

# Fotokemijske i termičke transformacije $\beta,\beta'$ -disupstituiranog 2-benzofuril-derivata o-divinilbenzena u kiselom mediju

---

Marković, Monika

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:874712>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Monika Marković

## **DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Monika Marković

**FOTOKEMIJSKE I TERMIČKE TRANSFORMACIJE  $\beta$ ,  $\beta'$ -  
DISUPSTITUIRANOG 2-BENZOFURIL-DERIVATA  
*o*-DIVINILBENZENA U KISELOM MEDIJU**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Dragana Vuk

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

prof. dr. sc. Irena Škorić

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2017.

## Sažetak

U cilju proučavanja fotokemijskog ponašanja derivata *o*-divinilbenzena, Wittigovom reakcijom sintetiziran je 2-benzofurilni-derivat *o*-divinilbenzena **1**. Novosintetizirani derivat **1** podvrgnut je fotokemijskim reakcijama u kiselom mediju kako bi se ispitaio utjecaj pH na reakcijski mehanizam. Reakcije osvjetljavanja početnog spoja **1** provedene su pri 350 nm te je dobiveno 5 produkata. Benzobiciklo[3.2.1]oktadienski fotoprodukt **3** i dimerni derivat **6** dobiveni su i u prethodnim istraživanjima u neutralnom mediju, dok su ciklizacijski produkt **2** i stereoizomerni spojevi **4** i **5**, koji su nastali kao posljedica otvaranja furanske jezgre, potpuno novi spojevi. Dobiveni spojevi su izolirani te spektroskopski okarakterizirani.

**Ključne riječi:** fotokemija, *o*-divinilbenzen, furan, spektroskopija, cikloadicija

## Summary

In order to study photochemical behaviour of *o*-divinylbenzene derivatives, 2-benzofuryl-derivative *o*-divinylbenzene **1** was synthesized by Wittig reaction. New synthesized derivative **1** was subjected to photochemical reactions in acidic media in order to examine influence of pH to reaction mechanism. Reactions of irradiation of initial compound **1** were carried out on 350 nm and it was obtained **5** products. Benzobicyclo[3.2.1]octadiene photoproduct **3** and dimer derivative **6** were obtained also in previous researches in neutral media. On the other side, cyclization product **2** and stereoisomers **4** and **5**, which were formed as result of furan ring opening, are new compounds. Obtained compounds were isolated and spectroscopic characterized.

**Key words:** photochemistry, *o*-divinylbenzenes, furan, spectroscopy, cycloaddition

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

*Zahvaljem svojoj mentorici doc. dr. sc. Dragani Vuk na prihvaćanju mentorstva, stručnim savjetima, prenesenom znanju i predanosti tijekom pisanja ovog rada.*

*Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima, braći i sestri te prijateljima na podršci tijekom trajanja mog studija.*

# SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	2
1.1. Fotokemijske reakcije derivata pirola.....	3
1.2. Fotokemijske reakcije derivata furana.....	5
1.3. Fotokemijske reakcije derivata tiofena.....	13
2. REZULTATI I RASPRAVA .....	19
2.1. Uvod .....	19
2.2. Sinteza $\beta$ , $\beta'$ -disupstituiranog 2-benzofuril-derivata <i>o</i> -divinilbenzena <b>1</b> .....	20
2.3. Fotokemija $\beta$ , $\beta'$ -disupstituiranog 2-benzofuril-derivata <i>o</i> -divinilbenzena <b>1</b> u kiselom mediju.....	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	31
3.1. Opće napomene .....	31
3.2. Priprava $\beta$ , $\beta'$ -disupstituiranog 2-benzofuril-derivata <i>o</i> -divinilbenzena <b>1</b> .....	31
3.3. Fotokemija $\beta$ , $\beta'$ -disupstituiranog 2-benzofuril-derivata <i>o</i> -divinilbenzena <b>1</b> u kiselom mediju.....	33
4. ZAKLJUČAK .....	39
LITERATURA.....	40
ŽIVOTOPIS .....	42

## UVOD

Fotokemija je naziv za proučavanje fotokemijskih reakcija koje se događaju između svjetla i molekula. Takve reakcije pojavljuje se u prirodnim procesima poput fotosinteze kod biljaka i patološkim procesima poput starenja kože. Upotreba fotokemijskih reakcija na području biomedicine je raznovrsna te je prisutna u različitim disciplinama poput onkologije i molekularne biologije. Nedavno, upotreba fotokemije u biomaterijalima postaje osobito značajna.

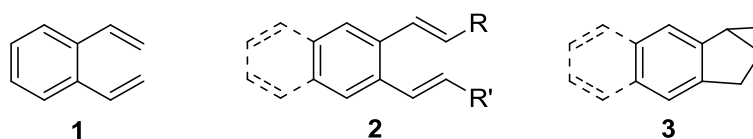
Fotokemijske reakcije su kemijske reakcije gdje fotone apsorbiraju ciljane molekule ili inicijator same reakcije. Kada molekule/inicijator apsorbiraju fotone tada prelaze u više energetske stanje. Prelaskom molekule u niže energetske stanje, energija se može prenijeti na neke visokoenergetske vrste koje su reaktivne s okruženim molekulama, uključujući ciljane molekule.<sup>1</sup>

Heterociklički spojevi su ciklički spojevi koji imaju najmanje dva različita atoma u prstenu. Dijele se na anorganske (nemaju C atoma u prstenu) i organske (imaju minimalno jedan C atom u prstenu) heterocikličke spojeve. U pravilu, svi elementi, osim alkalijskih metala, mogu biti članovi prstena navedenih spojeva. Najčešći heteroatom u heterocikličkim spojevima je dušik (N), a potom slijede kisik (O) i sumpor (S). Primjeri takvih spojeva su furani, tiofeni, pirol, oksepini, tiepini i azepini kod kojih je jedan elektronski par heteroatoma pripojen konjugiranom sustavu (delokalizacija elektrona).<sup>2</sup>



## 1. OPĆI DIO

Pri proučavanju kompliciranih organskih struktura važnu ulogu zauzima sintetska organska fotokemija, kemija pobuđenih stanja molekula. S fotokemijskog stajališta posebno su interesantni konjugirani polienski sustavi s heterocikličkom jezgrom (furan, tiofen, pirol, oksazol, sidnon i sl.) koji se u određenim uvjetima prevode u hetero-policikličke derivate.

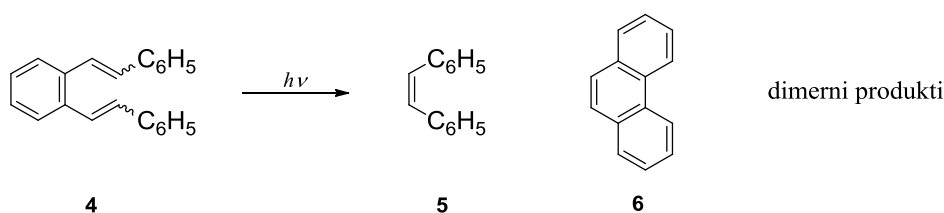


Slika 1. Prikaz spojeva 1-3

Jedan od primjera je intramolekularna fotokemijska ciklizacija spoja 1 pri čemu su dobivene [3.1.0] heksenske strukture tipa 3.<sup>3</sup>

Pri istraživanju fotokemijskih reakcija veliku ulogu zauzimaju stilbeni spojevi. Priprava takvih spojeva je relativno jednostavna te posjeduju i zanimljiva fotofizikalna i fotokemijska svojstva.<sup>4</sup> Među tim spojevima ističu se distirilbenzeni (spojevi s dvije stilbenske skupine) i njegovi analozi. Zanimljivo je što njihova proširena delokalizacija  $\pi$  elektrona u pobuđenom stanju može inducirati nova svojstva koja su značajna u području znanosti, a posebice optoelektronici.<sup>5</sup>

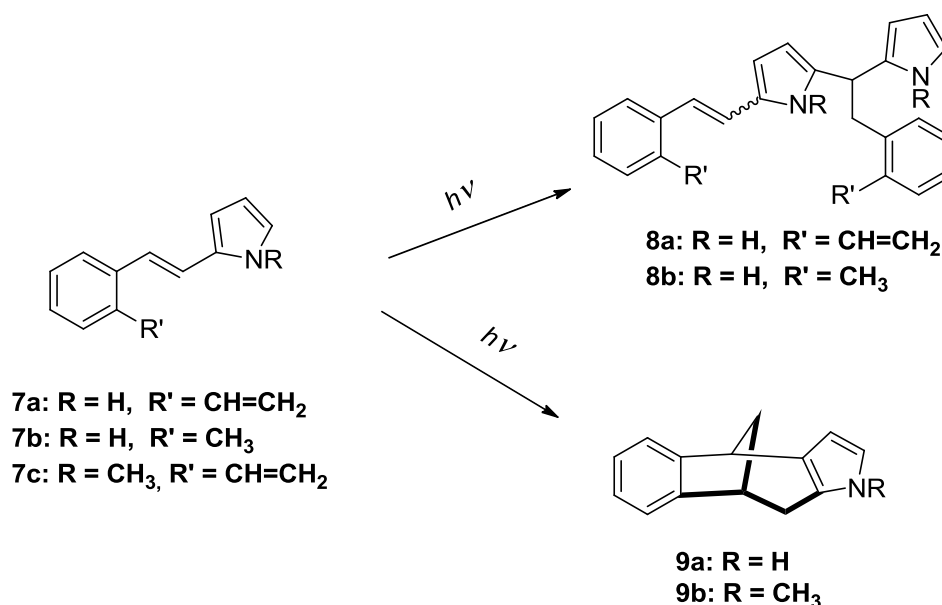
Poznato je nekoliko primjera fotokemije derivata distirilbenzena.<sup>6-8</sup> Osvjetljavanjem nesupstituiranih 1,2-distirilbenzena kao glavni produkti nastaju dimerni spojevi. Također su izolirani i *cis*- i *trans*- stilben, te fenantren (shema 1.).



Shema 1.

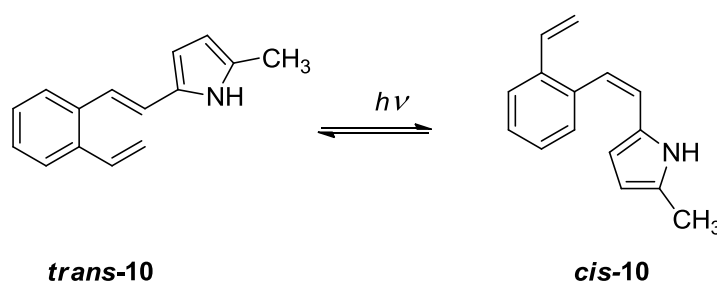
## 1.1. Fotokemijske reakcije derivata pirola

Istraženi su produkti fotokemijskih reakcija heterocikličkih derivata stilbena.



Shema 2.

Osvjetljavanjem stilirpirolnih derivata, spojeva **7a** i **7b**, nastaju produkti **8a** i **8b**. Navedeni spojevi nastaju regiospecifičnom intermolekularnom fotoadicijom pirola na dvostruku vezu. Pretpostavljeno je da produkti **8a** i **8b** nastaju fotoinduciranim prijenosom elektrona kojeg prati prijenos protona i radikalska kombinacija. S druge strane, osvjetljavanjem *N*-metilpirolnog derivata **7c** nastaje u tragovima biciklički produkt **9b**.<sup>9</sup>

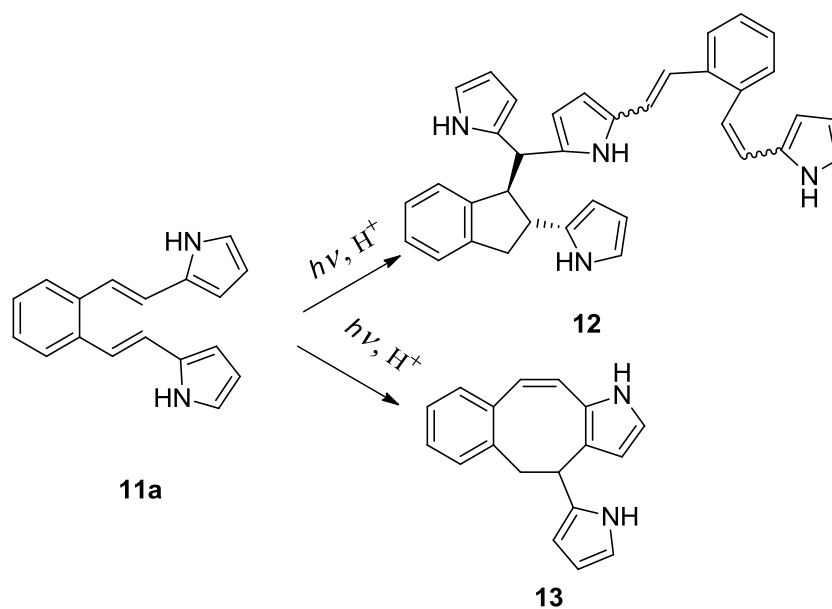


Shema 3.

Kako bi se spriječio preferirani nukleofilni napad početnog spoja, uvedena je metilna skupina u pirolni prsten na mjestu 5 (**10**). Osvjetljavanjem takvog spoja došlo je do *cis*-, *trans*-izomerizacije te do neželjene pojave, dekompozicije.<sup>10</sup>

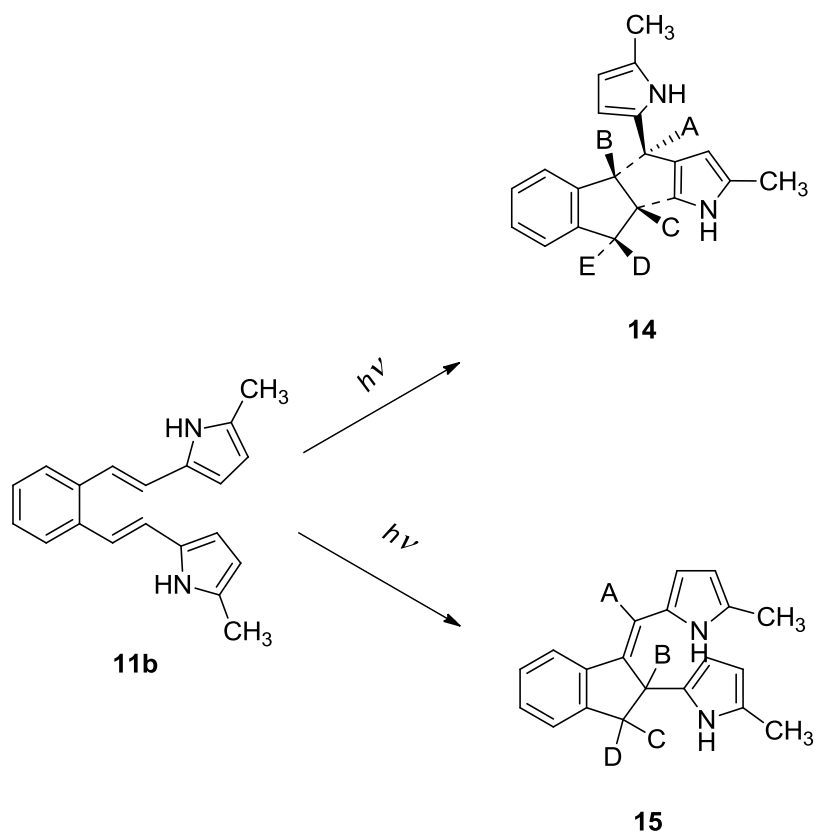
## OPĆI DIO

Vidljivo je kako, ukoliko je prisutna jedna vinilna skupina, tada ta vinilna skupina nije aktivna u fotokemijskoj reakciji te je pretpostavljeno da bi joj se povećala reaktivnost adiranjem pirolne skupine u  $\beta$ -vinilnoj poziciji (**11a**). Nakon osvjetljavanja takve molekule nastaje produkt **13** te u tragovima mješavina dimernih produkata (**12**).



Shema 4.

Dodavanjem metilne skupine na mjestu 5 dipirola (**11b**) spriječen je nastanak dimernih molekula. Osvjetljavanjem takve dipirolske molekule nastaju pentanski produkt **14** i indalenski produkt **15**.<sup>11</sup>



Shema 5.

