijskih metala (Ir, Os, Ru) (Slika 2.8). Rutenijevi

¹⁶ Renger, G., The light reactions of photosynthesis, *Curr. Sci.* **98**, 1305–1319 (2010).

polipiridil kompleksi pokazali se učinkoviti zahvaljujući dobrim foto- i elektrokemijskim svojstvima kao i njihove dostupnosti.



M = Ru, Os

Slika 2.8 Struktura kompleksa prijelaznih metala korištenih kao kromofori

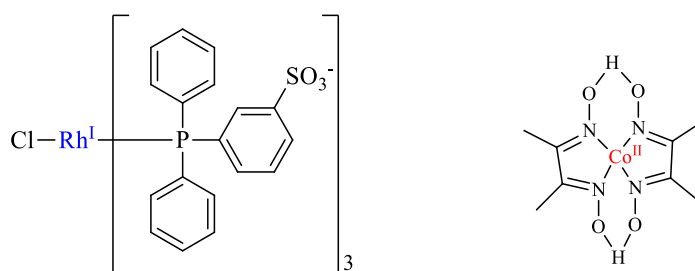
Direktna redukcija vode pomoću rutenijevih polipiridinskih kompleksa nije moguća, no ekscitirani kromofori mogu se koristiti za pokretanje procesa prijenosa elektrona. Kako bi se fotoekscitirani elektroni zarobili potrebni su redoks posrednici. Oni su odgovorni za brzo i nepovratno razdvajanje naboja i prijenos elektrona između fotocentra i redoks katalizatora. Uobičajeni posrednici su bipiridinijevi ioni (metilviologeni poput dikvata i parakvata), fenantrolinijevi ioni, metalni ioni (Eu^{3+} , V^{3+} ili Cr^{3+}), metalni kompleksi rodija i kobalta i proteini poput citokroma c3.

Elektron donori i elektron akceptori imaju svrhu gašenja ekscitiranog stanja kako bi povećali učinkovitost prijenosa elektrona te sprječavaju moguću rekombinaciju naboja. Najčešće korišteni elektron donori su tercijarni amini poput EDTA, trietilamina (TEA) ili trietanolamina (TEOA), reducirani metalni kompleksi, askorbat, H_2S , dok su najčešće korišteni akceptori perokso vrste kao $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ili oksidirajući kompleksi (npr. $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6](\text{NH}_4)_2$ ili $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$).

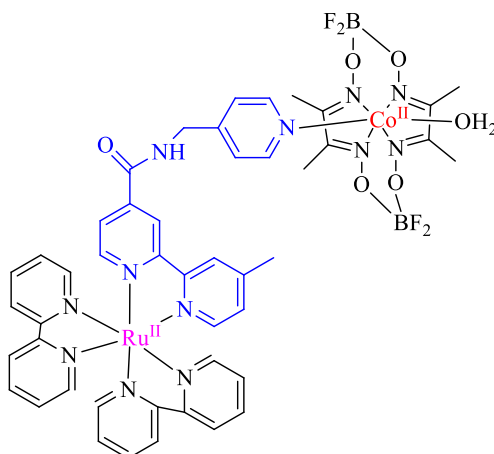
Oksidacijski i redukcijski katalizatori

Dobivanje molekularnog vodika redukcijom vode je proces s dva elektrona. Za učinkovitu katalizu, mora se narinuti veći potencijal od potrebnog kako bi se prevladale barijere u ovoj višeelektronskoj reakciji te su testirani brojni heterogeni materijali obzirom na njihovu katalitičku aktivnost. Pokazalo se da su uglavnom kasno prijelazni metali i njihovi oksidi djelotvorni, bilo da se primjenjuju kao rasuti materijali, u koloidnom obliku ili su nanoseni na elektrode. U prirodi se redukcija vode provodi hidrogenazama, enzimima ovisnima o prijelaznim metalima, te se u namjeri da se oponaša te enzime koristi česti $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ motiv

spojeva koji sadrže samo željezo kao baza za razvoj brojnih sustava inspiriranim prirodom. Neki od homogenih kompleksa su obično kompleksi prijelaznih metala prikazani na Slici 2.9. Pretpostavka je da do ograničenja učinkovitosti dolazi uslijed vjerojatnosti kolizije između komponenata. S namjerom da se to poboljša, posebnu pozornost pridaje se djelotvornom odvajanju naboja i usmjerenom prijenosu elektrona. To je izvedivo povezivanjem molekularnih građevnih blokova, stvarajući supramolekularni fotokatalizator koji može oponašati jednu od dvije polureakcije cijepanja vode što je poznato od 2001., te su od tada razvijeni brojni sustavi, a jedan od njih prikazan je na Slici 2.10.

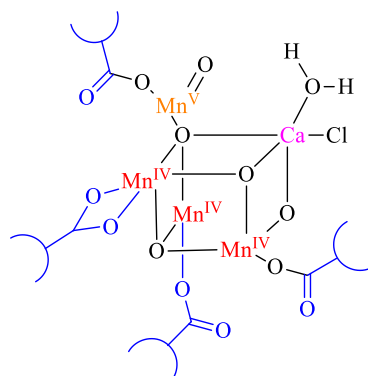


Slika 2.9 Homogeni redukcijski katalizatori: $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{dpq})_3]^{3-}$ (dpq = difenilfosfinbenzen-m-sulfonat) i $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgH})_2]$ (dmgH = dimetilgliksimat)



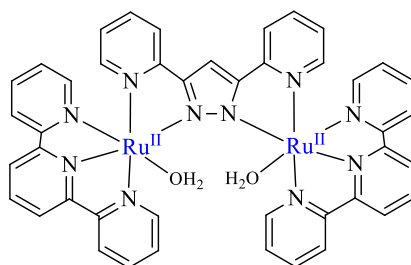
Slika 2.10 Primjer sustava za intramolekularno razvijanje vodika

Osim redukcije vode, kako bi se postiglo cjelokupno cijepanje vode, potrebna je i oksidacija vode. Za učinkovito provođenje potrebno je reducirati potencijal potreban za svladavanje barijera. U prirodi je taj proces kataliziran kompleksom za stvaranje kisika, koji se sastoji od μ -okso Mn_4Ca klastera (Slika 2.11).



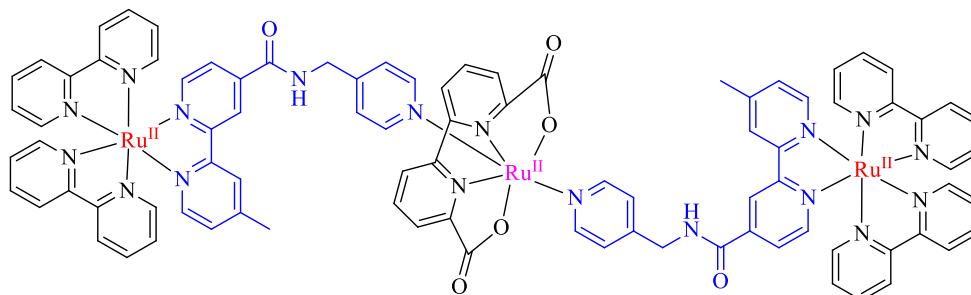
Slika 2.11 Aktivni centar kompleksa za stvaranje kisika

Sintetski pristup uključuje ne samo metalne okside ili površinu elektroda funkcionaliziranu kobalt fosfatom, već i homogene komplekse tranzicijskih metala (primjer na Slici 2.12).



Slika 2.12 $[(\mu\text{-bpp})\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpy})\}_2]^{3+}$ (bpp – bis(2-piridil)-3,5-pirazolat, tpy – 2,6-bis(2-piridil)piridin)

Poboljšanje prijenosa elektrona između kromofora i katalizatora moguće je njihovim dovođenjem u prostornu blizinu. Postoje pristupi koji ili stabiliziraju katalizator pomoću liganda kromofora ili imobiliziraju katalizator pored kromofora membranom. Nedavno, točnije 2012., razvijen je prvi katalizator za intramolekularnu oksidaciju vode koji djeluje u svojoj molekularnoj formuli (Slika 2.13). Međutim kod njega je teško pronaći razvotestu između povoljnog prijenosa elektrona i rekombinacije naboja nego kod mnogih fotokatalizatora za razvijanje vodika.

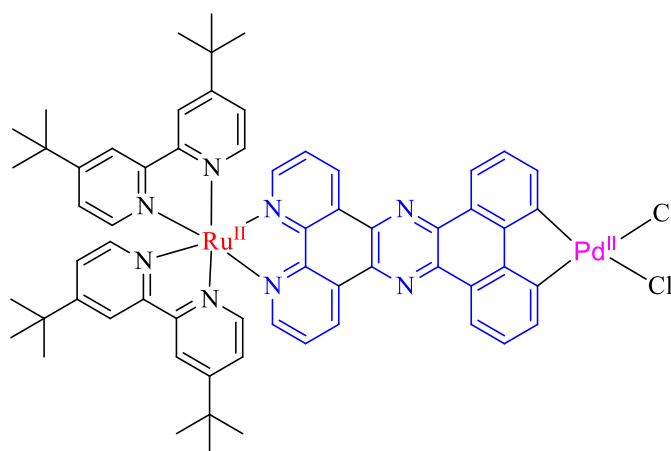


Slika 2.13 Intramolekularni katalizator za fotoinduciranu oksidaciju vode¹⁷

¹⁷ Li, F., Jiang, Y., Zhang, B., Huang, F., Gao, Y., and Sun, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 2417–2420 (2012).

Intramolekularna fotokataliza stvaranja vodika i hidrogenacije

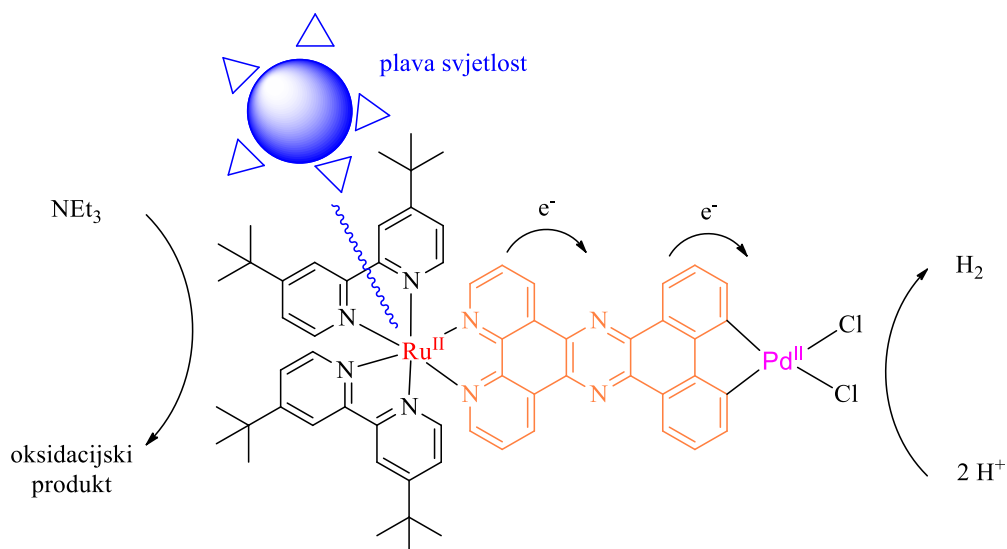
Dugi niz godina velik je znanstveni interes pridodaje se homogenim i mononuklearnim sustavima koji mogu transformirati energiju sunčeve svjetlosti u kemijsku energiju (vodik) na sobnoj temperaturi. Jedan od prvih proučavanih fotokatalizatora je $[(tbbpy)_2Ru(tpphz)PdCl_2](PF_6)_2$ ($Ru(tpphz)Pd$, Slika 2.14)¹⁸. Ovaj supramolekularni katalizator, koji sadrži bis(bipiridin)rutenij(II) dio kao kromofor, koji je povezan tpphz kao elektronskim mostom na katalitički paladij(II) centar, povezuje sve pojedinačne komponente potrebne za proizvodnju vodika vođene svjetlom te se primjenjuje kao fotokatalizator za fotohidrogenaciju i proizvodnju vodika.



