

# Fotokemijske reakcije stiril-derivata furana, pirola i tiofena

---

Peretin, Ivan

Undergraduate thesis / Završni 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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:677755>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-27**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Peretin

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Peretin

**FOTOKEMIJSKE REAKCIJE STIRIL DERIVATA PIROLA, FURANA I  
TIOFENA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Dragana Vuk

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

dr.sc. Ivana Šagud

izv.prof.dr.sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, rujan 2017.

## Sažetak

Rad sadržava pregled fotokemijskih reakcija 2- i 3-supstituiranih furanskih derivata *o*-divinil benzena, stiril-supstituiranih kondenziranih derivata furana, disupstituiranih stiril-derivata furana te distirilfuranskih derivata. 2- supstituirani furanski derivati *o*-divinilbenzena kao glavni produkt daju intramolekulske [2+2] benzobicklo[3.2.1]okta-2,6-dienske fotocikloadukte, 3- supstituirani furanski derivati *o*-divinilbenzena [2+2] fotocikloadicijske benzobiciklo[2.1.1]heksenske strukture preko 1,4-biradikalnog intermedijera. Stirilbenzofuran daje biciklički cikloadukcijski glavni produkt, dok stirilnaftofuranski derivati formiraju većinski dimerne produkte. Disupstituirani stiril-derivati furana kao glavni produkti pri niskim koncentracijama daju biciklo[3.2.1]oktadienski derivati, a pri visokim koncentracijama daju ciklofanske strukture nastale dvostrukom intermolekularnom *syn* glava-glava [2+2]-cikloadicijom.

Osvjetljavanjem 2-tienil supstituiranog *o*-divinilbenzena kao glavni produkt izoliran je tieno-kondenzirani benzobiciklo[3.2.1]oktadien, a potvrđene su i manje količine fenantrena i vinilnaftotiofena. Osvjetljavanje 3-tienil supstituiranog *o*-divinilbenzena daje, ne samo očekivani biciklo[3.2.1]oktadienski derivat, već i biciklo[2.1.1]heksenski derivat.  $\beta$ ,  $\beta'$ -disupstituirani 5-H/Me/Br-2-tienil-derivati daju dihidronaftalenske derivate kao glavni produkt. U slučaju nesupstituiranog 2-tienilnog derivata izoliran je i dimerni produkt.  $\beta$ ,  $\beta'$ -disupstituiranih 3-tienil- i 3-benzotienil-derivati *o*-divinilbenzena daju fuzionirani triciklički spoja, ciklofanski produkt te dimerni fotoprodukt.

**Ključne riječi:** furan, tiofen, benzobiciklo[3.2.1]oktadien, cikloadicija, dimerni produkt

## Summary

This work contains overview of photochemical reactions of 2- and 3-substituted furan derivatives of *o*-divinylbenzenes, styryl-substituted annelated furane derivatives, disubstituted styryl- furan derivatives. 2-substituted furan *o*-divinyl derivatives give intramolecular [2+2] benzobicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienes as main photocycloadducts, 3-substituted 3-furan *o*-divinyl derivatives give [2+2] photocycloadducts *via* 1,4-biradical intermediate. Styrylbenzofurane gives bicyclo cycloadduct as main product, while styrylnaphtofurane derivatives give mostly dimeric products. Disubstituted styryl furane derivatives give bicyclo[3.2.1]octadiene products at low concentrations, and cyclophane products formed *via* intermolecular *syn* head-head [2+2]-cycloaddition at high concentrations .

By irradiation of 2-tienyl substituted *o*-divinylbenzene benzobicyclo[3.2.1]octadiene is isolated as main product. Irradiation of 3-tienyl substituted *o*-divinylbenzene gives expected bicyclo[3.2.1]octadiene derivative with bicyclo[2.1.]hexene derivative.  $\beta$ ,  $\beta'$ -disubstituted 5-H/Me/Br-2-tienyl-derivates give dihydronaphtalene derivatives as main product. In case of unsubstituted 2-tienyl derivate dimeric product is also isolated.  $\beta$ ,  $\beta''$ -disubstituted 3-tienyl- i 3-benzotienyl *o*-divinylbenzene derivatives give fused tricyclic compound, cyclophane and dimeric products.

**Key words: furan, thiophene, benzobicyclo[3.2.1]octadiene, cycloaddition, dimeric product**

## Sadržaj

1.	Uvod .....	1
2.	Heterociklički spojevi.....	2
3.	Reakcije pirola, furana i tiofena .....	5
3.1	Elektrofilna aromatska supstitucija .....	5
3.2	Redukcija.....	6
3.3	Diels-Alder reakcija .....	7
3.4	Proširenje prstena pirola .....	8
4	Fotokemijske reakcije furanskih derivata <i>o</i> -divinilbenzena.....	9
4.1	Fotokemija $\beta$ -(2-furil) supstituiranih <i>o</i> -divinilbenzena .....	9
4.2	Sinteza i fotokemija $\beta$ -(3-supstituiranih)- <i>o</i> -divinilbenzena; [2+2] i [4+2] cikoladicija .....	11
4.3	Sinteza i fotokemija stiril-supstituiranih kondenziranih derivata furana.....	14
4.4	Fotokemijske reakcije disupstituiranih stiril derivata furana .....	20
4.5	Fotokemijske reakcije 2,3-distirilfuranskih derivata .....	23
5.	Fotokemijske reakcije stiril derivata tiofena .....	26
5.1.	Fotokemijsko ponašanje 2- i 3-tiofenskih <i>o</i> -divinilbenzena.....	26
5.2.	Fotokemijske reakcije $\beta,\beta'$ -disupstituiranih 5-H/Me/Br-2-tienil-derivata .....	30
5.3.	Fotokemijske reakcije $\beta,\beta'$ -disupstituiranih 3-tienil- i 3-benzotienil-derivata <i>o</i> -divinilbenzena.....	32
6.	Zaključak.....	34
7.	Popis literature.....	35
8.	Životopis.....	36

## 1. Uvod

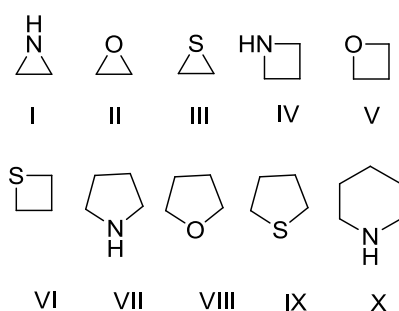
Rad je zamišljen kao pregled fotokemijskih reakcija stiril-derivata furana, tiofena i pirola. Prikazane su osnove aromatičnosti i karakteristične reakcije najjednostavnijih heterocikličkih spojeva. Detaljnije su prikazani mehanizmi fotokemijskih reakcija 2- i 3-supstituiranih furanskih derivata *o*-divinil benzena, stiril-supstituiranih kondenziranih derivata furana, disupstituiranih stiril-derivata furana te distirilfuranskih derivata. Kroz mehanizme je pojašnjeno nastajanje pojedinih produkata i fotokemijskih reakcija.

Objašnjeno je i fotokemijsko ponašanje 2- i 3-tiofenskih *o*-divinilbenzena te fotokemijske reakcije  $\beta$ ,  $\beta'$ -disupstituiranih 5-H/Me/Br-2-tienil- i  $\beta$ ,  $\beta'$ -disupstituiranih 3-tienil- i 3-benzotienil-derivata *o*-divinilbenzena.

## 2. Heterociklički spojevi

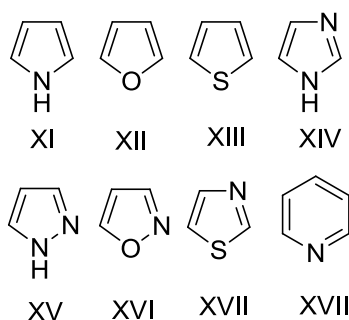
Organski spojevi posjeduju niz različitih struktura koje mogu biti necikličke ili cikličke. Ciklički sustavi koji se sastoje samo od ugljikovih atoma nazivaju se karbociklički, a oni koji sadrže barem jedan atom drugog elementa nazivaju se heterociklički. Premda atomi mnogih različitih elemenata mogu biti dio heterocikličkog sustava, najčešći heteroatomni su dušik, kisik ili sumpor. Prstenovi također mogu biti zasićeni ili nezasićeni. Približno polovina poznatih organskih spojeva sadrži barem jedan heterociklički prsten. Mnogi heterociklički spojevi pojavljuju se u prirodi i aktivno sudjeluju u biološkim procesima, kao npr. nukleinske kiseline itd, vitamini, klorofil, hem, penicilin itd.

Heterociklički spojevi mogu se podijeliti na alifatske i aromatske heterocikle. Alifatski heterocikli su ciklički analozi amina, etera i tioetera i na njihova svojstva utječe torzijska napetost prstena. Troatomni i četveroatomni heterociklički prstenovi su napetiji i reaktivniji u odnosu na peteroatomne i šesteroatomne prstenove. Česti alifatski heterociklički spojevi su aziridin (I), oksiran (II), tioran (III), azetidin (IV), oksetan (V), tioetan (VI), piperidin (VII), tetrahidrofuran (VIII), tetrahidrotiofen (IX) i piperidin (X).



Slika 1. Česti heterociklički spojevi

Heterocikli koji pokazuju aromatska svojstva poput benzena nazivaju se aromatskim heterocikličkim spojevima. Ovi spojevi prate Hückelovo pravilo kaže da su konjugirani planarni sustavi koji sadrže  $(4n + 2)$   $\pi$  elektrona aromatski. Neki jednostavni aromatski heterociklički spojevi su pirol (XI), furan (XII), tiofen (XIII), imidazol (XIV), pirazol (XV), oksazol (XVI), tiazol (XVII) i piridin (XVIII).