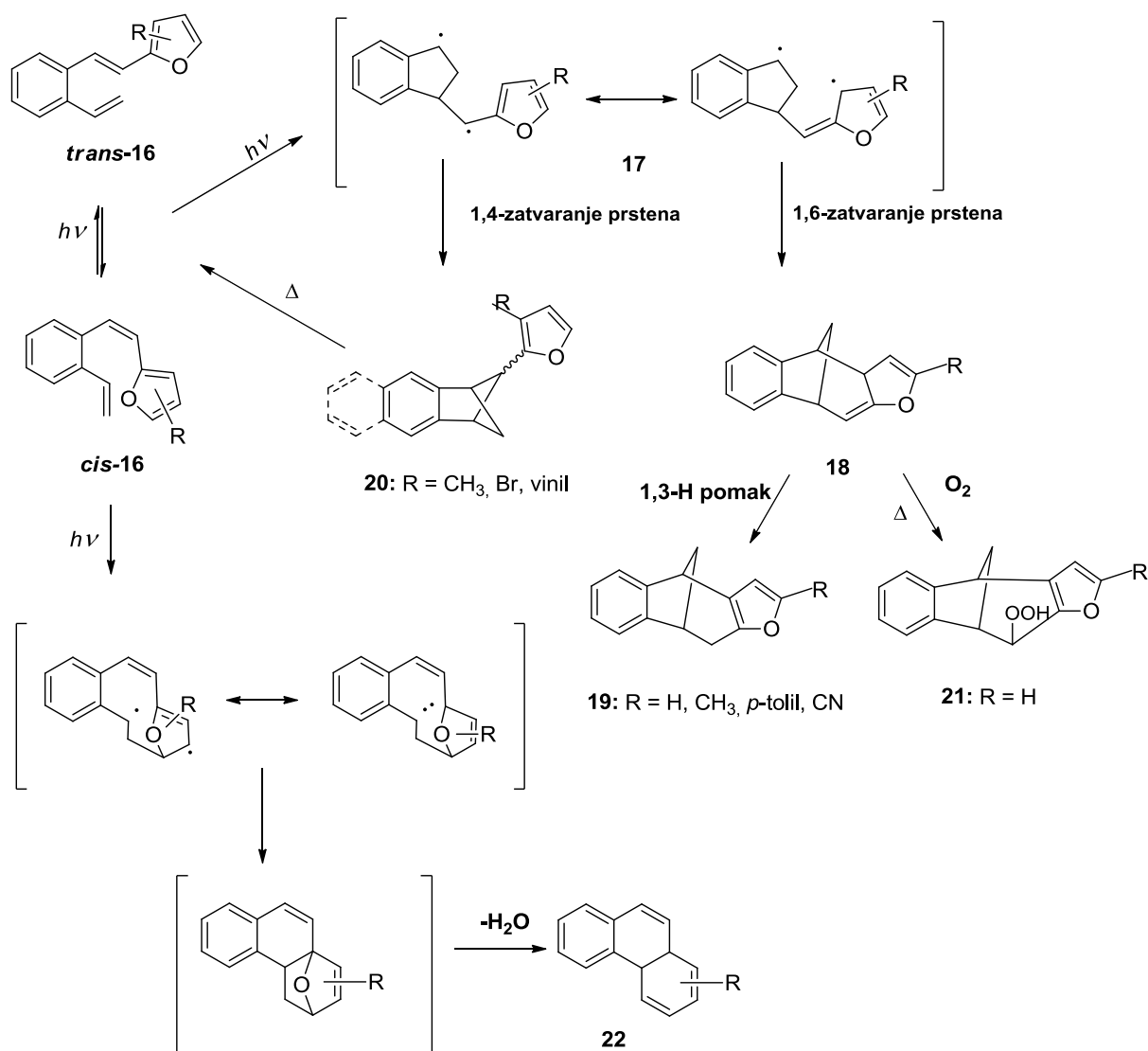
## 1.2. Fotokemijske reakcije derivata furana

Različiti mono- i disupstituirani derivati *o*-divinilbenzena daju policikličke spojeve tijekom intra- i/ili intermolekularne fotocikloadicije. Tijek fotokemijske reakcije ovisi o prirodi supstituenta i njegovom položaju u mono- i disupstituiranim derivatima *o*-divinilbenzena. U svrhu pronalaska novih heterocikličkih spojeva, potencijalno biološki aktivnih supstancija, posebna se pažnja izdvaja na furanske heterocikličke analoge *o*-vinilstilbena i njihovu fotokemiju.

Na shemi 6. prikazan je mehanizam fotokemijske reakcije furanskog derivata **16**. Prvotno se odvija *cis/trans*- izomerizacija nakon čega dolazi do cikloadicije te nastanka intermedijernog biradikala **17** koji može 1,4- ili 1,6-zatvaranjem dati ciklobutanski prsten (**20**) ili cikloheksanski prsten (**18**). Favoriziran je proces nastanka spoja **18**, a nadalje 1,3-pomakom vodika dolazi do njegovog prelaska u spoj **19**. Kako bi se potvrdila prisutnost spoja **18**, izvedena

## OPĆI DIO

je reakcija uz nepotpune anaerobne uvjete te je nastao oksidacijski derivat **21**. Također postoji mogućnost nastanka benzobicyclo[2.1.1]heksenskog derivata **20** ukoliko je položaj 3 na furanskoj jezgri supstituiran. U usporedbi s 5-supstituiranim derivatima, kod 3-supstituiranih derivata je izraženija pojava fenantrenskih derivata **22** [4+2]-fotoinduciranom cikloadicijom. Ovaj proces je sporedan i nastali spojevi se pojavljuju u tragovima. Pretpostavlja se da je razlog takvom ponašanju povoljnija konformacija *cis*-konfiguracije početnog spoja **16**. Nakon duljeg osvjetljavanja i potpune konverzije 3-supstituiranog furostilbena **16** nastaje jedino produkt **22**. Razlog tome je termičko otvaranje primarno nastalih fotoprodukata **20** u početne derivate **16** te ponavljanje fotokemijskih procesa uz izolaciju najstabilnijeg spoja. Prilikom reakcije provedbe u mraku ne dobije se spoj **22**.

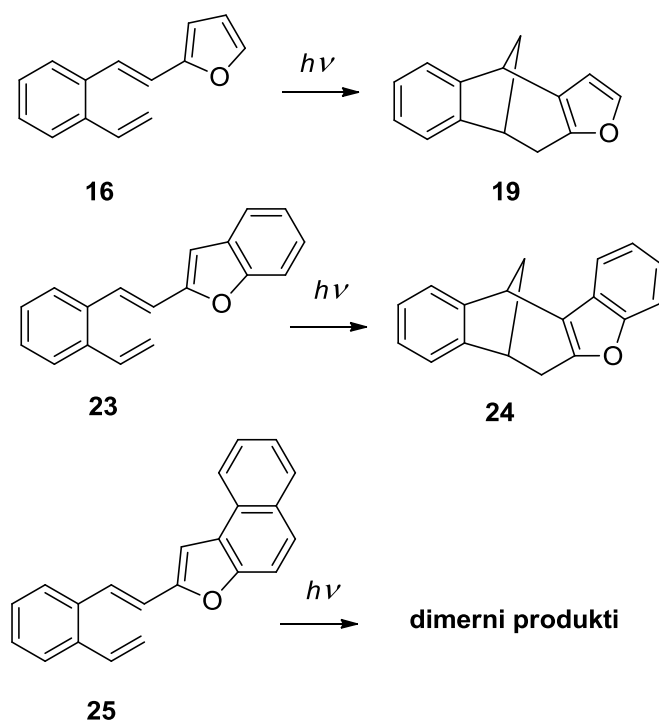


Shema 6.

## OPĆI DIO

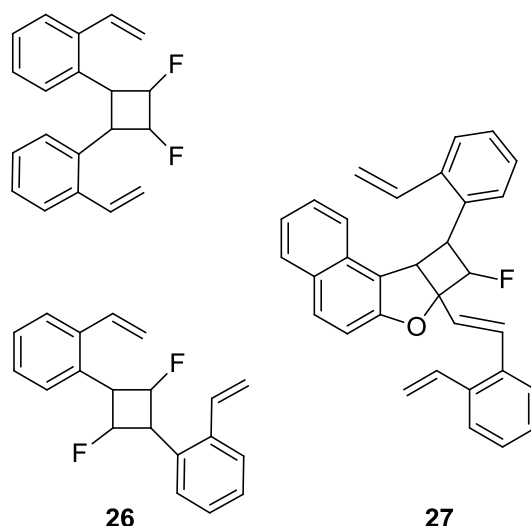
Budući da je fotokemijska metodologija, ukoliko je primjenjiva za određene sustave, jednostavan i kratak put do kompliciranih heterocikličkih spojeva, nastavljena su istraživanja novih heterocikličkih spojeva. Od posebnog su značaja spojevi s biciklo[3.2.1]oktanskom strukturom zbog svoje biološke primjenjivosti pa je rađeno na daljnjem razvoju sinteze takvih sustava.

Istraženo je da benzobiciklo[3.2.1]oktadienska struktura **24** nastaje osvjetljavanjem benzo[*b*]furanskog derivata **23**, pri niskim koncentracijama, što je slično ponašanju spoja **16**.



Shema 7.

No, osvjetljavanjem nafto[2,1-*b*]furanskog derivata *o*-divinilbenzena **25**, pri niskim koncentracijama, nastaje dimerni produkt (**26**). Potvrđeno je kako dimerni produkti nastaju i pri visokim koncentracijama spoja **25**.



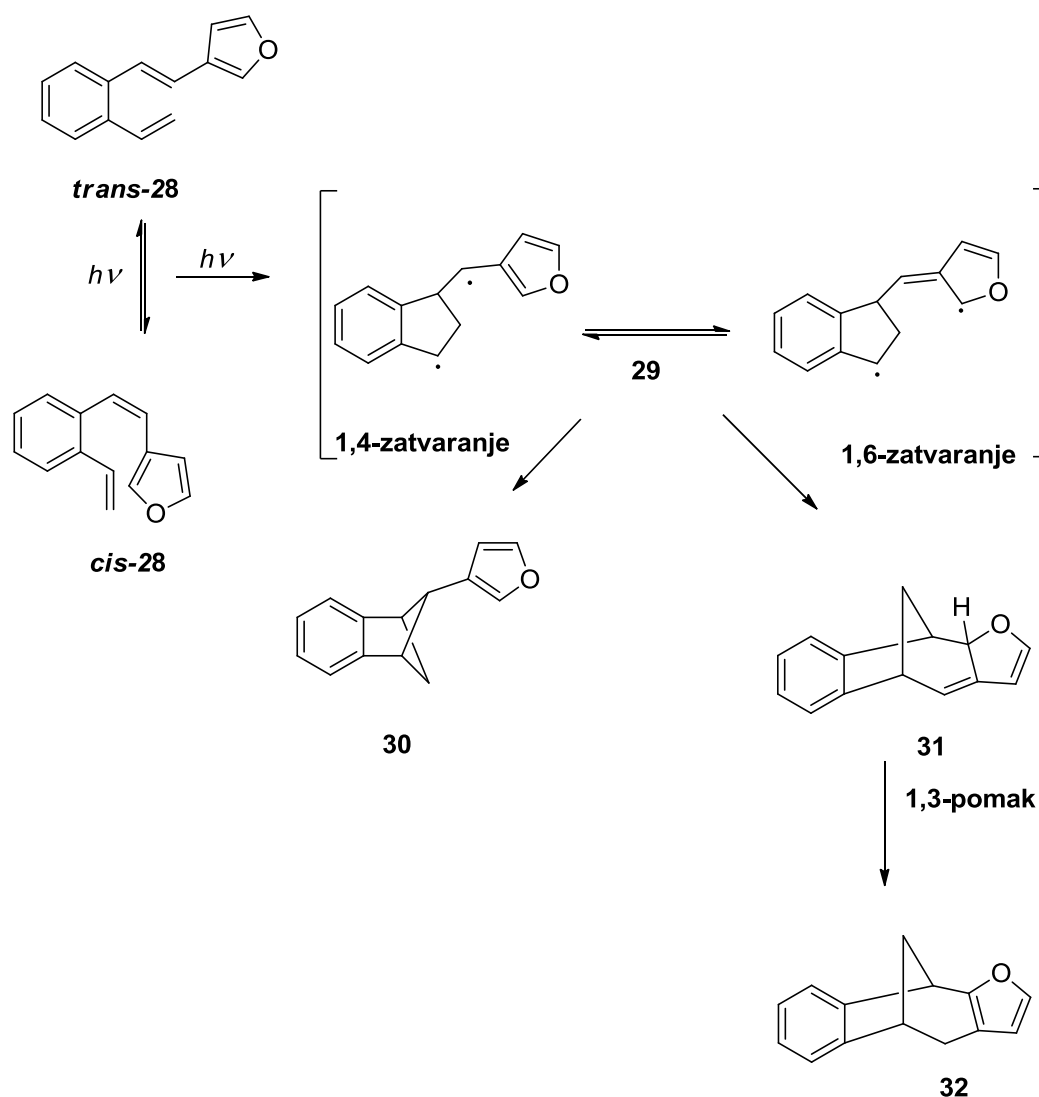
**Slika 2.** Prikaz spojeva **26** i **27**

Na temelju ovih navedenih primjera vidljivo je kako se, i pri niskim koncentracijama ( $\sim 10^{-4}$  M), povećanjem anelacije povećava mogućnost jačih intermolekularnih  $\pi$ - $\pi$  interakcija, a time i nastanak dimernih produkata. Primjer za to je nastanak dimernih produkata **26** i **27** iz početnih spojeva **23** i **25** (slika 2.).

S druge strane, pri visokim koncentracijama ( $\sim 10^{-1}$  M) neanelirani *o*-vinilfurostilben **16**, daje visokomolekularne spojeve, uz biciklo[3.2.1]oktadienski derivat.

Spojevi **26** i **27** nastaju intermolekularnom [2+2]-cikloadicijom eten-etenskih (**26**) i eten-furanskih (**27**)  $\pi$ -sustava te je vidljivo da vinilna skupina ne sudjeluje u reakciji. Saznanja o takvom ponašanju dobivena su iz NMR spektara sirovih fotosmjesa te izoliranih raznih stereo- i regio-izomera **26** i **27**.

Istraženo je osvjetljavanje 3-furilnog derivata *o*-divinilbenzena te su nastali produkti biciklo [3.2.1]oktadienski derivat **32** i biciklo[2.1.1]heksenski derivat **30** (shema 8.).<sup>12</sup>

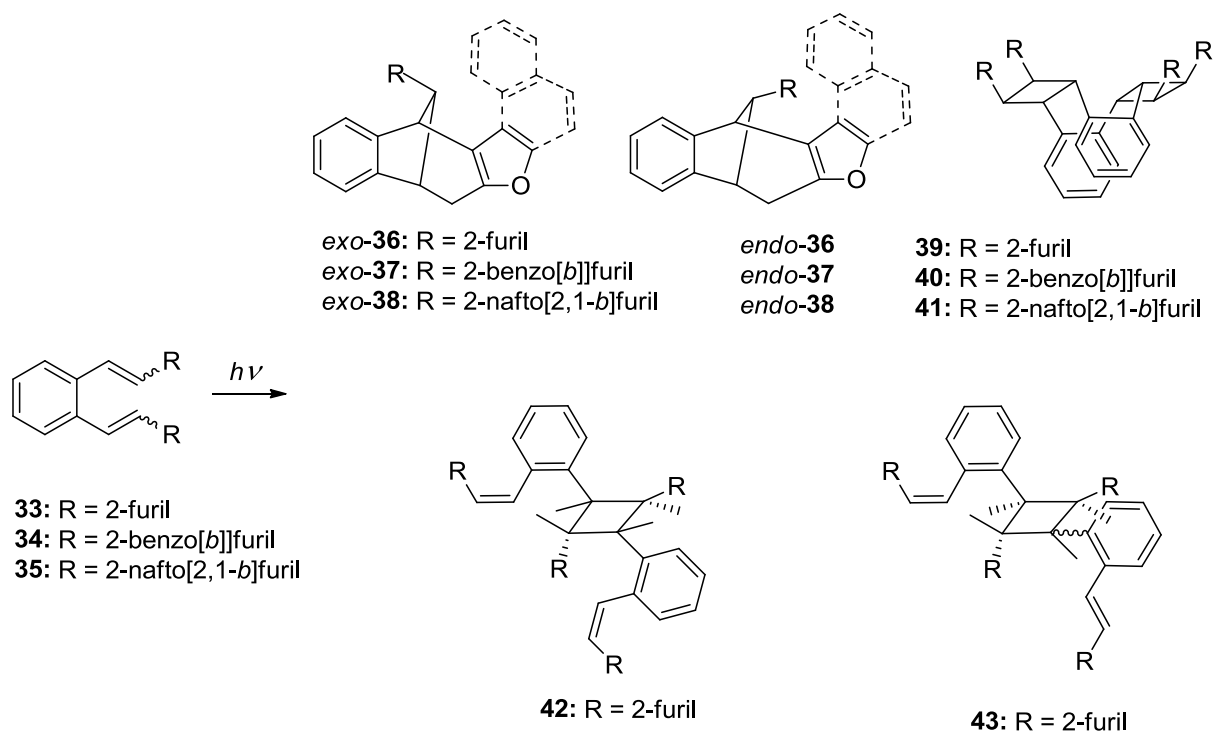


Shema 8.

U nastavku istraživanja priređeni su  $\beta,\beta'$ -disupstituirani derivati *o*-divinilbenzena (**33-35**) Wittigovom reakcijom iz difosfonijeve soli i odgovarajućih supstituiranih aldehida. Pretpostavljeno je kako će uvođenjem druge anelirane furanske skupine u  $\beta$ -položaj vinilne skupine *o*-vinilfurostilbena **16** doći do intramolekularnog  $\pi$ - $\pi$  kompleksiranja i nastanka željenih biciklo spojeva. Osvjetljavanjem dobivenih produkata **33-35**, pri niskim koncentracijama, uz primarnu *cis-trans*-izomerizaciju, nastaju kao glavni fotoproducti biciklo[3.2.1]oktadienski derivati **36-38**. Nasuprot tome, osvjetljavanjem spojeva **33-35**, pri visokim koncentracijama, izolirani su samo ciklofanski derivati **39-41** (Shema 9.).