Slika 2.14 Monomolekularni fotokatalizator $Ru(tpphz)Pd$ (tpphz – tetrapirido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h;2''',3''''-j]fenazin)

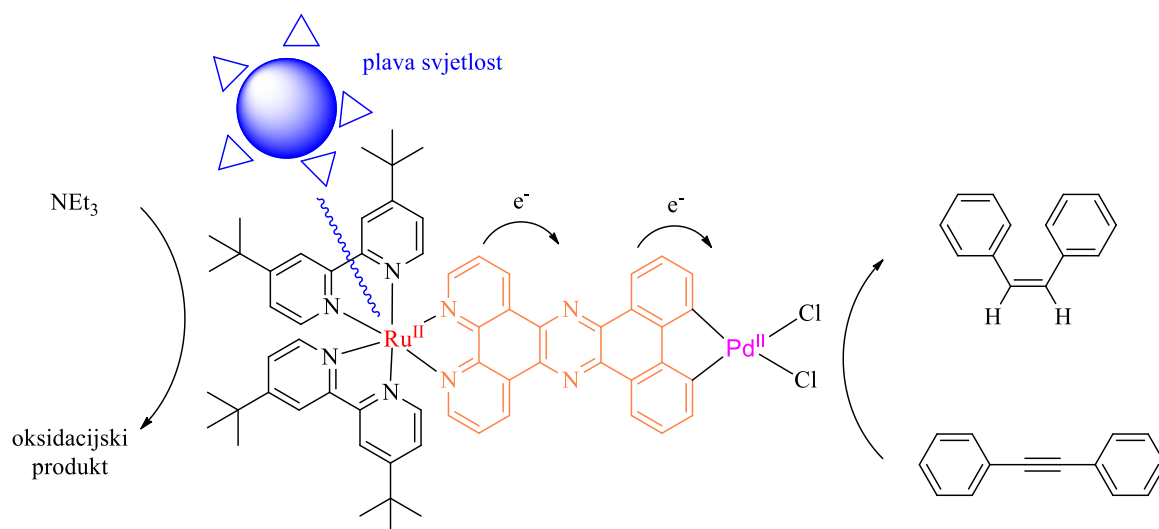
$Ru(tpphz)Pd$ fotokatalizator uspješno stvara vodik pri osvjetljavanju vidljivim svjetlom pri sobnoj temperaturi (Shema 2.14). Katalitički krug započinje ekscitacijom rutenij(II) fotocentra unutar apsorpcijske vrpce MLCT (*engl. metal to ligand charge transfer*) koji potiče sustav u stanje 1MLCT (singlet), koji može biti ili lociran na terminalnim tbbpy ligandima ili na fenazinu tpphz ligandu mosta. Nakon međusustavnog križanja u 3MLCT stanje (triplet), elektron lociran na fenantrolu prenosi se dalje na paladij(II) centar, što dovodi do naknadne disocijacije klorida. Istodobno, potreban je žrtveni elektron donor (npr. trietilamin) kako bi se reducirao privremeno formirani rutenij(III). Nakon što je drugi elektron prenesen iz rutenija u središte paladija, protoni se mogu reducirati u molekularni vodik uzimanjem elektrona iz katalitičkog centra.

¹⁸ Rau, S., Schäfer, B., Gleich, D., Anders, E., Rudolph, M., Friedrich, M., Görls, H., Henry, W., i Vos, J.G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 6215–6218 (2006).



Shema 2.14 Osnovni mehanizam fotokatalitičkog nastajanja vodika s Ru(tpphz)Pd katalizatorom

Fotokatalitička hidrogenacija olefina i acetilena „bez vodika“ može poslužiti kao zanimljiva alternativa čestim homogenim naporima, koji obično zahtijevaju provođenje u atmosferi vodika ili barem vanjsko dodavanje vodika. 1995. Willner i suradnici objavili su eozin-modificirani Co(II) mioglobin ($\text{Eo}^{2-}\text{-Mb-Co(II)}$), koji je sposoban katalizirati stvaranje vodika iz vodene otopine pod osvjetljavanjem vidljivom svjetlosti uz prisustvo žrtvenog elektron donora. Čim se u katalitičku smjesu doda acetylen, prestaje razvijanje vodika i acetylen se hidrogenira do etilena. Analogno, fotokatalizator Ru(tpphz)Pd može poslužiti kao katalizator hidrogenacije pri sličnim uvjetima kao kod proizvodnje vodika. Dodavanjem tolana u reakcijsku smjesu s trietilaminom (TEA) kao žrtvenim elektron donorom, razvijanje vodika zamijenjeno je visokoselektivnom redukcijom tolana u *cis*-stilben (Shema 2.15).



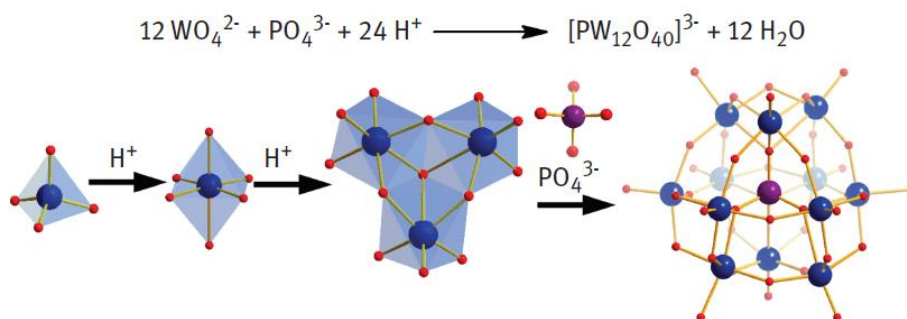
Shema 2.15 Fotohidrogenacija tolana u *cis*-stilben

2.5. Poliokso-metalati u fotokatalizi

Metalni oksidi smatraju se jednim od tehnički najvažnijih spojeva. Sadrže niz katalitičkih i fotokatalitičkih svojstava s primjenama u temeljnim i primijenjenim istraživanjima.¹⁹ Osim klasičnih oksida metala u krutom stanju, postoji i skupina molekularnih metaloksidnih klastera, tzv. poliokso-metalata (POM), koji se mogu smatrati molekulskim analogima tradicionalnih metalnih oksida u čvrstom stanju.

Poliokso-metalati se sustavski proučavaju od 1980., a pioniri u tom području bili su Hill, Papaconstantinou, Yamase i drugi. Njihova početna istraživanja bila su usmjerena na fotooksidaciju organskih supstrata pomoću tri tipa klastera: heteropoliokso-metalati tipa Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, tipa Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ (M=Mo,W, X=Si,P) te deka-volframatnog aniona $[W_{10}O_{32}]^{4-}$.²⁰

POM-i su klusterski spojevi metalnih oksida koji tipično nastaju samoorganizirajućim reakcijama oligo-kondenzacijom malih oksometalnih prekursora (npr. VO_3^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-}) često u prisutnosti anionskih predložaka poput SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} (Slika 2.15). Na njihovu strukturu može se utjecati izborom otapala, pH, temperature, tlaka ili izborom redoks agenasa²¹.



Slika 2.15 Formiranje Kegginovog aniona $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (W – plavo, O – crveno, P – ljubičasto)

Na slici 2.15 gornja shema predstavlja oligokondenzacijsku reakciju volframatnih iona $[WO_4]^{2-}$ u kiselom vodenom mediju. U prisutstvu fosfatnih predložaka, ovom reakcijom nastaje Kegginov anion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$. Ispod je prikazana samoorganizacija Kegginovog aniona.

¹⁹ Jackson SD, Hargreaves JSJ, Metal oxide catalysis. Weinheim, Wiley-VCH (2008).

²⁰ Tanielian C, Decatungstate photocatalysis, Coordination Chemistry Reviews, **178** 1165–1181 (1998).

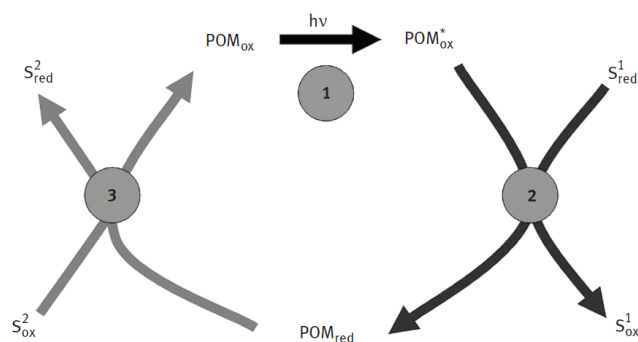
²¹ Long DL, Tsunashima R, Cronin L, Angewandte Chemie-International Edition, **49**, 1736–1758 (2010).

U prvome koraku događa se ekspanzija koordinacijske ljuske inducirana protonom rezultirajući transformacijom tetrahedralnog $[\text{WO}_4]^{2-}$ u oktahedralni $[\text{H}_x\text{WO}_6]^{n-}$ fragment. U drugome koraku događa se samoagregacija u sekundarne građevne jedinice, tzv. trijade, koje su intermedijeri i obično nisu izolirane. U zadnjem koraku odvija se formiranje klastera pomoću predložaka, a struktura novonastalog spoja ovisi o geometriji predloška.

Najpoznatije podklase POM temelje se na oksoanionima 5 i 6 skupine kao što su vanadati, molibdati i volframati. Kemija molibdata i volframata dominira u stvaranju heteropoliokso-metalata $[\text{X}_x\text{M}_y\text{O}_z]^{n-}$ ($\text{M}=\text{Mo},\text{W}$), gdje su heteroelementi X ugrađeni u ljusku klastera, što dovodi do formiranja visoko stabilnih i reaktivnih molekulskih jedinica. Nadalje, otopine molibdata i volframata karakterizirane su agregacijom velikih metalnih okso klastera s do 368 metalnih centara kombiniranih u jednoj molekularnoj jedinici.

Nasuprot tome, kemija vanadata više je usmjerena na male do srednje velike klastere (4-30 centara). Vanadati imaju veliku strukturalnu raznolikost zbog širokog raspona koordinacijskih geometrija usvojenih od metalnih centra vanadija koji se kreću od tetrahedralnih $[\text{VO}_4]$ do kvadratnih piramidalnih $[\text{VO}_5]$ i oktahedralnih $[\text{VO}_6]$ jedinica. Nasuprot tome, metalni centri u klasterima temeljenim na molibdenu i volframu često se nalaze u oktahedralskom koordinacijskom okruženju $[\text{MO}_6]$, čime su donekle ograničene dostupne ljuske klastera.

Budući da klasteri obično sadrže potpuno oksidirane d^0 metalne centre, apsorpcija svjetlosti uglavnom je uglavnom kontrolirana prijenosom naboja s ligandnih na metalne (*engl. ligand-to-metal charge transport, LMCT*) vrpce u području $\lambda = 200\text{-}500$ nm. Kao rezultat apsorpcije fotona, elektron se promovira iz dvostruko okupirane vezne orbitale (HOMO) u praznu, protuveznu (LUMO) orbitalu, što rezultira stvaranjem okso-centriranog radikala. Stoga su fotoekscitirane klasterske vrste vrlo reaktivne i bolji oksidirajući (veći afinitet elektrona) i reducirajući (manja energija ionizacije) agensi od klastera u osnovnom stanju.