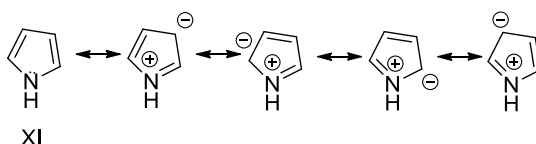


Slika 2. Česti jednostavni aromatski spojevi



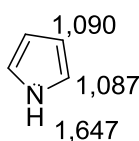
Pirol (XI), furan (XII) i tiofen (XIII) su najjednostavniji peteročlani aromatski heterociklički spojevi s jednim heteroatomom. Planarni nezasićeni peteročlani heterocikli mogu se smatrati aromatskima ako posjeduju neprekinuti krug  $p$ -orbitala koje sadrže ukupno 6 elektrona, što navedeni spojevi zadovoljavaju. U svim spojevima su četiri ugljikova atoma i heteroatom  $sp^2$  hibridizirani.  $p$ -orbitala svakog ugljikovog atoma doprinosi jednim elektronom i formira  $\pi$ -vezu sa susjednim ugljikom. Tri  $\sigma$ -veze  $sp^2$  hibridiziranog heteroatoma leže u ravnini molekule. Treća  $p$ -orbitala, koja je okomita na ravninu atoma, pridonosi svojim slobodnim elektronskim parom i u interakciji s četiri  $p$ -orbitale ugljikovih atoma formira ciklički sustav koji sadrži 5  $p$ -orbitala i 6  $\pi$ -elektrona u tri vezne molekulske orbitale  $\pi_1$ ,  $\pi_2$  i  $\pi_3$  te svaki od tih spojeva ima tri para delokaliziranih  $\pi$ -elektrona. Dva su para u strukturi prikazana kao  $\pi$ -veze a treći kao nevezni elektroni na heteroatomu. Stoga 5  $sp^2$  hibridiziranih atoma formira planarni  $\pi$ -oblak sa šest selokaliziranih elektrona, koji je zaslužan za aromatska svojstva ovih prstenova. Kod furana i tiofena, koji sadrže divalentni kisik i sumpor, drugi nevezni elektronski par ne sudjeluje u  $\pi$ -oblaku.

Rezonantne strukture pirola pokazuju da dušik donira elektrone prstenu (slika 3.) te time povećava elektronsku gustoću prstena. Uvođenje heteroatoma u prsten dovodi do cijepanja  $\pi_2$  i  $\pi_3$  orbitala.



Slika 3. Rezonantne strukture pirola

Cijepanje degeneriranih  $\pi_2$  i  $\pi_3$  orbitala može se promatrati kao parcijalna lokalizacija slobodnog elektronskog para dušika. Proračunata distribucija  $\pi$ -elektrona pirola prikazan je na slici 4.



Slika 4. Proračunata distribucija  $\pi$ -elektrona pirola

Iz slika 3. i 4. jasno je da je prsten bogat elektronima s obzirom da je šest elektrona raspoređeno na pet atoma. Stoga svi ugljikovi atomi imaju veću  $\pi$ -elektronsku gustoću od benzena, koji ima ekvivalentne rezonantne strukture bez separacije naboja.

Furan i tiofen su također aromatske prirode i mogu se prikazati sličnim strukturama gdje jedan od elektronskih parova kisika ili sumpora doprinosi aromatskom sekstetu, premda za razliku od pirola, delokalizacija nije toliko izražena kod furana zbog visoke elektronegativnosti kisika pa je elektronski par zadržan bliže kisikovom atomu. Tiofen, s najmanje elektronegativnim heteroatomom ima najveću rezonancijsku energiju, dok furan ima najmanju. Svi ovi heterocikli imaju manje rezonancijske energije od benzena, a za pirol,

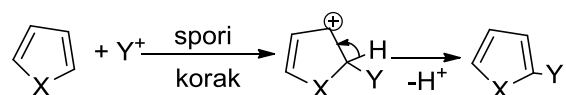
tiofen i furan one iznose 88, 121 i 67 kJ/mol, pa je redoslijed aromatičnosti tiofen > pirol > furan.

Svi ovi spojevi podliježu elektrofilnoj aromatskoj supstituciji, npr. nitraciji, sulfonaciji, halogenaciji, Friedel-Craftsovim reakcija itd. U ovom tipu reakcija reaktivniji su od benzena zbog veće elektronske gustoće svakog ugljikovog atoma u prstenu. Stoga je napad elektrofila, korak koji određuje brzinu reakcije, olakšan. Za razliku od pirola, furan i tiofen ne podliježu protonaciji. Pirol je izrazito slaba baza, jer je nevezni elektronski par dio  $\pi$ -oblaka ( $K_b=2,5 \cdot 10^{-14}$ ), pa bi se protoniranjem izgubio aromatičnost jer elektroni više nisu dostupni za sudjelovanje u formiranju šesteta. Broj peteročlanih aromatskih heterocikala mnogo je veći od šesteročlanih zbog toga jer jedan od heteroatoma može biti dvovalentan pa se više heteroatoma može uklopiti u peteročlani nego u šesteročlani prsten. Pirol, tiofen i furan su bezbojne tekućine s vrelištem na 130°C, 84°C i 32°C. Visoko vrelište pirola objašnjava se formiranjem vodikovih veza između molekula.

### 3. Reakcije pirola, furana i tiofena

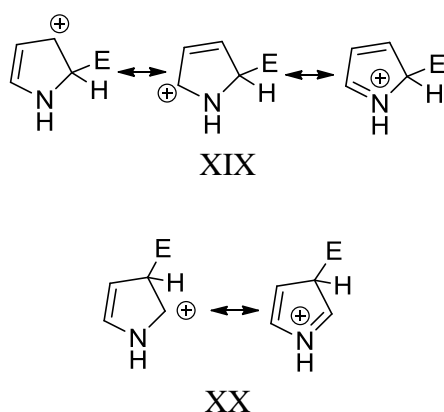
#### 3.1 Elektrofилна aromatska supstitucija

Pirol, furan i tiofen podliježu reakcijama elektrofилne aromatske supstitucije koje su karakteristične aromatskim spojevima. Već je opisano da peteročlani heterociklički prstenovi imaju veću elektronsku gustoću u odnosu na benzen te su stoga reaktivniji u ovom tipu reakcija. Elektrofилna supstitucija se odvija preferencijalno na 2-položaju (C-2) (Shema 1.)



Shema 1. Opća reakcija elektrofилne aromatske supstitucije u C-2 položaju

Napad elektrofila na npr. pirol dovest će do formiranja produkta supstituiranog na 2- i 3-položajima preko karbokationa XIX i XX (slika 5.)



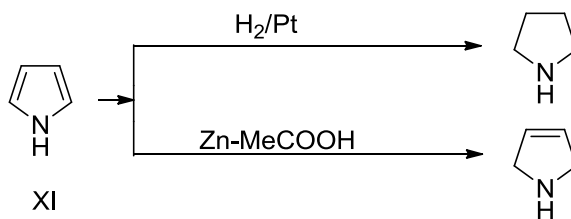
Slika 5. Intermedijarni karbokationi u položajima C-2 (XIX) i C-3 (XX)

Do supstitucije na položaju 2- dolazi jer je pozitivni naboj intermedijarnog karbokationa XIX više delokaliziran trećom rezonantnom strukturom te je zbog toga stabilniji od XX.

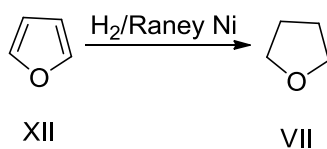
Elektrofилna aromatska supstitucija na položaju C-2 furana i tiofena može se opisati na isti način. Furan nije reaktivan kao pirol jer je kisikov atom elektronegativniji od dušikovog te stoga toliko ne povećava elektronsku gustoću ugljikovih atoma. Tiofen je manje reaktivan od furana jer su *p*-elektroni sumpora u *3p* orbitalama koje se manje preklapaju s *2p* orbitalama ugljika od *2p* orbitala kisika ili dušika. Svi su spojevi reaktivniji od benzena u ovom tipu reakcija.

### 3.2 Redukcija

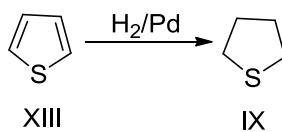
Pirol, furan i tiofen mogu se reducirati do pirolidina (shema 2.), tetrahidrofurana (shema 3.) i tetrahidrotiofena (shema 4.) katalitičkom hidrogenacijom.



Shema 2. Redukcija priola



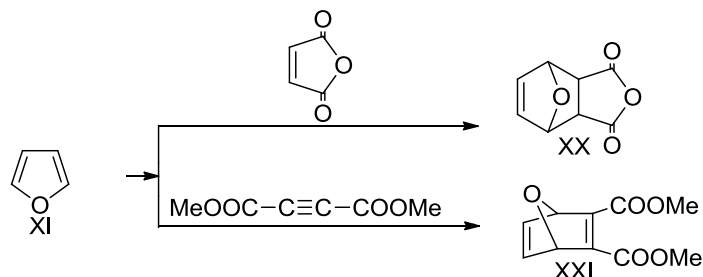
Shema 3. Redukcija furana



Shema 4. Redukcija tiofena

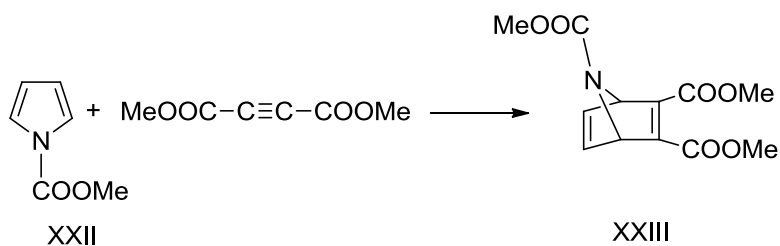
### 3.3 Diels-Alder reakcija

Furan je najmanje aromatičan od tri navedena heterocikla pa se stoga vlada kao dien u brojnim Diels-Alder reakcijama (shema 5.).



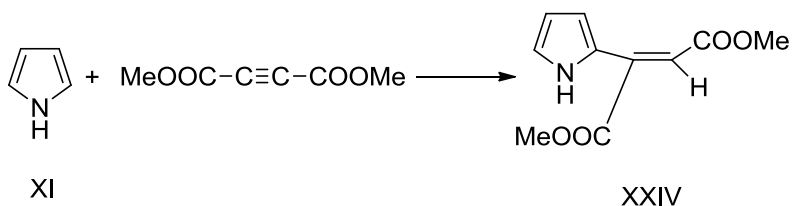
Shema 5. Diels-Alder reakcije furana

Pirol i tiofen ne reagiraju u Diels-Alder reakcijama, ali *N*-karbometoksipirol reagira s vrlo reaktivnim dienofilima kao npr. dimetilacetilen dikarboksilat (DMAD) dajući Diels-Alder produkt (shema 6.).



Shema 6. Diels-Alder reakcija *N*-karbometoksipirol i dimetilacetilen dikarboksilata

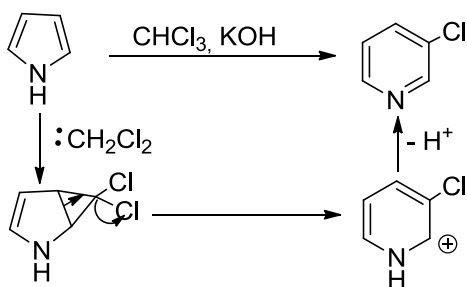
Elektron-odvlačeća skupina umanjuje dostupnost dušikovog slobodnog elektronskog para za prsten pa se ponaša kao dien. Pirol i *N*-alkil pirol prolaze reakcije adicije Michaelovog tipa (shema 7.).