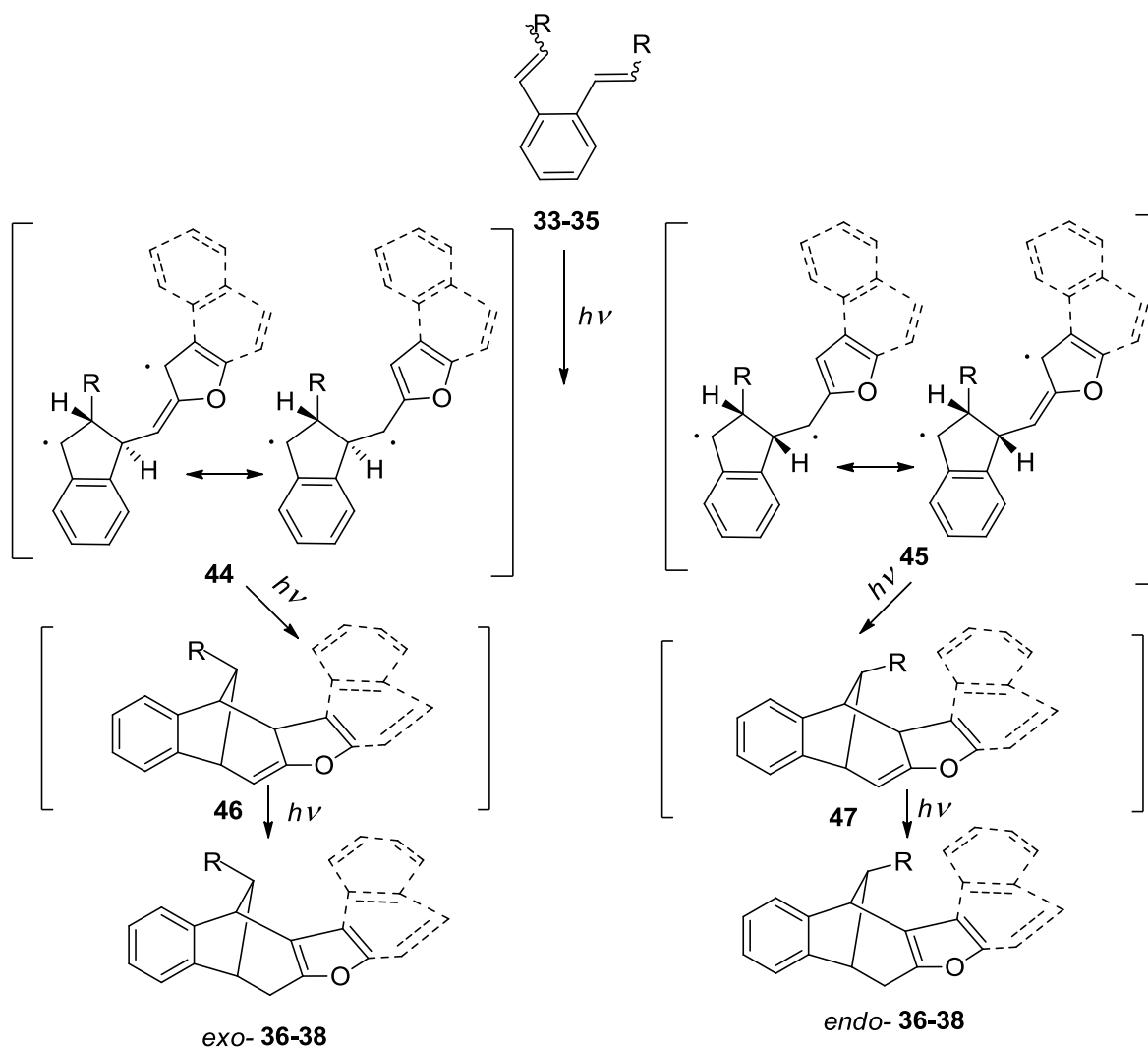


## OPĆI DIO



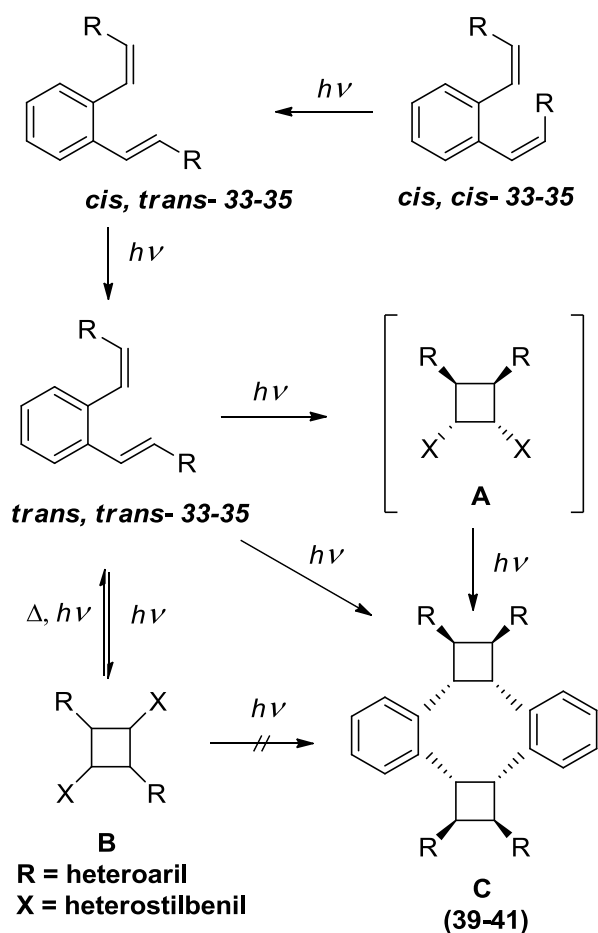
Shema 9.

Shema 10. prikazuje preferirano zatvaranje prstena spojeva **33-35** u indanski biradikal **44** koji se zatim, preko intermedijera **46**, zatvara i daje  $exo$ -**36**,  $exo$ -**37** i  $exo$ -**38**. Upravo ovakvo zatvaranje prstena u spoj **44** čini ovu reakciju, intramolekularne cikloadicije i nastajanja biciklo[3.2.1]oktadienskih derivata **36-38**, strogo selektivnom te nastaju gotovo isključivo  $exo$ -izomeri spoja **36-38** dok su  $endo$ -izomeri nađeni samo u tragovima. Razlog takvom ponašanju su vjerojatno steričke smetnje.  $Endo$ -izomeri,  $endo$ -**36**,  $endo$ -**37** i  $endo$ -**38**, nastaju  $cis$ -zatvaranjem prstena spojeva **33-35**, preko indanskog intermedijera **45** te potom intermedijera **47**.



Shema 10.

Ukoliko se diheteroarilni derivati **33-35** osvijetljavaju kod visokih koncentracija, glavni produkt je ciklofan **C** (Shema 11.) nastao dvostrukom intermolekularnom syn glava-glava [2+2]-cikloadicijom. Poznato je da su preferirani kompleksi s maksimalnim brojem mogućih  $\pi$ - $\pi$  interakcija. Sva tri derivata spojeva **33-35** izomeriziraju u *trans,trans*-izomere koji daju ciklofan **C**, direktno u jednom stupnju ili stupnjevito preko glava-glava-cikloadukta **A**. Osvjetljavanjem furanskog derivata **33** postoji mogućnost nastanka adukta **B** koji podliježe termičkoj cikloreverziji u početni spoj **33** koji onda preferira prelazak u adukt **A**.

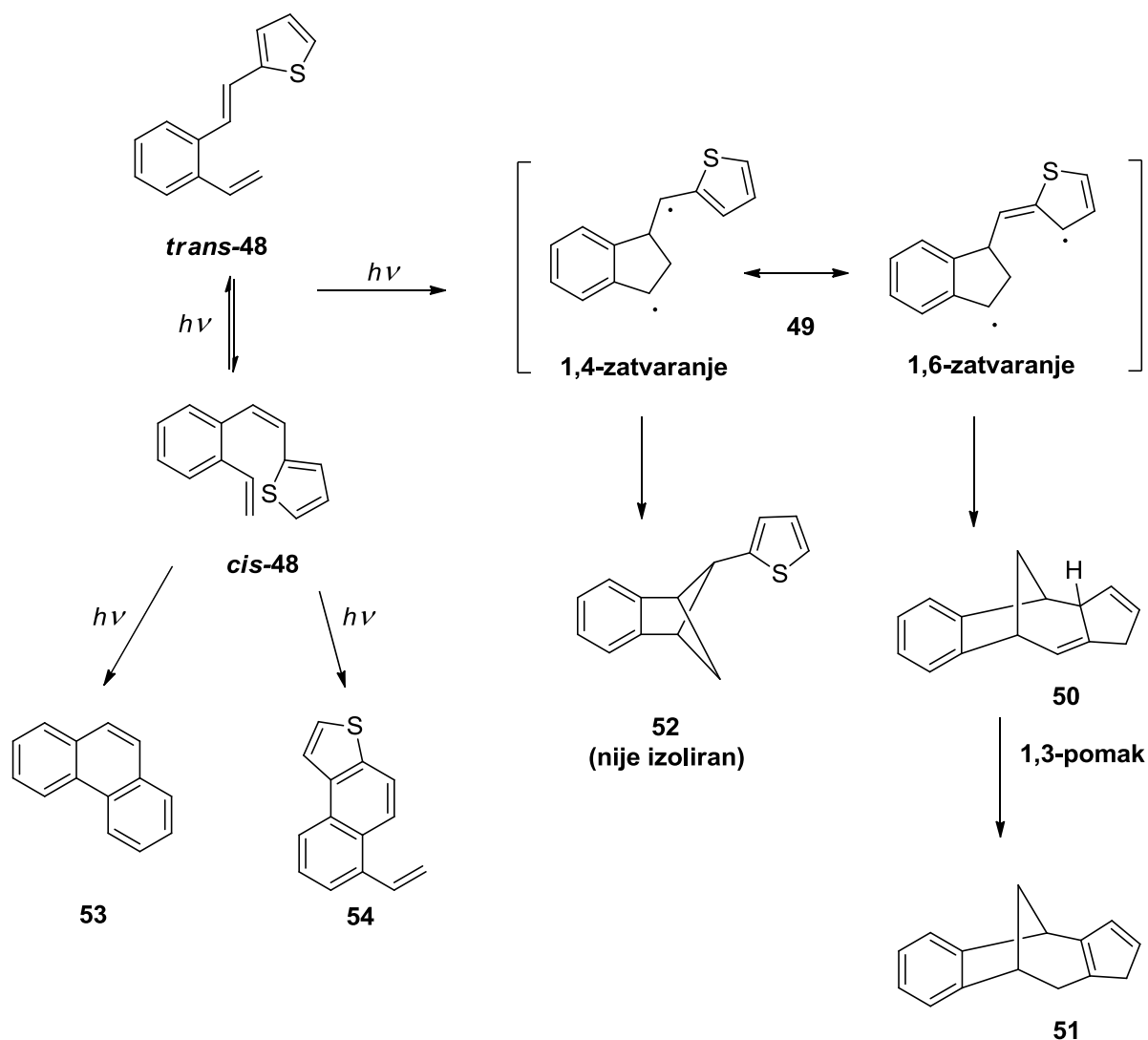


Shema 11.

Pojava adukta **B** nije karakteristična za fotokemiju aneliranih derivata **34** i **35** zbog jačeg utjecaja  $\pi$ - $\pi$  interakcija kod benzofuranskog i naftofuranskog derivata u odnosu na furanski derivat **33**. Vidljivo je da se sterički i elektronski utjecaji preklapaju. Kod furanskog derivata **33** više su izražene steričke smetnje nego  $\pi$ - $\pi$  interakcije. Kako bi se dobio biciklički spoj **36**, kao jedini produkt, potrebna je koncentracija niža od  $10^{-4}$  M. Nasuprot njemu, kod naftofuranskog derivata **35**, intramolekularne  $\pi$ - $\pi$  interakcije jače su od steričkih smetnji zbog naftalenskog dijela. Pri niskim koncentracijama nastaje samo produkt intramolekularne cikloadicije, a pri visokim koncentracijama daje samo ciklofanski derivat. Kod benzofuranskog derivata **34**,  $\pi$ - $\pi$  interakcije konkuriraju steričkim utjecajima. Kada se spoj **34** uspoređuje sa spojem **33** može se reći kako su mu sterički i elektronski faktori izraženiji nego kod spoja **34**, a u usporedbi sa spojem **35** su slabiji.

## 1.3. Fotokemijske reakcije derivata tiofena

Istražene su intramolekularne fotokemijske cikloadicije heteroalilno supstituiranih *o*-divinilbenzena u policikličke spojeve.

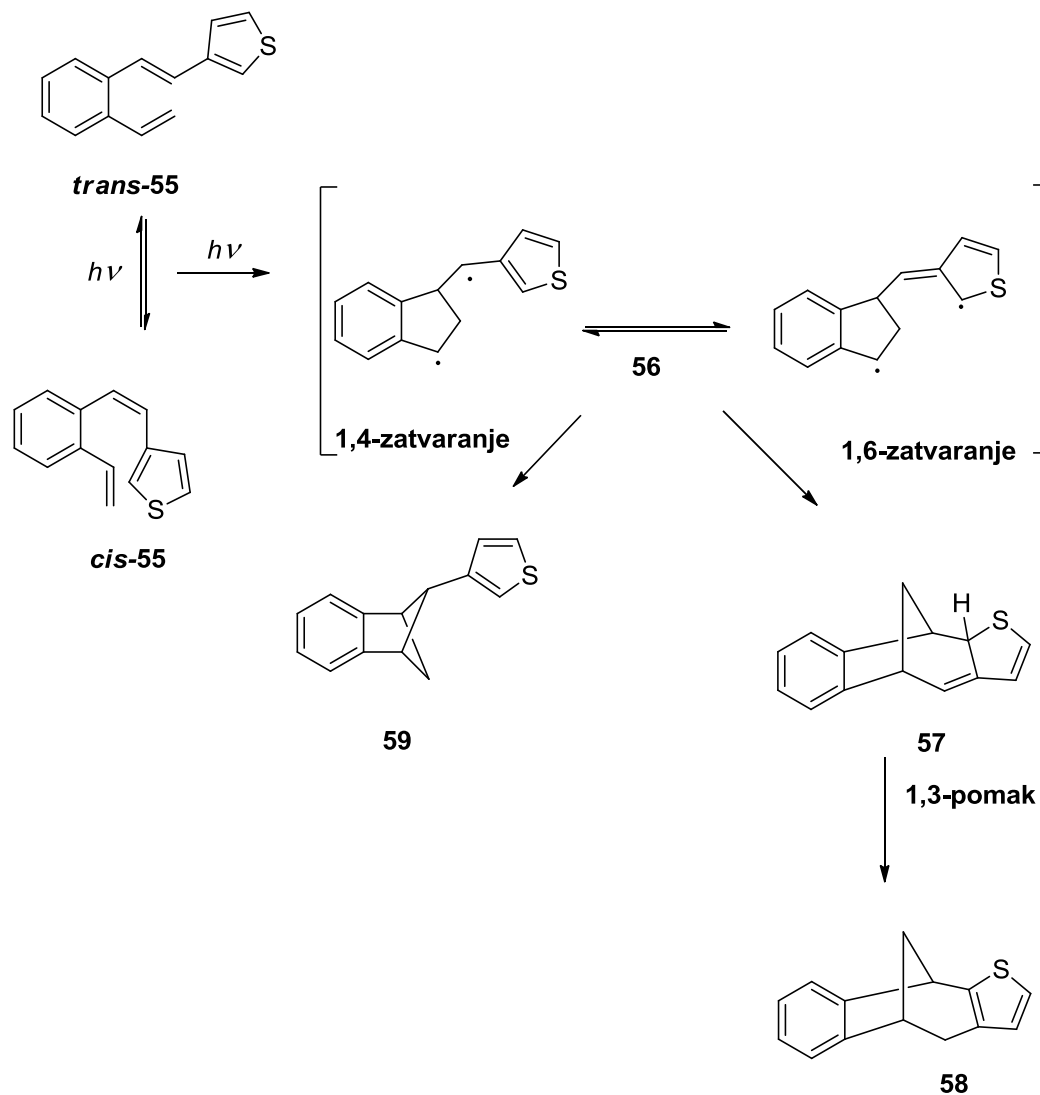


Shema 12.

Osvjetljavanjem 2-tienil supstituiranog *o*-divinil benzena (**48**), pri anaerobnim uvjetima u petroleteru, kao glavni produkt nastaje benzobiciklo[3.2.1]oktadien (**51**). Sporedni produkti su fenantren (**53**) i vinilnaftotiofen (**54**), a visokomolekularni spojevi zaostaju na koloni. Produkt **51** nastaje intramolekularnom cikloadicijom iz spoja **48** preko biradikalnog intermedijera **49**. Iz spoja **49** preferirano je 1,6-zatvaranje prstena te nastaje spoj **50** iz kojeg 1,3-pomakom vodika

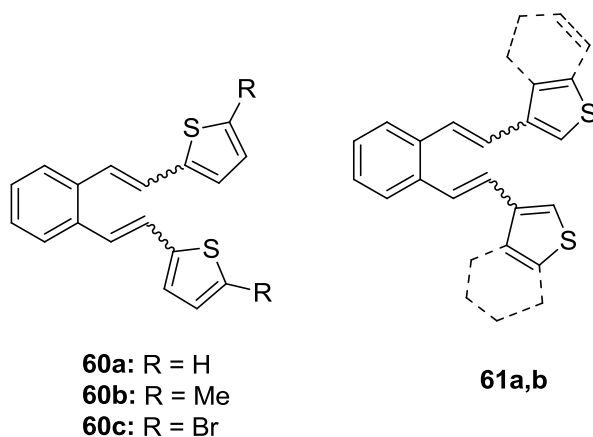
## OPĆI DIO

nastaje spoj **51**. Spojevi **53** i **54** nastaju iz *cis*- konfiguracije spoja **48** preko dva različita mehanizma. Fenantren **53** nastaje intramolekularnom fotoinduciranom [4+2] cikloadicijom uz izdvajanje H<sub>2</sub>S. Vinilnaftotiofen **54** nastaje fotokemijskom elektrociklizacijom (shema 12.).



Shema 13.