Shema 2.16 Osnovna shema fotoredoks kruga temeljenog na polioksometalatima (1 – fotoekscitacija oksidiranog klastera apsorpcijom fotona, 2 – oksidacija supstrata (S_1) i redukcija klastera (POM_{red}), 3 – redukcija drugog supstrata (S_2) i ponovna oksidacija klastera)

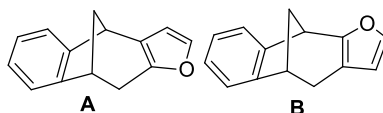
Osim jednostavne ekscitacije pomoću vidljivog ili UV svjetla, polioksometalati nude prednosti poput homogene ili heterogene fotokatalize:

- pokazuju jaku apsorpciju svjetlosti iako se apsorpcijski maksimumi često nalaze u UV području
- pokazuju dobro redoks aktivnost i mogu se podvrgavati fotoredoks reakcijama kako bi katalizirali oksidaciju ili redukciju supstrata i primjenjivi su na širok raspon molekula supstrata (Shema 2.16)
- strukturni integritet ljuske klastera održiv je tijekom fotoredoks procesa
- zahvaljujući velikom broju i tipu metalnih centara mogu prolaziti kroz višeelektronske reakcije što ih čini pogodnim za reakcije u više koraka
- ponovna oksidacija reduciranih vrsta često je moguća primjenom molekularnog kisika ili vodikovog peroksida bez degradacije klusterskih komponenata čak i pri žestokim uvjetima

3. REZULTATI I RASPRAVA

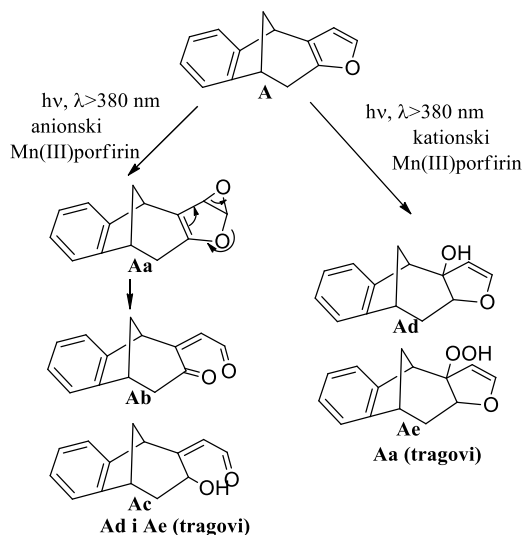
3.1. Uvod

Ranija istraživanja u svrhu pripremanja novih benzobicyklo[3.2.1]oktadienskih derivata bavila su se fotokatalitičkim oksigenacijama bicikloalkana koji sadrže ugrađen furanski prsten. U svrhu funkcionalizacije bicikličkog sustava već su ranije provedeni eksperimenti na 2- i 3- furanskim derivatima **A** i **B** (slika 3.1).^{22,23} Provođenjem reakcije fotokatalitičke oksigenacije takvih derivata ustanovljeno je da se na selektivnost reakcije može utjecati promjenom naboja metaliranog porfirina, koncentracije kisika kao i izmjenom strukture osnovnog skeleta. Promjenom navedenih svojstava, pod utjecajem steričkih i elektronskih efekata, dobiveni su derivati važni za daljnja ispitivanja odnosa strukture i biološke aktivnosti.



Slika 3.1. Početni derivati za reakcije fotokatalitičke oksigenacije

Reakcije fotokatalitičke oksigenacije provedene su osvjetljavanjem otopine odgovarajućeg bicikličkog derivata i Mn(III) porfirina (kationskog ili anionskog) kao katalizatora uz miješanje tijekom određenog vremena pri pH 7. Reakcijska smjesa propuhivana je kisikom ili zrakom. Na Shemi 3.1 prikazani su produkti fotokatalitičke oksigenacije spoja **A**, pri pH 7.

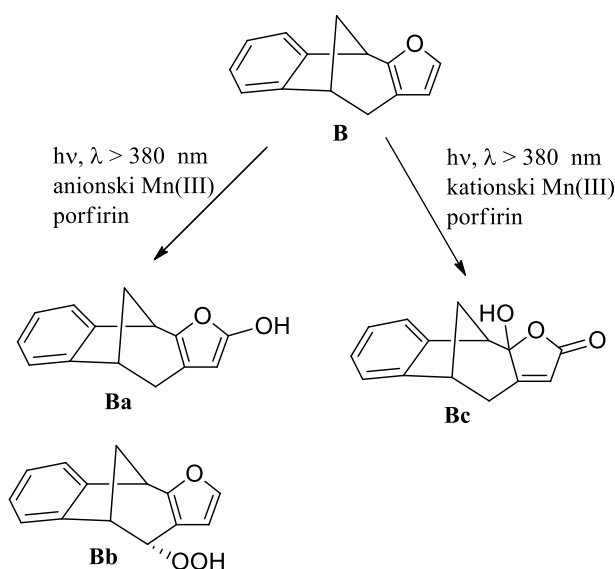


Shema 3.1 Reakcijski produkti fotokatalitičke oksigenacije spoja **A**

²² D. Vuk, I. Kikaš, K. Molčanov, O. Horváth, I. Škorić, *J. Mol. Struct.* **1063**, 83-91 (2014).

²³ I. Kikaš, O. Horváth, I. Škorić, *Tetrahedron Lett.* **52** 6255-6259 (2011).

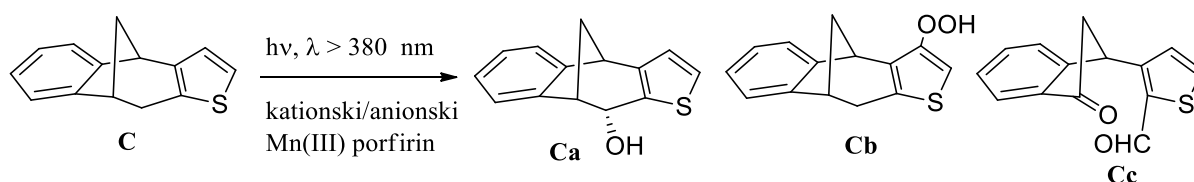
U svrhu boljeg razumijevanja odnosa između strukture i reaktivnosti furanskih derivata, u pogledu fotokatalitičkih reakcija koristeći kationske i anionske manganove(III) porfirine, ispitan je i 3- furanski derivat **B** (shema 3.2), pri čemu su uz korištenje anionskog Mn(III) porfirina izolirani hidroksi produkt **Ba** i hidroperoksi produkt **Bb**, dok je uz korištenje kationskog izoliran samo jedan produkt, **Bc**. Zaključeno je da, osim naboja katalizatora, položaj heteroatoma također znatno utječe na reaktivnost supstrata.



Shema 3.2 Reakcijski produkti fotokatalitičke oksigenacije spoja **B**

Osim navedenih reakcija u neutralnom mediju, na furanskom derivatu **A** provedene su i reakcije pri višem pH, odnosno pri pH 10.²⁴ Fotokatalitičke oksigenacije u lužnatom mediju pokazale su potpuno drugačije ponašanje u odnosu na reakcije u neutralnom mediju pri čemu su dobiveni identični produkti, ali u različitim iskorištenjima.

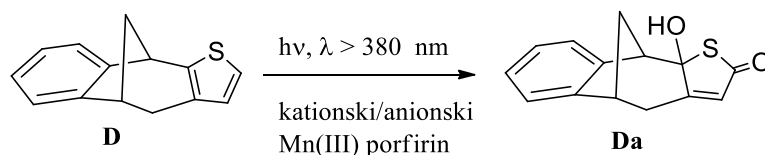
Osim na navedenim 2- i 3- furanskih derivatima, ispitane su reakcije fotokatalitičke oksigenacije na tiofenskim derivatima **C** i **D**, kako bi se ispitao utjecaj heteroatoma na tijek reakcije.



Shema 3.3 Reakcijski produkti fotokatalitičke oksigenacije spoja **C**

²⁴ I. Kikaš, O. Horváth, I. Škorić, *J. Mol. Struct.* **1034**, 62-68 (2013).

Na Shemi 3.3 su prikazani produkti fotokatalitičke oksigenacije 2- tiofenskog benzobiciklo[3.2.1]oktadiena **C** u neutralnom mediju. Fotokatalitičkom oksigenacijom spoja **C** okarakterizirana su tri produkta: hidroksi i hidroperoksi derivati **Ca** i **Cb** te derivat s otvorenim bicikloalkalnim supstuentom **Cc**.



Shema 3.4 Reakcijski produkti fotokatalitičke oksigenacije spoja **D**

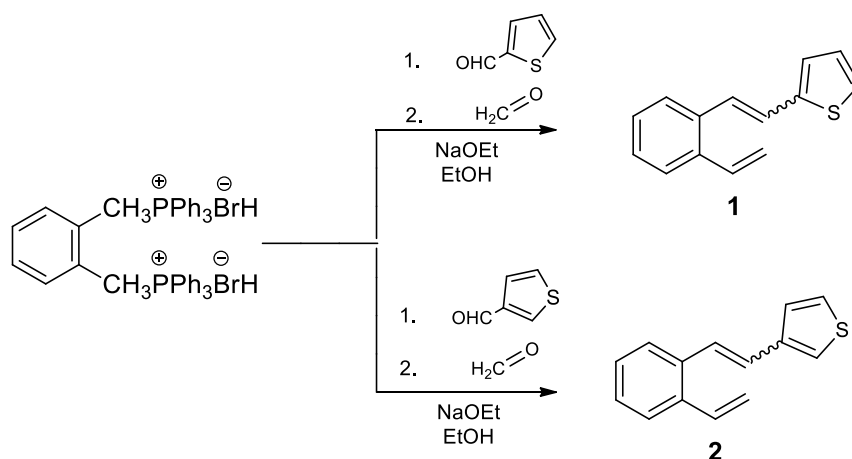
Fotokatalitičkom oksigenacijom derivata **D** (Shema 3.4) prilikom propuhivanja kisikom uz oba katalizatora u slučaju 3- tiofenskog derivata **D** pronađen je neizreagiran početni spoj te je izoliran samo jedan čisti produkt **Da**.

Usporedbom fotokatalitičke oksigenacije 2- i 3- tiofenskog derivata **C** i **D** može se zaključiti kako položaj heteroatoma u tiofenskoj jezgri ima značajan elektronski utjecaj na reakcijski put. Također je ustanovljeno da je 3- tiofenski derivat **D** znatno reaktivniji od 2- tiofenskog derivata **C** u fotokatalitičkim oksigenacijama te da je reakcija selektivnija. Njegova velika stabilnost i smanjena reaktivnost opisuju se delokalizacijom negativnog naboja preko cijele molekule.

Prethodna istraživanja²⁴, koja pokazuju da promjena pH vrijednost može uzrokovati drastične promjene u reakcijskom mehanizmu, dala su poticaj za daljnje studije. Tako je u ovom radu ispitan utjecaj pH vrijednosti na reakcijski mehanizam fotokatalitičke oksigenacije dva različita heterociklička derivata, čija je fotoreaktivnost prethodno ispitana u neutralnom mediju. Osim toga, ispitati će se i utjecaj samog heteroatoma, kao i njegovog položaja u heterocikličkom prstenu. Uz to, ispitat će se i utjecaj naboja Mn(III) katalizatora (anionski/kationski) te koncentracije kisika na tijek reakcije i iskorištenja produkata.

3.2. Sinteza i fotokemija početnih prekursora

Početni prekursori za pripravu bicikličkih struktura **1** - **2** priređeni su Wittigovom reakcijom iz jednog ekvivalenta difosfonijeve soli *o*-ksilena s jednim ekvivalentom odgovarajućeg aldehida i jednim ekvivalentom formaldehida²⁵ (Shema 3.5).