Shema 7. Michaelova adicija pirola

### 3.4 Proširenje prstena pirola

Pirol adira diklorokarben dobiven in situ iz kloroforma i baze dajući biciklički spoji koji prolazi reakciju proširenja prstena dajući 3-kloropiridin (shema 8.).

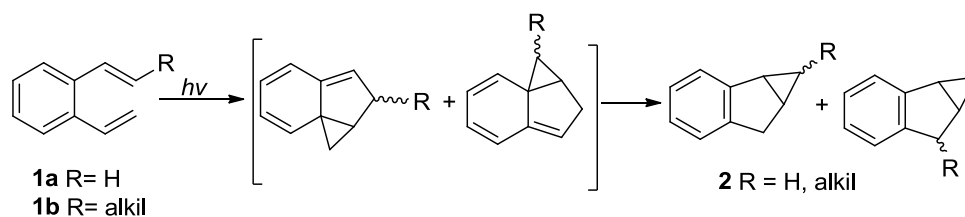


Shema 8. Proširenje prstena pirola

## 4 Fotokemijske reakcije furanskih derivata *o*-divinilbenzena

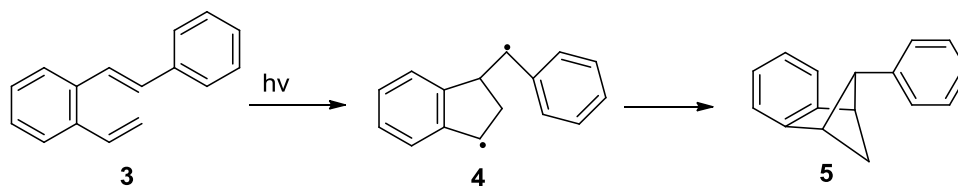
### 4.1 Fotokemija $\beta$ -(2-furil) supstituiranih *o*-divinilbenzena

Dokazano je da polazni spoj **1** i njegovi alkil derivati **1b** daju benzobicyklo[3.1.0]heksene **2** Diels-Alder fotokemijskom reakcijom praćenu vinilciklopropan-ciklopenten pregrađivanjem.



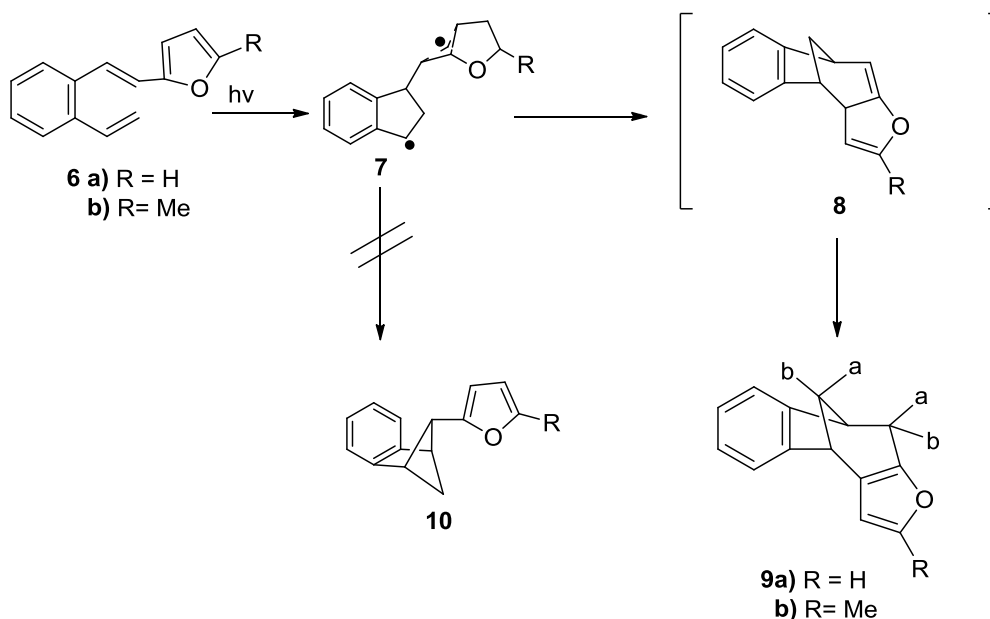
Shema 9. Nastajanje benzobicyklo[3.1.0]hekenskih struktura

Suprotno od *o*-divinilbenzena (**1a,b**),  $\beta$ -fenil supstituirani derivati ( $R = C_6H_5$ ), 2-vinilstilben (**3**) i njegovi derivati koji ne posjeduju supstiuente na sterički zaklonjenim položajima dali su [2+2] cikloadukte<sup>1</sup>, benzobicyklo[2.1.1]heks-2-ene (**5**) ili njegove derivate putem radikalskog mehanizma.



Shema 10. Nastajanje benzobicyklo[2.1.1]heks-2-ena **5**

Također je poznato da heterociklički spojevi posjeduju aromatična svojstva ovisno o heteroatomu te da su im fotokemijska svojstva drugačija od odgovarajućih fenil-derivata. Proučavane su fotokemijske cikloadicijske reakcije 1-(2-vinilfenil)-2-(2-furil)etena (**6**). Ova molekula može se smatrati furilnim analogom 2-vinilstilbena (**3**) ili kao sustav u kojem je jedna vinilna skupina spoja **1** proširena furilnom skupinom u heksatrienilnu skupinu.



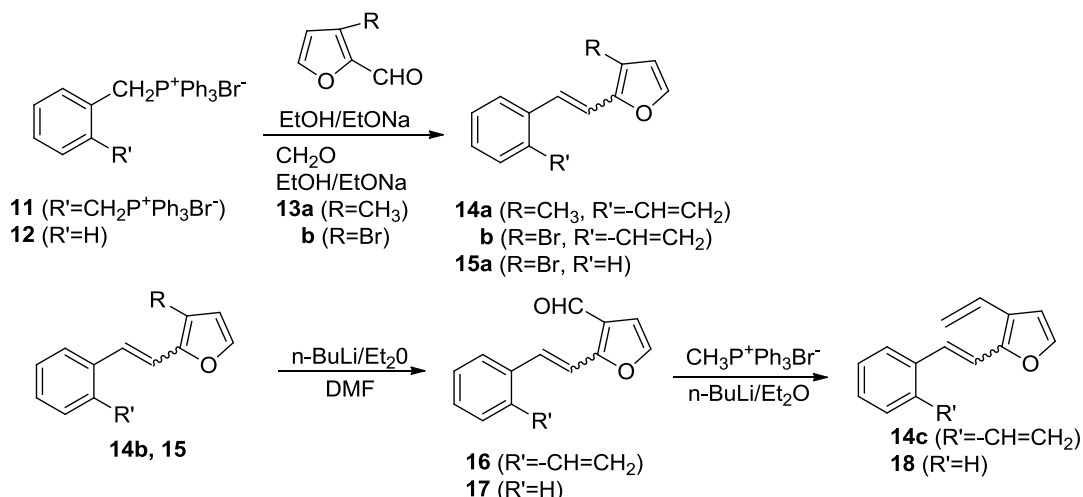
Shema 11. Nastajanje benzobicklo[3.2.1]okta-2,6-diena **9**

Direktno osvjetljivanje benzenske otopine spoja **6a** ( $c=10^{-2}$  M) na valnoj duljini 300 nm 20 sati u kvarcnoj cijevi ili na 80 sati u pyrex cijevi dalo je cikoladukt u iskorištenju većem od 90%. Produkt je izoliran i pročišćen kolonskom kromatografijom. Nakon kraćeg osvjetljavanja (nekoliko sati) utvrđeni su samo tragovi fotoproducta **9** uz *cis-trans* smjesu izomera bogatiju *cis*-izomerom početnog spoja **6**. Nakon dužeg osvjetljivanja, osim spoja **9** kao glavnog produkta, formirane su manje količine ostalih produkata. Budući da su rezultati slični za spojeve **6a** i **6b**, može se zaključiti da metilni supstituent u položaju 5 furanskog prstena ne utječe na fotoreaktivnost spoja **6**. Produkt **9** nastaje istim mehanizmom (shema 10.) preko biradikalnog intermedijera. Zatvaranje prstena u strukturu **8** je preferirano u odnosu na **10** zbog steričkih razloga. Fotokemijskim superfacijalnim 1,3-H pomakom prelazi u konačni produkt **9**.



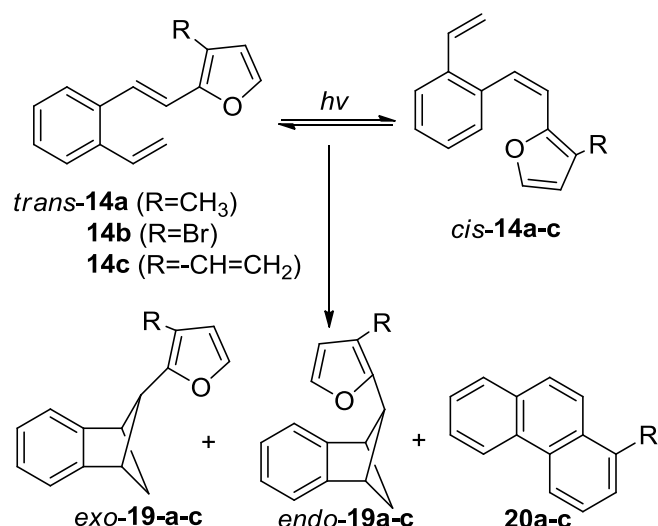
#### 4.2 Sinteza i fotokemija $\beta$ -(3-supstituiranih)-*o*-divinilbenzena; [2+2] i [4+2] cikloadicija

Za razliku od *o*-vinilstilbena (**3**) koji podliježe intramolekularnoj [2+2] fotocikloadiciji pri čemu nastaje benzobicyklo[2.1.1]heksenska struktura **5**, furanski analog **6a** daje benzobicyklo[3.2.1]oktadiensku strukturu, dok pirolski analog reagira potpuno drugačije i prelazi u intermolekularni adukt. Proučavanje derivata furana s različitim funkcionalnim skupinama u položaju 5 furanskog prstena pokazalo je značajne utjecaje supstituenata na intramolekularnu adiciju<sup>2</sup>. Nesupstituirani **9a** i metil supstituirani **9b** benzobicyklo[3.2.1]oktadienski derivati nastaju u vrlo dobrom iskorištenju. Neočekivani 3-supstituirani fenantreni **20a-c** također su izolirani. Upotreba benzofuranskih derivata otvorila je put do kondenzirane benzobicyklo[3.2.1]oktadienske strukture **9**, bez nastajanja fenantrenskih derivata.