Osvjetljavanjem 3-tienil supstituiranog *o*-divinil benzena (**55**) do potpune konverzije i pri istim uvjetima kao kod osvjetljavanja 2-tienilni derivata **48**, nastaje očekivani biciklo [3.2.1]oktadienski derivat **58** i biciklo[2.1.1]heksenski derivat **59**. Oba biciklička spoja su nastala preko istog biradikalnog intermedijera (**56**) i to 1,6- te 1,4- zatvaranjem prstena (shema 13.).<sup>12</sup>

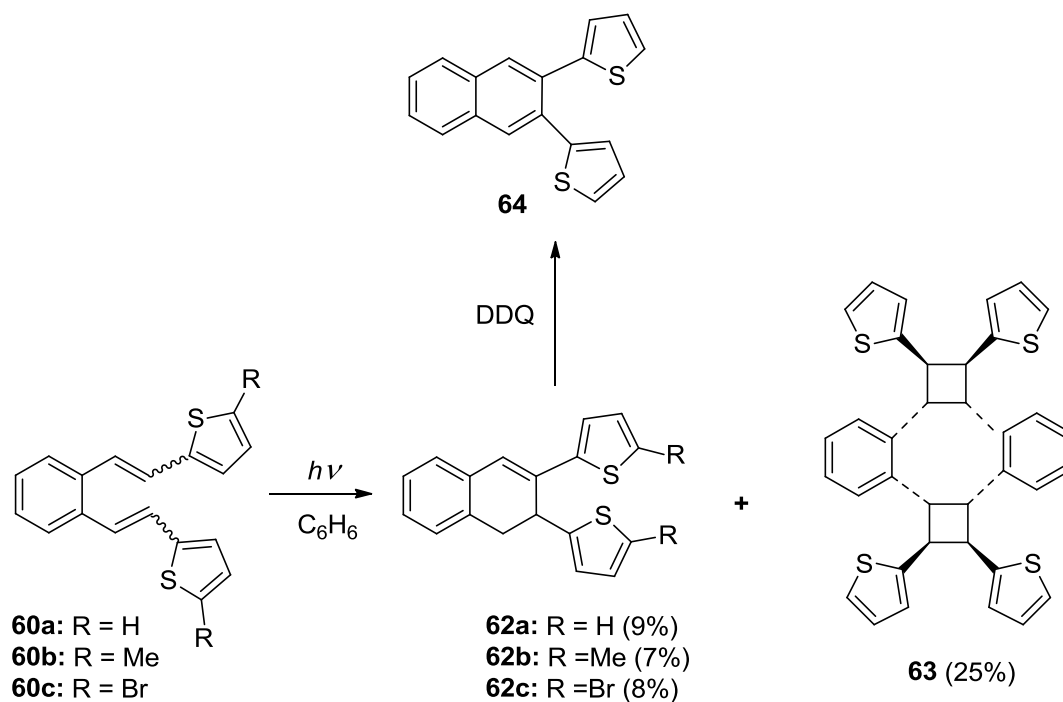


**Slika 3.** Prikaz spojeva **60** i **61**

Osim monotiofenskih derivata, fotokemijska reaktivnost proučavana je i u slučaju ditiofenskih sustava **60-61**.

Spojevi su priređeni Wittigovom reakcijom iz *o*-ksililbis(trifenilfosfonij bromida) u obliku smjese *cis,cis*-, *cis,trans*-, i *trans,trans*-izomera.

Osvjetljavanjem 2,2'-(*o*-fenildivinil)ditiofena (**60a-c**) u benzenu propuhanom argonom pri 300 nm u trajanju od 17-28 h izoliran je dihidronaftalenski derivat (**62**) (7-9%) kao glavni produkt. Pri istim reakcijskim uvjetima, u slučaju nesupstituiranog tiofenskog derivata (**60a**) dobiven je i dimerni produkt **63** (25%) (shema 14.).



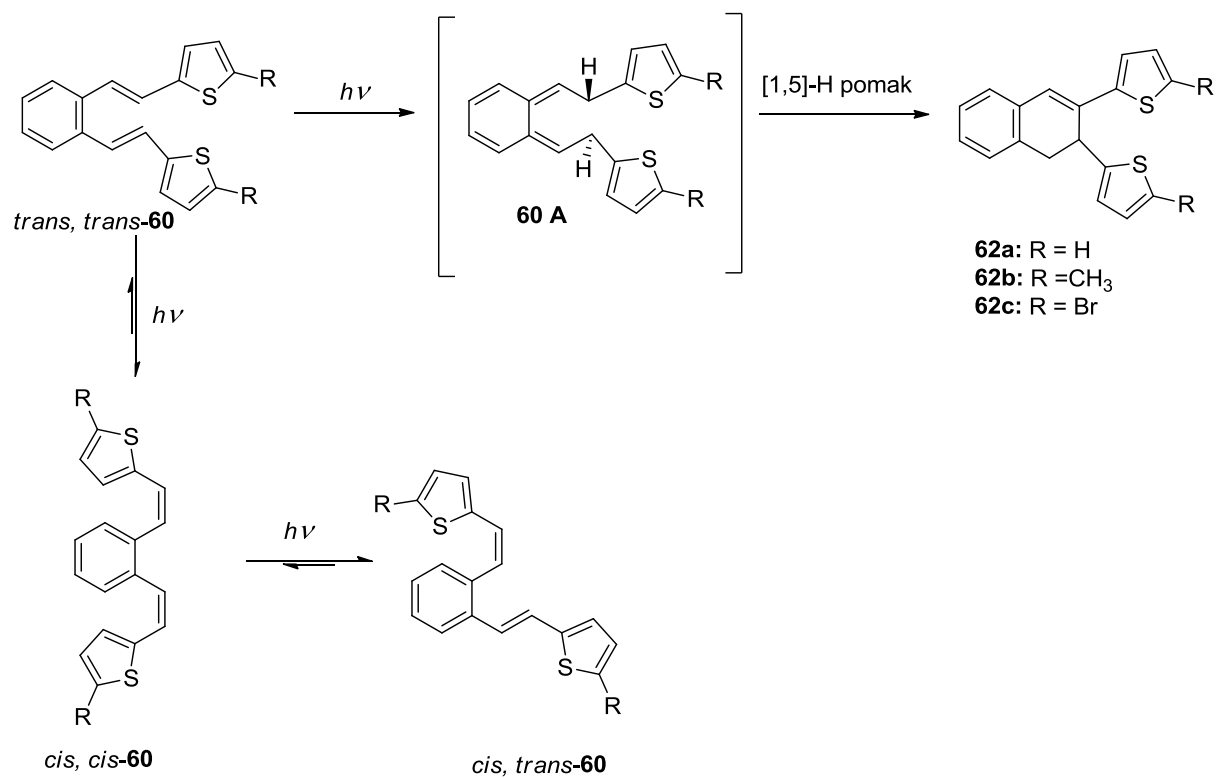
Shema 14.

Kako bi se dodatno dokazala struktura provedena je reakcija spoja **62** s DDQ (2,3-dikloro-5,6-dicijano-1,4-benzokinon) u trajanju od 7 h te je kao rezultat došlo do aromatizacije naftalenskog derivata **64** (63%) (shema 14.).

Osvjetljavanjem 3,3'-(*o*-fenildivinil)ditiofena **61a** pri 300 nm te 3,3'-(*o*-fenildivinil)dibenzotiofena **61b** pri 350 nm u trajanju od 16-17 h, u benzenu propuhanom argonom, nisu nastali dihidronaftalenski produkti kao što se očekivalo. Nastali produkti su policikličke strukture **65a** (13%) i **65b** (44%). Pri istim reakcijskim uvjetima u slučaju 3-tiofenskih derivata **61a** izoliran je dimerni spoj **66** (31%).

Pretpostavka je da su 1,2-dihidronaftalenski derivati **62a-c** najvjerojatnije nastali kao posljedica elektrociklizacije početnih spojeva **60** i **61**, kojim se formiraju intermedijari **60A** i **61A**, nakon čega slijedi 1,5-pomak vodika. Na shemi 16. prikazan je mehanizam nastajanja policikličkih derivata koji nastaju reakcijom [4+2] cikloadicije početnog sustava.<sup>13</sup>

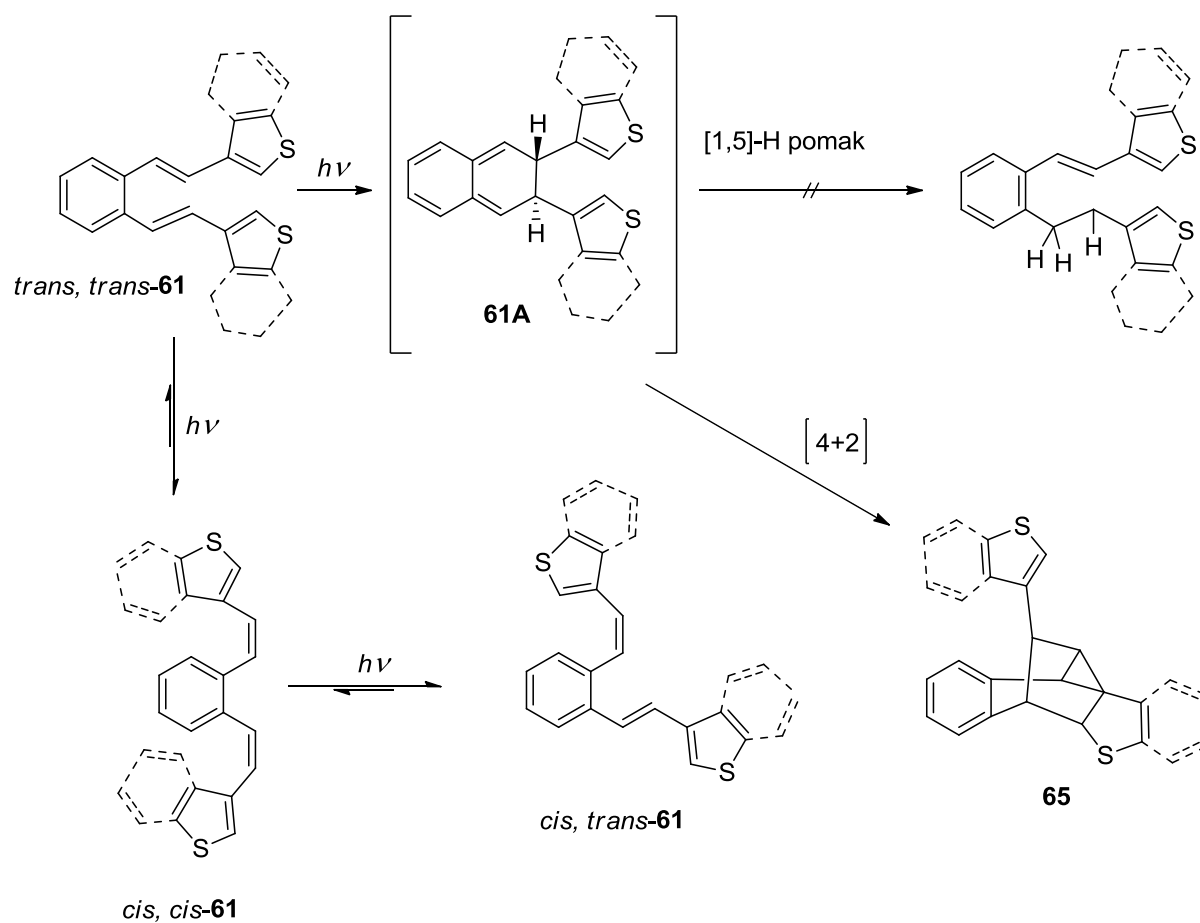
OPĆI DIO



Shema 15.



OPĆI DIO



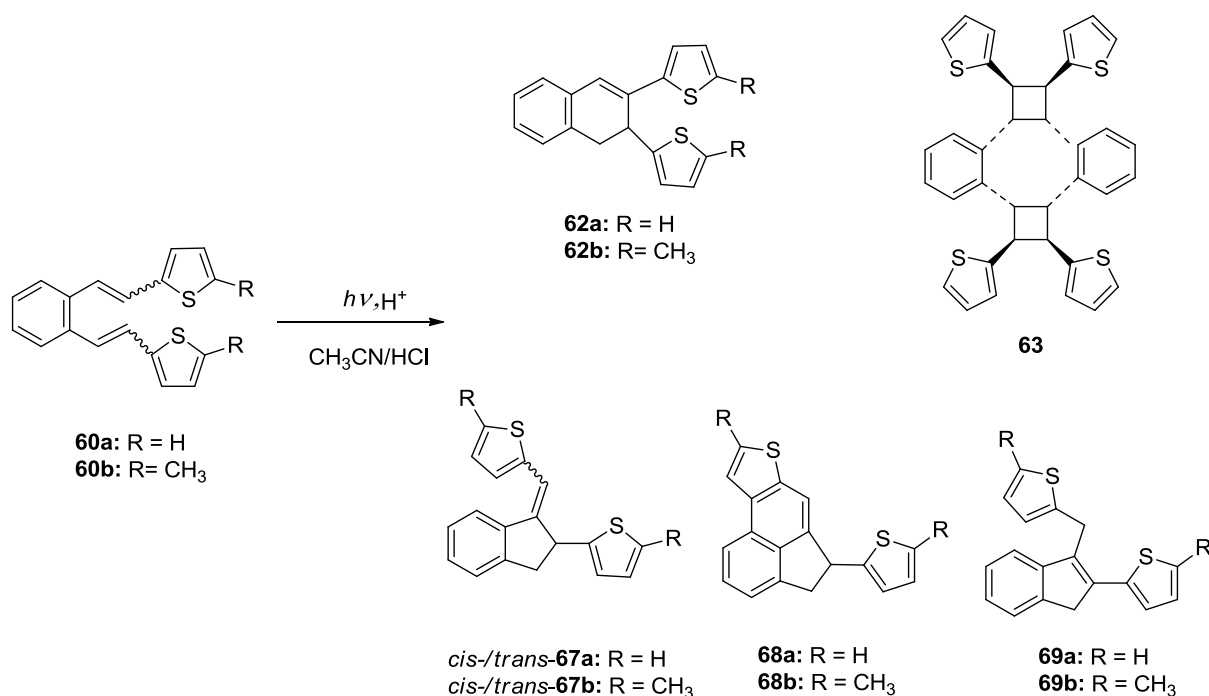
Shema 16.

## 2. REZULTATI I RASPRAVA

### 2.1. Uvod

Tong-Ing Ho i suradnici su istraživali fotokemijsko ponašanje stiril-furana i tiofena te je uočeno kako se fotoreaktivnost uvelike mijenja promjenom pH. U nastavku istraživanja proučavane su fotokemijske reakcije tiofenskih derivata *o*-divinilbenzena u kiselom mediju.<sup>14</sup>

Na shemama 17. i 18. prikazani su produkti osvjetljavanja tiofenskih derivata u kiselom. Kada se uspoređuju produkti dobiveni osvjetljavanjem spojeva **60a** i **60b** u neutralnom s onim dobivenim u kiselom, može se uočiti kako se u oba slučaja pojavljuju dihidronaftalenski produkti **62a** i **62b** te dimerni produkt **63**. Uz navedene produkte, u kiselom nastaju i ciklizacijski produkti u različitim omjerima.

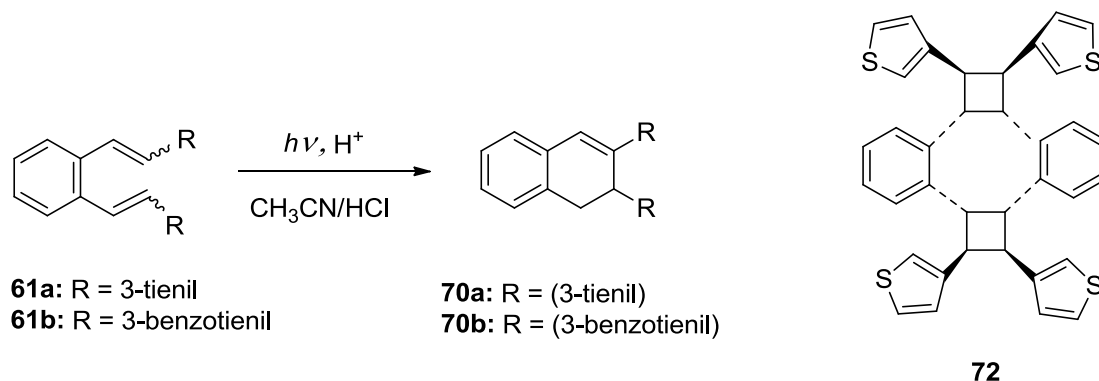


Shema 17.<sup>5</sup>

Nasuprot tome, osvjetljavanjem 3-tienilnih derivata **61a** i **61b** nastaju potpuno drugi produkti u neutralnom i kiselom mediju (shema 18.). Produkti koji nastaju u kiselom su

## REZULTATI I RASPRAVA

dihidronaftalenski derivati **70a** i **70b** te dimerna molekula **72** koja se pojavljuje i u neutralnom.<sup>14</sup>



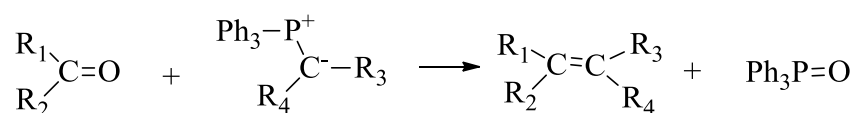
Shema 18.<sup>5</sup>

Prethodnim istraživanjem utvrđeno je kako u spoju vrsta heteroatoma i pH reakcijske smjese može znatno utjecati na reakcijski mehanizam i na formiranje fotoprodukata. Provedena je studija fotokemijske reakcije benzofuranskih derivata u kiselom mediju. Time bi se ispitao utjecaj pH vrijednosti na reakcijski mehanizam furanske jezgre.