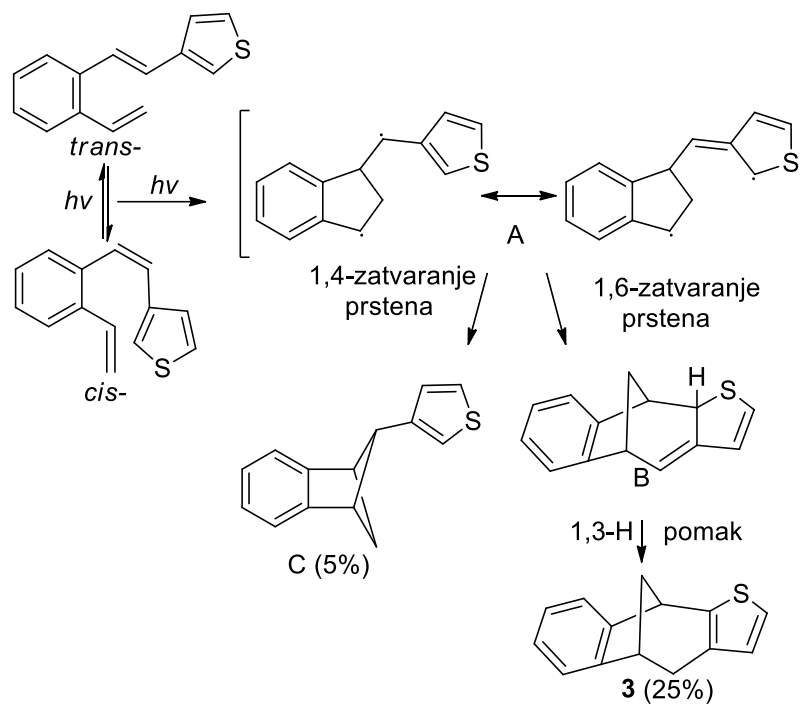
Shema 3.5 Sinteza početnih prekursora **1** i **2**

Fotokemijskom reakcijom početnih supstrata u jednom koraku na vrlo jednostavan način dobivene su biciklo[3.2.1]strukture **3** i **4**.²⁶ Smjesa *cis*- i *trans*- izomera prekursora **1** i **2** podvrgnuta je fotokemijskoj reakciji na valnoj duljini od 300 nm. Eksperimenti osvjetljavanja provedeni su u anaerobnim uvjetima u petroleteru kao otapalu. Nakon osvjetljavanja do potpune konverzije (**1**: 17h; **2**: 64h), i pročišćavanja sirove smjese, dobiveni su biciklički spojevi **3** i **4** u iskorištenju 25% (spoj **4**) te 45% (spoj **3**) koji su spektroskopski okarakterizirani.

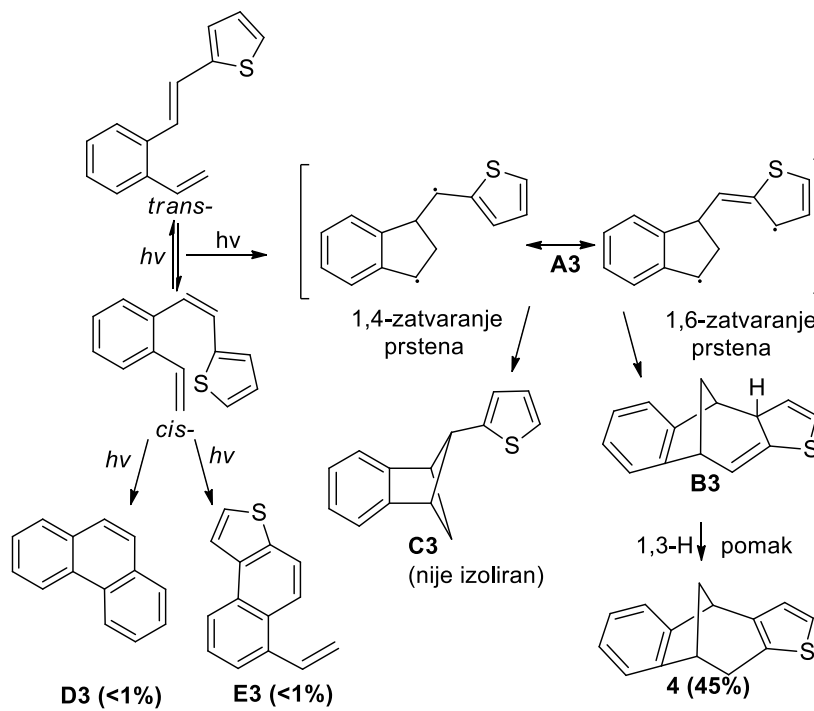
Mehanizmi nastajanja bicikličkih produkata prikazani su na Shemama 3.6 i 3.7. Uz primarnu *cis/trans* izomerizaciju dolazi do cikloadicije i nastajanja intermedijarnog biradikala (**A**, **A3**) koji može 1,4- ili 1,6- zatvaranjem dati ciklobutanski prsten (**C**, **C3**) ili cikloheksenski prsten (**B**, **B3**). Spojevi **B** i **B3** nisu izolirani, već se 1,3- pomakom vodika pregrađuju u stabilniji spoj **3**, odnosno **4**. Favorizirani proces je zatvaranje u cikloheksenski prsten preko 1,6- biradikala čime nastaje i produkt **4**.

²⁵ M. Šindler-Kulyk, Z. Stipolšek, D. Vojnović, B. Metelko, Ž. Marinić, *Heterocycles* **32**, 2357-2363 (1991).

²⁶ D. Vidaković, I. Škorić, M. Horvat, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron* **64**, 3928-3934 (2008).



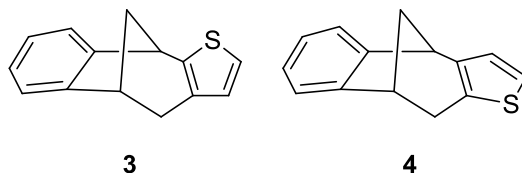
Shema 3.6 Mehanizam nastajanja spoja 3



Shema 3.7 Mehanizam nastajanja spoja 4

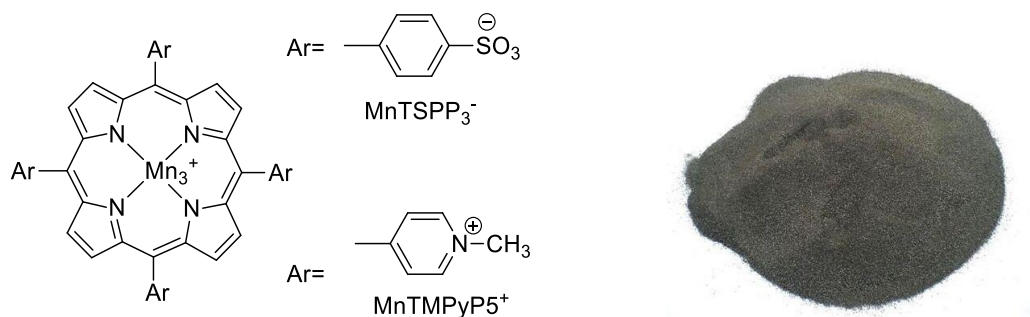
3.3. Reakcije fotokatalitičke oksigenacije biciklo[3.2.1]oktadienskih derivata derivata

Biciklički derivati **3** i **4** (Slika 3.3) dobiveni fotokemijskim reakcijama početnih prekursora podvrgnuti su reakcijama fotokatalitičke oksigenacije kojima se na vrlo jednostavan način kisik uvodi u strukturu.



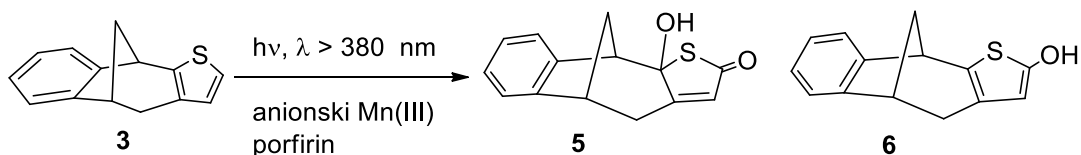
Slika 3.3. Benzobiciklo[3.2.1]oktadienski produkti **3** i **4** dobiveni fotokemijskom reakcijom

Prethodne studije pokazale su da se reakcije fotokatalitičke oksigenacije uspješno provode uz vodotopljive kationske i anionske Mn(III) porfirine te su upravo oni korišteni u ovome radu. Reakcije su provedene osvjetljavanjem reakcijske smjese uz anionski (Mn(III)TSPP³⁻, Slika 3.4) ili kationski (Mn(III)TMPyP⁵⁺, Slika 3.4) manganov porfirin kao katalizator u smjesi aceton-voda (50:50) uz propuhivanje kisikom ili zrakom i dodatak NaOH do pH 10. Reakcijske smjese osvjetljavane su volframovom lampom širokog spektra, a vrijeme reakcija ovisi o strukturi početnih spojeva (**5**: 8h, **6**:32h).



Slika 3.4 Struktura mangan(III) kompleksa s 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenil)porfirinom (MnTSPP³⁻) i s 5,10,15,20-tetrakis(1-metil-4-piridino)porfirinom (MnTMPyP⁵⁺) (lijevo) i izgled manganovog(III) porfirina (desno)

Fotokatalitičkom oksigenacijom spoja **3** nakon obrade reakcijske smjese i pročišćavanja tankoslojnom kromatografijom izolirana su dva produkta, keto-derivat **5** (Shema 3.8, Slika 3.5) i hidroksilni derivat **6**, pri čemu iskorištenja na samim produktima ovise o koncentraciji kisika i naboju katalizatora (Tablica 3.1).



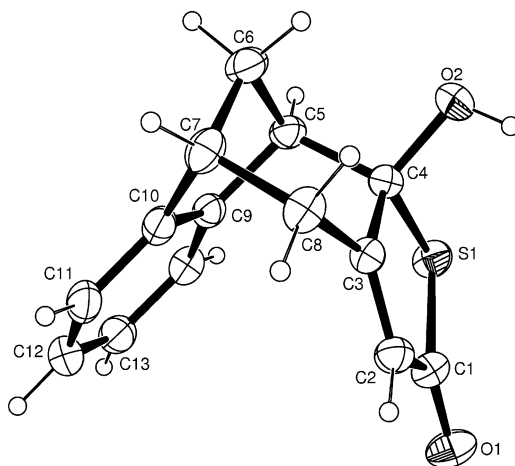
Shema 3.8. Fotokatalitička oksigenacija spoja **3**

Iz Tablice 3.1 je vidljivo da naboj porfirina ne utječe na vrstu dobivenog fotoproducta, ali utječe na njihova iskorištenja, pa su veća iskorištenja na produktima dobivena uz anionski porfirin kao katalizator. Propuhivanje kisikom odnosno zrakom za isti katalizator nije izazvalo promjene u iskorištenju fotoproductata pa možemo zaključiti kako promjena koncentracije kisika ne utječe na iskorištenja.