Shema 12. Sinteza  $\beta$ -(3-supstituiranih)-*o*-divinilbenzena Wittigovom reakcijom

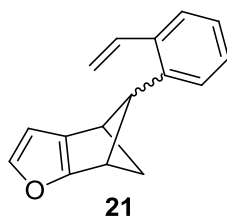
Početni spojevi za osvjetljavanje, **14a-c** i **18**, pripremljeni su Wittigovom reakcijom iz odgovarajućih fosfonijevih soli i aldehida (shema 12). Dobiveni su u umjerenim do dobrim iskorištenjima (40-80%) kao smjesa *cis*- i *trans*-izomera, koji su razdvojeni kolonskom kromatografijom na silica gelu i identificirani spektroskopski.



Shema 13. Reackija osvjetljanja *cis-trans*-izomerne smjese početnih spojeva

Osvjetljavanje  $10^{-3}$  M otopine **14** u petrol-eteru u anaerobnim uvjetima na 300nm, praćeno ispravljanjem otapala i kromatografskim odvajanjem tamnog ostatka, dalo je smjesu iz koje su izolirani *exo*-benzobicyklo[2.1.1]hekseni (10-30%) i *endo*-benzobicyklo[2.1.1]hekseni (**19a-c**, 5-10%) kao glavni produkti uz 1-supstituirane fenantrene (**20a-c**, 2-10%) (Shema 13.). Struktura fotoprodukata određena je  $^1H$  NMR spektroskopijom.

Početni spoj **14** s dvije vinilne skupine mogao je reagirati i formirati produkt **21**, umjesto **20c**, što bi moglo pokazati sličan uzorak u  $^1H$  NMR spektru. Nesudjelovanje vinilne skupine furanskog prstena u reakciji i formiranje spoja **20c** potvrđeni su osvjetljavanjem spoja **14**. Pod jednakim uvjetima 2-stiril-3-vinilfuran (**14**) dao je samo materijal visoke molekulske mase, uz male količine neidentificiranog produkta.

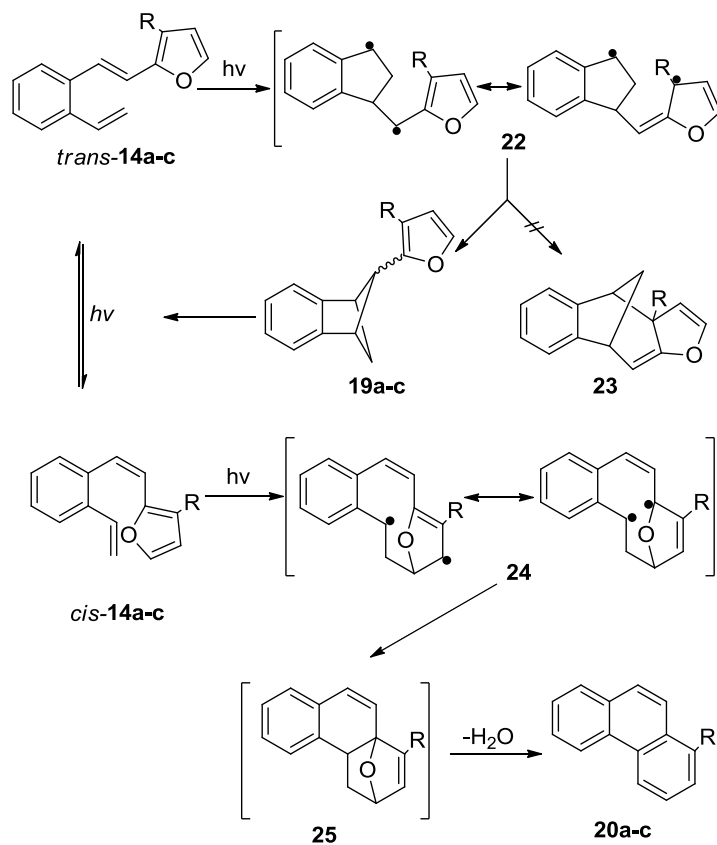


Slika 6. Struktura spoja **21**

Strukture fenantrena **20a-c** sa supstituentom u položaju 1 potvrđeni su usporedbom s  $^1H$  NMR spektrom autentičnih uzoraka.

Nakon osvjetljavanja 3-supstituiranih-furil-*o*-divinilbenzena **14a-c** nije uočeno nastajanje benzobicyklo[3.2.1]oktadienske strukture **23** (shema 14.). Favorizirana fotoreakcija **14a-c** bila je [2+2] fotocikloadicija i nastajanje benzobicyklo[2.1.1]heksena (**19a-c**) preko 1,4-biradikalskog intermedijera, koji u ovom slučaju, zbog steričkih razloga ne zatvara prsten u cikloheksen i ne formira **23**. Kompetitivni proces bila je [4+2] fotoinducirana cikloadicija i nastajanje fenantrena **20a-c** preko biradikala **24** i epoksidnih derivata **25**. Ovaj proces je češći kod polaznih spojeva kao **14**, 3-supstituiranih furanskih derivata u odnosu na 5-supstituirane

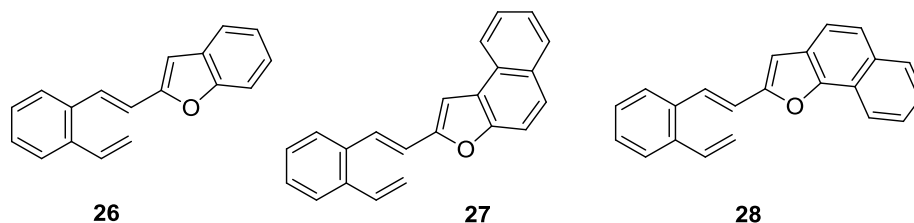
derivate, moguće zbog steričkih razloga, te je zbog supstituenta u položaju 3 *cis*-konfiguracija prisilno preferirana, kao što je prikazano na shemi 14. Ovakav raspored omogućava bolje preklapanje vinilnog i furanskog dijela. Nastajanje fenantrena kao jedinog produkta u slučaju duljeg osvjetljavanja, uz mnogo katranastog materijala, objašnjeno je termičkom nestabilnosti spoja **19**. Benzobicyklo[2.1.1]hekseni daju, nakon otvaranja prstena, početni spoj **14**, koji može ponovo reagirati [2+2] ili [4+2] cikoladicijom. Termičko otvaranje prstena do početnog spoja, smjese *cis*- i *trans*-izomera potvrđeno je zagrijavanjem čistog, izoliranog spoja **19**. Nastajanje fenantrena **20** termalnom intramolekularno reakcijom vinilne skupine i furanskog dijela u *cis*-konfiguraciji, spriječeno je provedbom reakcije u tami.



Shema 14. Fotokemijske reakcije spojeva **14a-c**

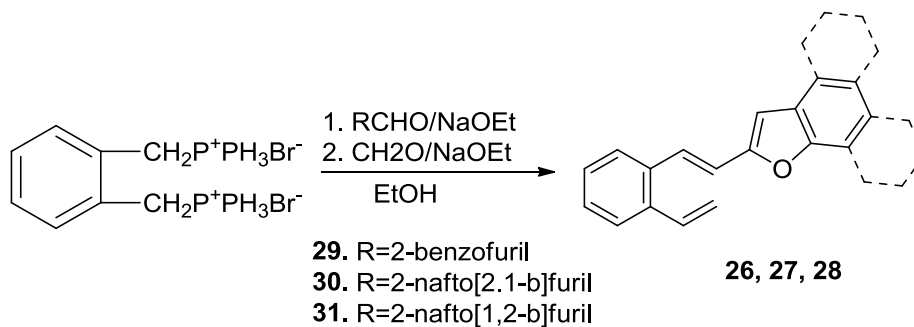
#### 4.3 Sinteza i fotokemija stiril-supstituiranih kondenziranih derivata furana

Početni spojevi, stirilbenzofuran (**26**), stirilnafto[2,1-*b*]furan (**27**) i stirilnafto[1,2-*b*]furan (**28**)<sup>3</sup> pripremljeni su prije pokazanom Wittigovom reakcijom iz  $\alpha,\alpha$ -ilida (trifenilfosfonium bromida) i pripadajućih aldehida (**14-16**) (Shema 15.).



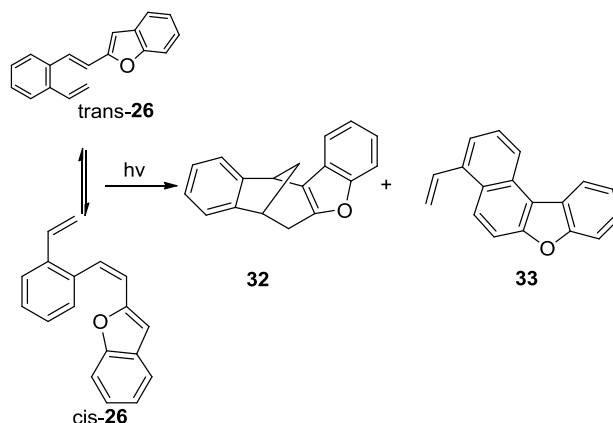
Slika 7. Stilbenzofuran, stilbenafto[2.1-*b*]furan i stilbenafto[1,2-*b*]furan

Svaka sinteza dala je smjesu *trans*- i *cis*- izomera koji su odvojoni kolonskom kromatografijom i identificirani spektroskopski.