### 2.2. Sinteza $\beta$ , $\beta'$ -disupstituiranog 2-benzofuril-derivata o-divinilbenzena **1**

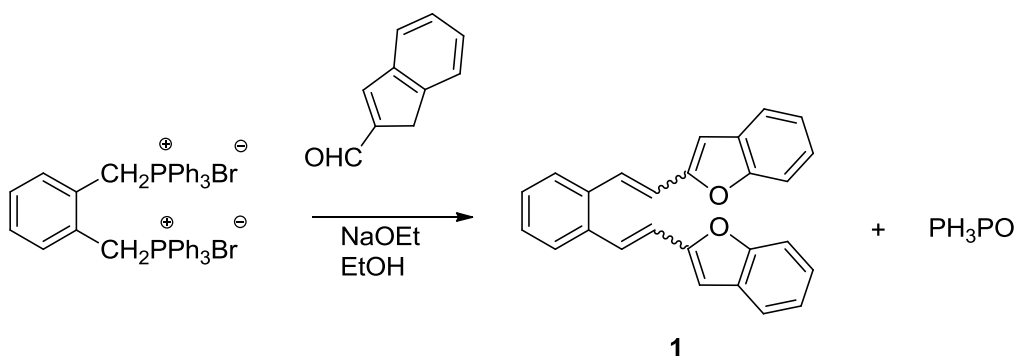
Wittigova reakcija je reakcija fosfornog ilida s aldehidom ili ketonom u kojoj se ireverzibilno karbanionski ugljikov atom zamjenjuje karbonilnim kisikovim atomom (shema 19). Ilidi su neutralne dipolarne molekule koje sadrže barem jedan ugljikov atom koji je formalno negativno nabijen i vezan na formalno pozitivno nabijen heteroatom (dušik, fosfor ili sumpor). U odnosu na ostale metode supstitucije, karakterizira ju visoka selektivnost dobivanja dvostruke veze izravnom zamjenom karbonilne skupine alkenom.<sup>15</sup>

Razlikuju se tri vrste Wittigovih reakcija s obzirom na prirodu fosfornih reagensa koji sudjeluju u reakcijama: klasična Wittigova reakcija (koriste se fosfonijevi ilidi), Horner-Wadsworth-Emmons-ova reakcija fosfonatnih iona te Horner-Wittigova reakcija fosfinoksidnih aniona.



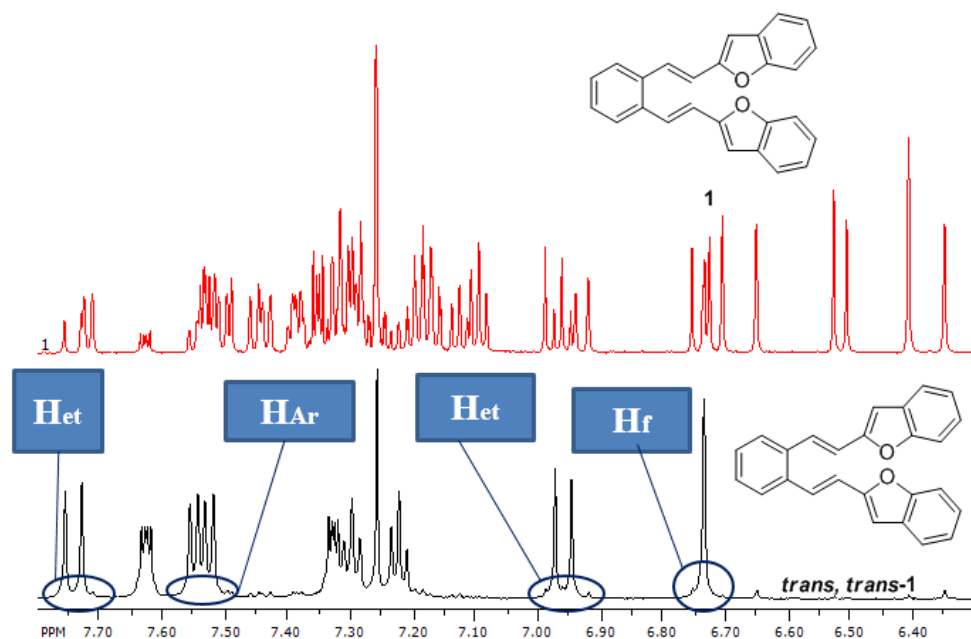
Shema 19.

Kako bi se provodila fotokemijska i termička ispitivanja na  $\beta, \beta'$ -disupstituiranom 2-benzofuril-derivatu *o*-divinilbenzena **1**, navedeni spoj je pripremljen klasičnom Wittigovom reakcijom. Provodeći Wittigovu reakciju iz difosfonijeve soli i odgovarajućeg aldehida, 2-benzofurfural (2,2, eq) dobiven je početni spoj **1** u obliku smjese *cis,cis*- *cis,trans*- i *trans,trans*- izomera (shema 20.).



Shema 20.

Spoj **1** literaturno je poznat te je kao reprezentativni primjer dan  $^1H$  NMR spektar *trans,trans*-izomera (slika 4.b). Signali etenskih protona *trans*-izomera nalaze se u karakterističnom području od 6,9-7,0 ppm te od 7,7-7,8 ppm s karakterističnim konstantama za *trans*-sprege (16,1 Hz). Signali protona aromatske skupine nalaze se u karakterističnom području od 7,5-7,6 ppm dok se signali protona furanske skupine nalaze u karakterističnom području od 6,7-6,8 ppm. Također, uslijed simetrične strukture, *trans,trans*-izomer pokazuje duplo manji broj signala u odnosu na *cis,trans*-izomer.

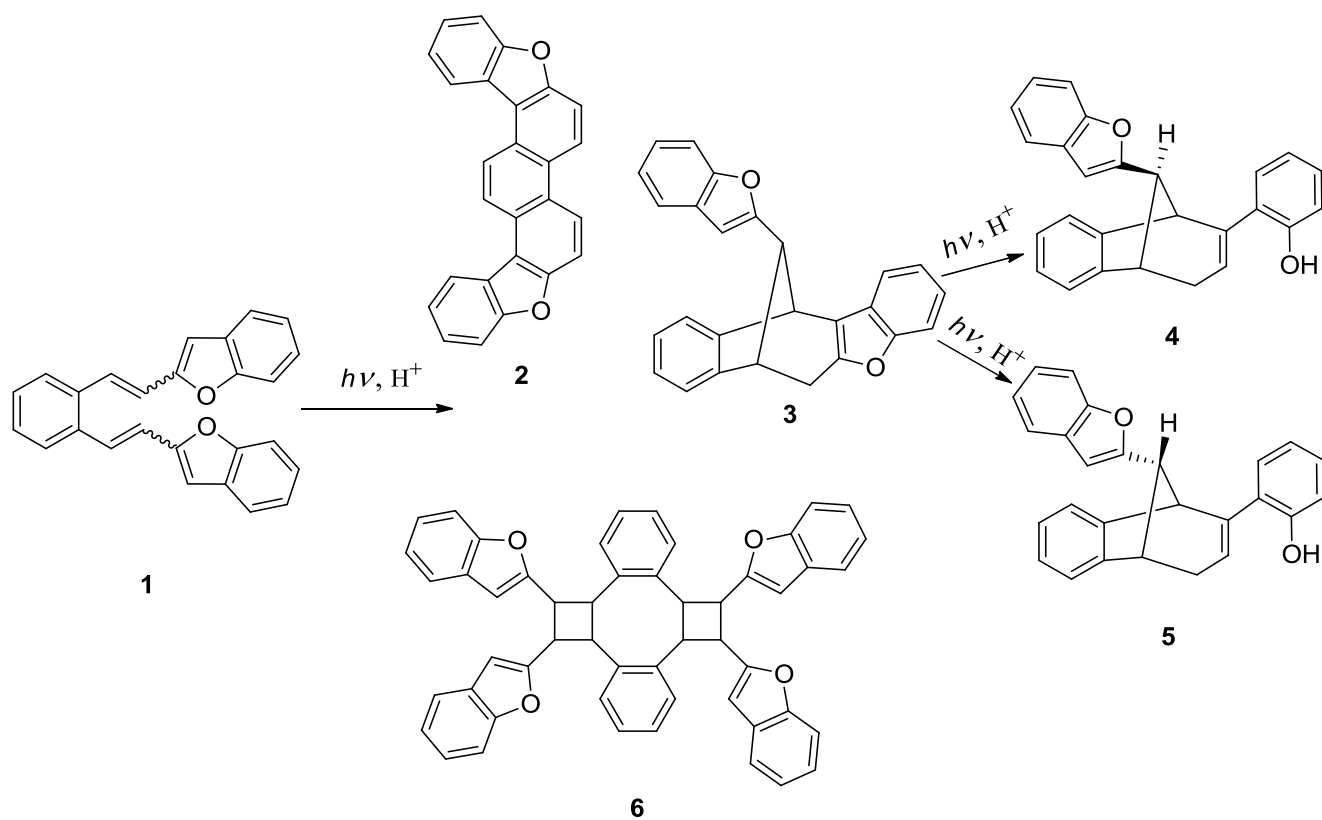


Slika 4.  $^1\text{H}$  NMR spektri: a) smjese izomera spoja **1**, b) *trans,trans-1*

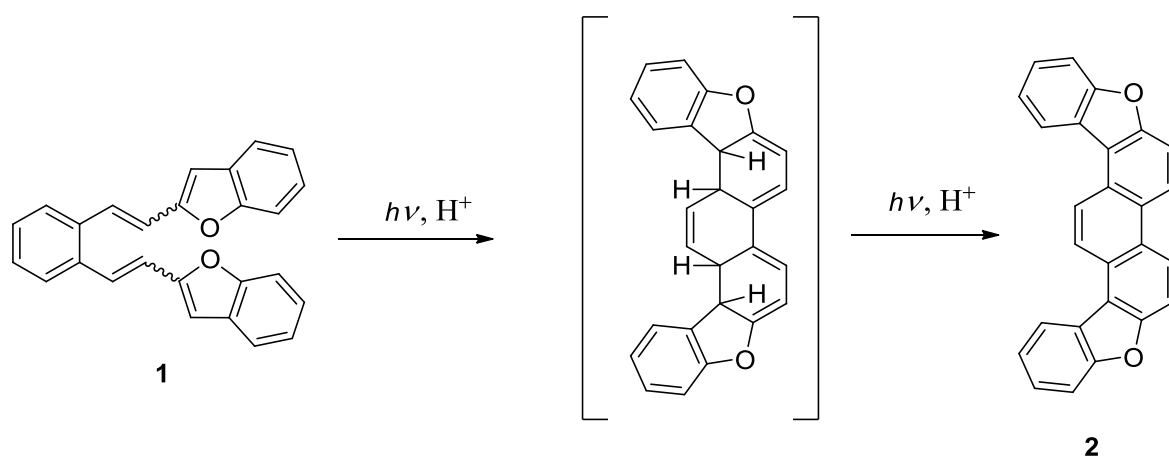
(u  $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)

### 2.3. Fotokemija $\beta, \beta'$ -disupstituiranog 2-benzofuril-derivata *o*-divinilbenzena **1** u kiselom mediju

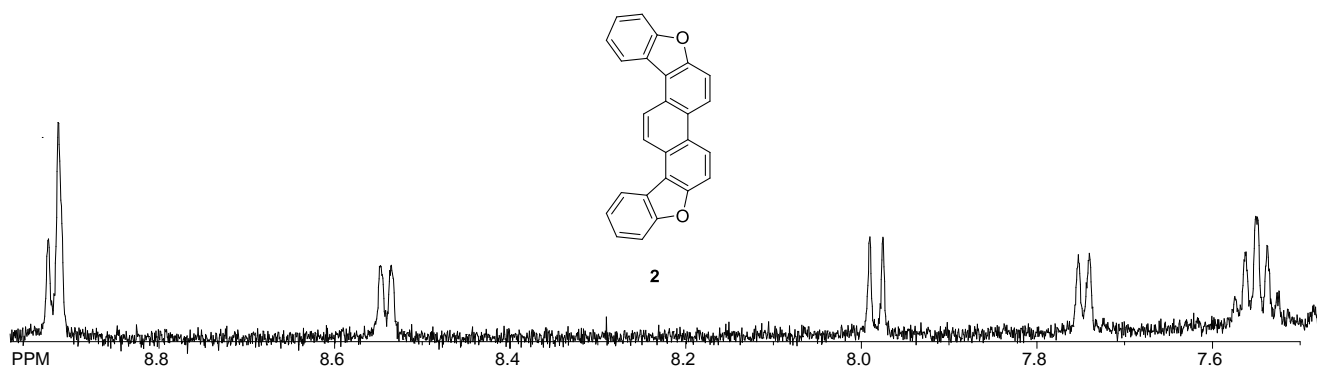
Fotokemijski eksperimenti provedeni su u anaerobnim uvjetima na valnoj duljini od 350 nm u trajanju od 2 sata. Kao otapalo korišten je acetonitril s dodatkom klorovodične kiseline (35 eq).  $^1\text{H}$  NMR spektar sirove reakcijske smjese pokazuje prisutnost više nastalih produkata. Svi produkti su izolirani i u potpunosti spektroskopski okarakterizirani. U prvim frakcijama dobiven je ciklizacijski fotoprodukt **2** (15%). Potom je izoliran benzobiciklo[3.2.1]oktadienski fotoprodukt **3** (20%) koji je dobiven i u neutralom mediju. Daljnom kromatografijom dobivena su dva nova fotoprodukta **4** (2%) i **5** (20%) koja su posljedica otvaranja furanskog prstena. Na kraju je dobiven dimerni fotoprodukt koji se također pojavljuje i u neutralnom mediju (shema 21.).



Shema 21.



Shema 22.

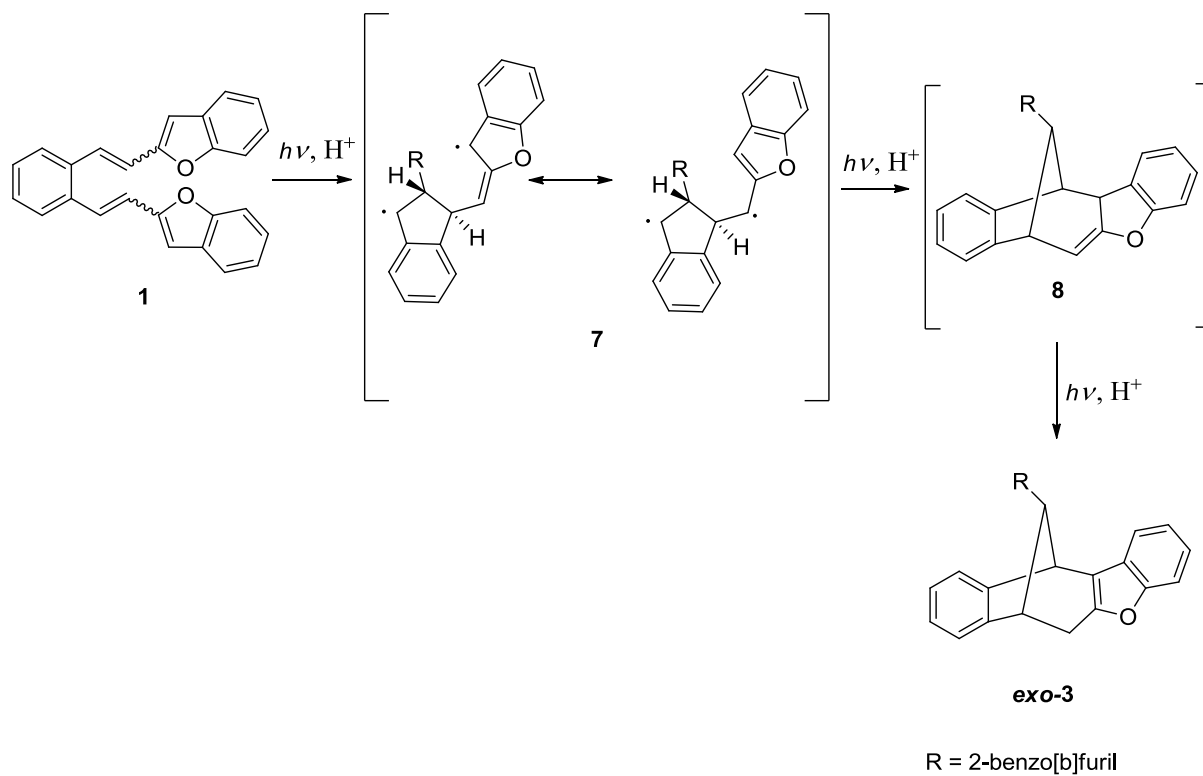


**Slika 5.** Aromatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra fotoproducta **2** (600 MHz) u  $\text{CDCl}_3$

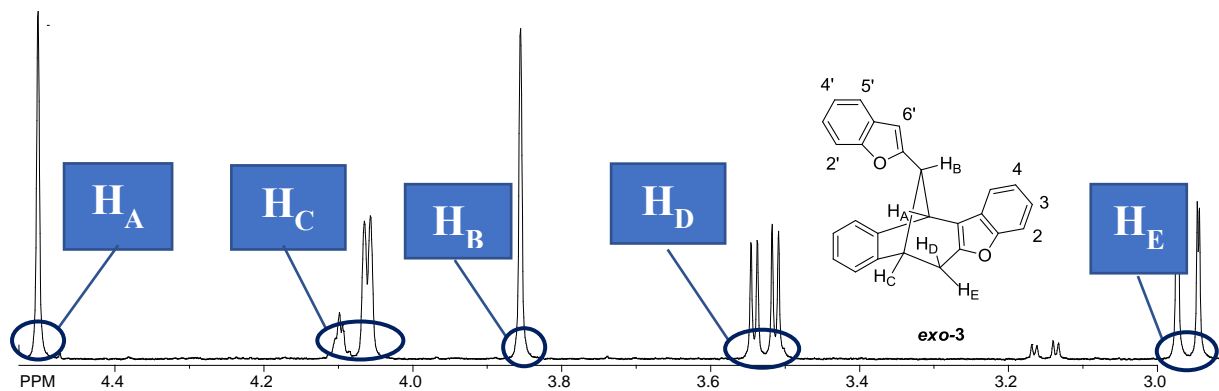
Na slici 5. prikazani je  $^1\text{H}$  NMR spektar spoja **2** koji ima signale u aromatskom dijelu i to u području od 7,4 do 9,0 ppm. Uslijed simetrične strukture, spoj **2** pokazuje duplo manji broj signala u  $^1\text{H}$  NMR spektru. Mehanizam formiranja produkta **2** uključuje reakciju  $6\pi$  elektrociklizacije i deprotoniranja dihidrointermedijera.