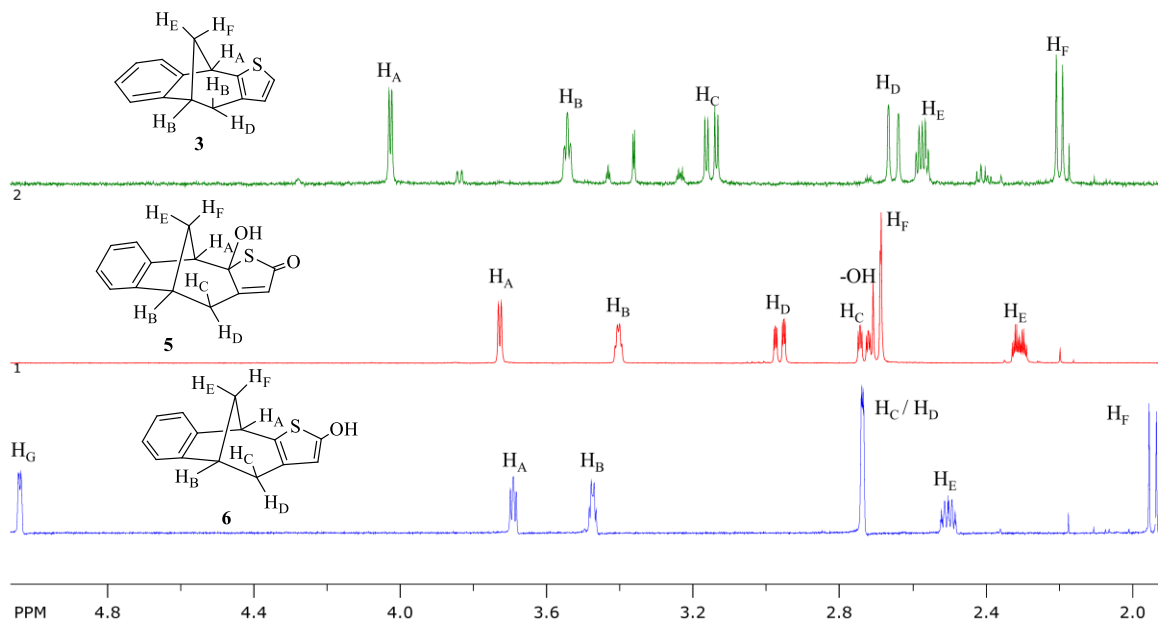
Tablica 3.1 Iskorištenja na izoliranim fotoproductima dobivenim iz spoja **3** uz anionski/kationski mangan(III) porfirin propuhivanjem kisika/zraka pri pH 10

Spoj	5	6
Struktura spoja		
% (anionski Mn(III) porfirin, zrak)	55	25
% (anionski Mn(III) porfirin, kisik)	55	25
% (kationski Mn(III) porfirin, zrak)	40	15
% (kationski Mn(III) porfirin, kisik)	40	15

Slika 3.6 prikazuje alifatski dio ^1H NMR spektra fotoproductata **5** i **6**, čiji signali su uspoređeni s početnim bicikličkim derivatom **3**. Iz dobivenih šest protonskih signala u području 1,9 – 4,1 ppm, možemo zaključiti kako je biciklički kostur ostao sačuvan te da nije došlo do otvaranja prstena. Slika 3.5. prikazuje kristalnu strukturu produkta **5**.

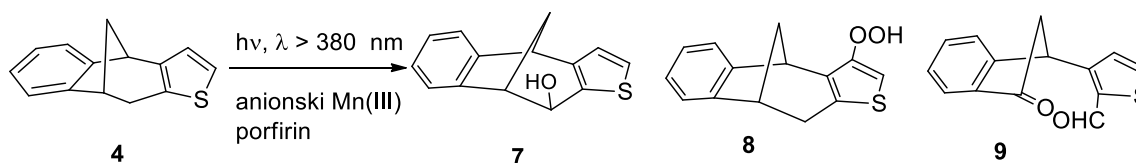


Slika 3.5. Kristalna struktura spoja **5**

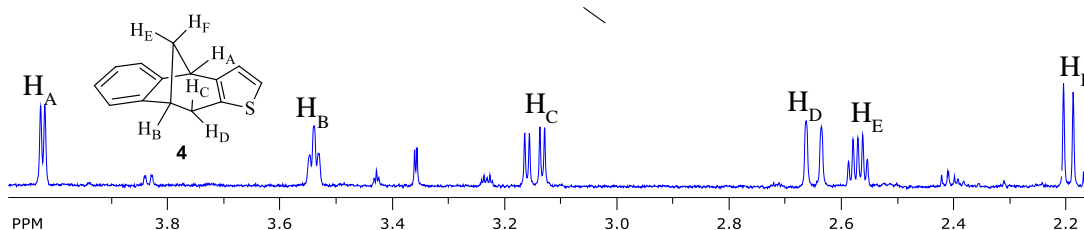


Slika 3.6 Alifatski dio ^1H NMR spektra spoja **3** te njegovih fotoprodukata **5** i **6**

Fotokatalitičkom oksigenacijom spoja **4** (Slika 3.7) dobivena su tri produkta **7 - 9** (Shema 3.9), koji su također u potpunosti okarakterizirani.



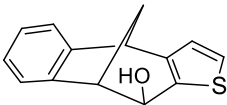
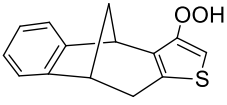
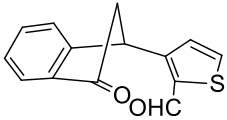
Shema 3.9. Fotokatalitička oksigenacija spoja **4**



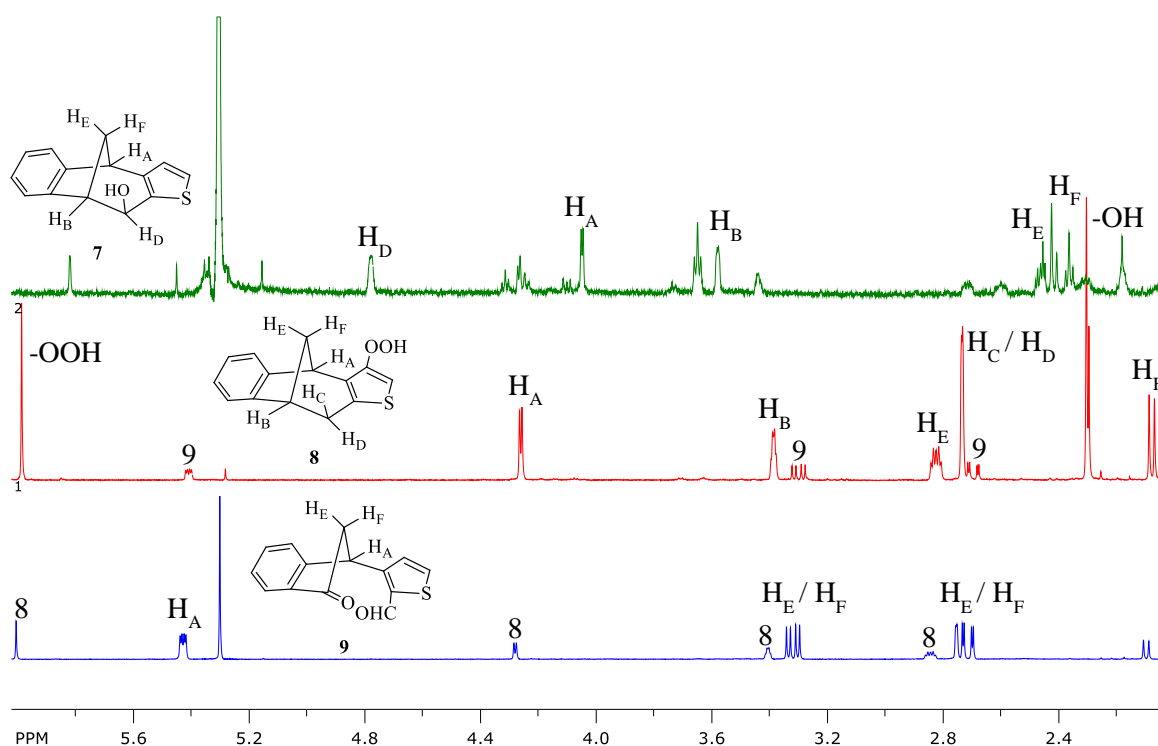
Slika 3.7. Alifatski dio ^1H NMR spektra početnog bicikličkog spoja **4**

Reakcije fotokatalitičke oksigenacije spoja **4** provedene su analogno reakcijama derivata **3**, mijenjanjem naboja Mn(III) porfirina i različitim koncentracijama kisika. Produkti su dobiveni, u iskorištenjima 10-15 %, uslijed stabilnosti strukture početnog spoja **4**. U ovom slučaju koncentracija kisika, kao i naboj katalizatora imaju neznan utjecaj.

Tablica 3.1 Iskorištenja na izoliranim fotoproduktima dobivenim iz spoja **4** uz anionski/kationski mangan(III) porfirin propuhivanjem kisika/zraka pri pH 10

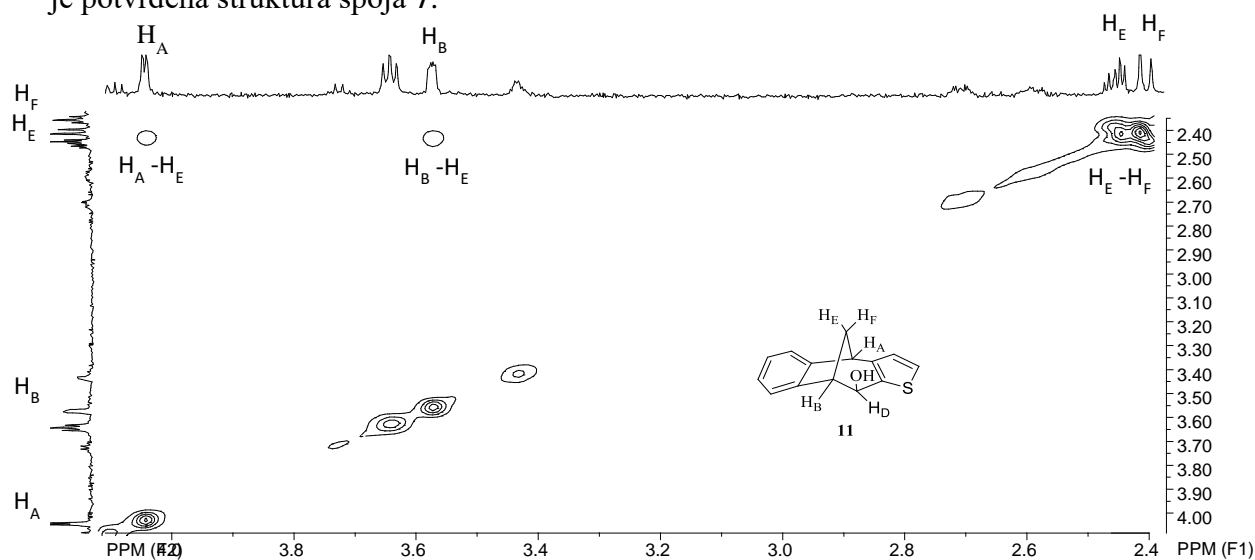
Spoj	7	8	9
Struktura spoja			
% (anionski Mn(III) porfirin, zrak)	10	10	15
% (anionski Mn(III) porfirin, kisik)	10	10	15
% (kationski Mn(III) porfirin, zrak)	5	5	10
% (kationski Mn(III) porfirin, kisik)	5	5	10

Iz ^1H NMR spektara (Slika 3.8) fotoprodukata **7** i **8** mogu se uočiti karakteristični signali bicikličkog skeleta u alifatskome dijelu spektra, dok su kod spoja **9** uočena samo tri signala (Slika 3.7) što ukazuje na pucanje bicikličke strukture. Usporedbom spektara fotoprodukata sa spektrom početnog spoja **4** (Slika 3.8) može se uočiti kako su svi signali pomaknuti prema nižem polju, zbog induktivnog efekta $-\text{OH}$ skupine (**7**), odnosno $-\text{OOH}$ skupine (**8**). Signal protona H_D (**7**), koji se nalazi na istome ugljikovom atomu kao i vezana $-\text{OH}$ skupina izrazito je pomaknut u niže polje, a jednako tako i protoni H_A i H_E (**8**), koji su najbliži $-\text{OOH}$ skupini.



