

# Fotokemijske i termičke transformacije butadienskih derivata

---

**Pašičko, Mirela**

**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:149:104569>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-08**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mirela Pašičko

**FOTOKEMIJSKE I TERMIČKE TRANSFORMACIJE  
BUTADIENSKIH DERIVATA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Dragana Vuk

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Dragana Vuk

izv. prof. dr. sc. Irena Škorić

doc. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, rujan 2016.



## Sažetak

S ciljem proučavanja utjecaja supstituenata na termičko ponašanje *para*-supstituiranih metoksi-derivata dibutadiena, Wittigovom reakcijom sintetiziran je novi derivat **16**, koji je zatim podvrgnut termičkim reakcijama. Produkti dobiveni prethodnim istraživanjem na sličnim strukturama u ovom slučaju nisu dobiveni.

U svrhu proučavanja fotokemijskog ponašanja dibutadiena, Wittigovom reakcijom je sintetiziran nesupstituirani dibutadienski derivat **28**. Kao glavni produkt dobiven je benzobiciklo[3.2.1]oktadien **29**. Dobivena biciklička struktura pokušala se funkcionalizirati reakcijom fotokatalitičke oksigenacije uz Mn(III)-porfirin kao katalizator.

**Ključne riječi:** fotokemija, dibutadieni, metoksi-skupina, termička reakcija, fotokatalitička oksigenacija

## Summary

### Photochemical and thermal transformations of butadiene derivatives

In order to study the influence of substituents on the thermal reaction of *p*-methoxy-substituted dibutadienes, the new derivative **16** was synthesized by Wittig reaction and exposed to thermal reactions. Products gained by previous studies on similar structures in this case were not isolated.

In order to study photochemical behavior of dibutadiene, a new unsubstituted derivative **28** was synthesized by Wittig reaction. Benzobicyclo[3.2.1]octadiene **29** was isolated as a main product. The bicyclo-structure was tried to functionalize by the photocatalytic oxygenation with Mn(III)-porphyrin as a photocatalyst.

**Key words:** photochemistry, dibutadienes, methoxy-group, thermal reaction, photocatalytic oxygenation

*Ovaj rad izrađen je u Zavodu za organsku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.*

*Zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Dragani Vuk na stručnom vodstvu i korisnim savjetima tijekom izrade ovoga rada te strpljivosti i susretljivosti pri provođenju eksperimentalnih ispitivanja.*

*Također, hvala mojoj majci i braći na njihovoj bezuvjetnoj podršci i potpori tijekom čitavog mog školovanja.*

# SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO	
1.1. Buta-1,3-dien .....	2
1.2. Pericikličke reakcije .....	6
2. REZULTATI I RASPRAVA	
2.1. Uvod .....	12
2.2. Termičke reakcije metoksi butadienskog derivata <b>16</b> .....	13
2.3. Fotokemijske reakcije dibutadienskog derivata <b>28</b> .....	16
2.4. Fotokatalitičke reakcije spoja <b>29</b> .....	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO	
3.1. Opće napomene .....	21
3.2. Priprava 1,2-di(4-(4-metoksifenil)buta-1,3-dienil)benzena ( <b>16</b> ) .....	22
3.3. Termička reakcija 1,2-di(4-(4-metoksifenil)buta-1,3-dienil)benzena ( <b>16</b> ) .....	24
3.4. Priprava 1,2-di(4-fenilbuta-1,3-dienil)benzena ( <b>28</b> ) .....	24
3.5. Fotokemijska reakcija spoja <b>28</b> .....	27
3.6. Fotokatalitička oksigenacija spoja <b>29</b> .....	28
4. ZAKLJUČAK .....	29
5. POPIS LITERATURE .....	30
6. ŽIVOTOPIS .....	31

## Uvod

Elektrocikličke reakcije predstavljaju važan sintetski put ka kompleksnim policikličkim strukturama. Ovim tipom pericikličkih reakcija se konjugirani polieni prevode u nezasićene cikličke produkte koji posjeduju jednu ugljik-ugljik dvostruku vezu manje od početnog poliena, a reakcije se mogu provoditi termički ili fotokemijski.

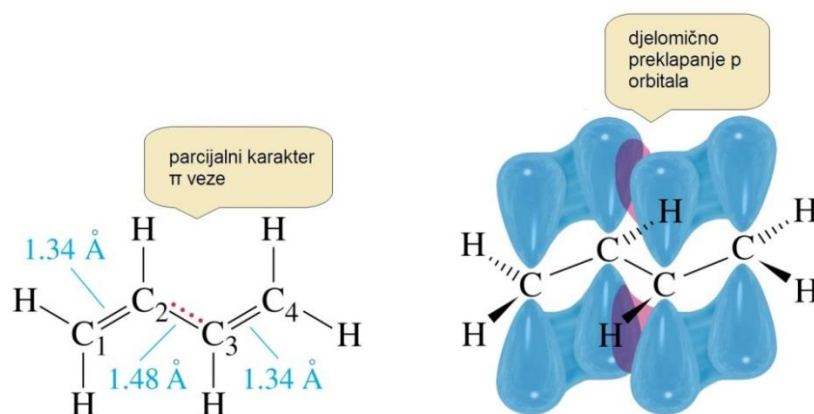
U ovom radu nastavljena su dosadašnja istraživanja na dibutadienima. Sintetiziran je nesupstituirani dibutadienski derivat koji je potom podvrgnut fotokemijskoj reakciji te konjugirani dibutadienski derivat supstituiran metoksi skupinom koji je podvrgnut termičkoj reakciji.



# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Buta-1,3-dien<sup>1</sup>

Buta-1,3-dien je najjednostavniji konjugirani dien. Butadieni su spojevi koji se pojavljuju u brojnim organskim reakcijama te su sastavni strukturni dijelovi brojnih prirodnih i sintetiziranih spojeva, uključujući terpene i vitamin A. Sva 4 ugljikova atoma u molekuli buta-1,3-diena su  $sp^2$  hibridizirana i imaju paralelne p orbitale koje se u planarnoj konformaciji međusobno preklapaju. Najstabilnija struktura ovog diena je planarna, s paralelnim p orbitalama dvostrukih veza.

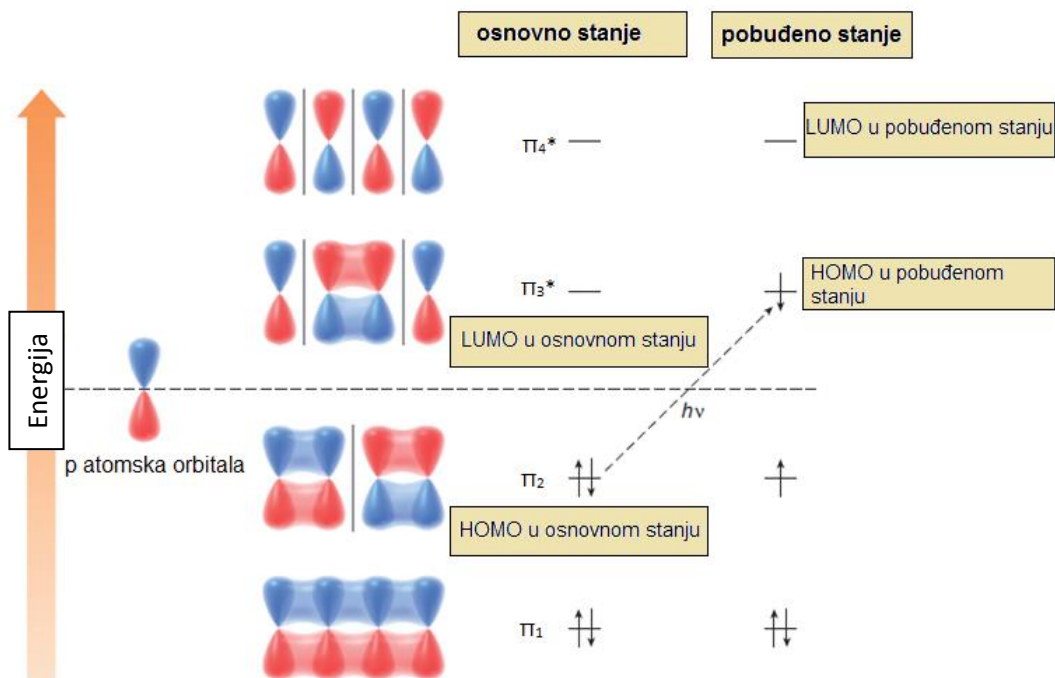


Slika 1. Molekula buta-1,3-diena

### *MO butadiena*

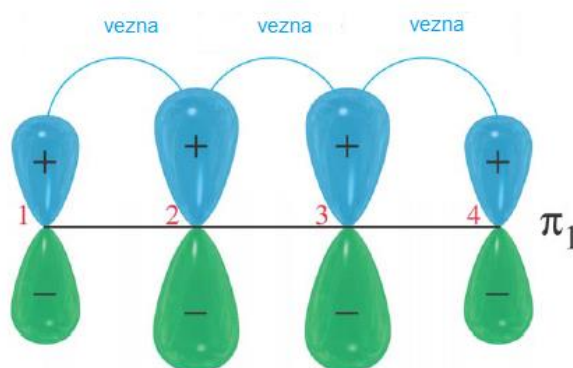
Buta-1,3-dien ima 4  $\pi$  molekulske orbitale koje nastaju preklapanjem 4 p orbitale četiriju ugljikovih atoma. Od toga su dvije MO vezne, a druge dvije su protuvezne.

<sup>1</sup> Wade, L.G., *Organic Chemistry*, 6. izmijenjeno izdanje, Pearson Education, Inc., New Jersey, USA, 2006., str. 667-705



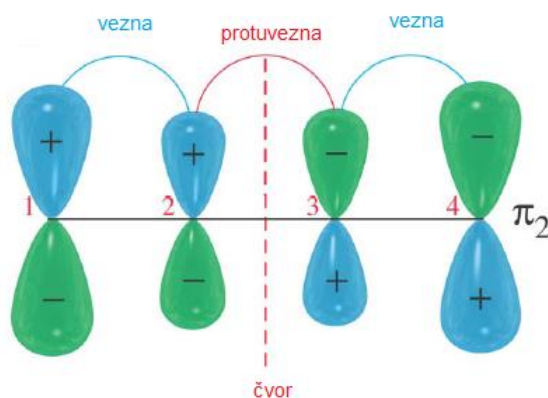
Slika 2. 4 molekulske orbitale buta-1,3-diena u osnovnom i pobuđenom stanju

$\pi_1$  molekulska orbitala je orbitala s najnižom energijom u molekuli buta-1,3-diena i ona se sastoji samo od veznih interakcija. Nastaje konstruktivnim preklapanjem svih pozitivnih faza na jednoj strani molekule te svih negativnih faza na drugoj strani molekule. U ovoj molekularnoj orbitali je gustoća elektrona raspodijeljena na sve 4 p orbitale, a na 2. i 3. ugljikovom atomu je nešto veća u odnosu na preostala dva.  $\pi_1$  molekulska orbitala je iznimno stabilna, a razlog tome je postojanje triju veznih interakcija te elektroni koji su delokalizirani preko cijele molekule buta-1,3-diena. Također, ova MO pokazuje parcijalni karakter  $\pi$ -veze između 2. i 3. ugljikovog atoma i taj parcijalni karakter  $\pi$ -veze uzrokuje smanjenje energije planarne konformacije buta-1,3-diena te zbog toga jednostruka veza između 2. i 3. ugljikovog atoma ima manju duljinu (1.48 Å) u odnosu na jednostruku vezu kod alkana (1.54 Å).