Reakcija intramolekularne cikloadicije nastaje benzobicyklo[3.2.1]oktadienski derivat **3**. Ova reakcija je strogoselektivna te nastaje gotovo isključivo *exo*-**3**. Spoj *exo*-**3** dobiven je i u prethodnim istraživanjima osvjetljavanja furanskih derivata<sup>6,9</sup> u neutralnom mediju gdje je nastao kao glavni produkt.

Stereoselektivna formacija *exo* izomera može se objasniti preferiranim *trans* zatvaranjem prstena u indanski biradikalni intermedijer **7**, vjerojatno zbog steričkih smetnji. Potom se biradikalni intermedijer **7** zatvara te preko spoja **8** daje spoj *exo*-**3** istim mehanizmom kakav je prisutan kod reakcija osvjetljavanja mono-furanskih i mono-benzofuranskih derivata *o*-divinilbenzena.<sup>3,16</sup>



Shema 23.



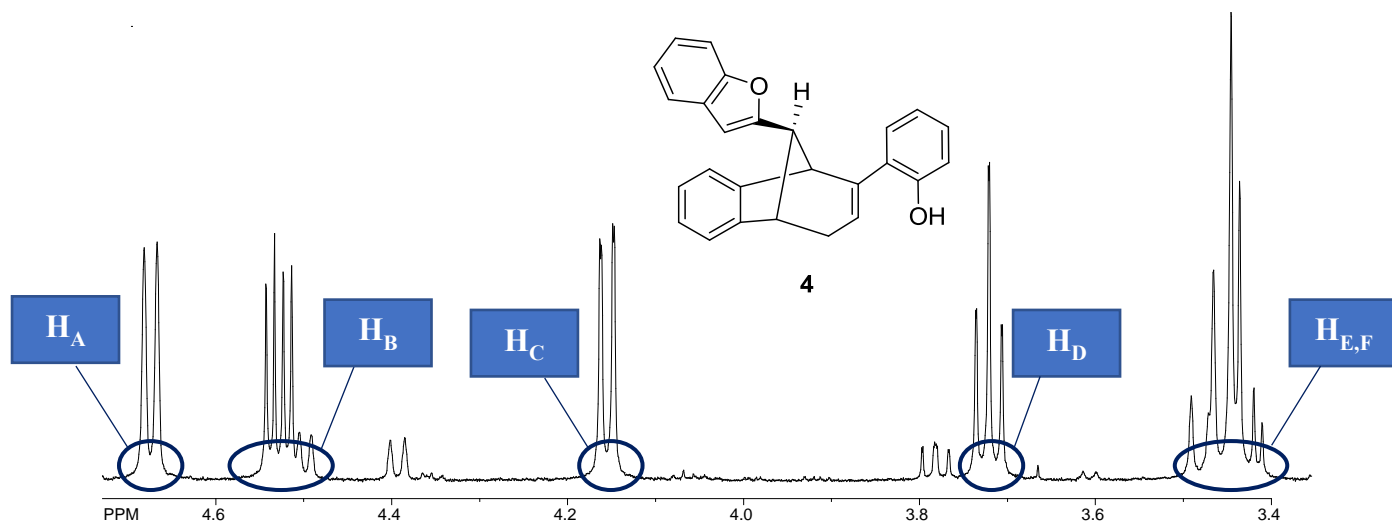
**Slika 6.** Alifatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra fotoproducta *exo-3* (600 MHz) u  $\text{CDCl}_3$

Na slici 6. prikazan je alifatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra fotoproducta **3** te se jasno vidi 5 alifatskih protona karakterističnih za biciklo[3.2.1]oktadiensku strukturu.



## REZULTATI I RASPRAVA

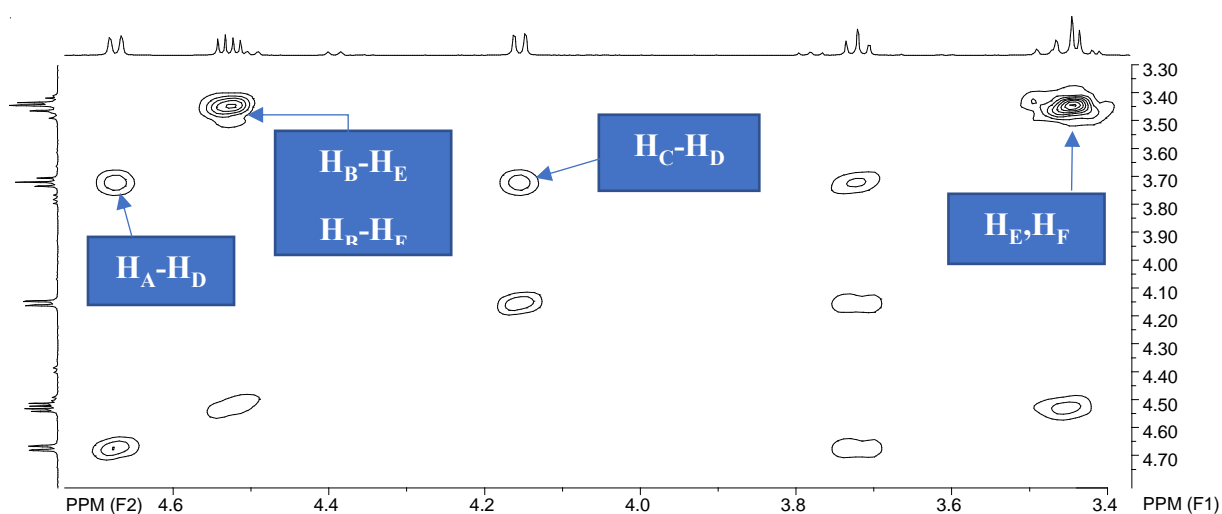
Osim biciklo[3.2.1]oktadienskog produkta, izolirana su dva nova fotoproducta **4** i **5**. Na temelju spektroskopskih analiza ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , dvodimenzijske NMR tehnike), pretpostavljeno je da se radi o strukturama spojeva koji su nastali kao posljedica otvaranja furanskih prstena.



**Slika 7.** . Alifatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra fotoproducta **4** (600 MHz) u  $\text{CDCl}_3$

Na slici 7. prikazan je alifatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra produkta **4** te se može jasno uočiti 5 alifatskih protona od 3,4 do 4,7 ppm.

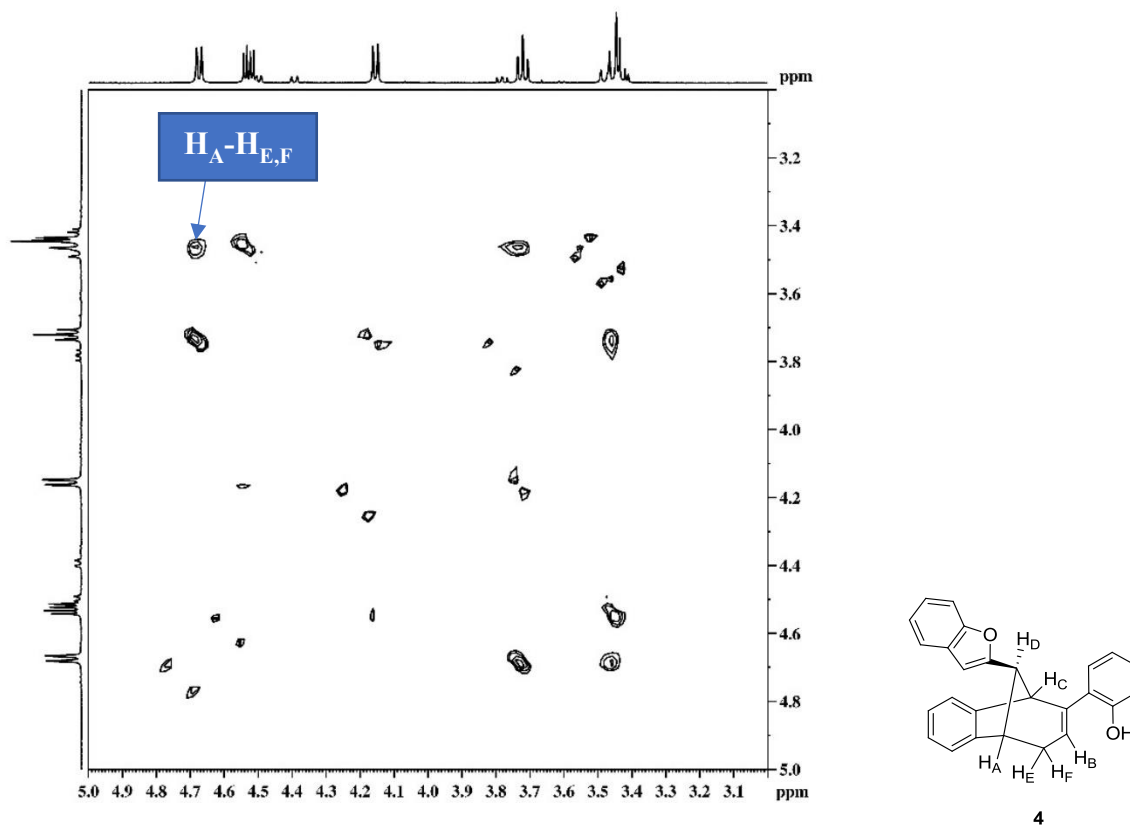
U COSY spektru na slici 8. može se uočiti sprezanja između protona  $\text{H}_\text{A}$ - $\text{H}_\text{D}$ ,  $\text{H}_\text{B}$ - $\text{H}_\text{E}$ ,  $\text{H}_\text{B}$ - $\text{H}_\text{F}$ ,  $\text{H}_\text{C}$ - $\text{H}_\text{D}$ .



**Slika 8.** Dio COSY spektra spoja **4**

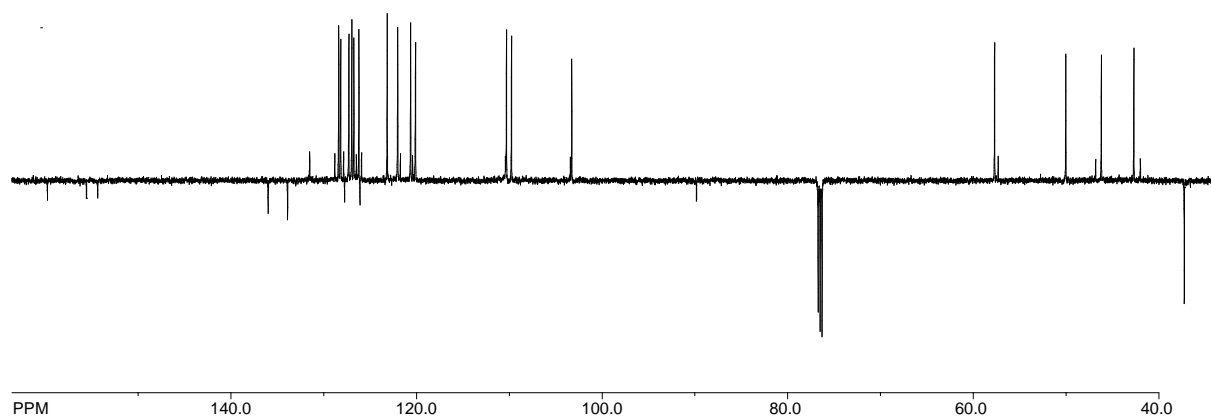
## REZULTATI I RASPRAVA

Struktura je dodatno potvrđena NOESY NMR tehnikom gdje se jasno uočava interakcija dubleta na 4,68 ppm (proton H<sub>A</sub>) i multipleta na 3,45 ppm (H<sub>E</sub>, H<sub>F</sub>) što se može uočiti na slici 9.

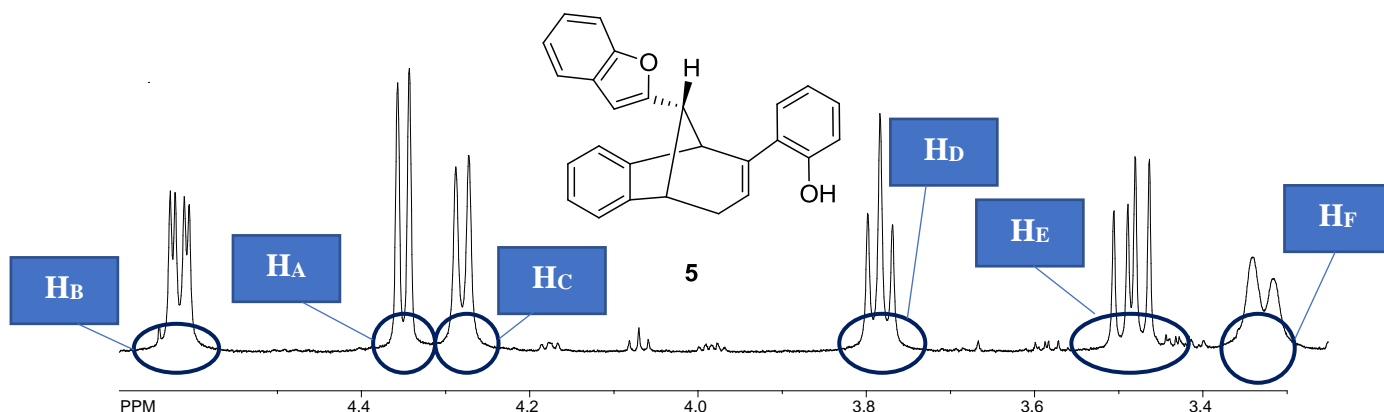


Slika 9. Dio NOESY spektra spoja 4

Na slici 10. prikazan je <sup>13</sup>C spektar spoja 4, čiji broj signala odgovara broju C atoma u molekuli.



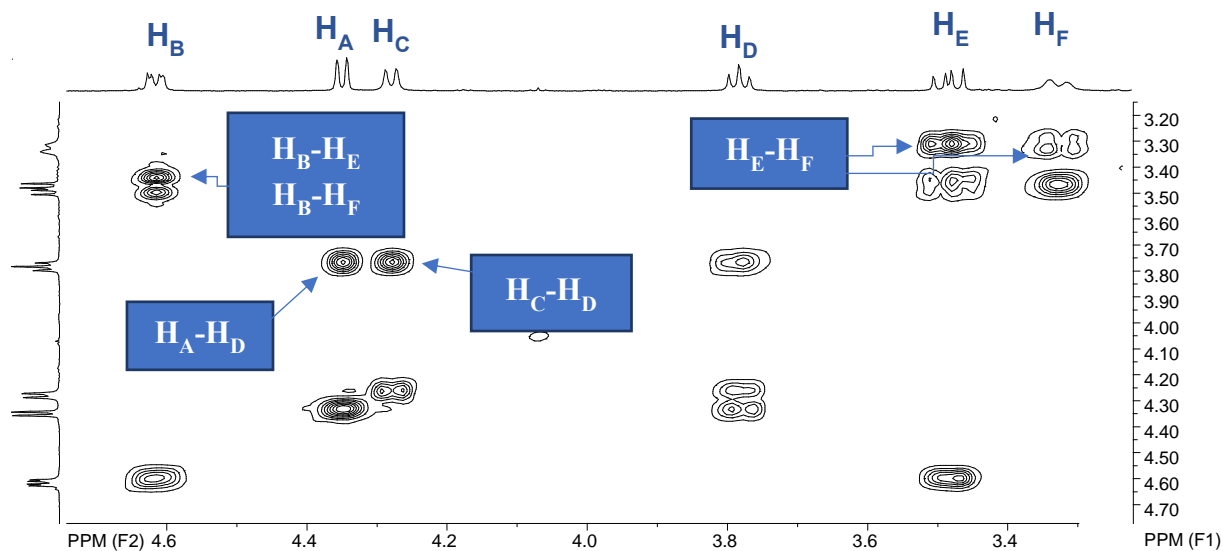
Slika 10. <sup>13</sup>C NMR spektar spoja 4



**Slika 11.** Alifatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra fotoproducta **5** (600 MHz) u  $\text{CDCl}_3$

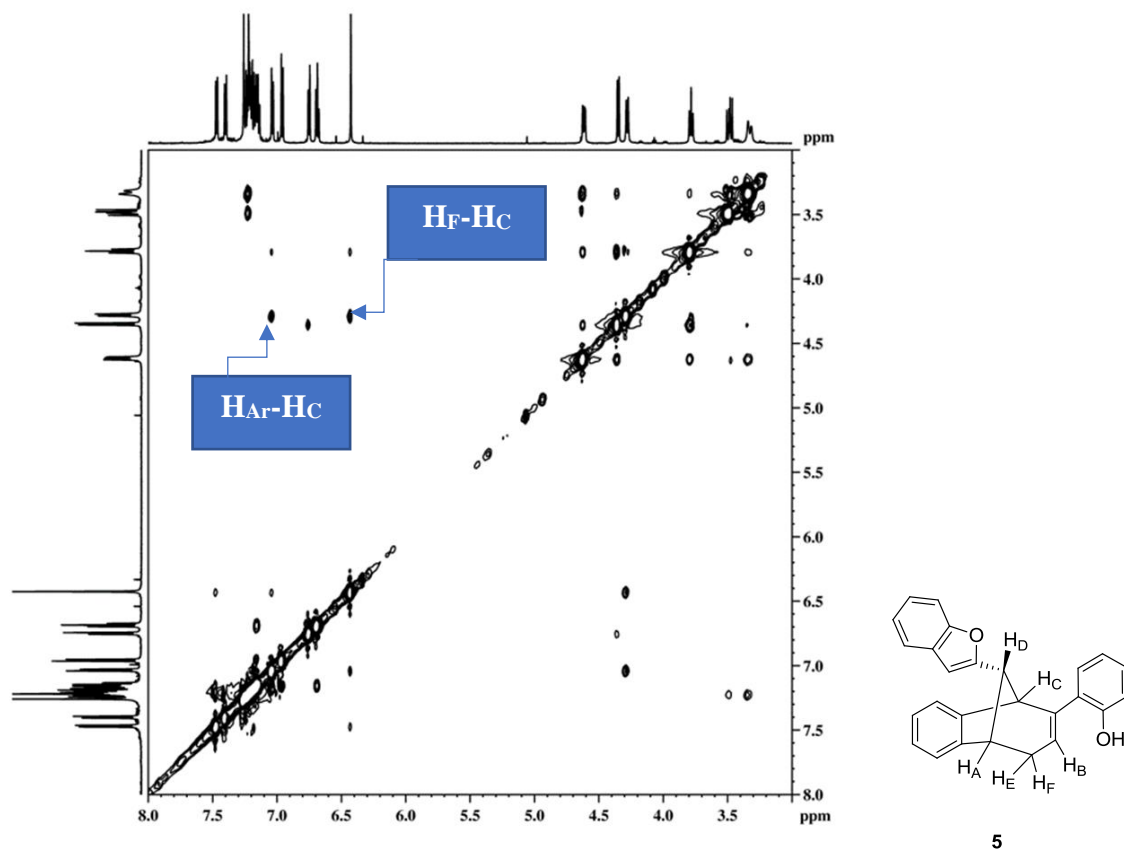
Na slici 11. prikazan je alifatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra produkta **5** te se može jasno uočiti 5 signala, čiji su pomaci i konstante sprege vrlo slične signalima fotoproducta **4**.