Slika 3.8 ^1H NMR spektar fotoprodukata **7 - 9**

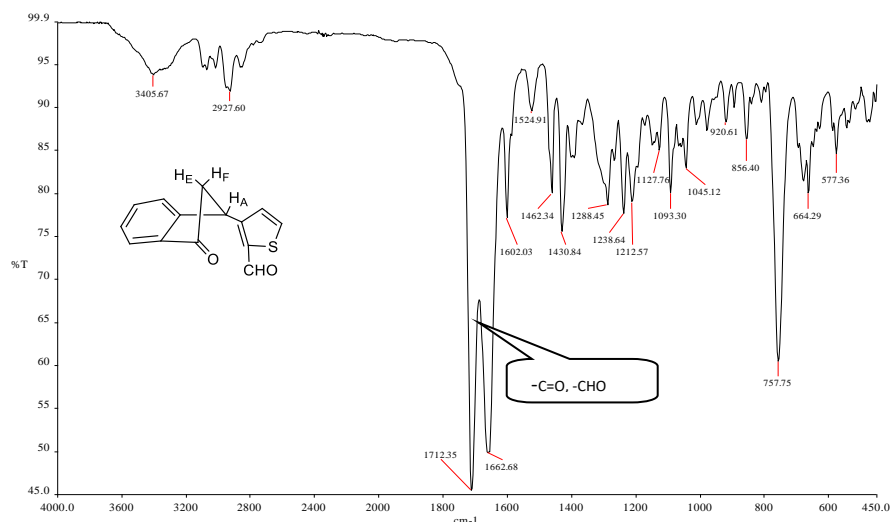
U alifatskom dijelu ^1H NMR spektra fotoproducta **9** vidljiva su tri signala koji odgovaraju protonima H_A , H_E i H_F koji se međusobno sprežu. To potvrđuje činjenicu da je došlo do elektrofilnog napada na bicikličku strukturu te do pucanja veze i otvaranja prstena. Kako bi se potvrdila struktura novonastalog producta **7** snimljen je COSY spektar (Slika 3.9) na kojem se može vidjeti da je proton H_A u interakciji s protonom H_E , ali ne i s protonom H_F . Nadalje, proton H_B u interakciji je s protonom H_E dok je H_E u interakciji s protonom H_F čime je potvrđena struktura spoja **7**.²⁷



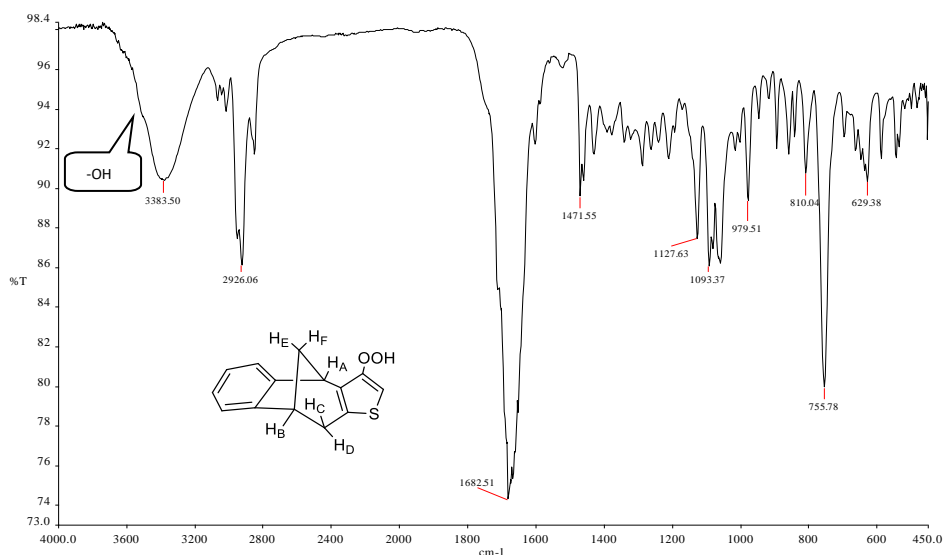
Slika 3.9 Dio Cosy spektra spoja **7**

Na IR spektrima fotoproducta **8** i **9** (Slike 3.10 i 3.11) jasno su vidljive karakteristične vrpce koje odgovaraju hidroksilnoj ($-\text{OH}$), odnosno karbonilnoj skupini ($-\text{C}=\text{O}$) čime je dodatno potvrđena njihova struktura.

²⁷ M. Lukač, Završni rad, *Funkcionalizacija bicikličkog skeleta primjenom fotokatalitičke oksigenacije u lužnatom mediju*, Zagreb (2016).

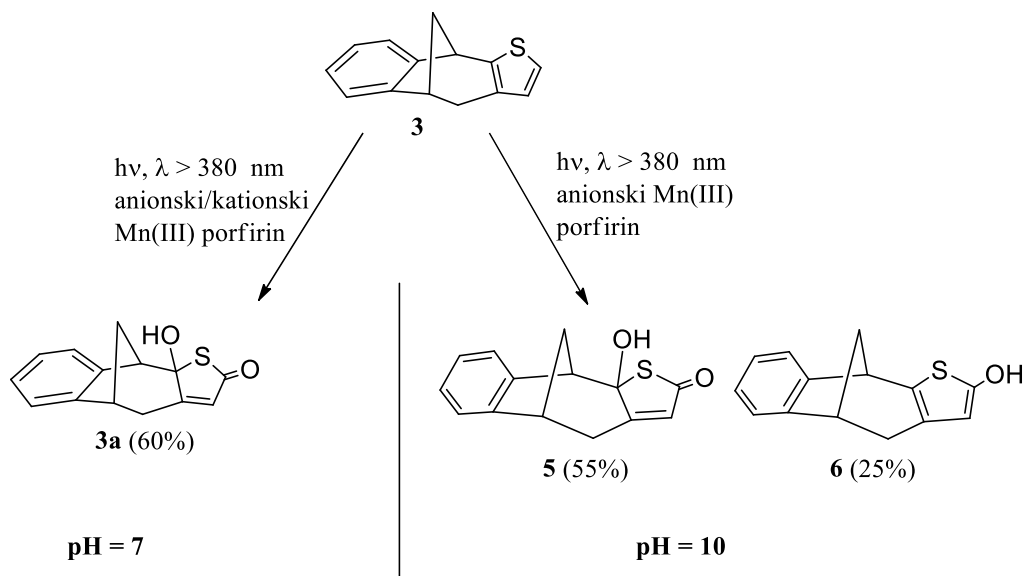


Slika 3.10. IR spektar fotoproducta 12

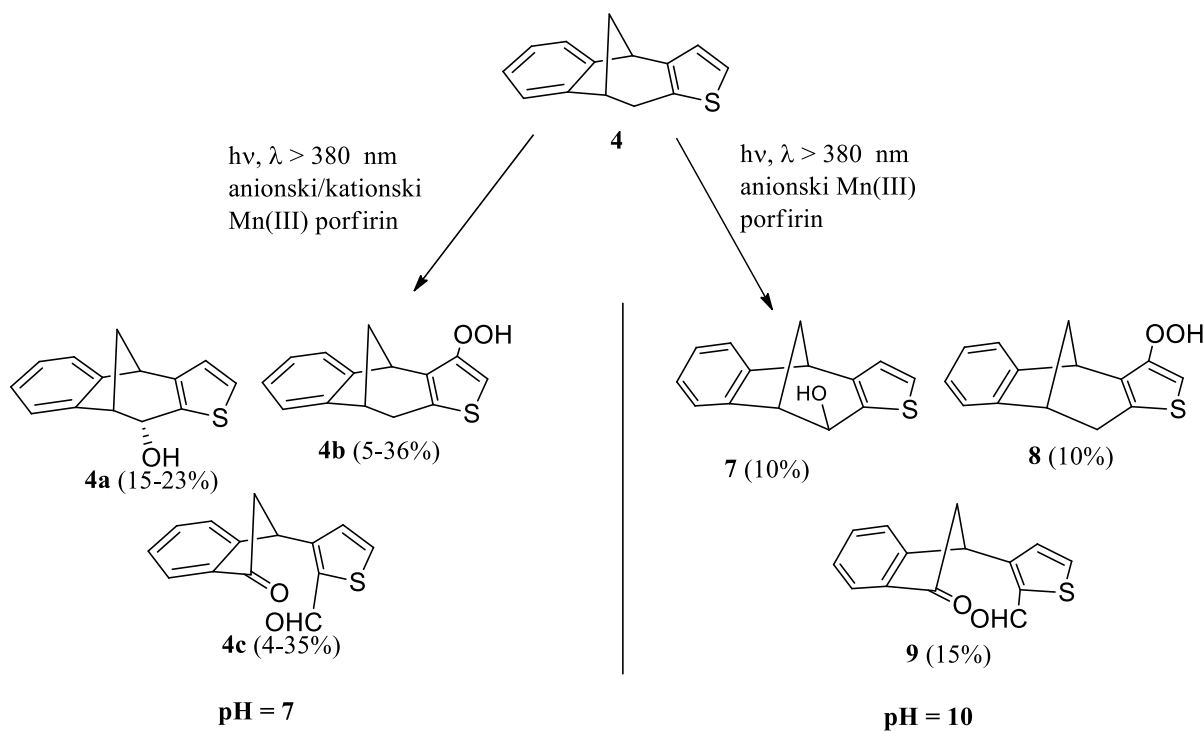


Slika 3.11 IR spektar fotoproducta 13

Usporedbom fotokatalitičkih oksigenacija 3-tiofenskog (**3**) (Shema 3.9) i 2-tiofenskog (**4**) (Shema 3.10) benzobiciklo[3.2.1] oktadiena može se zaključiti da položaj heteroatoma u tiofenskoj jezgri ima značajan utjecaj na reakcijski put pa nastaju potpuno različiti tipovi produkata. Na temelju prethodnih istraživanja poznato je da bi uz anionski porfirin pri povišenom pH trebao prevladavati sterički efekt na stvaranje produkata oksigenacije. Međutim u slučaju derivata **3** dobiven je produkt **5** koji je rezultat elektronskih efekata i to u iskorištenju od 55% što je duplo više od iskorištenja produkta **6**. To možemo protumačiti elektron-donorskim efektom bicikličke strukture koja je povezana unutarnjim ugljikovim atomom odmah do heteroatoma S.



Shema 3.9 Reakcijski produkti fotokatalitičke oksigenacije spoja **3** uz anionski/kationski katalizator propuhivanjem kisika/zraka uz pH 7 i 10



Shema 3.10 Reakcijski produkti fotokatalitičke oksigenacije spoja **4** uz anionski/kationski katalizator propuhivanjem kisika/zraka uz pH 7 i 10

Produkti fotokatalitičke oksigenacije derivata **4** nastaju kao posljedica steričkih smetnji bicikloalkalne skupine koje nadvladavaju elektronske efekte pa se reakcija odvija na vanjskoj dvostrukoj vezi koja je dostupnija.

Kod tiofenskih benzobiciklo[3.2.1]oktadiena, bez obzira na naboj porfirina favorizirana je vanjska dvostruka veza tiofenskog prstena i pri pH 7 i 10. Ustanovljeno je da je 3-tiofenski derivat **3** reaktivniji u fotokatalitičkim oksigenacijama u odnosu na 2-tiofenski derivat **4** te da je reakcije selektivnija. Jednako tako vidljivo je da je 2-tiofenski derivat izrazito stabilan čemu doprinosi delokalizacija elektronskog naboja preko cijele molekule.

Iz svega ovog je jasno da se na raspodjelu produkata fotokatalitičke oksigenacije značajno može utjecati promjenom položaja heteroatoma na fuzioniranom peteročlanom prstenu, promjenom naboja Mn(III) porfirinskog kompleksa te promjenom koncentracije kisika. No također postoji velik broj drugih mogućih utjecaja na reakcijski put kao što je primjena drugih metaliranih ili nemetaliranih porfirinskih katalizatora, aneliranje s drugom jezgrom i sl. što ostavlja dovoljno prostora za buduća znanstvena istraživanja na području funkcionalizacije bicikličkog skeleta.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Opće napomene

^1H i ^{13}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 ^1H jezgre i frekvenciji od 150 MHz te 75 MHz za ^{13}C jezgre. NMR spektri snimani su u 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 BrukerVertex 70 FTIR spektrofotometru s MIR-ATR detektorom. 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 $50\text{ m} \times 0,2\text{ mm}$ u. d.; plin nositelj: helij; protok plina nositelja: 1 mL min^{-1}).

Tališta su određena na Original Kofler Mikroheitztisch uređaju (Reichert, Wien).

Eksperimenti osvjtljavanja provedeni su u fotokemijskom reaktoru Rayonet RPR 100 (slika 14a), opremljenom s 16 žarulja uskog spektra (RPR 300 nm i 350 nm).

Fotokatalitičke oksigenacije provedene su u termostatiranom cilindričnom fotoreaktoru (slika 14b; $V = 50\text{ mL}$) s unutarnjim osvjtljavanjem. Kao izvor svjetlosti korištena je volframova halogena lampa (70 W , Philips, $\lambda > 380\text{ nm}$).