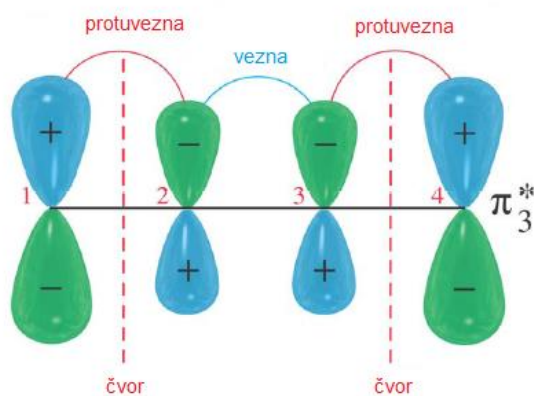
Slika 3.  $\pi_1$  MO buta-1,3-diena

Druga molekulska orbitala buta-1,3-diena,  $\pi_2$ , ima 1 vertikalni čvor u središtu molekule. U ovoj MO prisutne su vezne interakcije između prvih dva te između posljednja dva ugljikova atoma u molekuli. Prisutna je i jedna protuvezna interakcija, i to između 2. i 3. ugljikovog atoma te je stoga ova molekulska orbitala vezna orbitala. Ima nešto višu energiju od  $\pi_1$  molekulske orbitale te je nešto slabija od nje.



Slika 4.  $\pi_2$  MO buta-1,3-diena

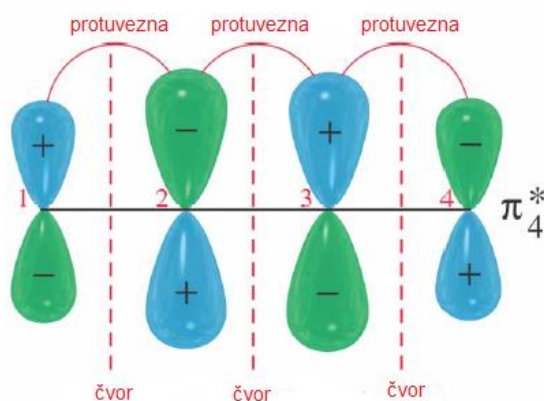
$\pi_3^*$  molekulska orbitala je 3. molekulska orbitala buta-1,3-diena i ima 2 čvora. U ovoj MO je prisutna vezna interakcija između 2. i 3. ugljikovog atoma te dvije protuvezne interakcije - između prvih dva i posljednja dva ugljikova atoma u molekuli. Stoga je ova MO protuvezna i u osnovnom stanju je ona nepopunjena.



Slika 5.  $\pi_3^*$  MO buta-1,3-diena

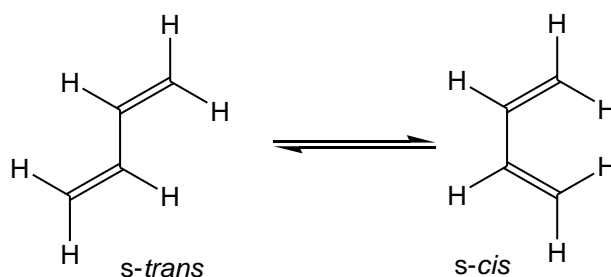
$\pi_4^*$  je 4. molekulska orbitala i ona sadrži 3 čvora te je u potpunosti protuvezna jer ima protuvezne interakcije između svih parova susjednih ugljikovih atoma. U usporedbi s

preostale 3 MO buta-1,3-diena, ova molekulska orbitala ima najvišu energiju, a u osnovnom stanju je također nepopunjena.



Slika 6.  $\pi_4^*$  MO buta-1,3-diena

Buta-1,3-dien ima 4  $\pi$  elektrona i oni se smještaju u navedene 4 molekulske orbitale – dvije vezne i dvije protuvezne. Prema Paulijevom principu isključenja, u svaku MO mogu se smjestiti maksimalno 2 elektrona suprotnoga spina te se MO s nižom energijom popunjavaju prve. Stoga, 4  $\pi$  elektrona se smještaju u  $\pi_1$  i  $\pi_2$  molekulske orbitale. S obzirom da su vezne molekulske orbitale popunjene, a protuvezne ostaju prazne, molekula buta-1,3-diena je iznimno stabilna. Jednostruka veza između 2. i 3. ugljikovog atoma ima parcijalni karakter dvostruke veze koji uzrokuje dodatnu stabilnost molekule u planarnoj konformaciji. U toj je konformaciji moguće preklapanje između dva navedena ugljikova atoma te se tako povećava stabilnost molekule buta-1,3-diena. Moguće su dvije konfiguracije: *s-cis* i *s-trans*, a one nastaju rotacijom oko jednostruke veze i analogne su *trans* i *cis* izomerima oko dvostruke veze. S obzirom da je barijera za rotaciju relativno malena (29 kJ/mol), pretvorba između ovih konfiguracija moguća je već pri sobnoj temperaturi.



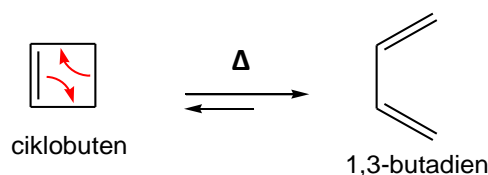
Slika 7. *S-trans* i *s-cis* konfiguracija buta-1,3-diena

## 1.2. Pericikličke reakcije<sup>2,3</sup>

Pericikličke reakcije su usklađene reakcije ciklizacije nezasićenih spojeva koje se odvijaju u jednom stupnju, kroz cikličko prijelazno stanje. Za njihovo odvijanje potrebna je toplina ili svjetlost te su one u potpunosti stereospecifične, tj. iz jednog stereoizomera reaktanta nastaje samo jedan stereoizomer produkta. Na tijek pericikličkih reakcija utječe broj  $\pi$  veza uključenih u reakciju te uvjeti u kojima se one odvijaju (termički i fotokemijski). Na temelju Woodward-Hoffmannovih pravila, koja se temelje na molekulskim orbitalama i simetriji molekula koje sudjeluju u reakciji, može se odrediti kojim reakcijama podliježe određeni spoj. Pericikličke reakcije mogu biti elektrocikličke ili reakcije cikloadicije.

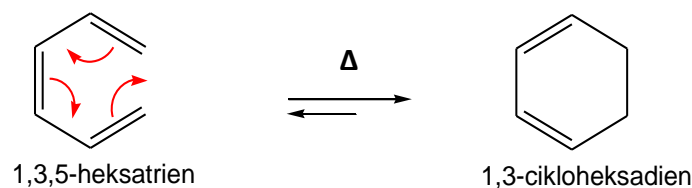
### *Elektrocikličke reakcije*

Elektrocikličke reakcije, tj. elektrociklička pregrađivanja, su reverzibilni procesi i uključuju otvaranje ili zatvaranje prstena. Kod ovih reakcija dolazi do uzajamnih pretvorbi konjugiranih poliena i cikloalkena. Kod otvaranja prstena dolazi do cijepanja  $\sigma$  veze cikličkog reaktanta i potom se formira konjugirani produkt s jednom dodatnom  $\pi$  vezom.



Slika 8. Elektrociklička reakcija otvaranja prstena

Kod zatvaranja prstena formira se ciklički produkt koji sadrži jednu dodatnu  $\sigma$  vezu i ima jednu  $\pi$  vezu manje u odnosu na reaktant.



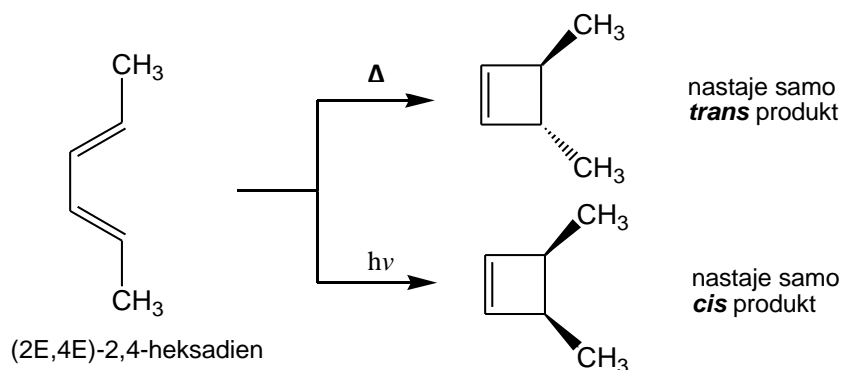
Slika 9. Elektrociklička reakcija zatvaranja prstena

Termičke reakcije se odvijaju pri osnovnom stanju elektrona u molekuli pri kojemu je  $\pi_2$  molekulaska orbitala HOMO, a  $\pi_3^*$  je LUMO.

<sup>2</sup> Pine S. H., *Organska kemija*, Školska knjiga, 3. izmjenjeno izdanje, Zagreb, **1994.**, str. 588-603; 1006-1010

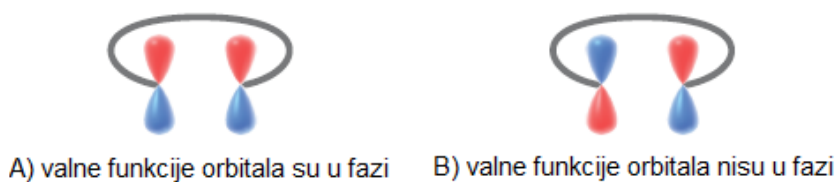
<sup>3</sup> Solomons T. W. G., Fryhle C. B., Snyder S. A., *Organic Chemistry* (11.izdanje), John Wiley & Sons, New York, USA, **2014.**, str. 581-625

Fotokemijske se reakcije odvijaju kada je elektron u pobuđenom stanju (prelazi iz  $\pi_2$  u  $\pi_3^*$ ) te je tada  $\pi_3^*$  HOMO, a  $\pi_4^*$  je LUMO. Smjer u kojem će biti pomaknuta ravnoteža elektrocikličkih reakcija ovisi o veličini prstena cikličkog spoja. Općenito, šesteročlani je prsten preferiran u odnosu na aciklički trien koji nastaje otvaranjem prstena. Nasuprot tome, aciklički dien je preferiran u odnosu na napeti četveročlani prsten. Elektrocikličke reakcije su potpuno stereospecifične, a stereokemija produkta ovisi o tome je li reakcija provedena termički ili fotokemijski.



Slika 10. Nastanak *trans*, odnosno *cis* produkata termičkom i fotokemijskom elektrocikličkom reakcijom (2E,4E)-2,4-heksadiena

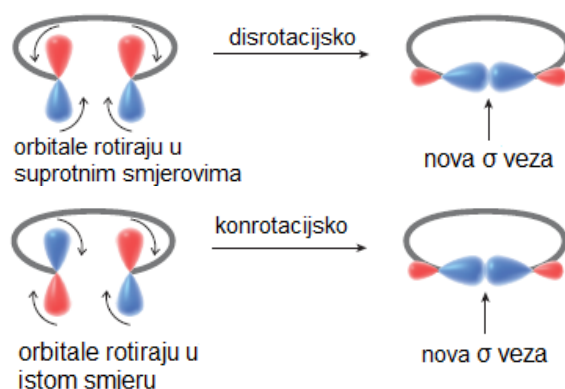
Ovisnost stereokemije produkta o uvjetima provođenja reakcije proizlazi iz HOMO acikličkog konjugiranog poliena, tj. iz p orbitala terminalnih ugljika. Ako su valne funkcije p orbitala u fazi, dolazi do preklapanja orbitalnih režnjeva s istim predznakom, formira se veza te je tada elektrociklička reakcija simetrički dopuštena, tj. energetski je povoljna jer je sačuvana simetrija međudjelujućih orbitala. Elektrociklička reakcija se ne odvija kada orbitale nisu u fazi te je tada reakcija simetrički zabranjena.



Slika 11. Prikaz p orbitala terminalnih atoma kod: A) simetrički dozvoljenih reakcija i B) simetrički zabranjenih reakcija

Kako bi se formirala veza, p orbitale terminalnih ugljikovih atoma konjugiranih diena moraju rotirati kako bi orbitalni režnjevi s istim predznakom stupili u interakciju, čime im se omogućuje preklapanje. Moguća su dva načina rotacije – disrotacijsko i konrotacijsko.