Slika 12. prikazuje COSY spektar spoja **5** gdje se može se uočiti spreznjanja između protona  $\text{H}_\text{A}$ - $\text{H}_\text{D}$ ,  $\text{H}_\text{B}$ - $\text{H}_\text{E}$ ,  $\text{H}_\text{B}$ - $\text{H}_\text{F}$ ,  $\text{H}_\text{C}$ - $\text{H}_\text{D}$ ,  $\text{H}_\text{E}$ - $\text{H}_\text{F}$ .



**Slika 12.** Dio COSY spektra spoja **5**

Struktura je dodatno potvrđena NOESY NMR tehnikom.

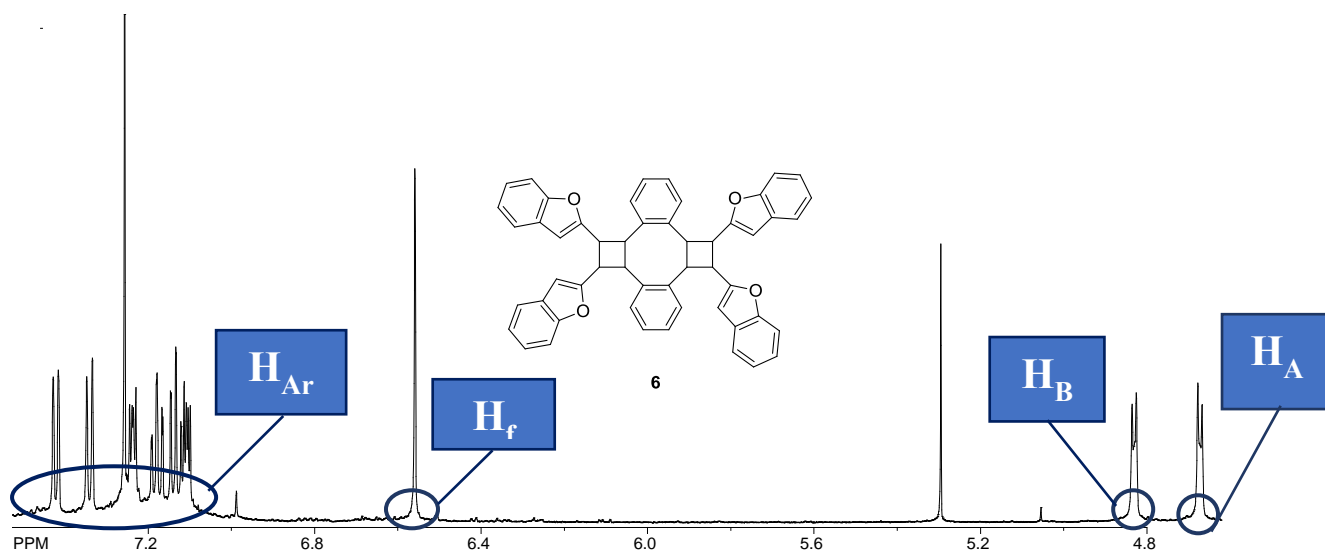


Slika 13. Dio NOESY spektra spoja **5**

Na slici 13. prikazan je NOESY spektar fotoproducta **5** gdje se jasno vide interakcije protona na furanskoj jezgri s protonom  $H_C$  kao i aromatskih protona s protonom  $H_C$  što je dodatan dokaz da se radi o drugom stereoizomeru.

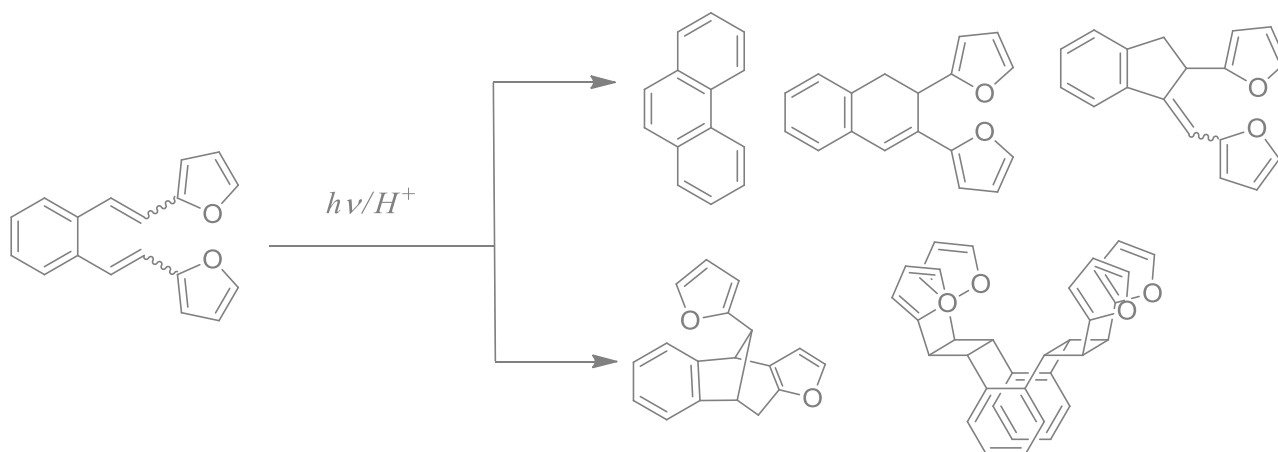
Na temelju analiza može se pretpostaviti da se radi o dva stereoizomera s jednim kiralnim centrom.

Posljednje izolirani fotoproduct je dimerni spoj **6** koji je nastao dvostrukom intermolekularnom glava-glava [2+2]-cikloadicijom *trans, trans*-izomera **1** u iskorištenju od 15 %. Spoj **6** prethodno je dobiven i fotokemijskom reakcijom u neutralnom mediju.<sup>16</sup> Na slici 14. prikazan je njegov  $^1\text{H}$  NMR spektar, koji sadrži signale dva protona na ciklobutanskom prstenu  $H_A$  na 4,67 ppm i  $H_B$  na 4,83 ppm, signale protona u aromatskom dijelu  $H_{Ar}$  u karakterističnom području od 7,0 do 7,6 ppm te signale furanskih protona  $H_f$  na 6,6 ppm, što ukazuje na vrlo simetričnu strukturu.

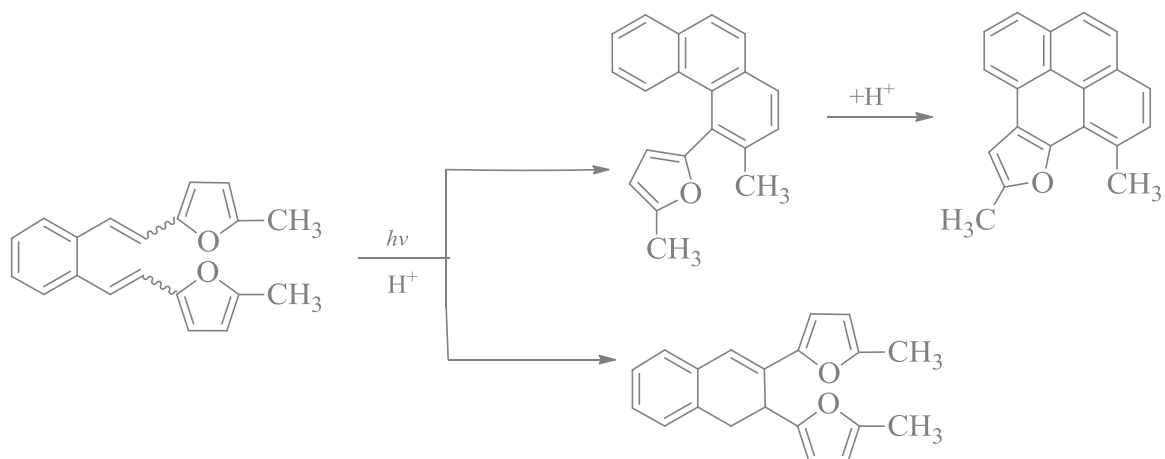


Slika 14.  $^1\text{H}$  NMR spekter dimernog fotoproducta **6** (600 MHz) u  $\text{CDCl}_3$

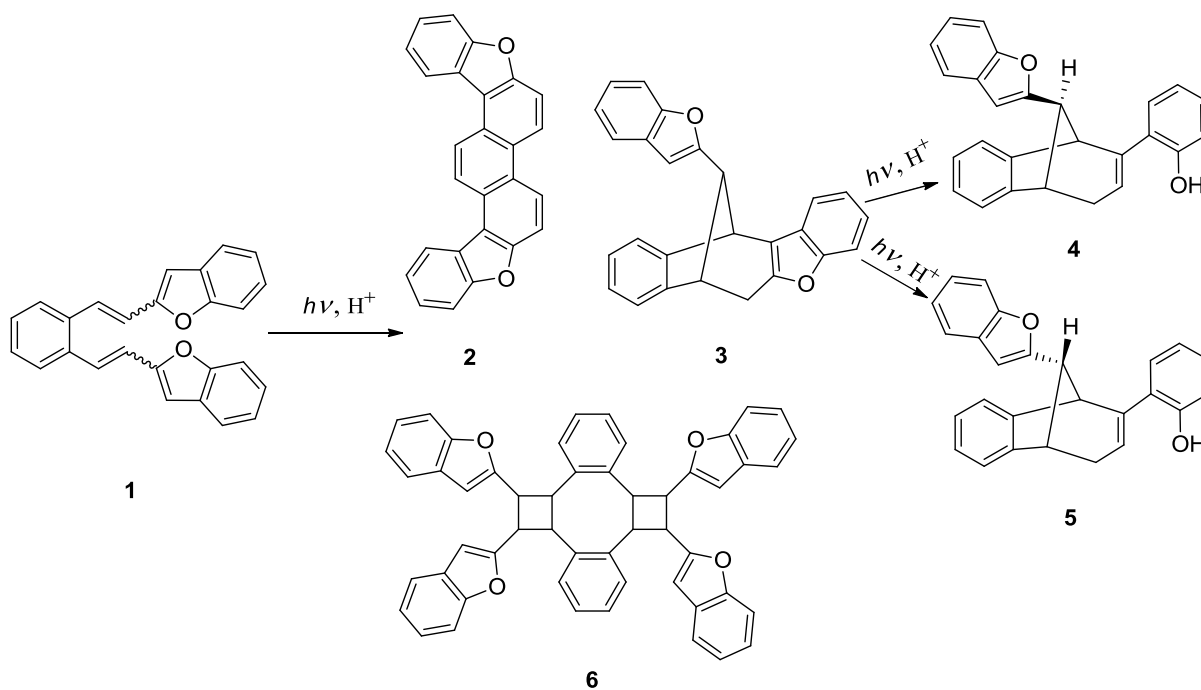
Na kraju istraživanja dana je usporedba produkata dobivenih kao posljedica fotokemijskih reakcija u kiselom mediju benzo-furanskih derivata u odnosu na fotokemijske reakcije u kiselom mediju prethodo istraživanog nesupstituiranog i metil-supstituiranog furanskog derivata.



Shema A. Osvjetljavanje nesupstituiranog furanskog derivata u kiselom mediju



Shema B. Osvjetljavanje metil-supstituiranog furanskog derivata u kiselom mediju



Shema C. Osvjetljavanje benzo-supstituiranog furanskog derivata u kiselom mediju

Iz priloženih shema može se uočiti da produžena konjugacija dvostrukih veza može znatno utjecati na reakcijski mehanizam i mogu se dobiti potpuno različiti produkti.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

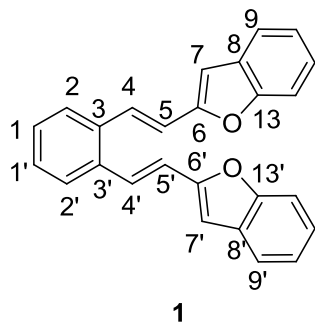
#### 3.1. Opće napomene

$^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektri snimljeni su na instrumentu Bruker AV-600 spektrometru, koji radi na frekvenciji od 600 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 Perkin Elmer Spectrum One. HRMS spektri dobiveni su na MALDI-TOF/TOF masenom spektrometru (4800 Plus MALDI-TOF/TOF analyzer, Applied Biosystems Inc., Foster City, CA, USA). Eksperimenti osvjetljavanja 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 i 0,5 mm, Kieselgel 60 F254, Merck).

Otapala su pročišćavana destilacijom. Spoj 2-benzofurfural je kupovna kemikalija. Difosfonijeva sol  $\alpha, \alpha'$ -*o*-ksilendibromida priređena je u našem laboratoriju.<sup>17</sup>

#### 3.2. Priprava $\beta, \beta'$ -disupstituiranog 2-benzofuril-derivata *o*-divinilbenzena 1

U troglu tikvicu od 250 ml stavi se 3,94 g (0,005 mola) difosfonijeve soli i 100 ml apsolutnog etanola sušenog na molekulskim sitima. Nakon 10-15 min doda se 1,61 g (2,2 eq) 2-benzofurfurala nakon čega je dokapan prethodno pripremljen natrijev etoksid (0,253 g u 15 ml etanola). Nastaje intenzivnije žućkasto obojenje. Reakcija se odvija preko noći. Nakon toga otpari se etanol i produkt se ekstrahira u toluenu. Toluenu se otpari nakon sušenja na  $\text{MgSO}_4$  pri čemu se dobiva žućkasti produkt. Dobivena smjesa izomera razdvaja se kolonskom kromatografijom na silikagelu uz petroleter kao eluens.



**2,2'-(1,2-fenilendiviniletan)bisbenzo[b]furan (1):** spoj je opisan u literaturi<sup>9</sup>; dobiven je u iskorištenju od 25 %; prema <sup>1</sup>H NMR spektru smjesa sadrži 26 % *cis,cis*, 37 % *cis,trans* i 37 % *trans,trans* izomera. Neizreagiran benzo[b]furan-2-karboksialdehid zaostaje na koloni.

*cis,cis*-1: žućkasto ulje;  $R_f=0,40$  (petroleter/diklormetan 4:1); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm: 7,57 (dd,  $J = 3,6; 5,4$  Hz, 2H, H-1/2), 7,39 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H, H-9/12), 7,38 (dd,  $J = 3,6; 5,4$  Hz, 2H, H-1/2), 7,33 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H, H-9/12), 7,21 (dd,  $J = 7,2; 8,1$  Hz, 2H, H-10/11), 7,15 (dd,  $J = 7,2; 8,1$  Hz, 2H, H-10/11), 6,74 (d,  $J = 12,3$  Hz, 2H, H-4/5), 6,54 (d,  $J = 12,3$  Hz, 2H, H-4/5), 6,44 (s, 2H, H-7); <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm: 154,01 (s), 153,66 (s), 136,09 (s), 130,34 (d), 129,04 (d), 128,46 (s), 127,44 (d), 124,26 (d), 122,54 (d), 120,64 (d), 119,23 (d), 110,80 (d), 105,91 (d); UV (EtOH)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$ ): 307 (4,46); MS (EI):  $m/z$ : 362 ( $M^+$ , 100%), 231 (20), 131 (8).

*cis,trans*-1: žuti kristali; t.t. 82-85 °C;  $R_f=0,36$  (petroleter/diklormetan 4:1); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm: 7,74 (d,  $J = 7,8$  Hz, 1H), 7,05-7,58 (m, 12H), 7,00 (d,  $J = 15,9$  Hz, 1H, H-4/5), 6,95 (d,  $J = 12,3$  Hz, 1H, H-4'/5'), 6,76 (d,  $J = 12,3$  Hz, 1H, H-4'/5'), 6,67 (s, 1H, H-7), 6,36 (s, 1H, H-7'); <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm: 154,92 (s), 153,66 (s), 154,61 (s), 154,03 (s), 153,64 (s), 136,46 (s), 134,74 (s), 130,44 (d), 129,63 (d), 128,00 (d), 127,76 (d), 127,71 (d), 125,33 (d), 124,55 (d), 124,34 (d), 122,73 (d), 122,61 (d), 120,76 (d), 120,69 (d), 120,13 (d), 117,94 (d), 110,87 (d), 110,84 (d), 105,92 (d), 105,40 (d); UV (EtOH)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$ ): 342 (4,52); MS (EI):  $m/z$ : 362 ( $M^+$ , 100%), 231 (27), 131 (12).