Shema 15. Sinteza polaznih stiril supstituiranih **26**, **27**, **28** kondeziranih derivata furana

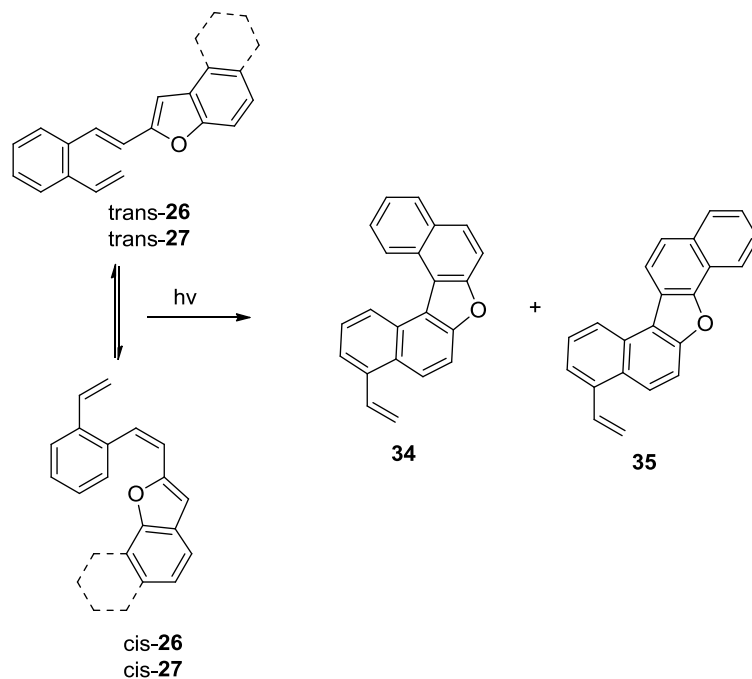
Osvjetljavanje se provodilo u razrijeđenoj otopini benzena ili petrol-etera ( $10^{-3}$  do  $10^{-4}$  M) pod anaerobnim uvjetima. Ozračivanje benzofuranskog derivata (**26**) u Rayonet reaktoru na 300nm dalo je isključivo, nakon pročišćavanja na silica gel koloni, jedan kristalinični biciklički produkt (**32**) (Shema 16.) uz iskorištenje 60-80%, kao i tragove (~2%) elektrociklizacijskog produkta, 4-vinilbenzo[d]nafto[2,1-*b*]furana (**33**).



Shema 16. Fotokemijska reakcija *cis-trans*- izomera stilbenzofurana

Difrakcijom X-zraka utvrđeno je da kristalni produkt sadrži dva kiralna ugljika te da se sastoji od [R,R] i [S,S] parova enantiomera.

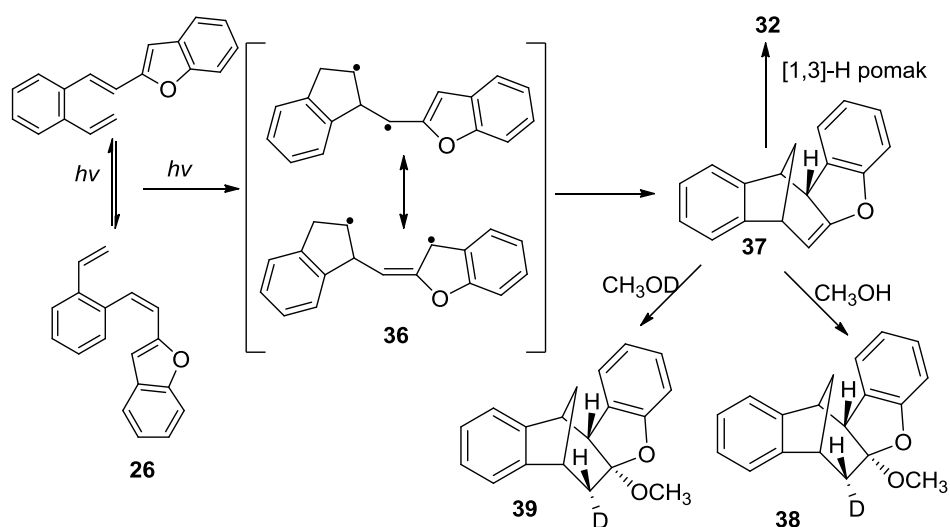
Suprotno od navedenih rezultata, osvjetljavanjem nafto[2,1-*b*]- (**27**) i nafto[1,2-*b*]furan derivata (**28**) daje primarno *cis-trans*- i *trans-cis*- izomerizaciju uz nešto elektrociklizacijskog produkta, 4-vinildinafto[2,1-*b*: 1',2'-*d*]furana (**34**) i 4-vinildinafto[2,1-*b*: 2',1'-*d*]furana (**35**) (Shema 17.)



Shema 17. Fotokemijski produkti reakcije spojeva **26** i **27**

Nisu utvrđeni intramolekularni adicijski produkti. Nakod dužeg osvjetljavanja, nastaje manja količina dimernog produkta, čak i pri koncentraciji  $10^{-4}$  M. Objašnjenje za izostanak reaktivnosti naftofuranskih derivata (**26** i **27**) u vidu intramolekulske cikloadicije može biti pripisano brzom formiranju kompleksa pobuđenog stanja. Utvrđeno je da je formiranje ekscimera raširena među aromatskim ugljikovodicima te da ova tendencija raste s njihovom veličinom.

Formiranje bicikličkog produkta **32** može se objasniti na sljedeći način (shema 18.): iz stanja singleta spoja **26** nastaje 1,4 biradikal **36** što je praćeno preferiranim zatvaranjem prstena u spoj **37**, koji nije izoliran, ali je nakon 1,3-H pomaka transformiran u **32**. Za potvrdu reakcijskog mehanizma i nastajanje intermedijera **37** osvjetljavanjem polaznog spoja **26** eksperiment je proveden u metanolskoj otopini, a jedini nastali spoj **38** nastao je gotovo kvantitativno. Nastajanje **38** moguće je postići adicijom metanola na već nastali fotoprodukt **32**. Stoga je osvjetljavane spoja **32** provedeno u istim uvjetima kao i osvjetljavanje spoja **26** u metanolu.

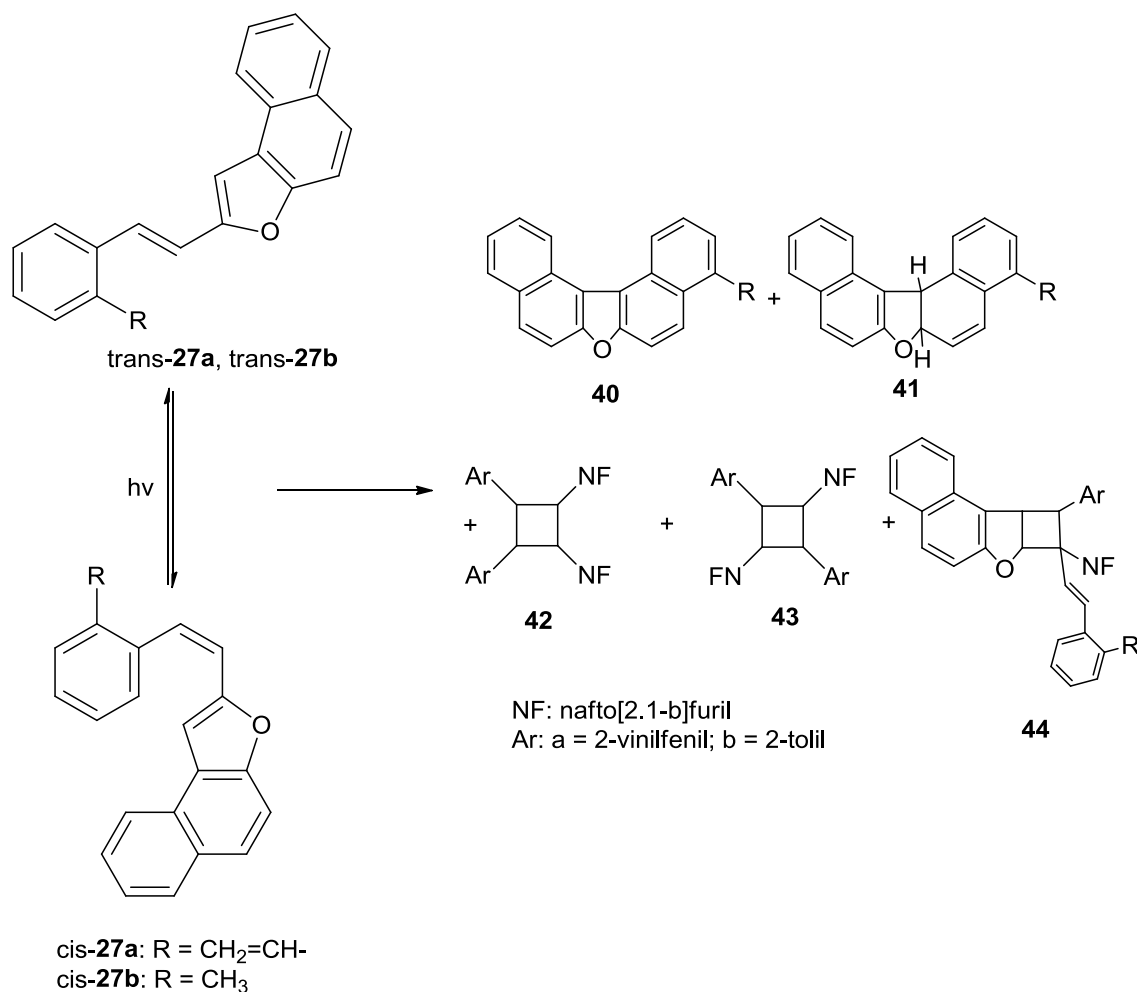


Shema 18. Fotokemijske reakcije stilbenzofurana **26**

Ovi rezultati potvrđuju da se adicija metanola odvija preko intermedijera **38**, točnije rečeno regiospecifično.

Drugi nepobitni dokaz postojanja **38** je osvjetljavanje **26** u deuteriranom metanolu,  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Jedini nastali adukt **39** je rezultat *syn*-adicije  $\text{CH}_3\text{O}$  na intermedijer **37**. Iz  $^1\text{H}$  NMR spektra očigledno je da je jedina razlika u signalu **39** u odnosu na **38** nestanak  $\text{H}_\text{D}$ -signala i pojednostavljenje  $\text{H}_\text{C}$ -signala, zbog ugradnje deuterio-atoma. Regiospecifična i stereospecifična adicija metanola na **37** može se objasniti steričkim razlogom i nastajanjem stabilnije konformacije stolice cikloheksana.

Može se zaključiti da osvjetljavanje furana i kondenziranih benzofuranskih derivata, heterocikličkih analoga *o*-vinilstilbena, zajedno s izolacijom intermedijera, otvara jednostavna sintetski put do policikličkih spojeva s točno određenom stereokemijom.