Disrotacijskim rotiranjem p orbitale rotiraju u suprotnim smjerovima i odvija se kada su orbitale u fazi, a konrotacijsko rotiranje se odvija u istom smjeru i to kada orbitale nisu u fazi.



Slika 12. Formiranje nove veze disrotacijskim i konrotacijskim rotiranjem p orbitala

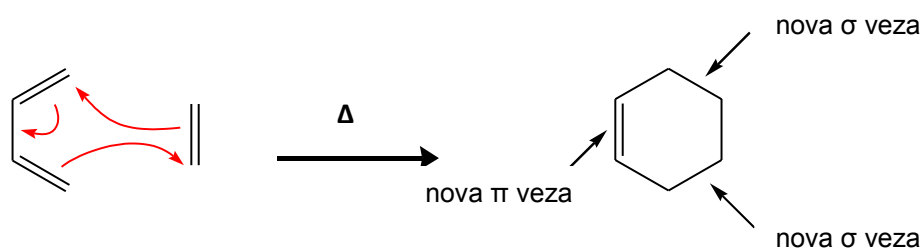
Za proučavanje stereokemije u elektrocikličkim reakcijama, proučava se orbitalna simetrija molekulske orbitale koja sadrži najslabije vezane  $\pi$  elektrone jer će ona sudjelovati u kemijskoj reakciji. Kod termičkih reakcija, to je HOMO poliena u osnovnom stanju elektrona. Broj dvostrukih veza u konjugiranom polienu ključan je za određivanje rotacije p orbitala. Kod konjugiranih poliena s neparnim brojem  $\pi$  veza, p orbitale terminalnih atoma su u fazi te se stoga termičke elektrocikličke reakcije odvijaju disrotativno, dok se za konjugirane poliene s parnim brojem  $\pi$  veza one odvijaju konrotativno jer HOMO konjugiranog diena ima iste orbitalne režnjeve terminalnih p orbitala sa suprotnih strana molekule. Tijek fotokemijskih reakcija se određuje na temelju HOMO u pobuđenom stanju, a s obzirom da ta MO ( $\pi_3^*$  kod 1,3-butadiena) ima suprotnu orijentaciju najudaljenijih p orbitala u usporedbi s HOMO u osnovnom stanju ( $\pi_2$  kod butadiena), princip zatvaranja prstena fotokemijskom elektrocikličkom reakcijom je suprotan zatvaranju prstena termičkom elektrocikličkom reakcijom za isti broj  $\pi$  veza. Dakle, fotokemijske elektrocikličke reakcije se odvijaju konrotativno za konjugirane poliene s neparnim brojem  $\pi$  veza te disrotativno za one s parnim brojem  $\pi$  veza. Broj  $\pi$  veza se odnosi na acikličke konjugirane poliene, koji u navedenim reakcijama mogu biti ili reaktanti ili produkti.

**Tablica 1.** Woodward-Hoffmann-ova pravila za elektrocikličke reakcije provedene u termičkim i fotokemijskim uvjetima

BROJ $\pi$ VEZA	TERMIČKE REAKCIJE	FOTOKEMIJSKE REAKCIJE
Paran	Konrotativno	Disrotativno
Neparan	Disrotativno	Konrotativno

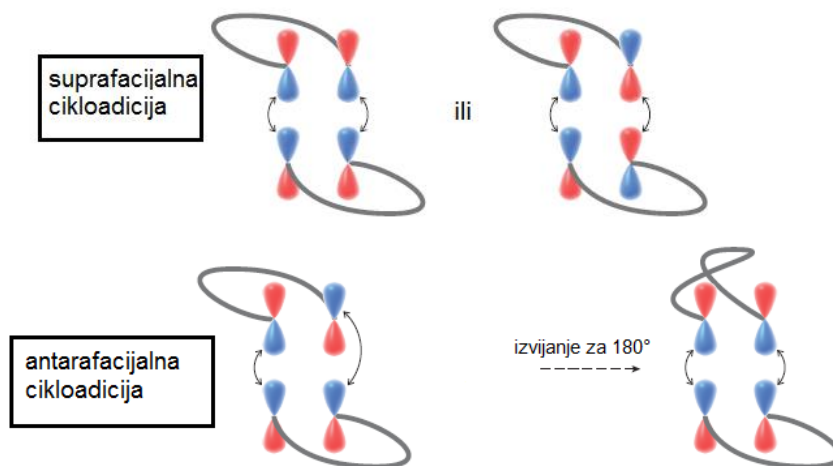
## Reakcije cikloadicije

Reakcija cikloadicije uključuje dva spoja s  $\pi$  vezama koji formiraju produkt s dvije nove  $\sigma$  veze.



Slika 13. Reakcija cikloadicije buta-1,3-diena i etena

Cikloadicijske reakcije su također usklađene i stereospecifične, mogu biti inicirane toplinom ili svjetlošću, a tijek reakcija je određen simetrijom MO reaktanata. Određene su brojem  $\pi$  elektrona prisutnih u oba reaktanta, a kod ovih se reakcija proučavaju p orbitale terminalnih ugljikovih atoma oba reaktanta. [4+2] cikloadicije se odvijaju termički, a nazivaju se i Diels-Alderovim reakcijama. U tim reakcijama reaktanti su dien s 4  $\pi$  elektrona i alken (dienofil) s 2  $\pi$  elektrona. [2+2] cikloadicijske reakcije se odvijaju fotokemijski, između 2 alkena od kojih svaki ima po 2  $\pi$  elektrona pri čemu nastaje ciklobutan. Moguća su 2 načina reakcije cikloadicije – suprafacijalno i antarafacijalno.

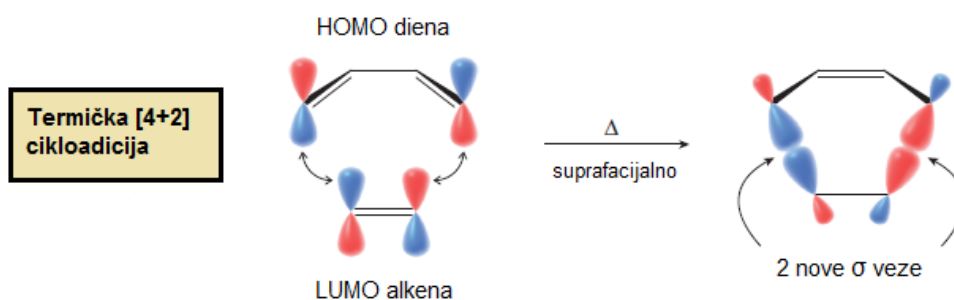


Slika 14. Suprafacijalna i antarafacijalna cikloadicija

Suprafacijalna cikloadicija se odvija kada su p orbitale oba reaktanta u fazi na istoj strani  $\pi$  sustava, a antarafacijalna se odvija kada se jedan  $\pi$  sustav mora izviti kako bi se mogle uskladiti p orbitale terminalnih ugljikovih atoma reaktanata, tj. kako bi bile u fazi. Kada je premještanje suprafacijalno, skupina koja se premješta ostaje s iste strane konjugiranog

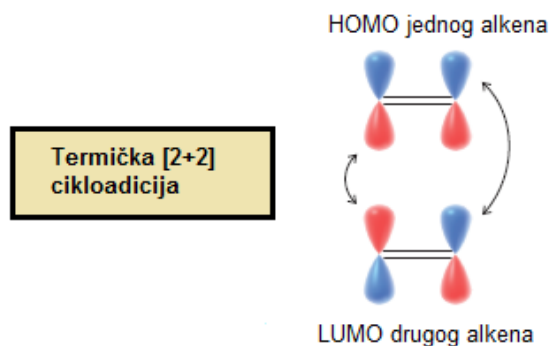


sustava i tada se zadržava orbitalna simetrija. Kod antarafacijalnog pregrađivanja trebalo bi doći do prelaska skupine na drugu stranu  $\pi$ -sustava kako bi se zadržala orbitalna simetrija. Taj je prijelaz skupina u usklađenoj reakciji geometrijski neprikladan te nije eksperimentalno pronađen. Zbog geometrijskih ograničenja malih prstenova, cikloadicije kojima se formiraju četveročlani ili šesteročlani prstenovi, moraju se odvijati suprafacijalno. Budući da cikloadicija uključuje prijenos elektronske gustoće s jednog reaktanta na drugi, jedan od tih reaktanta donira najslabije vezane elektrone (one u HOMO) praznoj orbitali drugog reaktanta koja može primiti elektrone (LUMO). Za analizu reakcije cikloadicije može se promatrati HOMO bilo kojeg reaktanta. Promatrajući npr. HOMO diena i LUMO alkena te simetriju p orbitala terminalnih atoma može se zaključiti da je omogućeno konstruktivno preklapanje oba para p orbitala pri čemu se stvaraju dvije  $\sigma$  veze. Dakle, [4+2] cikloadicija se odvija suprafacijalno pri termičkim uvjetima.



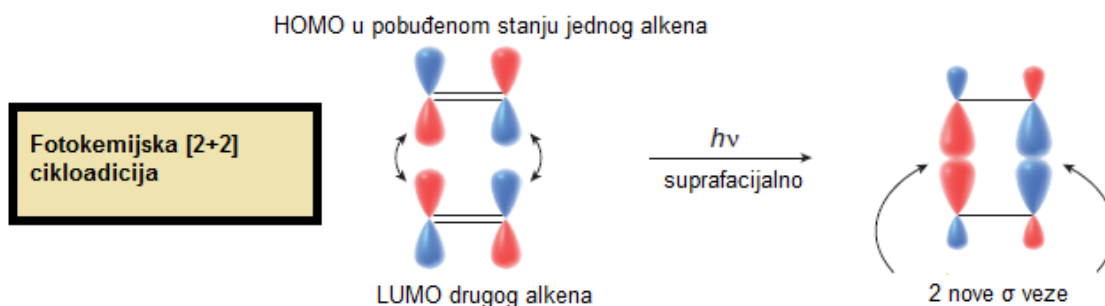
Slika 15. Prikaz termičke [4+2] cikloadicije između HOMO diena i LUMO alkena

Kod termičkih [2+2] cikloadicija ne mogu se preklapati oba para p orbitala. Da bi došlo do preklapanja, molekula bi se morala izviti te bi se reakcija odvijala antarafacijalno. No, taj se proces ne odvija kod stvaranja malih prstenova.



Slika 16. Prikaz nemogućnosti preklapanja oba para p orbitala čime je onemogućeno stvaranje nove veze

Kod fotokemijskih [2+2] cikloadicija, elektron pod djelovanjem svjetlosne energije prelazi iz HOMO u osnovnom stanju i prelazi u HOMO u pobuđenom stanju. Tada je omogućena suprafacijalna interakcija između te HOMO u pobuđenom stanju i LUMO drugog alkena te se stvaraju dvije nove  $\sigma$  veze.



Slika 17. Prikaz fotokemijske [2+2] cikloadicije između HOMO u pobuđenom stanju jednog alkena i LUMO drugog alkena

Dakle, reakcija cikloadicije će se odvijati kod termičkih cikloadicija koje uključuju neparan broj  $\pi$  veza ([4+2] cikloadicije) te kod fotokemijskih cikloadicija koje uključuju paran broj  $\pi$  veza ([2+2] cikloadicije) jer se kod tih reakcija cikloadicija odvija suprafacijalno.