*trans,trans*-1: žuti kristali; t.t. 164 °C;  $R_f=0,35$  (petroleter/diklormetan 4:1); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm: 7,68 (d,  $J = 15,9$  Hz, 2H, H-4/5), 7,55 (dd,  $J = 3,3; 5,7$  Hz, 2H, H-1/2), 7,48 (d,  $J = 7,2$  Hz, 2H, H-8/12), 7,46 (d,  $J = 7,1$  Hz, 2H, H-8/12), 7,20-7,29 (m, 4H, H-10/11 i H-1/2), 7,16 (dd,  $J = 6,3; 8,5$  Hz, 2H, H-10/11), 6,88 (d,  $J = 15,9$  Hz, 2H, H-4/5), 6,66 (s, 2H, H-7); <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm: 155,52 (s), 155,42 (s), 135,89 (s), 129,53 (s), 128,64 (d), 128,06 (d), 126,98 (d), 125,20 (d), 123,37 (d), 121,34 (d), 119,50 (d), 11,50 (d), 106,06 (d); UV (EtOH)



## EKSPERIMENTALNI DIO

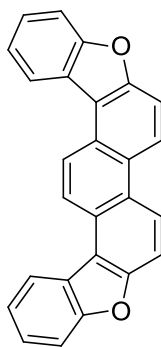
$\lambda_{\max}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 356 (4,55); MS (EI):  $m/z$ : 362 ( $M^+$ , 100%), 231 (30), 131 (10). Elementarna analiza, računano za  $C_{26}H_{18}O_2$  ( $M_r = 362,4$ ): C 86,16, H 5,01nađeno C 86,00, H 5,05.

### 3.3. Fotokemija $\beta$ , $\beta'$ -disupstituiranog 2-benzofuril-derivata *o*-divinilbenzena **1** u kiselom mediju

Smjesa *cis*- i *trans*- izomera početnog spoja **1** ( $3,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) otopljena je acetonitrilu p.a., kojemu je dodana solna kiselina p.a. (36 %, 0,25 ml, 35 eq), propuhana pola sata argonom te osvijetljavana u Rayonetu (125 W) u kvarcnoj kivetu na 350 nm. Nakon osvijetljavanja (2 h) reakcijska smjesa neutralizirana je s 10 %-tnom vodenom otopinom natrijevog hidroksida (2,5 ml) do  $\sim \text{pH } 7$ , te ekstrahirana s etil-acetatom ( $4 \times 1 \text{ ml}$ ). Nakon sušenja organski sloj je uparen do suha, a ostatak je kromatografiran na koloni punjenoj silika-gelom uz petroleter/diklormetan (4:1) kao eluens.

#### Osvjetljavanje 2,2'-(1,2-fenilendivinilen)bisbenzo[*b*]furana (**1**):

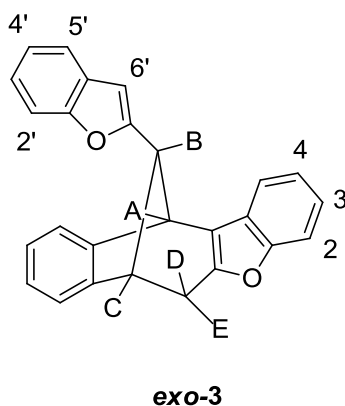
Prilikom kromatografskog odvajanja, u prvim frakcijama izoliran je ciklizacijski spoj (**2**, 15 %), a potom slijede benzobiciklo[3.2.1]oktadienski derivat (**3**, 20 %), otvoreni **1** (**4**, 2 %), otvoreni **2** (**5**, 20 %) te dimerni spoj (**6**, 15 %).



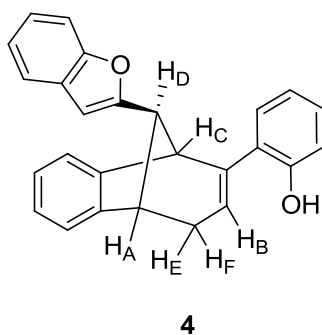
**2**

#### 6,25-dioksaheptakiclo[15.11.0.0<sup>2,14</sup>.0<sup>5,13</sup>.0<sup>7,12</sup>.0<sup>18,26</sup>.0<sup>19,24</sup>]oktakoza-

**1(17),2(14),3,5(13),7(12),8,10,15,18(26),19(24),20,22,27-tridekaen** (**2**):  $R_f = 0,36$  (petroleter/diklormetan 4:1);  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$ : 8,90 (d,  $J = 9,2 \text{ Hz}$ , 1H, H-Ar), 8,89 (s, 1H, H-Ar), 8,52 (dd,  $J = 7,7; 1,3 \text{ Hz}$ , 1H, H-Ar), 7,97 (d,  $J = 9,2 \text{ Hz}$ , 1H, H-Ar), 7,74 (dd,  $J = 7,7; 1,3 \text{ Hz}$ , 1H, H-Ar), 7,56 (dd,  $J = 7,7; 1,3 \text{ Hz}$ , 1H, H-Ar), 7,53 (dd,  $J = 7,7; 1,3 \text{ Hz}$ , 1H, H-Ar).



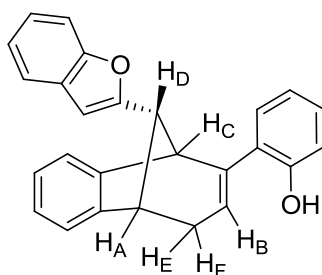
**Exo-3-(2-benzo[*b*]fural)-11,12-dihidro-6,11-metano-6*H*-benzo[4,5]ciklohepta[1,2-*b*]benzo[*d*]furan (*exo*-3):** spoj je opisan u literaturi<sup>9</sup>; bezbojni kristali; t.t. 158-159 °C;  $R_f=0,28$  (petroleter/diklormetan 4:1);  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$ : 7,61 (d,  $J = 7,2$  Hz, 1H), 7,32-7,43 (m, 3H, H-2, H-2'), 7,00-7,27 (m, 8H), 6,15 (s, 1H, H-6'), 4,49 (s, 1H, H-A), 4,04 (d,  $J = 4,8$  Hz, 1H, H-C), 3,83 (s, 1H, H-B), 3,50 (dd,  $J = 4,8; 17,1$  Hz, 1H, H-D), 2,49 (d,  $J = 17,1$  Hz, 1H, H-E);  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$ : 159,45 (s), 154,45 (s), 154,42 (s), 150,05 (s), 149,35 (s), 142,23 (s), 128,52 (s), 127,09 (d), 126,84 (d), 126,29 (s), 124,61 (d), 123,44 (d), 123,12 (d), 122,52 (d), 122,45 (d), 121,65 (s), 121,35 (d), 120,57 (d), 117,92 (d), 111,12 (d), 110,73 (d), 102,45 (d), 52,76 (d, C-B), 44,78 (d, C-C), 42,04 (d, C-A), 31,79 (t, C-DE); UV (EtOH)  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 304 (4,57), 254 (3,44), 217 (4,17); MS (EI):  $m/z$ : 362,5 (30 %) ( $\text{M}^+$ ), 145,2 (80), 83,3 (100). Elementarna analiza, računano za  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2$  ( $M_r = 362,4$ ): C 86,16, H 5,01nađeno C 86,03, H 5,13.



## EKSPERIMENTALNI DIO

### ***rel*-2-[(12R)-12-(1-benzofuran-2-yl)triciklo[6.3.1.0<sup>2,7</sup>]dodeka-2,4,6,9-tetraen-9-yl]fenol**

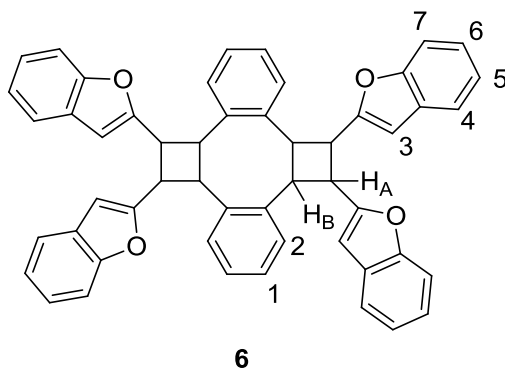
(4):  $R_f=0,28$  (petroleter/diklormetan 4:1);  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$ : : 7,43 (d,  $J = 7,4$  Hz, 1H, H-Ar), 7,35 (dd,  $J = 7,4; 0,8$  Hz 1H, H-Ar), 7,10-7,28 (m, 7H, H-Ar), 7,05 (d,  $J = 7,4$  Hz, 1H, H-Ar), 6,90 (d,  $J = 7,4$  Hz, 1H, H-Ar), 6,79 (d,  $J = 7,4$  Hz, 1H, H-Ar), 6,66 (dt,  $J = 7,4; 0,8$  Hz, 1H, H-Ar), 6,34 (s, 1H, H-f), 4,67 (d,  $J = 9,0$  Hz, H-A), 4,53 (dd,  $J = 11,7; 6,3$  Hz, H-B), 4,16 (dd,  $J = 9,0; 0,8$  Hz, H-C), 3,72 (dt,  $J = 9,0; 0,8$  Hz, H-D), 3,40-3,50 (m, 2H, H-E, H-F).  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$ : 159,78 (s), 155,57 (s), 154,36 (s), 135,99 (s), 133,90 (s), 131,52 (d), 128,81 (d), 128,39 (d), 128,17 (d), 127,86 (d), 127,75 (s), 127,29 (s), 126,97 (d), 126,75 (d), 126,48 (d), 126,21 (d), 126,09 (s), 123,16 (d), 122,03 (d), 120,64 (d), 120,11 (d), 110,31 (d), 109,76 (d), 103,27 (d), 57,69 (d), 50,03 (d), 46,19 (d), 42,69 (d), 37,26 (t).



5

### ***rel*-2-[(12S)-12-(1-benzofuran-2-yl)triciklo[6.3.1.0<sup>2,7</sup>]dodeka-2,4,6,9-tetraen-9-yl]fenol**

(5):  $R_f=0,11$  (petroleter/diklormetan 4:1);  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$ : : 7,46 (d,  $J = 7,4$  Hz, 1H, H-Ar), 7,39 (dd,  $J = 7,4; 0,8$  Hz 1H, H-Ar), 7,10-7,28 (m, 7H, H-Ar), 7,03 (d,  $J = 7,4$  Hz, 1H, H-Ar), 6,90 (d,  $J = 7,4$  Hz, 1H, H-Ar), 6,74 (d,  $J = 7,4$  Hz, 1H, H-Ar), 6,68 (dt,  $J = 7,4; 0,8$  Hz, 1H, H-Ar), 6,42 (s, 1H, H-f), 4,61 (dd,  $J = 9,2; 6,1$  Hz, H-B), 4,34 (d,  $J = 7,7$  Hz, H-A), 4,27 (dd,  $J = 9,2; 0,8$  Hz, H-C), 3,77 (dt,  $J = 9,2; 0,8$  Hz, H-D), 3,48 (dt,  $J = 10,7; 0,8$  Hz, H-E), 3,32 (d,  $J = 13,1$  Hz, H-F).  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$ : 159,55 (s), 155,88 (s), 154,46 (s), 135,46 (s), 128,58 (s, 2C), 126,55 (s, 2C), 128,64 (d), 128,58 (d), 127,17 (d), 126,59 (d), 126,34 (d), 126,06 (d), 123,29 (d), 122,14 (d), 120,71 (d), 120,19 (d), 110,39 (d), 110,31 (d), 103,54 (d), 57,07 (d), 48,10 (d), 35,83 (t).



**3,4,13,14-Tetra(2-benzo[*b*]furyl)pentaciklo[14.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>6,11</sup>.0<sup>12,15</sup>]eikoza-**

**1(20),6(0),8,10,16,18-heksen (6):** spoj je opisan u literaturi<sup>9</sup>; bezbojni kristali; t.t. 193-194 °C  
 R<sub>f</sub>=0,06 (petroleter/diklormetan 4:1); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm: 7,42 (d, *J* = 7,2 Hz, 4H, H-4), 7,34 (d, *J* = 7,5 Hz, 4H, H-7), 7,08-7,25 (m, 16H), 6,56 (s, 4H, H-3), 4,83 (d, *J* = 6,0 Hz 4H, H-B), 4,67 (d, *J* = 6,0 Hz, 4H, H-A); <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm: 157,06 (s), 154,73 (s), 137,48 (s), 128,36 (s), 126,69 (d), 124,94 (d) 123,53 (d), 122,37 (d), 120,50 (d, C-2), 110,77 (d, C-7), 103,92 (d, C-3), 45,41 (d, C-B), 38,94 (d, C-A); UV (EtOH) λ<sub>max</sub>/nm (ε/dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 279 (4,04), 247 (4,49); MS (EI): *m/z*: 724,5(90 %) (M<sup>+</sup>), 593,5 (55), 464,5 (100).  
 Elementarna analiza, računano za C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (Mr = 724,8): C 86,16, H 5,01nađeno C 86,30, H 4,91.

### 4. ZAKLJUČAK

U ovom radu je ispitan utjecaj pH na reakcijski mehanizam. Sintetizirani spoj 2-benzofurilni-derivat *o*-divinilbenzena (**1**) podvrgnut je reakcijama osvjetljavanja te su dobiveni produkti u različitim iskorištenjima. Početni spoj **1** apsorbira UV zračenje u području valnih duljina od ~ 250 do 400 nm. Stoga su fotokemijski eksperimenti provedeni na 350 nm. Reakcije osvjetljavanja provedene su u kiselom mediju te je dobiveno 5 produkata. Ciklizacijski produkt **2** (15 %) dobiven je reakcijom fotokemijske  $6\pi$  elektrociklizacije. Produkti **3** (20 %) i **6** (15 %) dobiveni su i u prethodnim istraživanjima u neutralnom mediju. Biciklički derivat **3** nastao je intramolekularnom cikloadicijom dok je dimerni produkt **6** nastao intramolekularnom glava-glava [2+2]-cikloadicijom *trans, trans*-izomera **1**. Dva nova fotoprodukta **4** (2 %) i **5** (20 %) nastaju kao posljedica otvaranja furanske jezgre. Produkti su izolirani i u potpunosti spektroskopski okarakterizirani.

## LITERATURA

1. M. A. Liebert, Biomedical Applications of Photochemistry Barbara Pui Chan, Ph.D. Tissue engineering: B,16,5, (2010)
2. T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher, The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications, 3rd, Completely Revised and Enlarged Edition, Wiley-VCH, 2012
3. I. Škorić, M. Šindler-Kulyk, Svjetlom do heteropolicikličkih spojeva, Kem. Ind. **56** (3) (2007) 135-143
4. S. Wang, W. J. Oldham Jr., R. A. Hudack Jr. i G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 5695-5709
5. J. L. Segura i N. Martin, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 2043-2435
6. E. Müller, M. Sauerbier i J. Heiss, *Tetrahedron Lett.* (1966) 2473-2478
7. W. H. Laarhoven, Th. J. H. Cuppen i R. J. F. Nivard, *Tetrahedron* **26** (1970) 1069-1083
8. E. Müller, H. Meier i M. Sauerbier, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1356-1363
9. N. Basarić, S. Tomšić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, Photochemical Formation of Indanylpyrrole Derivatives from 2,2'-(*o*-Phenylenedivinylene)dipyrrole, *Tetrahedron* **56** (2000) 1587-1593
10. N. Basarić, Ž. Marinić i M. Šindler-Kulyk, New photoinduced intramolecular ring closure to a benzopentaleno-pyrrole derivative from 5,5'-dimethyl-2,2'-(*o*-phenylenedivinylene)dipyrrole, *Tetrahedron Letters* **42** (2001) 3641-3643
11. N. Basarić et al.: Photochemical transformation of 2,2'-(1,2-phenylenedivinylene)-dipyrroles, *Photochem. Photobiol. Sci.* **1** (2002), 1017-1023
12. D. Vidaković, I. Škorić, M. Horvat, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, Photobehaviour of 2- and 3-heteroaryl substituted *o*-divinylbenzenes; formation of fused 2,3- and 3,2-heteroareno-benzobicyclo[3.2.1]octadienes and 3-heteroaryl benzobicyclo[2.1.1]hexenes, *Tetrahedron* **64** (2008) 3928-3934
13. D. Vuk, Ž. Marinić, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, Photochemical transformation of  $\beta,\beta'$ -dithienyl substituted *o*-divinylbenzenes leading to 1,2-dihydronaphthalenes or fused pentacyclic compounds: first evidence of electrocyclization process via 2,3-dihydronaphthalene intermediates, *Tetrahedron* **68** (2012) 6873-6880

## LITERATURA

14. D. Vuk, Ž. Marinić, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, Photochemical and Thermal Transformations of Thiophene *o*-Distyrylbenzene Analogues in Acidic Media, *Croatica chemica acta* **85** (2012) 4, 425-434
15. Morrison, R.T., Boyd, R.N., *Organska kemija*, 3. izd., Liber, Zagreb, 1979., 714 – 716.
16. I. Škorić, N. Basarić, Ž. Marinić, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, Synthesis and Photochemistry of  $\beta$ ,  $\beta'$ -Di(2-furyl)-Substituted *o*-Divinylbenzenes: Intra- and/or Intermolecular Cycloaddition as an Effect of Annulation, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 543-551
17. M. Šindler-Kulyk, L. Špoljarić i Ž. Marinić, *Heterocycles* **29** (1989), 679 – 682.

## ŽIVOTOPIS

Monika Marković [REDACTED] gdje je završila osnovnu školu i opću gimnaziju. U srpnju 2009. godine upisala je Farmaceutsko-biokemijski fakultet u Zagrebu, smjer Farmacija, na kojem je bila tri godine, a u rujnu 2012. godine upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Završila je sveučilišni preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva obranom rada na temu „Teorija kaosa“ na Zavodu za matematiku uz mentorstvo doc. dr. sc. Miroslava Jerkovića. S kolegicama Petrom Blazinić i Dorotejom Novosel pobjedila je na EBEC natjecanju Dani inženjera te sudjelovala na regionalnom EBEC natjecanju. Na drugoj godini diplomskog studija radila je studentski posao u PLIVA HRVATSKA d.o.o., Zagreb, a trenutno radi u Rafineriji nafte Sisak. Uz obavezne aktivnosti koje je imala, bila je član Franjevačke mladeži gdje je stekla iskustvo vođenja škole za animatore te kroz različite službe poboljšala komunikacijske vještine.