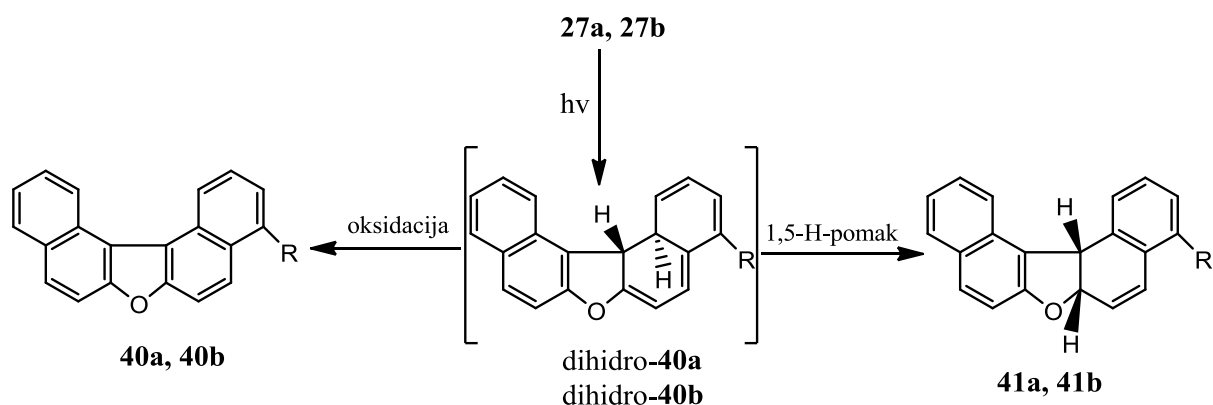


Shema 19. Produkti fotokemijskih reakcija spoja **27**

2-[2-(2-vinilfenil)etenil]nafto[2,1-*b*]furan (**27**) i 2-[2-(2-metil-fenil)etenil]nafto[2,1-*b*]furan (**28**) pripremljeni su opisanom Wittigovom reakcijom i dobiveni kao smjesa *trans*- i *cis*-izomera koji su odvojeni kolonskom kromatografijom.

Ozračivanje **27a** provedeno je u benzenu. Najbolji rezultati, u smislu nastajanja dimernih produkata (**42a-44a**) (60% izoliranog iskorištenja), dobiveni su pri koncentraciji  $1.6 \cdot 10^{-1}$  M i anaerobnim uvjetima. Iz NMR spektra vidljivo je da se ne događa reakcija s vinilnom skupinom, divinil- i distirilnaftaleni daju naftalenofanske derivate [2+2] intermolekularnom fotocikloadicijom. Zbog potvrde toga da vinilna skupina u spoju **27** ne sudjeluje u fotoreakciji te zbog olakšavanja određivanja strukture fotoprodukata, 2-[2-(2-metil-fenil)etenil]nafto[2,1-*b*]furan (**27b**) osvjetljen je pod istim uvjetima kao i **27a** (shema 19.). Kao i u slučaju s **27a** glavne reakcije su bile intermolekulska fotocikloadicija koja daje dimerne ciklobutanske produkte (**42b-44b**) (66% izoliranog iskorištenja) te *cis-trans* izomerizacija **27b**. Ostali fotoprodukti **40** i **41** su dobiveni u iskorištenju 3-5% kao rezultat intramolekularne elektro ciklizacijske reakcije. Dihidro derivat spoja **40** formiran je iz *cis*-stirilnaftofurana (**27**) koji oksidira u **40** ili se preslaguje 1,5- vodikovim pomakom u stabilniji **41** (shema 20.).





Shema 20. Nastajanje stabilnijeg spoja **41a,b** iz spoja **27a,b**

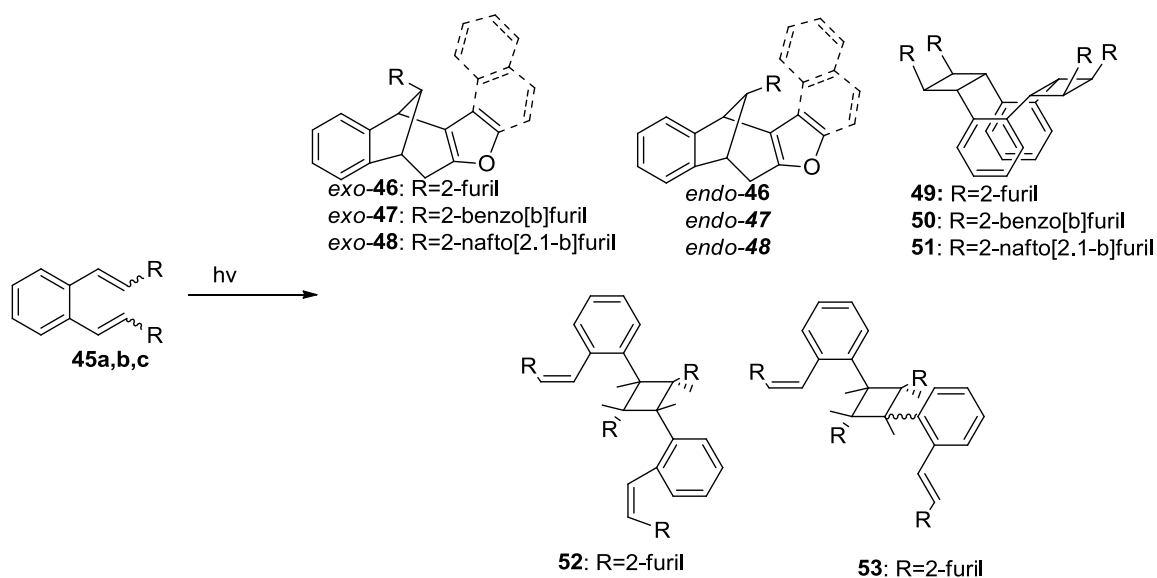
Strukture produkata **41a,b** određene su spektroskopski. MS spektar **41a** i **41b** ukazuje na monomernu strukturu s naglašenim  $[M^+ - 2]$  dijelom, iz koje je olakšan gubitak vodika.  $^1\text{H}$  NMR spektar pokazao je multiplitet od jedanaest protona i dva signala pripisana H-k i H-j vodicima. Promatrana interakcija k i j protona u NOESY spektru ukazuje na njihovu *cis*-konfiguraciju.

Dimerni produkti izolirani su kolonskom kromatografijom iz posljednje frakcije.  $^1\text{H}$  NMR spektar smjese produkata pokazao je dobre odnose ugljika i vodika u usporedbi s teorijskim vrijednostima, što snažno ukazuje na nastajanje izomernih produkata, dimeri 46-48 su izolirani ponavljanjem tankoslojne kromatografije.

Tri dimerna produkta su ciklobutani **42**, **43** i **44**, nastali [2+2] cikloadicijskom reakcijom dvije etilenske veze. Svaki pokazuje vrlo mali molekulski ion  $M^+$  568 i osnovni pik na  $m/z$  284,  $M^+/2$  pa su **43** i **44** glava-rep adukti dok je spoj **46** glava-glava adukt. Samo dimer **42** pokazuje fragment na  $m/z$  360 (14%) i  $m/z$  208 (2%) karakteristične za nesimetričnu reverziju, uz  $M^+/2$  signal. Uzimajući u obzir *cis-trans* izomerizaciju početnih spojeva i postojanje oba izomera u fotokemijskoj smjesi, moguće je očekivati formiranje jedanaest izomera *trans-trans*, *trans-cis* i *cis-cis* dimerizacijom u glava-glava i glava-rep“ varijantama. Iz  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR i NOESY spektara točno su određene strukture svakog dimera.

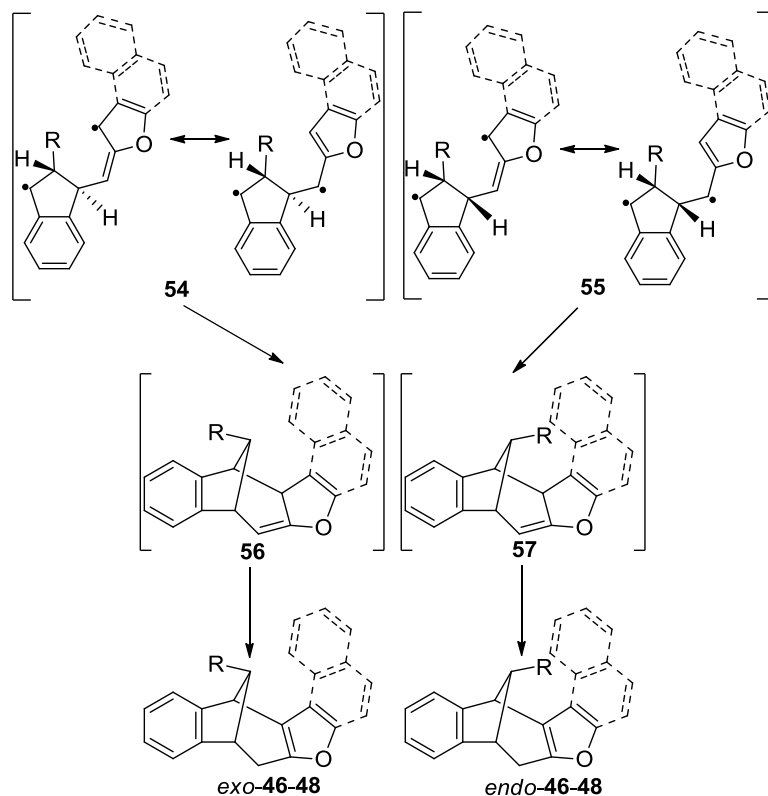
#### 4.4 Fotokemijske reakcije disupstituiranih stilil derivata furana

Uvođenjem druge kondenzirane furanske skupine u  $\beta$ -položaj vinilne skupine *o*-vinilfurostilbena **6** omogućeno je intramolekularno  $\pi$ - $\pi$  kompleksiranje, koje „prisiljava“ molekule disupstituiranih derivata u konformaciju iz koje može doći do intramolekularne [2+2]-cikloadicije i formiranja ciljnog fotoproducta, biciklo[3.2.1]oktadienske strukture. Wittigovom reakcijom pripremljeni su  $\beta,\beta'$ -disupstituirani 2-furil, 2-benzo[*b*]furil- i 2-nafto[2,1-*b*]furil-*o*-divinilbenzeni **45a-c**<sup>4</sup>. Dobiveni produkti su smjese *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera. Osvjetljavanjem sustava pri niskim koncentracijama uz primarnu *cis-trans*-izomerizaciju nastaju biciklo[3.2.1]oktadienski derivati **46-48** koji su izolirani kao glavni produkti u sva tri slučaja. Pri visokim koncentracijama izolirani su samo ciklofanski derivat **49-51** (shema 21).