**Tablica 2.** Woodward-Hoffmann-ova pravila za reakcije cikloadicije

BROJ $\pi$ VEZA	TERMIČKE REAKCIJE	FOTOKEMIJSKE REAKCIJE
Paran	Antarafacijalno	Suprafacijalno
Neparan	Suprafacijalno	Antarafacijalno

## 2. REZULTATI I RASPRAVA

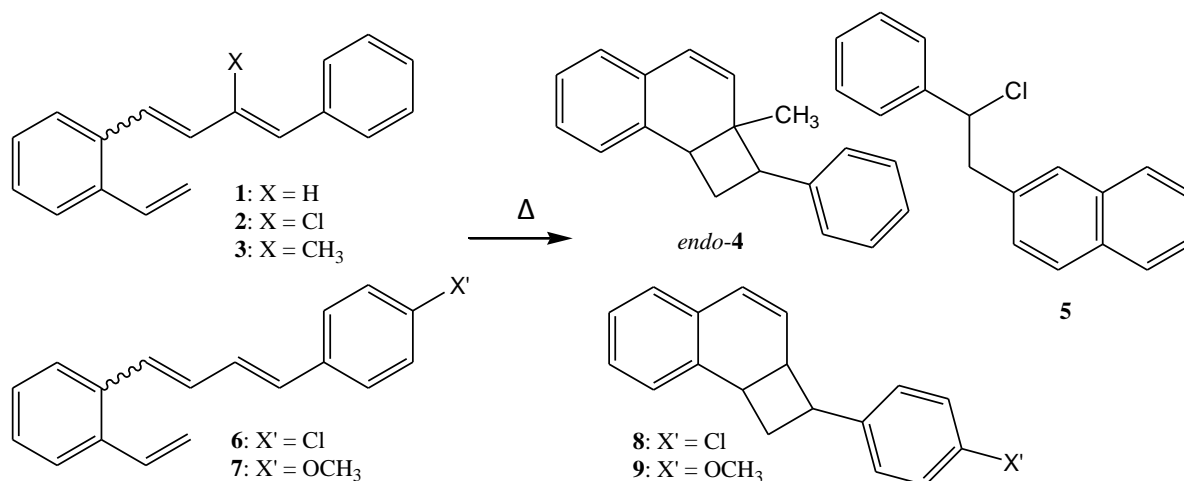
### 2.1. Uvod

Elektrocikličke reakcije predstavljaju važan oblik sinteze kompleksnih policikličkih struktura, a mogu se odvijati termički ili fotokemijski, pri čemu nastaju potpuno različiti produkti. U ovom radu sintetizirani su metoksi- supstituirani dibutadienski derivati, koji su zatim podvrgnuti termičkim reakcijama u svrhu stvaranja novih policikličkih struktura.

Uz termičke, proučavane su i fotokemijske reakcije nesupstituiranog derivata butadiena kojima nastaje [3.2.1]biciklički sustav. U svrhu funkcionalizacije bicikličkog sustava, provedene su reakcije fotokatalitičke oksigenacije na benzobiciklo[3.2.1]oktadienu koristeći pritom kationski i anionski metalirani Mn(III) porfirin kao katalizator.

## 2.2. Termičke reakcije metoksi butadienskog derivata 16

Među termičkim transformacijama butadiena posebno su ispitivani nesupstituirani derivati te derivati supstituirani s klorom, metilnom skupinom i metoksi skupinom, pri čemu je dobiven niz interesantnih policikličkih struktura koje su prikazane na shemi 1.<sup>4,5</sup>



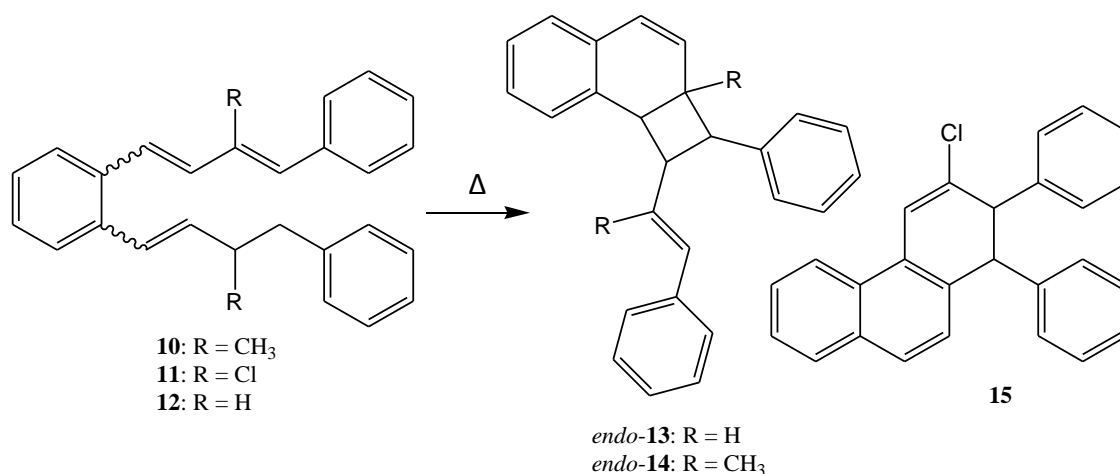
Shema 1. Produkti termičkih reakcija dosad ispitanih butadiena

Termičkom reakcijom nesupstituiranog benzooctatetraena **1** i benzooctatetraena supstituiranog s metilnom skupinom **3** nastaje biciklo[4.2.0]oktadienski produkt *endo-4*, a kod spoja supstituiranog s klorom (**2**) nastaje produkt **5**. Pretpostavlja se da spoj **5** nastaje kao konačni produkt homolitičkog cijepanja veze biciklo[4.2.0]oktadienskog spoja koji nastaje tijekom reakcije. Uvođenjem klora i metoksi skupine kao supstituenata u *para*-položaju aromatskog prstena te termičkom reakcijom tako nastalih spojeva **6** i **7** dobiveni su samo biciklo[4.2.0]oktadienski produkti **8** i **9**.

Da bi se ispitalo utjecaj proširene delokalizacije elektrona na tijek termičke reakcije, u sustav je uvedena još jedna etenska veza te je tako proširen konjugirani sustav. Termičkim reakcijama priređenih dibutadienskih derivata **10-12** je uz ciklobutanski derivat *endo-13* i *endo-14* (nađen i kod monosupstituiranih derivata), izoliran i ciklički derivat **15** prikazan na shemi 2.

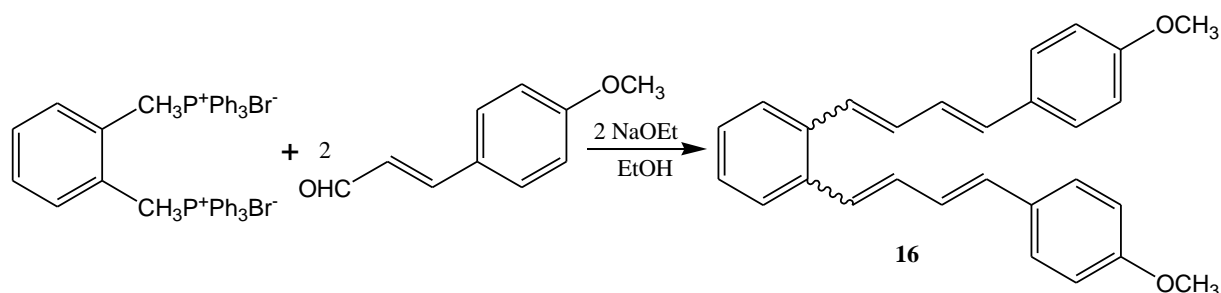
4. Vuk, D., Marinić Ž., Molčanov K., Margetić D., Škorić I., Thermal electrocyclic reactions II: Benzoocetate and benzodecapentaenes, *Tetrahedron Lett.* **70** (2014) 886-891

5. Zelenika, A., *Završni rad*, „Termičke elektrociklizacije metoksi i klor derivata benzo-oktatetraena”, Zagreb, **2013**.



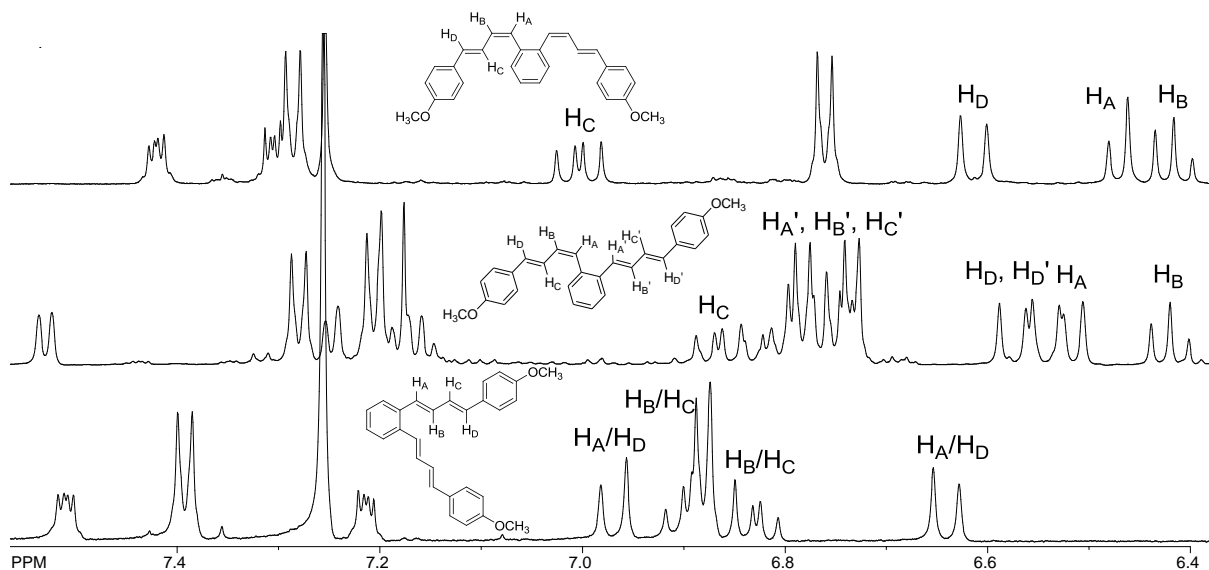
Shema 2. Produkti termičkih reakcija disupstituiranih butadiena

U nastavku istraživanja, u ovom je radu jednostavnom Wittigovom reakcijom priređen dibutadienski derivat supstituiran u *para*-položaju aromatskog prstena s metoksi- skupinom (jakom elektron-donorskom skupinom) kako bi se ispitaio njezin utjecaj na tijek termičke reakcije.



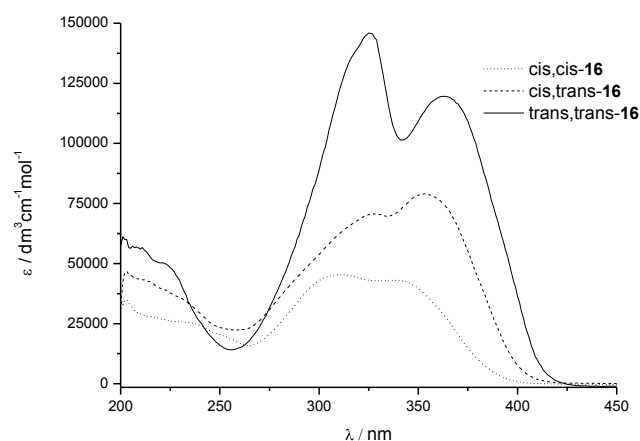
Shema 3. Wittigova reakcija

Reakcijom je iz jednog ekvivalenta  $\alpha,\alpha'$ -ditrifetilfosfonijeve soli *o*-ksilena i dva ekvivalenta *trans*-4-metoksicimtaldehida uz natrijev etoksid kao bazu dobiven produkt **16** (shema 3). Budući da Wittigova reakcija nije stereospecifična, kao produkt je nastala smjesa triju geometrijskih izomera: *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-, koji su odvojeni kolonskom kromatografijom na silikagelu uz petroleter/diklormetan kao eluens. Na slici 1. prikazani su <sup>1</sup>H NMR spektri sva 3 izomera metoksi derivata **16**, s naglašenim etilenskim protonima, koji se u sva 3 spektra pojavljuju kao dublet ili dublet dubleta između 6,42-7,00 ppm. Zbog povećane planarnosti molekule *trans,trans*-izomera, njegovi su etilenski protoni pomaknuti prema višem polju nego što su signali protona *cis*-izomera.