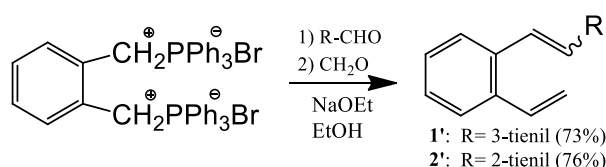


Slika 4.1. a) Fotokemijski reaktor Rayonet RPR 100; b) Reaktor s unutarnjim osvjtljavanjem

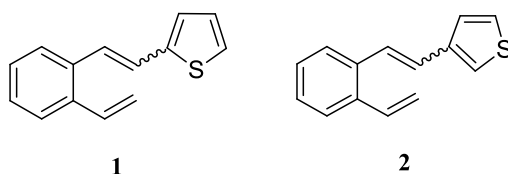
Kromatografska odjeljivanja provedena su na kolonama punjenima silika gelom (Kemika, Merck, Across 0,063 – 0,2 nm) i na pločama presvučenim tankim slojem silika gela (0,2 mm, Kieselgel 60 F₂₅₄, Merck).

Otapala su pročišćavana destilacijom. Spojevi tiofen-2-karbaldehid, tiofen-3-karbaldehid i paraformaldehid su kupovne kemikalije. Difosfonijeva sol α, α' -*o*-ksilen dibromida priređena je u našem laboratoriju.

4.2. Priprava spojeva **1** i **2**²³

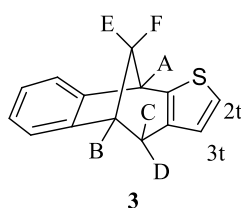


U troglu tikvicu od 500 mL stavi se 200 mL apsolutnog etanola, sušenog na molekulskim sitima. Tikvica se spoji na aparaturu za propuhivanje dušikom i doda se 7,88 g (0,01 mol) difosfonijeve soli, koja se miješanjem suspendira u tikvici. Zatim se doda odgovarajući aldehid (2-tiofen karbaldehid, 3-tiofen karbaldehid). Tikvica se zatvori klorkalcijском cijevi, a u međuvremenu se pripravi otopina natrijevog etoksida u lijevku za dokapavanje otapanjem 0,250 g elementarnog natrija u 15 mL apsolutnog etanola za prvi stupanj reakcije. Otopina natrijevog etoksida se dokapa u suspenziju soli, a 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), te se paralelno dokapava ranije priređena otopina natrijevog etoksida za drugi stupanj reakcije (0,250 g natrija u 15 mL etanola). Nastala otopina miješa se preko noći. Nakon toga etanol se otpari i sirova reakcijska smjesa se otopi u vodi i toluenu, te se ekstrahira s toluenom (3 x 30 mL). Nakon sušenja organskog sloja na MgSO₄ i uparavanja toluena, produkt 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 i 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofen u obliku smjese *cis*-i *trans*-izomera.

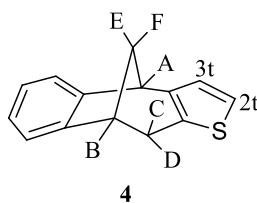


4.3. Priprava biciklo[3.2.1]oktadienskih supstrata **3** i **4**²⁴

Smjesa *cis*-i *trans*-izomera početnih spojeva **1** i **2** (1: $5.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, 2: $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$;) otopljena je u petroleteru p.a., propuhana pola sata argonom te osvjetljavana u fotokemijskom reaktoru Rayonetu u kvarcnoj kiveti na 300 nm. Vrijeme reakcije ovisi o početnim spojevima. Nakon osvjetljavanja otapalo je upareno do suha, a reakcijska smjesa je kromatografirana na koloni punjenoj silika gelom uz petroleter kao eluens, pri čemu su izolirani fotoprodukti **3** i **4**.



2,3-[2,3-*b*-tieno]-6,7-benzobicyklo[3.2.1]okta-2,6-dien (3): 25 %, bezbojni kristali; t.t. 50-52 °C; $R_f = 0,33$ (petroleter); UV (EtOH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 269 (2089), 262 (3388), 254 (5129), 243 (5495); IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2926, 2827, 1468, 1294, 696; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; 600 MHz) δ/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); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 ; 150 MHz) δ/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 (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-[3,2-*b*-tieno]-6,7-benzobicyklo[3.2.1]okta-2,6-dien (4): 45 %, 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; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; 600 MHz) δ/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,

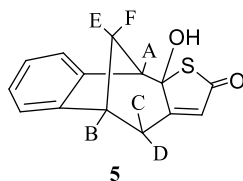
^1H , $J_{2t,3t} = 5,0$ Hz, H-3t), 3,98 (d, 1H, $J_{A,E} = 4,3$ Hz, H-A), 3,58 (t, 1H, $J = 4,5$ Hz, H-B), 3,29 (dd, 1H, $J_{B,C} = 4,5$; $J_{C,D} = 16,5$ Hz, H-C), 2,78 (d, 1H, $J_{C,D} = 16,5$ Hz, H-D), 2,47–2,54 (m, 1H, H-E), 2,14 (d, 1H, $J_{E,F} = 10,3$ Hz, H-F); ^{13}C NMR (CDCl_3 ; 75 MHz) δ/ppm : 151,43 (s), 144,98 (s), 141,79 (s), 131,56 (s), 126,40 (d), 126,26 (d), 124,99 (d, C_{3u}), 123,61 (d), 122,15 (d, C_{2i}), 120,85 (d), 42,36 (d, C_A), 42,24 (t, $\text{C}_{E,F}$), 40,59 (d, C_B), 31,59 (t, $\text{C}_{C,D}$); MS m/z : 212 (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 %.

4.4. Reakcije fotokatalitičke oksigenacije spojeva **3** i **4**

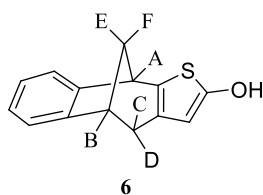
4.4.1. Fotokatalitička oksigenacija spoja **3**

Otopina fotoproducta **3** (4×10^{-3} mol dm^{-3}) i kationskog/anionskog porfirina (4×10^{-3} mol dm^{-3}) [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), pri pH = 10, osvjetljavana je pomoću volframove halogene lampe (70 W, Philips, $\lambda_{\text{ir}} > 380$ nm) u termostatiranom cilindričnom fotoreaktoru ($V = 50$ mL). Otopina je propuhivana zrakom ili kisikom uz snažno miješanje tokom 8h osvjetljavanja.

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. Nakon provođenja reakcije uz propuhivanje kisikom i zrakom, uz kationski/anionski Mn(III) porfirin, uzastopnom tankoslojnom kromatografijom izolirani su produkti; epoksi derivat **5** i hidroksi derivat **6**. Isti produkti dobiveni su za sve ispitivane uvjete reakcije, međutim, došlo je do promjene iskorištenja produkata promjenom uvjeta reakcije fotokatalitičke oksigenacije. Najbolja iskorištenja dobivena su korištenjem anionskog Mn(III) porfirina kao katalizatora i propuhivanjem smjese kisikom (produkt **5** (55 %), produkt **6** (25 %)).



2-hidroksi-3-tiatertaciklo[6.6.1.0^{2,6}.0^{9,14}]pentadeka-5,9(14),10,12-tetraen-4-on (5): 55 %; bezbojni kristali; R_f 0,39 (CH_2Cl_2 / 5% eter); t.t. 219-220 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ /ppm: 7,26 (dd, 1H, $J = 7,3; 1,1$ Hz), 7,15 (dt, 1H, $J = 7,3; 1,1$ Hz), 7,14 (dd, 1H, $J = 7,3; 1,1$ Hz), 7,08 (dt, 1H, $J = 7,3; 1,1$ Hz), 5,39 (d, 1H, $J_{D,G} = 1,8$ Hz, H-G), 3,37 (d, 1H, $J_{A,E} = 4,8$ Hz, H-A), 3,40 (dd, 1H, $J_{B,E} = 7,2$ Hz, $J_{B,C} = 3,2$ Hz, H-B), 2,96 (dd, 1H, $J_{C,D} = 13,5$ Hz, $J_{D,G} = 1,8$ Hz, H-D), 2,73 (dd, 1H, $J_{C,D} = 13,5$ Hz, $J_{B,C} = 3,2$ Hz, H-C), 2,72 (s, 1H, -OH), 2,70 (d, 1H, $J_{E,F} = 11,6$ Hz, H-F), 2,28 - 2,33 (m, 1H, H-E); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ /ppm: 195,0 (s), 171,0 (s), 146,1 (2s), 140,9 (s), 128,7 (d), 128,1 (d), 126,7 (d), 125,6 (d), 122,7 (d), 52,3 (d), 41,5 (d), 39,5 (t), 35,2 (t); IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2934, 1661 (-C=O), 1465, 1056, 760; MS m/z 228 ($\text{M}^+ - 18$, 100%), 208 (35%), 115 (75%); HRMS ($+\text{H}^+$) za $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$: $\text{M}^+_{\text{računano}}$ 267.0450; $\text{M}^+_{\text{nađeno}}$ 267.0448.

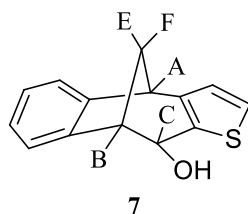


3-tiatetraciklo[6.6.1.02,6.09,14]pentadeka-2(6),4,9(14),10,12-pentaen-4-ol (6): 25 %, bezbojni kristali; R_f 0,75 (CH_2Cl_2 / 5% eter); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 7,19 (d, 1H, $J = 7,3$ Hz), 7,10 – 7,16 (m, 3H), 5,32 (s, 1H, -OH), 5,03 (d, 1H, $J_{\text{G,-OH}} = 2,5$ Hz), 3,77 (t, 1H, $J = 5,3$ Hz, H-A), 3,46 (dd, 1H, $J = 8,3; 4,1$ Hz, H-B), 2,70 - 2,74 (m, 2H, H-C, H-D), 2,45 - 2,51 (m, 1H, H-E), 1,93 (d, 1H, $J = 11,9$ Hz, H-F).

4.4.2. Fotokatalitička oksigenacija spoja 4

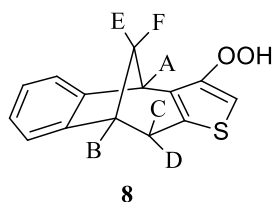
Otopina fotoproducta **4** (4×10^{-3} moldm $^{-3}$) i kationskog/anionskog porfirina (4×10^{-3} moldm $^{-5}$) [anionski: (Mn(III)mezo-tetra(4-sulfonatofenil)porfirin klorid (kiselinski oblik), $M = 1025,40$ g/mol; kationski: (Mn(III)mezo-tetra(N-metil-4-piridil)-porfirinpentaklorid, $M = 909,0$ g/mol)] u smjesi aceton-voda (50:50), pri pH = 10, osvjetljavana je pomoću volframove halogene lampe (70 W, Philips, $\lambda_{\text{ir}} > 380$ nm) u termostatiranom cilindričnom fotoreaktoru ($V = 50$ mL). Otopina je propuhivana zrakom ili kisikom uz snažno miješanje tokom 16 h osvjetljavanja.

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 $^1\text{H NMR}$ spektar sirove reakcijske smjese. Nakon provođenja reakcije uz propuhivanje kisikom i zrakom, uz kationski/anionski Mn(III) porfirin, uzastopnom tankoslojnom kromatografijom izolirani su produkti; hidroksi derivat **7**, hidroperoksi derivat **8** i derivat s otvorenim prstenom **9**. Isti produkti dobiveni su za sve ispitivane uvjete reakcije i nije došlo do promjene iskorištenja promjenom uvjeta provođenja fotokatalitičke oksigenacije spoja **4** (produkt **7** (10 %), produkt **8** (10 %), produkt **9** (15 %)).