Shema 23. Mogući produkti fotokemijskih reakcija spojeva **45a,b,c**

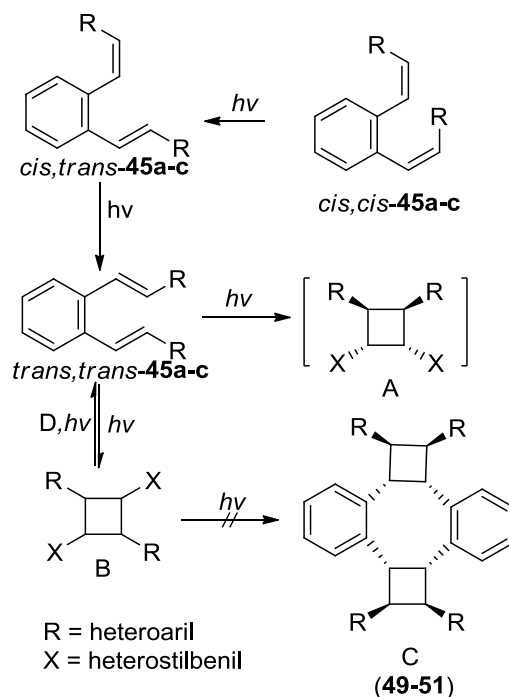
Intramolekularna cikloadicija i nastajanje biciklo[3.2.1]oktadienskih derivata **46-48** strogo je stereoselektivna reakcija u kojoj nastaju gotovo isključivo *exo*-izomeri dok su *endo*-izomeri nađeni samo u tragovima. Stereoselektivno nastajanje *exo*-izomera razjašnjeno je preferiranim *trans*-zatvaranjem u indanski biradikal **54** (shema 24), vjerojatno zbog steričkih smetnji. Biradikal **54** se zatim zatvara istim mehanizmom kakav je opisan u fotokemiji monofuranskih i mono-benzofuranskih derivata *o*-divinilbenzena dajući *exo*-izomere **46-48** preko intermedijera **56**. Nastajanje *endo*-izomera, koji je nađen samo u tragovima, objašnjava se manje povoljnim *cis*-zatvaranjem prstena u indanski intermedijer **50**, koji preko intermedijera **57** daje *endo* izomere.



Shema 24. Nastajanje biciklo[3.2.1]oktadienskih derivata **46-48** preko biradikalskog intermedijera

Osvjetljavanjem diheteroarilnih derivata **45a-c** kod visokih koncentracija glavni fotoprodukt je u svim eksperimentima ciklofan C (shema 25) nastao dvostrukom intermolekularnom *syn* glava-glava [2+2]-cikloadicijom. Ciklofanski izomeri koji posjeduju drugačiju geometriju na ciklobutanskim prstenovima nisu izolirani, kako je to zapaženo pri osvjetljavanju diarilnog derivata *trans,trans*-*o*-distirilbenzena. Takva regio- i stereoselektivnost mogu biti posljedica steričkih faktora i privlačnih interakcija između  $\pi$ -sustava kao što je opisano kod 2,3-distirilnaftalena. Ciklofani mogu nastati na sljedeći način: sva tri derivata (**45a-c**) izomeriziraju u *trans,trans*-izomere koji daju ciklofan C, direktno u jednom stupnju ili stupnjevito preko glava-glava-cikloadukta A. Ukoliko bi se ciklodimerizacija odvijala preko

glava-rep adicijskog procesa, nastali cikloadukt **B** zbog svoje geometrije ne bi mogao reagirati u ciklofan **C**. Kako su u sirovoj reakcijskoj smjesi nakon kraćeg osvjetljivanja difuranskog derivata **45a** nađene i male količine **B**, pretpostavlja se da **B** podliježe termičkoj cikloreverziji u početni spoj **45a** koji preferirano daje adukt **A**. Nenastajanje adukta **B** u fotokemiji kondenziranih derivata **45b** i **45c** ukazuje na jači utjecaj  $\pi$ - $\pi$ -interakcije kod benzofuranskog i naftofuranskog derivata u odnosu na furanski derivat te zbog toga i na preferirano formiranje ciklofana **C**.

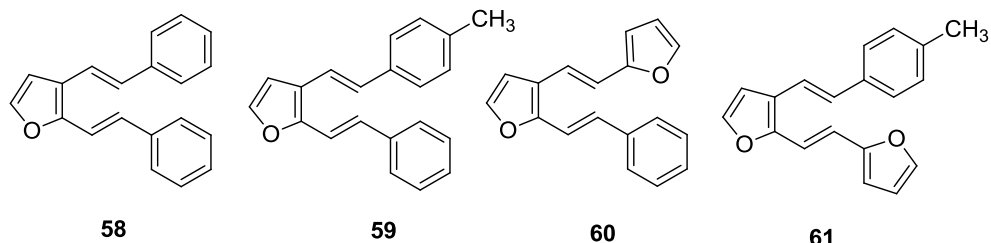


Shema 25. Fotokemijsko vladanje stereoisomera spoja **45a-c**

Na temelju tih rezultata očito je da se sterički i elektronski utjecaji preklapaju. U slučaju spoja **45a**, steričke smetnje pri intramolekularnom zatvaranju prstena u **54** ili **55** više su izražene od  $\pi$ - $\pi$  interakcija. Da bi se dobio [3.2.1]oktadienski derivat **46** kao jedini produkt, potrebna je koncentracija niža od  $10^{-4}$  M. kod naftofuranskog derivata **45c**, pojačane intramolekularne  $\pi$ - $\pi$  interakcije zbog naftalenskog dijela, nadmašuju steričke efekte ovih velikih skupina i time omogućuju intramolekularno zatvaranje prstena i nastajanje biciklo[3.2.1]oktadienskog derivata **47**. Kod benzofuranskog derivata **45b**,  $\pi$ - $\pi$  interakcije konkuriraju steričkim utjecajima. U usporedbi s furanskim derivatom **45a**, sterički i elektronski faktori su kod spoja **45b** jače izraženi, no u usporedbi s **45c** su slabiji, pa je naftofuranski derivat **45c** zahvaljujući  $\pi$ - $\pi$  intra- i intermolekularnom kompleksiranju najselektivniji. Pri niskim koncentracijama daje samo produkt intramolekularne cikloadicije, dok pri visokim koncentracijama daje samo ciklofanski derivat.

#### 4.5 Fotokemijske reakcije 2,3-distirilfuranskih derivata

Za istraživanje fotokemije heksatrienskih sustava čija je središnja dvostruka veza dio furanske jezgre, priređeni su novi 2,3-distirilfuranski derivati (**58-61**, slika 8)<sup>5</sup>.

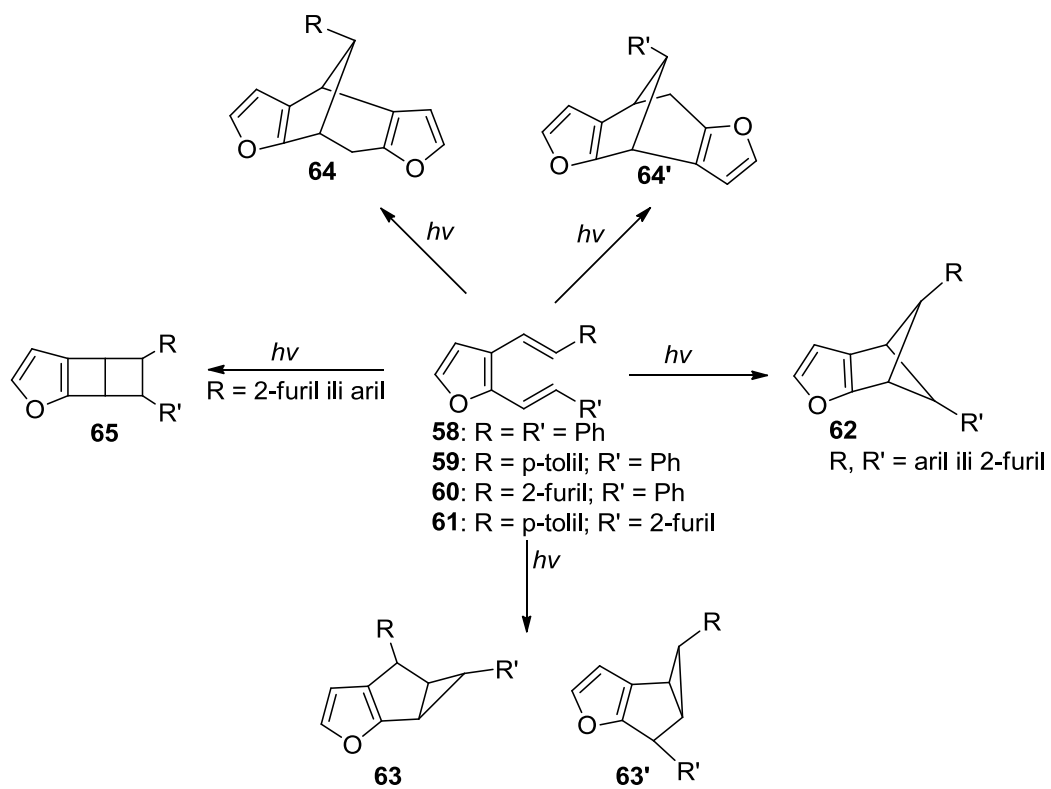


Slika 8. 2,3-distirilfuranski derivati **58-61**

Ovakvi sustavi mogli bi intramolekularnim fotokemijskim reakcijama dati razne heteropolicikličke strukture: biciklo[2.1.]heksenske (**62**), biciklo[3.1.0]heksenske (**63**, **63'**), biciklo[3.2.1]oktadienske (**64**, **64'**), odnosno biciklo[2.2.0]heksenske (**65**) (shema 26).