Slika 1.  $^1\text{H}$  NMR spektri *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*- izomera spoja **16** ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)

Iz prethodnih istraživanja poznato je da dobiveni butadienski spojevi najbolje apsorbiraju UV zračenje u području valnih duljina od 300–400 nm, što znači da se radi o visoko konjugiranim nezasićenim sustavima. Iz UV spektara izoliranih izomera metoksi derivata **16**, jasno je vidljiv utjecaj konfiguracije na apsorpcijske karakteristike jer *trans,trans*-izomer pokazuje batokromni pomak u odnosu na preostala dva izomera. Također, ima veći molarni apsorpcijski koeficijent, a uzrok tome je povećana planarnost molekule izomera *trans,trans*-konfiguracije i mogućnost bolje delokalizacije  $\pi$  elektrona.



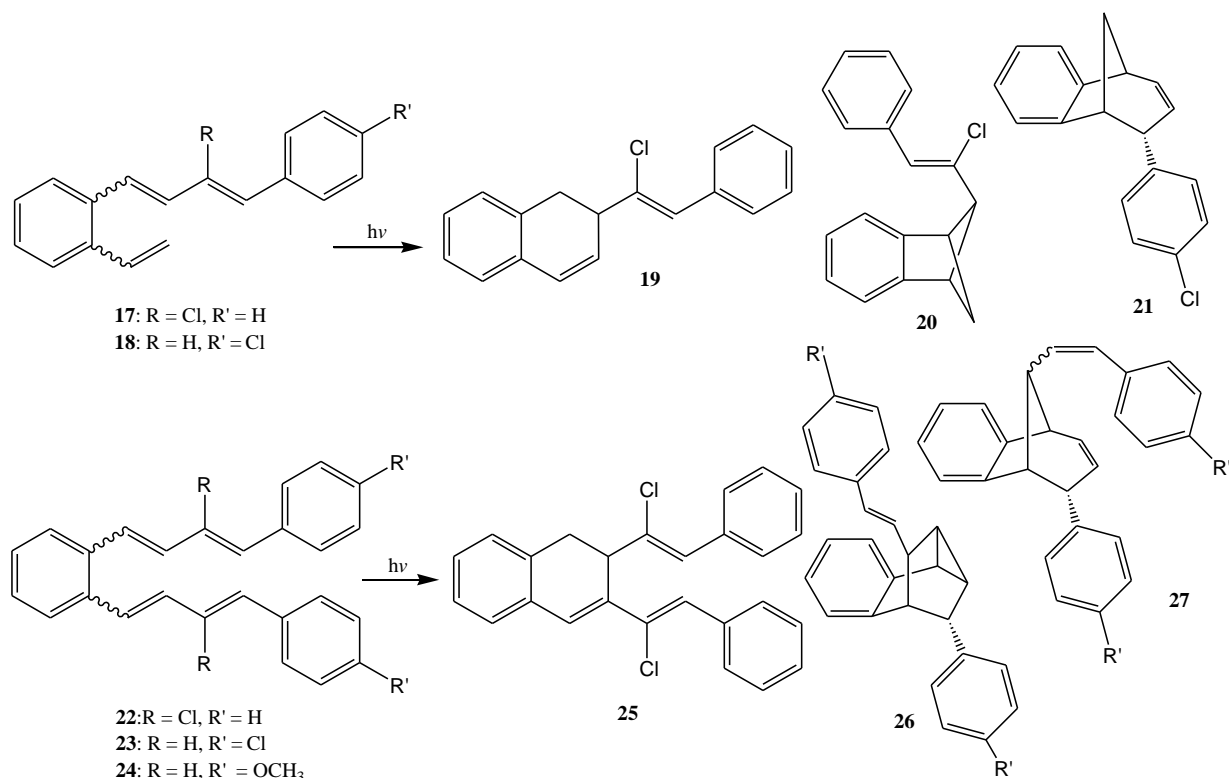
Slika 2. UV spektar *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*- izomera spoja **16**, snimljen u etanolu

S ciljem proučavanja utjecaja metoksi skupine u *para*-položaju aromatskog prstena, smjesa triju izomera podvrgnuta je termičkoj reakciji u toluenu uz refluks. Reakcija se provodila tijekom 8, 16 i 25 sati. Na temelju ranijih istraživanja sličnih početnih spojeva (shema 1. i 2.)

očekivano je dobivanje novih policikličkih struktura. No, za razliku od prethodnih istraživanja, u ovom slučaju je nakon 25 sati izoliran samo početni derivat **16** uz nešto raspadnutih produkata. Uzrok tome mogu biti različiti utjecaji dvije metoksi skupine u *para*-položajima aromatskih prstenova na rubovima molekule. Kompetitivni sterički i/ili elektronski utjecaji supstituenata na tijek termičkih reakcija dibutadiena očito su izraženiji u odnosu na prethodno istraživene nesupstituirane ili monosupstituirane butadienske derivate.

### 2.3. Fotokemijske reakcije dibutadienskog derivata 28

Butadienski derivati su podložni i fotokemijskim reakcijama koje se odvijaju iz pobuđenog stanja, a pritom nastali fotoprodukti se znatno razlikuju od produkata termičkih reakcija istih polaznih spojeva. Prethodne studije su pokazale da različito supstituirani butadienski derivati mogu dati niz različitih policikličkih struktura (shema 4.<sup>6,7</sup>), među kojima je biciklo[3.2.1]oktadienska struktura, koja je pronađena u mnogim biološki aktivnim spojevima.<sup>8</sup>



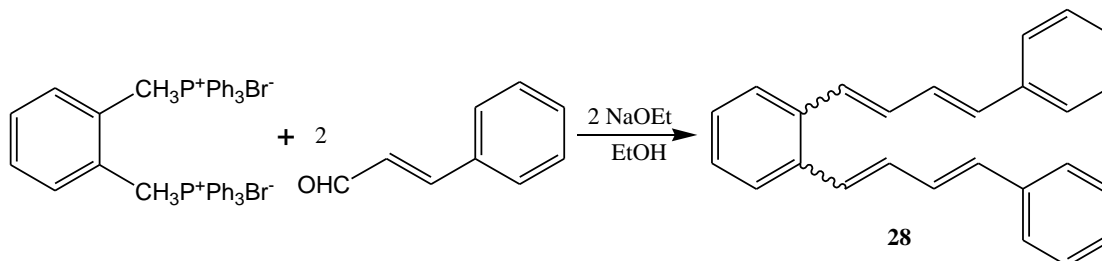
Shema 4. Produkti fotokemijskih reakcija dosad ispitivanih derivata butadiena

6. Vuk, D., Potroško, D., Šindler-Kulyk, M., Marinić, Ž., Molčanov K., Kojić-Prodić, B., Škorić, I., Synthesis and photochemical transformations of new butadiene chromophores: The influence of the nature and position of chlorine substituent on the photoinduced behaviour, *Journal of Molecular Structure* 1051 (2013) 1–14

7. Vuk, D., Marinić Ž., Škorić I., Photochemical approach to new polycyclic substrates suitable for further photocatalytic functionalization, *Chroatica chemia acta*, 87, (2014), 4: 465-473

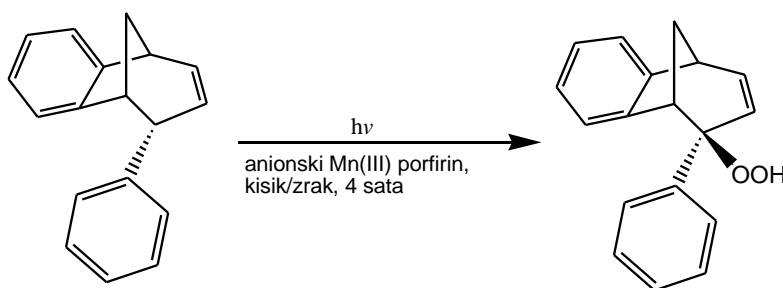
8. Pisset, M., Coquerel, Y., Rodriguez, J., *Chem. Rev.* 2013, 113, 525–595

Kao nastavak istraživanja, u ovom je radu Wittigovom reakcijom (shema 5.) iz  $\alpha,\alpha'$ -ditrifetilfosfonijeve soli *o*-ksilena i dva ekvivalenta cimtaldehida priređen nesupstituirani dibutadienski derivat **28** kako bi se ispitaio utjecaj proširene konjugacije na tijek fotokemijske i fotokatalitičke reakcije.



Shema 5. Wittigova reakcija

Fotokemijskom reakcijom dobivenog derivata **28** priređen je benzobiciklo[3.2.1]oktadienski derivat **29**, s ciljem provođenja funkcionalizacije tog sustava reakcijom fotokatalitičke oksidacije. Reakcija fotokatalitičke oksigenacije je jedan od načina kojima se vrlo jednostavno može provesti funkcionalizacija različitih policikličkih struktura koje se ne mogu funkcionalizirati drugim postupcima. Dosad se provela funkcionalizacija različitih bicikličkih struktura s kationskim i anionskim metaliranim mangan(III) porfirinom, pri čemu su dobiveni razni novi sustavi<sup>9</sup>. Na temelju rezultata dobivenih fotokatalitičkom oksigenacijom mono derivata (shema 6), u ovom je radu izvršeno istraživanje na dibutadienskom derivatu **28**, jer se očekuje da bi reakcije na navedenom sustavu također dale zanimljive strukture.



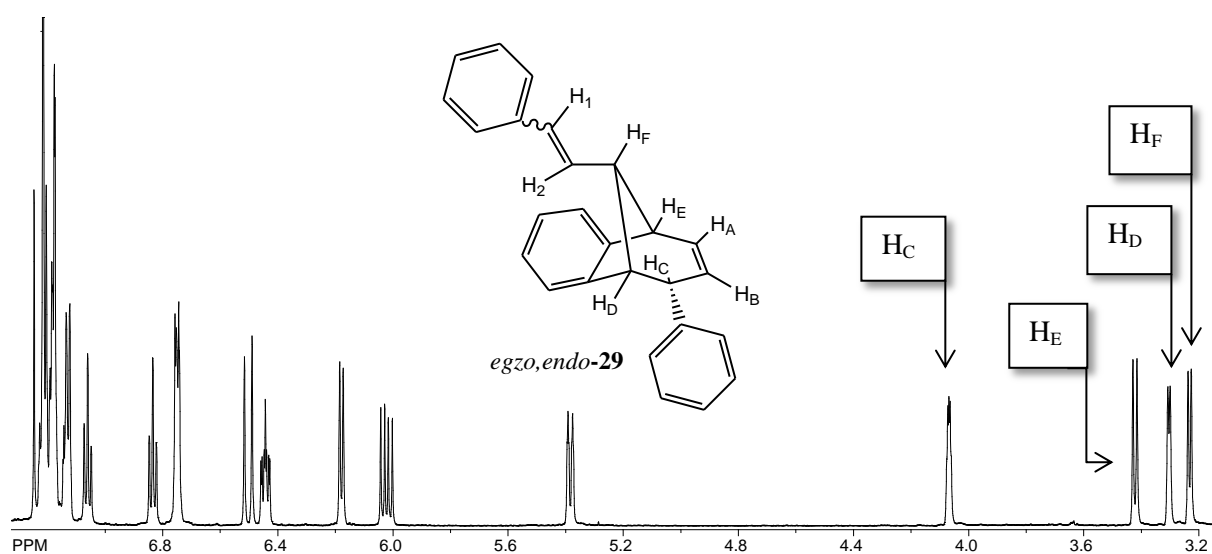
Shema 6. Fotokatalitička reakcija mono derivata butadiena

Smjesa izomera spoja **28**, koja je dobivena Wittigovom reakcijom, najprije je podvrgnuta fotokemijskoj reakciji na valnoj duljini od 350 nm u vremenu od 15 sati. Nakon pročišćavanja sirove fotosmjese, dobiven je biciklički spoj **29** čiji je <sup>1</sup>H NMR spektar prikazan na slici 3.