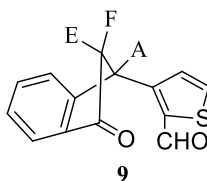
5-tiatetraciklo[6.6.1.02,6.09,14]pentadeka-2(6),3,9(14),10,12-pentaen-7-ol (7): 10 %, bezbojni kristali; $R_f = 0,67$ (CH_2Cl_2 / 5% eter); t.t. 123-125 °C; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3419 (-OH), 2918, 1645, 1462, 1029, 752; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; 600 MHz) δ/ppm : 7,36 (d, 1H, $J = 7,0$ Hz,

H-ar), 7,15 (d, 1H, $J = 7,0$ Hz, H-ar), 7,13 (d, 1H, $J = 5,0$ Hz, H-t), 7,08 (dt, 1H, $J = 7,0$; 0,8 Hz, H-ar), 7,04 (dt, 1H, $J = 7,0$; 0,8 Hz, H-ar), 6,85 (d, 1H, $J = 5,0$ Hz, H-t), 4,78 (dd, 1H, $J_{C,-OH} = 7,0$ Hz, $J_{B,C} = 2,0$ Hz, H-C), 4,04 (d, 1H, $J_{A,E} = 4,1$ Hz, H-A), 3,56-3,59 (m, 1H, H-B), 2,44-2,48 (m, 1H, H-E), 2,41 (d, 1H, $J_{E,F} = 10,7$ Hz, H-F), 2,15 (d, 1H, $J_{C,-OH} = 7,0$ Hz, -OH); ^{13}C NMR (CDCl_3 ; 150 MHz) δ/ppm : 159,47 (s), 151,54 (s), 144,80 (s), 141,80 (s), 126,20 (d), 125,77 (d), 124,53 (d), 124,23 (d), 124,05 (d), 121,17 (d), 68,68 (d, -OH), 48,79 (d), 42,49 (d), 38,53 (t); MS m/z : 228 (M^+ , 100%), 211 (60%).



3-hidroperoksi-5-tiatetracyklo[6.6.1.02,6.09,14]pentadeka-2(6),3,9(14),10,12-pentaen (8):

10 %, žuti kristali; $R_f = 0,58$ (CH_2Cl_2 / 5% eter); t.t. 185-187 °C; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3383 (-OH), 2926, 1682, 1471, 1127, 1093, 979, 755; ^1H NMR (CDCl_3 ; 600 MHz) δ/ppm : 7,32 (d, 1H, $J = 7,5$ Hz, H-ar), 7,22-7,28 (m, 3H, 2H-ar, H-t), 7,19 (dt, 1H, $J = 7,5$; 1,0 Hz, H-ar), 6,00 (s, 1H, -OOH), 4,26 (d, 1H, $J_{A,E} = 4,9$ Hz, H-A), 3,38 (dd, 1H, $J_{B,E} = 7,1$ Hz, $J_{B,C} = 3,2$ Hz, H-B), 2,80-2,86 (m, 1H, H-E) 2,73-2,76 (m, 2H, H-C, H-D), 2,08 (d, 1H, $J_{E,F} = 10,8$ Hz, H-F); ^{13}C NMR (CDCl_3 ; 150 MHz) δ/ppm : 172,95 (s, -OOH), 146,48 (s), 142,64 (s), 135,38 (s), 135,28 (s), 128,17 (d), 127,45 (d), 123,83 (d) 123,57 (d), 122,91 (d), 49,36 (t), 46,10 (d), 45,45 (t), 39,66 (d); MS m/z : 242 (M^+ , 100%), 225 (80%), 214 (60%).



3-(3-okso-1-indanil)-2-tenaldehid (9): 15 %, bezbojni kristali; $R_f = 0,58$ (CH_2Cl_2 / 5% eter);

t.t. 143-145 °C; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2928, 1712 (-C=O), 1663 (-C=O), 1602, 1431, 1239, 1093, 758; ^1H NMR (CDCl_3 ; 600 MHz) δ/ppm : 10,13 (s, 1H, -CHO), 7,85 (d, 1H, $J = 7,7$ Hz, H-ar), 7,63 (d, 1H, $J = 5,0$ Hz, H-t), 7,62 (t, 1H, $J = 7,7$ Hz, H-ar), 7,47 (t, 1H, $J = 7,7$ Hz, H-ar), 7,32 (d, 1H, $J = 7,7$ Hz, H-ar), 6,71 (d, 1H, $J = 5,0$ Hz, H-t), 5,43 (dd, 1H, $J_{A,E/F} = 8,2$ Hz, $J_{A,E/F} = 3,7$ Hz, H-A), 3,32 (dd, 1H, $J_{E,F} = 19,1$ Hz, $J_{A,E/F} = 8,2$ Hz, H-E/H-F), 2,71 (dd, 1H, $J_{E,F} = 19,1$ Hz, $J_{A,E/F} = 3,7$ Hz, H-E/H-F); ^{13}C NMR (CDCl_3 ; 150 MHz) δ/ppm : 204,52 (s, -C=O), 181,92 (d, -CHO), 155,98 (s), 151,64 (s), 138,45 (s), 136,50 (s), 135,41 (d), 135,32 (d),

128,77 (d), 128,48 (d), 126,56 (d), 123,89 (d),45,67 (t), 37,44 (d); MS m/z : 242 (M^+ , 100%), 225 (20%), 214 (85%).

5. ZAKLJUČAK

U ovome radu ispitan je utjecaj naboja Mn(III) porfirina, koncentracije kisika te položaja heteroatoma u prstenu na tijek i mehanizam reakcija fotokatalitičke oksigenacije na benzobiciklo[3.2.1]oktadienskim tiofenskim derivatima **3** i **4**. Početni prekursori **1** - **2** pripremljeni su Wittigovim reakcijama koristeći odgovarajuće aldehide. Nadalje, derivati su podvrgnuti fotokemijskim reakcijama čime su dobiveni supstrati **3** i **4** korišteni u reakcijama fotokatalitičke oksigenacije. Funkcionalizacija benzobiciklo[3.2.1] oktadienske strukture uspješno je provedena pri pH 10 te su izolirani novi, različito supstituirani produkti. Fotokatalitičkom oksigenacijom derivata **3** izolirana su dva produkta, keto-derivat **5** i hidroksi-derivat **6**. Fotokatalitičkom oksigenacijom spoja **4** dobivena su tri produkta **7** - **9**. Svi produkti su izolirani te u potpunosti okarakterizirani spektroskopskim metodama. Zaključeno je kako se promjenom reakcijskih uvjeta i strukture početnih spojeva značajno utječe na udjele i iskorištenja fotoprodukata. Jednako tako postoji i velik broj drugih mogućih utjecaja na reakcijski put kao što je primjena drugih metaliranih ili nemetaliranih porfirinskih katalizatora, aneliranje s drugom jezgrom i sl.

6. LITERATURA

- [1] Dick, B., Photophysics of Photocatalysts, u: König, B., Chemical Photocatalysis, Berlin, Walter de Gruyter GmbH & Co., **3**, 19-43 (2013).
- [2] Edwards, A. M., General Properties of Flavins, u: Silva, E., Edwards, A. M., Flavins: Photochemistry and Photobiology, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, **1**, 1–11 (2006).
- [3] Baldwin, T. O., Christopher, J. A., Raushel, F. M., Sinclair, J. F., Ziegler, M. M., Fisher, A. J. i Rayment, I., *Curr. Opin. Struct. Biol.* **5**, 798–809 (1995).
- [4] König, B., Kümmel, S., Cibulka R., Flavin Photocatalysis, u: König, B., Chemical Photocatalysis, Berlin, Walter de Gruyter GmbH & Co., **4**, 45-66 (2013).
- [5] Galston, A. W., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **35**, 10–17 (1949).
- [6] Yoneda, F., Mori, K., Ono, M., Kadokawa, Y., Nagao, E. i Yamaguchi, H., *Chem. Pharm. Bull.* **28**, 3514–3520 (1980).
- [7] Murakami, M., Ohkubo, K. and Fukuzumi, S., *Chem. Eur. J.* **16**, 7820–7832 (2010).
- [8] Lechner, R. and König, B, *Synthesis* **2010**, 1712–1718 (2010).
- [9] Imada, Y., Kitagawa, T., Ohno, T., Iida, H. and Naota, T., *Org. Lett.* **12**, 32–35 (2010).
- [10] Balzani, V., Bergamini, G., Campagna, S. and Puntoriero, F., *Top. Curr. Chem. GER* **280**, 1–36 (2007).
- [11] Koyama, K., Kato, I. and Mitani, M., *J. Am. Chem. Soc. USA* **105**, 6719–6721 (1983).
- [12] Kern, J. and Sauvage, J. P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun. UK* (1987) 546–548.
- [13] Zhang, D., Wu, L.-Z., Zhou, L., Han, X., Yang, Q. Z., Zhang, L. P., and Tung, C. H., *J. Am. Chem. Soc. USA* **126**, 3440–3441 (2004).
- [14] Balch, A. L., *Inorg. Chim. Acta USA* **297**, 198–200 (1992).
- [15] Hohmann-Marriott, M.F., and Blankenship, R.E., Evolution of photosynthesis, *Annu. Rev. Plant Biol.* **62**, 515–548 (2011).
- [16] Renger, G., The light reactions of photosynthesis, *Curr. Sci.* **98**, 1305–1319 (2010).

- [17] Li, F., Jiang, Y., Zhang, B., Huang, F., Gao, Y., and Sun, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 2417–2420 (2012).
- [18] Rau, S., Schäfer, B., Gleich, D., Anders, E., Rudolph, M., Friedrich, M., Görls, H., Henry, W., i Vos, J.G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 6215–6218 (2006).
- [19] Jackson SD, Hargreaves JSJ, *Metal oxide catalysis*. Weinheim, Wiley-VCH (2008).
- [20] Tanielian C, *Decatungstate photocatalysis*, *Coordination Chemistry Reviews* **178**, 1165–1181 (1998).
- [21] Long DL, Tsunashima R, Cronin L, *Angewandte Chemie-International Edition*, **49**, 1736–1758 (2010).
- [22] D. Vuk, I. Kikaš, K. Molčanov, O. Horváth, I. Škorić, *J. Mol. Struct.* **1063**, 83-91 (2014).
- [23] I. Kikaš, O. Horváth, I. Škorić, *Tetrahedron Lett.* **52** 6255-6259 (2011).
- [24] I. Kikaš, O. Horváth, I. Škorić, *J. Mol. Struct.* **1034**, 62-68 (2013).
- [25] M. Šindler-Kulyk, Z. Stipolšek, D. Vojnović, B. Metelko, Ž. Marinić, *Heterocycles* **32**, 2357-2363 (1991).
- [26] D. Vidaković, I. Škorić, M. Horvat, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron* **64**, 3928-3934 (2008).
- [27] M. Lukač, *Završni rad, Funkcionalizacija bicikličkog skeleta primjenom fotokatalitičke oksigenacije u lužnatom mediju*, Zagreb (2016).

7. ŽIVOTOPIS

Matej Lukač [REDACTED] Maturirao je 2012. godine u VII. Gimnaziji u Zagrebu te je iste godine upisao Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij „Kemijsko inženjerstvo“. 19. rujna 2016. godine obranio je završni rad po nazivom *Funkcionalizacija bicikličkog skeleta primjenom fotokatalitičke oksigenacije u lužnatom mediju* i time stekao naziv sveučilišnog prvostupnika inženjera kemijskog inženjerstva. Sudjelovao s posterskim priopćenjima na „Sajmu ideja 2017“ (*Optimiranje reakcije fotokatalitičke oksigenacije u cilju funkcionalizacije bicikličkog skeleta*) i „12. susretu mladih kemijskih inženjera“ (2018.) (*Funkcionalizacija bicikličkog skeleta reakcijama fotokatalitičke oksigenacije*). Dobitnik dekanove nagrade za zapažen studentski znanstveni rad (2018).