9. Vuk, D., Horvath, O., Marinić Ž., Škorić I., Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1] octadiene skeleton possessing one isolated double bond via photocatalytic oxygenation, *Journal of Molecular Structure* 1107 (2016) 70-76



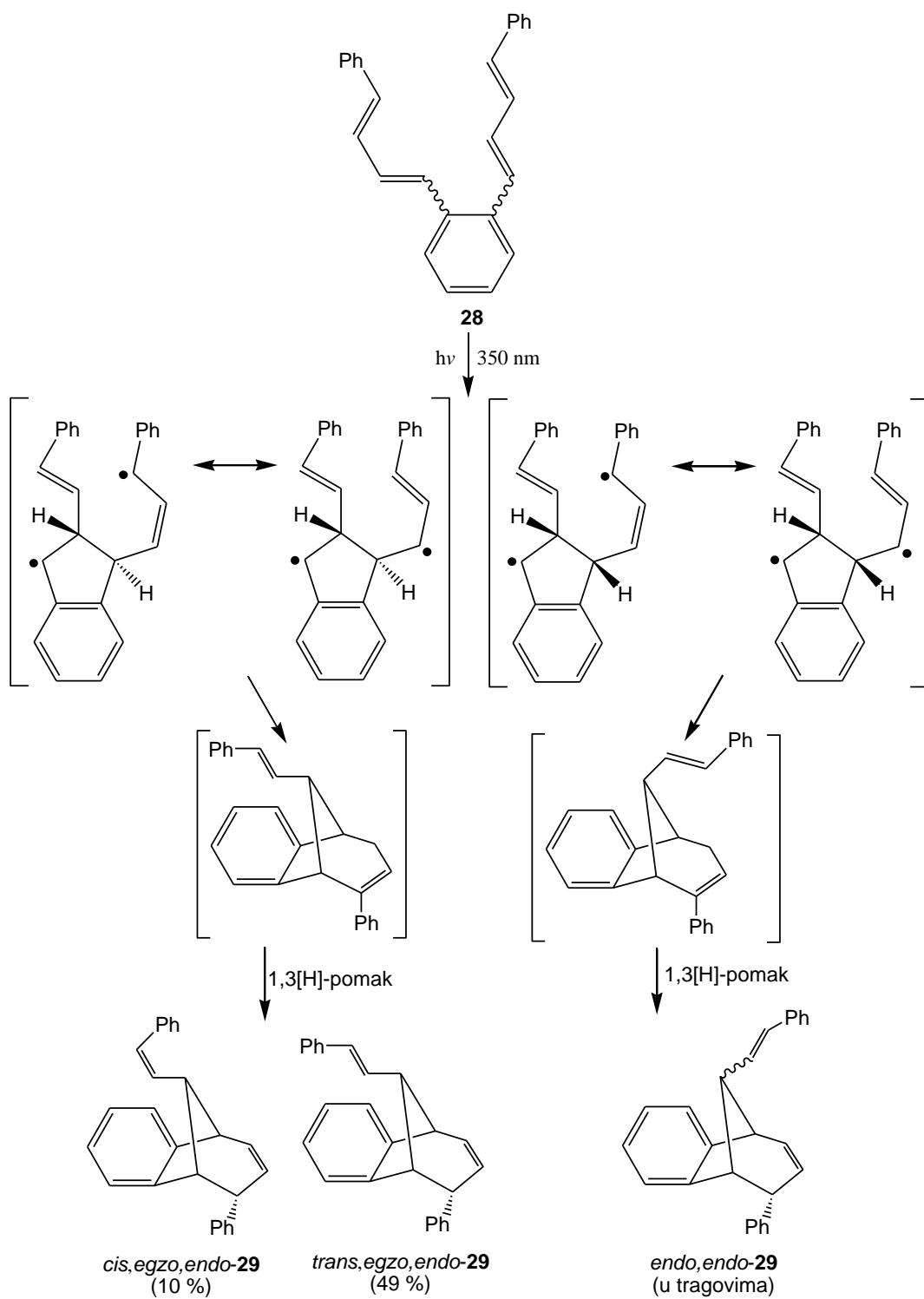
Na spektru su označeni odgovarajući signali četiri alifatska protona ( $H_C$ ,  $H_D$ ,  $H_E$ ,  $H_F$ ), koji se na bicikličkoj strukturi nalaze na 3,2-4,1 ppm.



Slika 3.  $^1\text{H}$  NMR spektar *egzo,endo*- izomera spoja **29** ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)

Mehanizam nastajanja spoja **29** prikazan je na shemi 7. Utvrđeno je da su reakcijom fotocikloadicije nesupstituiranog derivata dibutadiena dobivene 3 benzobicyklo[3.2.1]oktadienske strukture<sup>10</sup>. Navedeni derivat podliježe intramolekularnoj fotocikloadiciji stvarajući pritom *egzo,endo*-**29** kao glavni produkt, a uz to, u manjoj mjeri nastaje i *endo,endo*-**29**.

10. Škorić, I., Kikaš, I., Kovacs, M., Fodor, L., Marinić, Ž., Molčanov K., Kojić-Prodić, B., Horvath O., Synthesis, Photochemistry and Photophysics of Butadiene Derivatives: Influence of the Methyl Group on the Molecular Structure and Photoinduced Behavior, *The Journal Of Organic Chemistry*, **2011**, 76, 8641–8657



Shema 7. Mehanizam fotokemijske reakcije nesupstituiranog derivata dibutadiena **28**

## 2.4. Fotokatalitičke reakcije spoja 29

Jedna od metoda funkcionalizacije dobivenih policikličkih struktura je i reakcija fotokatalitičke oksigenacije. Reakcije su provedene osvjetljavanjem otopine bicikličkog spoja **29** i Mn(III) porfirina kao katalizatora (anionski i kationski) uz miješanje tijekom 16 i 25 sati, pri čemu je reakcijska smjesa propuhivana kisikom i zrakom. Osvjetljavanjem reakcijske smjese W-halogenom lampom uz cirkuliranje filterske otopine ( $\lambda > 380$  nm), svjetlo apsorbira isključivo porfirin te se stoga nastale kemijske promjene nedvojbeno pripisuju fotoinduciranoj reakciji koja uključuje pobuđeno stanje ovog katalizatora. Analiziranjem  $^1\text{H}$  NMR spektara reakcijskih smjesa nakon provedenih reakcija na spoju **29**, ustanovljeno je da su nesupstituirani dibutadienski derivati praktički nereaktivni u fotokatalitičkim oksigenacijama u odnosu na odgovarajuće nesupstituirane butadienske analoge, jer je i nakon 25 sati uglavnom nađen samo početni spoj **29**. S obzirom da ni uz anionski, ni uz kationski katalizator nisu dobiveni očekivani produkti, može se zaključiti da je ispitivana biciklička struktura toliko stabilna da ne može podlijeći reakciji fotokatalitičke oksigenacije.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Opće napomene

$^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektri snimljeni su na instrumentu Bruker AV-600 te AV-300 spektrometru, koji rade na frekvenciji od 600 MHz i 300 MHz za  $^1\text{H}$  jezgre i frekvenciji od 150 MHz te 75 MHz za  $^{13}\text{C}$  jezgre. NMR spektri snimani su u  $\text{CDCl}_3$  kao otapalu koristeći tetrametilsilan kao referenciju. UV spektri snimljeni su na Varian CARY 50 UV / VIS spektrofotometru. IR spektri snimljeni su na Bruker Vertex 70 FTIR spektrofotometru s MIR-ATR detektorom, a HRMS spektri snimljeni su na 4800 MALDI TOF/TOF Analyzer spektrometru.

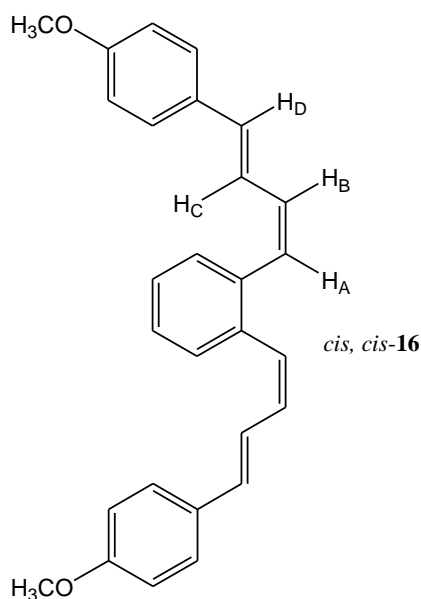
Tališta su određena na Original Kofler Mikroheitzisch uređaju (Reichert, Wien). Eksperimenti osvjtljavanja provedeni su u fotokemijskom reaktoru Rayonet RPR 100, opremljenom sa 16 žarulja uskog spektra (RPR 350 nm). Kromatografska odjeljivanja provedena su na kolonama punjenima silikagelom (Kemika, Merck, Across 0,063 – 0,2 nm) i na pločama presvučenima tankim slojem silikagela (0,2 mm, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Merck).

Otapala su pročišćavana destilacijom. Spoj *trans*-4-metoksicimtaldehid (Acros) je kupovna kemikalija.

Difosfonijeva sol  $\alpha, \alpha'$ -*o*-ksilendibromida priređena je u našem laboratoriju.

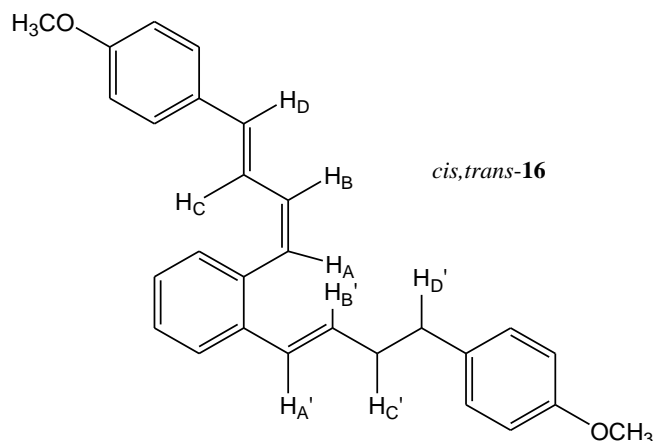
### 3.2. Priprava 1,2-di(4-(4-metoksifenil)buta-1,3-dienil)benzena (16)

U troglu tikvicu od 100 ml stavi se 50 ml apsolutnog etanola, sušenog na molekulskim sitima. U tikvicu se doda se 1,97 g (0,0025 mol) difosfonijeve soli koja se miješanjem suspendira u tikvici. Nakon toga dodaje se 0,891 g (0,0055 mol; 2,2 eq) *trans*-4-metoksicimtaldehida. Tikvica se zatvori klorkalcijskom cijevi, a u međuvremenu se u lijevku za dokapavanje pripravi otopina natrijevog etoksida otapanjem 0,1265 g (0,0055 mol; 2,2 eq) elementarnog natrija u 7 ml apsolutnog etanola. Otopina natrijevog etoksida se dokapa u suspenziju soli. Tempo dokapavanja određuje brzina konverzije nastalog ilida, što se prati promjenom boje reakcijske smjese. Nastala blijedo – žuta otopina miješa se preko noći. Nakon toga etanol se otpari, doda se voda i produkt se ekstrahira s toluenom (3 x 30 ml). Nakon sušenja na MgSO<sub>4</sub>, toluen se otpari, pri čemu se dobiva žućkasta smjesa izomera. Nakon prve kromatografije na koloni uklonjeni su eventualni ekstrahirani nusprodukti. Iskorištenje na produktima iznosi 70% (24% *cis,cis*-, 69% *cis,trans* i 7% *trans,trans*-izomera prema <sup>1</sup>H NMR spektru). Dobiveni izomeri izolirani su kolonskom kromatografijom na silikagelu koristeći pritom petroleter/diklormetan (15% diklormetana) kao eluens. Početni spoj **16** prethodno je opisan u literaturi<sup>11</sup>.



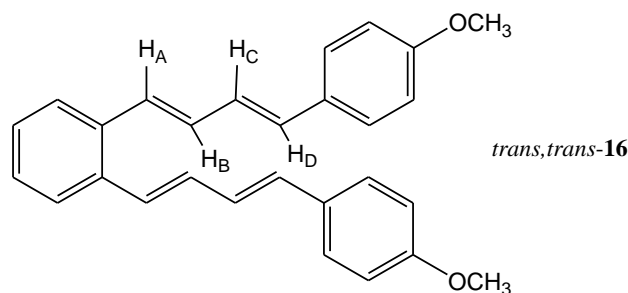
*cis,cis*-**1,2-di(4-(4-metoksifenil)buta-1,3-dienil)benzen (16)**: 24%, bezbojno ulje; R<sub>f</sub> = 0,61 (petroleter/diklormetan [40% diklormetana]); UV (96% EtOH) λ<sub>max</sub>/nm (ε/dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 339 (42987), 311 (45313); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz) δ/ppm: 7,42 (d, 1H, J = 9,0 Hz, H<sub>ar</sub>), 7,31 (d, 1H, J = 9,0 Hz, H<sub>ar</sub>), 7,29 (d, 2H, J = 8,7 Hz), 7,00 (dd, 1H, J = 15,5; 10,9 Hz, H<sub>C</sub>), 6,76 (d, 2H, J = 8,7 Hz), 6,62 (d, 1H, J = 15,5 Hz, H<sub>D</sub>), 6,47 (d, 1H, J = 11,2 Hz, H<sub>A</sub>), 6,42 (t,

$^1\text{H}$ ,  $J = 11,2$  Hz,  $\text{H}_\text{B}$ ), 3,76 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 158,8 (s), 136,2 (s), 133,6 (d), 130,6 (d), 129,7 (s), 129,5 (d), 128,1 (d), 127,4 (2d), 126,3 (d), 123,3 (d), 113,6 (2d), 56,424,7 (q).



*cis,trans*-**1,2-di(4-(4-metoksifenil)buta-1,3-dienil)benzen (16)**: 69%, žuto ulje;  $R_f = 0,61$  (petroleter/diklormetan [40% diklormetana]); UV (96% EtOH)  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ): 353 (78997), 327 (70520); IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3027, 1602 (C=C, ar), 1509 (C=C), 1250 ( $\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{CH}_3$ ), 1174, 1032, 751;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,53 (d, 1H,  $J = 7,7$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7,28 (d, 2H,  $J = 8,7$  Hz), 7,25 (d, 1H,  $J = 7,7$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7,21 (d, 2H,  $J = 8,7$  Hz), 7,19 (t, 1H,  $J = 7,7$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7,16 (t, 1H,  $J = 7,7$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6,87 (dd, 1H,  $J = 15,6; 11,1$  Hz,  $\text{H}_\text{C}$ ), 6,78 (d, 2H,  $J = 8,7$  Hz), 6,73 (d, 2H,  $J = 8,7$  Hz), 6,72-6,82 (m, 3H), 6,58 (d, 1H,  $J = 15,6$  Hz,  $\text{H}_\text{D}/\text{H}_\text{D}'$ ), 6,54 (d, 1H,  $J = 15,6$  Hz,  $\text{H}_\text{D}/\text{H}_\text{D}'$ ), 6,52 (d, 1H,  $J = 11,1$  Hz,  $\text{H}_\text{A}$ ), 6,42 (t, 1H,  $J = 11,1$  Hz,  $\text{H}_\text{B}$ ), 3,74 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3,70 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 158,9 (s), 158,8 (s), 135,7 (s), 135,4 (s), 133,6 (d), 132,1 (d), 130,9 (d), 130,6 (d), 130,0 (d), 129,8 (s), 129,7 (s), 129,2 (d), 127,8 (d), 127,3 (2d), 127,1 (2d), 126,8 (d), 126,4 (d), 124,9 (d), 123,1 (d), 113,7 (2d), 113,6 (2d), 54,80 (q), 54,77 (q).

11. Vuk, D., Molčanov, K., Škorić, I., Novel arylated chloro- and methoxy-1,3-dibutadienes: Influence of substituents on molecular conformation and crystal packing, *Journal of Molecular Structure* 1068 (2014) 124–129



*trans,trans*-1,2-di(4-(4-metoksifenil)buta-1,3-dienil)benzen (**16**): 7%, žuti kristali;  $T_t$  212-214 °C;  $R_f$  = 0,61 (petroleter/diklormetan [40% diklormetana]); UV (96% EtOH)  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ): 363 (119776), 325 (145566);  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,51 (d, 1H,  $J = 9,1$  Hz,  $H_{\text{ar}}$ ), 7,40 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz), 7,21 (d, 1H,  $J = 9,1$  Hz,  $H_{\text{ar}}$ ), 6,97 (d, 1H,  $J = 15,1$  Hz,  $H_{\text{A}}/H_{\text{D}}$ ), 6,90 (dd, 1H,  $J = 15,1; 10,5$  Hz,  $H_{\text{B}}/H_{\text{C}}$ ), 6,88 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz), 6,83 (dd, 1H,  $J = 15,1; 10,5$  Hz,  $H_{\text{B}}/H_{\text{C}}$ ), 6,64 (d, 1H,  $J = 15,1$  Hz,  $H_{\text{A}}/H_{\text{D}}$ ), 3,83 (s,  $-\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 158,9 (s), 135,2 (s), 132,1 (d), 131,2 (d), 129,7 (s), 128,7 (d), 127,2 (2d), 127,1 (d), 126,9 (d), 125,7 (d), 113,7 (2d), 54,8 (q); HRMS (TOF  $\text{ES}^+$ )  $m/z$  računato (za smjesu geometrijskih izomera **16**) za  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2$  394,1927; pronađeno 394,1937.

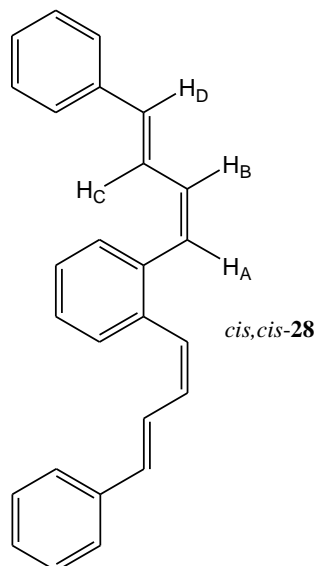
### 3.3. Termička reakcija 1,2-di(4-(4-metoksifenil)buta-1,3-dienil)benzena (**16**)

Spoj *cis*-**16** (100 mg, 0,19 mmol) otopljen je u 50 ml toluena i otopina je ostavljena da refluksira 8, 16 i 25 h. Iz tih otopina ohlađenih na sobnu temperaturu upari se otapalo na rotavaporu. Nakon otparavanja toluena snimljeni su  $^1\text{H NMR}$  spektri sirovih reakcijskih smjesa. Ustanovljeno je da u sva tri slučaja u reakcijskoj smjesi nađen uglavnom neizreagirani početni spoj **16** te da nema novonastalih produkata.

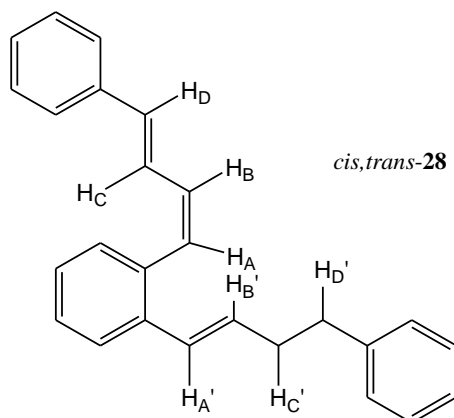
### 3.4. Priprava 1,2-di(4-fenilbuta-1,3-dienil)benzena (**28**)

U troglu tikvicu od 100 mL stavi se 50 mL apsolutnog etanola sušenog na molekulskim sitima i doda se 1,97 g (0,0025 mol) difosfonijeve soli, koja se miješanjem suspendira u tikvici. Nakon toga se doda 0,726 g *trans*-cimtaldehida (0,0055 mol, 2,2 eq). Tikvica se zatvori klorkalcijском cijevi, a u međuvremenu se u lijevak za dokapavanje pripravi otopina natrijevog etoksida otapanjem 0,1265 g elementarnog natrija u 7 mL apsolutnog etanola. Otopina natrijevog etoksida se dokapa u suspenziju soli. Brzinu dokapavanja etoksida u reakcijsku smjesu određuje brzina konverzije nastalog ilida, što se prati promjenom boje reakcijske smjese. Nastala blijedo – žuta prozirna otopina miješa se preko noći. Nakon toga

etanol se otpari, doda se voda i produkt se ekstrahira s toluenom (3 x 30 mL). Nakon sušenja organskog sloja na MgSO<sub>4</sub> i uparavanja toluena, produkt je pročišćen kromatografijom na koloni punjenoj silika-gelom uz petroleter/diklormetan (5%) kao eluens. Nakon prve kromatografije dobiven je 1,2-di(4-fenilbuta-1,3-dienil)benzen (**28**, 91%) u obliku smjese *cis*- i *trans*- izomera. Početni spoj **28** je također prethodno opisan u literaturi<sup>10</sup>.

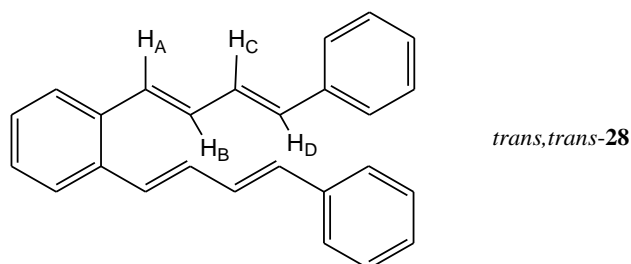


*cis,cis*-**1,2-di(4-fenilbuta-1,3-dienil)benzena (28)**: 7%, bijeli kristali;  $T_f$  65-67 °C; UV (n-heksan)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ): 285 (6816); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta/ppm$ : 7,35 (d, 4H,  $J = 7,7$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7,28 (t, 4H,  $J = 7,7$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7,23-7,19 (m, 6H,  $H_{ar}$ ), 7,09 (dd, 2H,  $J = 15,6$ Hz,  $J = 10,8$ Hz,  $H_C$ ), 6,69 (d, 2H,  $J = 15,6$  Hz,  $H_D$ ), 6,57 (d, 2H,  $J = 11,2$ Hz,  $H_A$ ), 6,47 (dd, 2H,  $J = 11,2$ ,  $J = 10,7$ Hz,  $H_B$ ); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta/ppm$ : 137,8 (s), 136,6 (s), 134,2 (d), 130,4 (d), 130,0 (d), 129,8 (d), 129,7 (d), 128,6 (2d), 127,6 (d), 127,3 (d), 126,5 (d), 125,5 (d); MS  $m/z$  (EI) 334 ( $M^+$ , 100%), 206 (15).





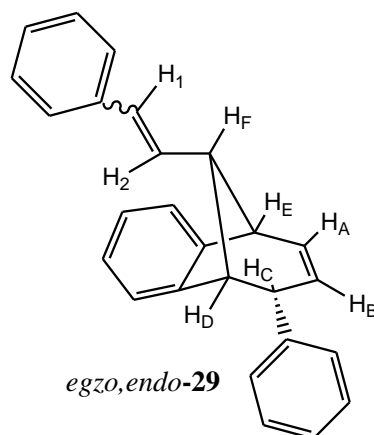
*cis,trans*-1,2-di(4-fenilbuta-1,3-dienil)benzena (**28**): 45%, bijeli kristali;  $T_f$  72-74 °C; UV (n-heksan)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ): 318 (30120);  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 600 MHz)  $\delta/ppm$ : 7,55 (d, 2H,  $J = 7,6$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7,44 (d, 4H,  $J = 7,6$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7,33 (t, 4H,  $J = 7,6$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7,23 (t, 2H,  $J = 7,6$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7,21\_7,14 (m, 2H,  $H_{ar}$ ), 7,99 (dd, 2H,  $J = 15,8$  Hz,  $J = 9,0$  Hz,  $H_B$ ,  $H_C$ ), 6,89 (d, 1H,  $J = 16,0$  Hz,  $H_{A/D/D'}$ ), 6,88 (d, 1H,  $J = 12,0$  Hz,  $H_{A'}$ ), 6,87\_6,84 (m, 2H,  $H_B'$ ,  $H_C'$ ), 6,68 (d, 2H,  $J = 15,8$  Hz,  $H_{A/D/D'}$ );  $^{13}C$  NMR( $CDCl_3$ , 75 MHz)  $\delta/ppm$ : 133,4 (d), 132,9 (d), 132,6 (d), 131,4 (d), 130,9 (d), 130,1 (d), 129,7 (d), 129,4 (d), 129,1 (d), 128,7 (d), 128,5 (2d), 128,0 (d), 127,8 (d), 127,4 (d), 127,1 (d), 126,7 (2d), 126,6 (d), 125,9 (d); MS  $m/z$  (EI) 334 ( $M^+$ , 100%), 206 (10).



*trans,trans*-1,2-di(4-fenilbuta-1,3-dienil)benzena (**28**): 48%, žutozeleni kristali;  $T_f$  169-170 °C; UV (n-heksan)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ): 303 (23369);  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 600 MHz)  $\delta/ppm$ : 7,59\_7,49 (m, 4H,  $H_{ar}$ ), 7,49\_7,42 (m, 4H,  $H_{ar}$ ), 7,34 (t, 4H,  $J = 7,4$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7,25-7,21 (m, 2H,  $H_{ar}$ ), 7,03 (dd, 2H,  $J = 15,6$  Hz,  $J = 10,3$  Hz,  $H_C$ ), 7,02 (d, 2H,  $J = 15,1$  Hz,  $H_A$ ), 6,85 (dd, 2H,  $J = 15,1$  Hz,  $J = 10,3$  Hz,  $H_B$ ), 6,70 (d, 2H,  $J = 15,6$  Hz,  $H_D$ );  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz)  $\delta/ppm$  137,3 (s), 135,6 (s), 133,1 (d), 131,6 (d), 130,3 (d), 129,5 (d), 128,7 (2d), 128,6 (d), 127,6 (d), 126,4 (2d), 126,3 (d); MS  $m/z$  (EI) 334 ( $M^+$ , 100%); HRMS (TOF  $ES^+$ )  $m/z$  računato (za smjesu izomera **28**) za  $C_{26}H_{22}$  334,1207; pronađeno 334,1199.

### 3.5. Fotokemijska reakcija spoja 28

Smjesa izomera **28** ( $2,0 \times 10^{-3}$  M) otopljena je u toluenu, 20 minuta propuhivana argonom i osvjetljavana u kvarcnoj kiveri u fotokemijskom reaktoru Rayonetu na 350 nm sa 9 lampi. Smjesa je osvjetljavana 15 h, a nakon provedenog eksperimenta otapalo je upareno. Sirova fotokemijska smjesa odvajana je uzastopnom kolonskom kromatografijom na silikagelu, koristeći petroleter/diklormetan (5%) kao eluens, pri čemu je izolirano 49% fotoproducta biciklo[3.2.1]oktadiena **29**<sup>10</sup>.



**6-endo-fenil-10-egzo-stiril-6,9-dihidro-5H-5,9-metano-benzociklohepten** (*trans, egzo, endo-29*): 49%, bezbojno ulje; UV (n-heksan)  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ): 254 (15655);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,24-7,11 (m, 7H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7,06 (dt, 2H,  $J = 7,4 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,0 \text{ Hz}$ ,  $H_{\text{ar}}$ ), 6,83 (dt, 1H,  $J = 7,4 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,0 \text{ Hz}$ ,  $H_{\text{ar}}$ ), 6,76-6,72 (m, 3H,  $H_{\text{ar}}$ ), 6,50 (d, 1H,  $J = 16,1 \text{ Hz}$ ,  $H_1$ ), 6,44 (ddd, 1H,  $J = 9,5 \text{ Hz}$ ,  $J = 6,7 \text{ Hz}$ ,  $2,5 \text{ Hz}$ ,  $H_A$ ), 6,18 (d, 1H,  $J = 7,3 \text{ Hz}$ ,  $H_{\text{ar}}$ ), 6,02 (dd, 1H,  $J = 16,1 \text{ Hz}$ ,  $J = 8,7 \text{ Hz}$ ,  $H_2$ ), 5,38 (dt, 1H,  $J = 9,5 \text{ Hz}$ ,  $J = 2,5 \text{ Hz}$ ,  $H_B$ ), 4,07 (ddd, 1H,  $J = 4,6 \text{ Hz}$ ,  $J = 2,5 \text{ Hz}$ ,  $J = 2,5 \text{ Hz}$ ,  $H_C$ ), 3,79 (d, 1H,  $J = 9,7 \text{ Hz}$ ,  $H_E$ ), 3,30 (d, 1H,  $J = 4,6 \text{ Hz}$ ,  $H_D$ ), 3,23-3,21 (m, 1H,  $H_F$ );  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 150,1 (s), 141,3 (s), 139,5 (s), 139,0 (s), 134,4 (d), 131,9 (d), 129,9 (d), 128,0 (2d), 127,9 (d), 127,3 (2d), 126,6 (d), 126,5 (d), 126,2 (d), 126,0 (d), 125,8 (2d), 125,6 (2d), 124,9 (d), 120,6 (d), 58,5 (d), 54,0 (d), 46,8 (d), 46,1 (d); MS  $m/z$  (EI) 334 ( $\text{M}^+$ , 100%), 206 (45); HRMS (TOF  $\text{ES}^+$ )  $m/z$  računato za  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}$  334,1406, pronađeno 334,1412.

### 3.6. Fotokatalitička oksigenacija spoja **29**

Otopina fotoproducta **29** i kationskog porfirina (Mn(III)mezo-tetra(N-metil-4-piridil)-porfirinpentaklorid,  $M = 909,0$  g/mol) u smjesi aceton-voda (50:50) osvjetljavana je pomoću volframove halogene lampe (70 W, Philips,  $\lambda > 380$  nm) u termostatiranom cilindričnom fotoreaktoru ( $V = 50$  mL). Otopina je propuhivana kisikom uz snažno miješanje tokom 16 i 25 h osvjetljavanja. Na isti je način provedena i fotokatalitička oksigenacija uz anionski porfirin (Mn(III)mezo-tetra(4-sulfonatofenil)-porfirin klorid (kiselinski oblik),  $M = 1025,40$  g/mol). Nakon završetka reakcije aceton se otpari, a produkt se ekstrahira pomoću diklormetana ( $3 \times 10$  mL). Nakon sušenja na  $MgSO_4$  i otparavanja diklormetana snimljen je  $^1H$  NMR spektar sirove reakcijske smjese. Iz  $^1H$  NMR spektara snimljenih nakon obje fotokatalitičke reakcije vidljivo je da ni u jednom slučaju nije došlo do reakcije jer je u reakcijskoj smjesi nađen uglavnom neproreagirani početni spoj **29**.

## 4. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitane su termičke reakcije na metoksi-supstituiranom butadienu i fotokemijske reakcije na nesupstituiranom butadienu.

Na temelju dosadašnjih postignuća na području termičkih reakcija butadiena, očekivano je bilo stvaranje sličnih policikličkih struktura. Za razliku od prethodnih istraživanja, u slučaju s metoksi-supstituiranog dibutadiena nisu nađeni termički intermolekularni produkti. Uzrok tome je snažan elektronski i/ili sterički utjecaj metoksi skupine u *para*-položaju aromatskog prstena.

Fotokemijskom reakcijom dibutadiena nastao je biciklo[3.2.1]oktadien koji se pokušao funkcionalizirati reakcijom fotokatalitičke oksigenacije. Provedene su reakcije uz kationski i anionski katalizator. U oba slučaja ne dolazi do nastanka očekivanih produkata.

## 5. LITERATURA

1. Wade, L.G., *Organic Chemistry*, 6. izmijenjeno izdanje, Pearson Education, Inc., New Jersey, USA, **2006.**, str. 667-705
2. Pine S. H., *Organska kemija*, Školska knjiga, 3. izmjenjeno izdanje, Zagreb, **1994.**, str. 588-603; 1006-1010
3. Solomons T. W. G., Fryhle C. B., Snyder S. A., *Organic Chemistry* (11.izdanje), John Wiley & Sons, New York, **2014.**, str. 581-625
4. Vuk, D., Marinić Ž., Molčanov K., Margetić D., Škorić I., Thermal electrocyclization reactions II: Benzooctatetraenes and benzodecapentaenes, *Tetrahedron Lett.* **70** (2014) 886-891
5. Zelenika, A., *Završni rad*, „Termičke elektrociklizacije metoksi i klor derivata benzo-oktatetraena”, Zagreb, **2013.**
6. Vuk, D., Potroško, D., Šindler-Kulyk, M., Marinić, Ž., Molčanov K., Kojić-Prodić, B., Škorić, I., Synthesis and photochemical transformations of new butadiene chromophores: The influence of the nature and position of chlorine substituent on the photoinduced behaviour, *Journal of Molecular Structure* 1051 (2013) 1–14
7. Vuk, D., Marinić Ž., Škorić I., Photochemical approach to new polycyclic substrates suitable for further photocatalytic functionalization, *Chroatica chemia acta*, 87, (2014), 4: 465-473
8. Pisset, M., Coquerel, Y., Rodriguez. J., Syntheses and Applications of Functionalized Bicyclo[3.2.1]octanes: Thirteen Years of Progress, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 525–595
9. Vuk, D., Horvath, O., Marinić Ž., Škorić I., Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton possessing one isolated double bond via photocatalytic oxygenation, *Journal of Molecular Structure* 1107 (2016) 70-76
10. Škorić, I., Kikaš, I., Kovacs, M., Fodor, L., Marinić, Ž., Molčanov K., Kojić-Prodić, B., Horvath O., Synthesis, Photochemistry and Photophysics of Butadiene Derivatives: Influence of the Methyl Group on the Molecular Structure and Photoinduced Behavior, *The Journal Of Organic Chemistry*, **2011**, 76, 8641–8657
11. Vuk, D., Molčanov, K., Škorić, I., Novel arylated chloro- and methoxy-1,3-dibutadienes: Influence of substituents on molecular conformation and crystal packing, *Journal of Molecular Structure* 1068 (2014) 124–129

## **6. ŽIVOTOPIS**

Rođena sam 14. kolovoza 1994. u Koprivnici. Maturirala sam 2013. godine u Gimnaziji Ivana Zakmardija Dijenkovečkoga u Križevcima te sam iste godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, studij Primijenjena kemija. Stručnu praksu odrađivala sam u Laboratoriju za analitičku kemiju i rezidue u Veterinarskom zavodu u Križevcima.