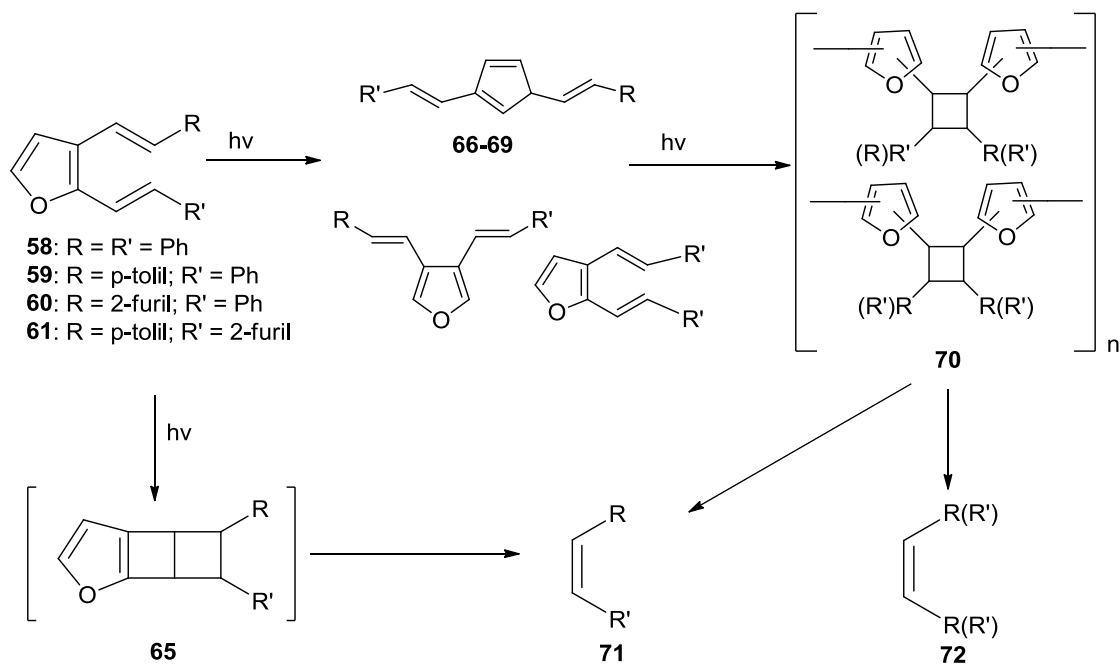
Pri osvjetljavanju smejese *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera 2,3-distirilfuranskih derivata **58-61** pri niskim koncentracijama ( $\sim 10^{-3}$  M) zapaženo je nekoliko procesa: primarna *cis-trans*-izomerizacija, intramolekularne reakcije fototranspozicije i intermolekularne glava-glava [2+2]-cikloadicijske fotopolimerizacije (shema 27).

Nastajanje fototranspozicijskih produkata (II-IV; shema 27.) može se razjasniti [2+2]-cikloadicijom dvostrukih veza te pregrađivanjem unutar centralne furanske jezgre gdje su te dvostruke veze u povoljnijoj konformaciji u odnosu na etenske veze. Zbog dienskog karaktera furanskog prstena jedna dvostruka veza furana, koje je ujedno središnja dvostruka veza heksatrienskog sustava brže reagira s dvostrukom vezom u prstenu jer su u povoljnijem prostornom odnosu nego etenske veze. Etenske veze mogu zauzeti nekoliko konformacija od kojih nisu sve povoljne za intramolekularnu cikloadiciju. Fototranspozicijski produkti registrirani su praćenjem tijeka reakcije vezanim sustavom plinska kromatografija/masena spektrometrija, a potvrđeni njihovom nezavisnom sintezom.



Shema 26. Mogući produkti fotokemijskih reakcija početnih spojeva **58-61**

U kromatogramu fotosmjesa također su nađeni stilbensi derivati **71** i **72** (shema 27.) čija se prisutnost može objasniti termičkim raspadom ciklobutanskih prstena **70**. S obzirom da je u fotosmjesi iz nesimetrično supstituiranih 2,3-divinilfuranskih derivata **58-61** dobiven i simetrični stilbensi derivat **72**, zaključuje se da su stilbensi derivati nastali iz intermolekularnog cikloadukta **70** iako se nastajanje stilbena **71** preko nestabilne strukture **70** ne može isključiti.



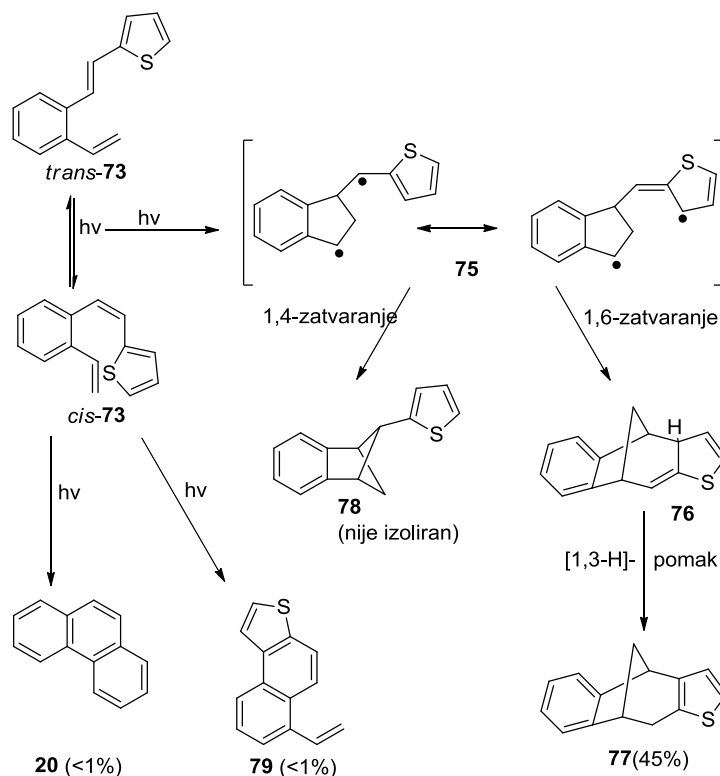
Shema 27. Mogući produkti fotokemijskih reakcija spojeva **58-61**

## 5. Fotokemijske reakcije stilir derivata tiofena

### 5.1. Fotokemijsko ponašanje 2- i 3-tiofenskih *o*-divinilbenzena

Početni spojevi, 2-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofen (**73**), 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofen (**74**) pripremljeni su već ranije prikazanom općom Wittigovom reakcijom uz dobro ili vrlo dobro iskorištenje (50-85%) kao smjesa *trans*- (60-70%) i *cis*-izomera (30-40%) koji su kromatografski razdvojeni i spektografski karakterizirani<sup>6</sup>.

Osvjetljavanje je provedeno u anaerobnim uvjetima u petrol-eteru kao otapalu. Osvjetljavanjem 2-tienil supstituiranog *o*-divinilbenzena **73** (shema 28.) tieno-kondenzirani benzobicyklo[3.2.1]oktadien izoliran je kao glavni produkt uz iskorištenje od 45%, a potvrđene su i manje količine fenantrena (**20**) i vinilnaftotiofena (**79**) u prvim frakcijama za vrijeme kolonske kromatografije, dok je produkt velike molekulske mase ostao na koloni.



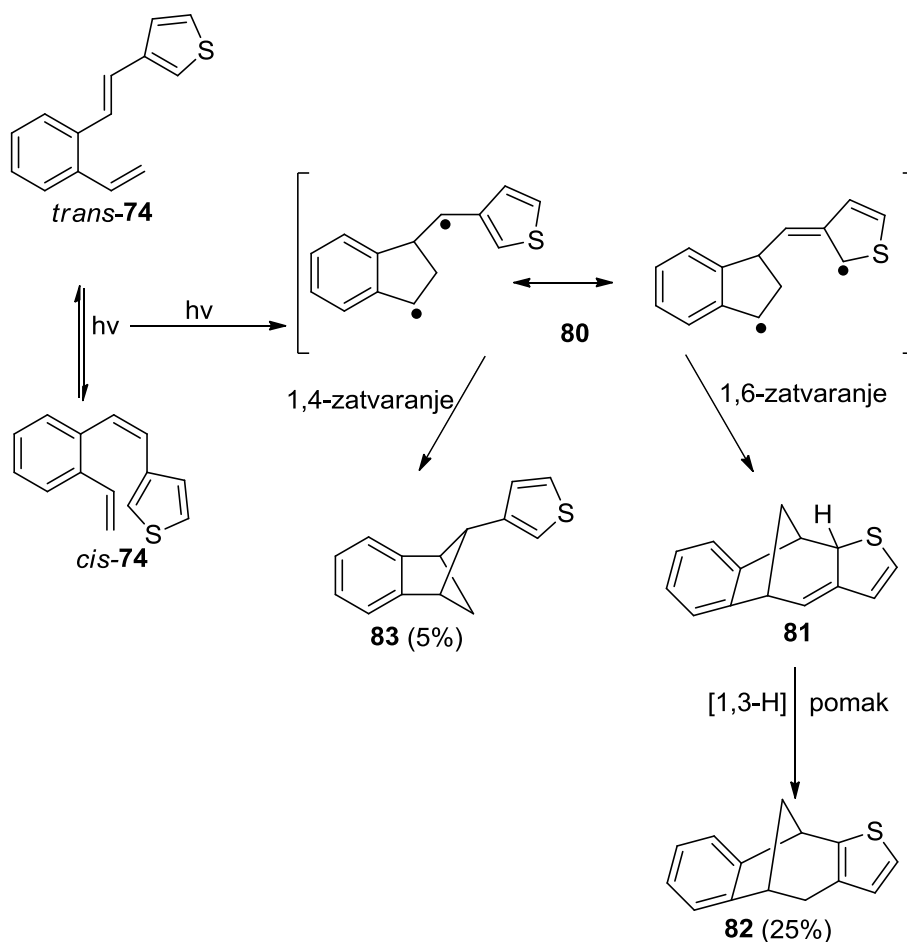
Shema 28. Produkti fotokemijske reakcije 2-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofena



Predloženi mehanizam nastajanja glavnog produkta, biciklo[3.2.1]oktadienskog derivata **77** uključuje intramolekularnu cikloadiciju preko biradikalnog intermedijera **75** praćenu preferiranim 1,6-zatvaranjem prstena u spoj **76** i naknadnim 1,3-H pomakom. 2-tienil-biciklo[2.1.1]heksenski derivat **78**, koji bi mogao nastati 1,4-zatvaranjem prstena, nije zabilježen. suprotno od fotokemijskog vladanja odgovarajućih fenil analoga o-vinilstilbena, gdje je glavni produkt bio fenil-benzobiciklo[2.1.1]heksen.

Nastajanje nusprodukata **20** i **79** može se dogoditi putem dva različita mehanizma: intramolekularnom fotoinduciranom [4+2] cikloadicijom praćenom eliminacijom H<sub>2</sub>S nastaje fenantren **20**, dok fotokemijski elektrociklizacijski proces daje vinilnaftotiofen **79**. Prisutnost fenantrena potvrđena je usporedbom <sup>1</sup>H NMR spektra s onim autentičnog uzorka. Struktura novog 6-vinilnafto[2-1-*b*]tiofena (**79**), nastalog u nedovoljnoj količini za potpunu analizu, potvrđena je neovisnom sintezom.

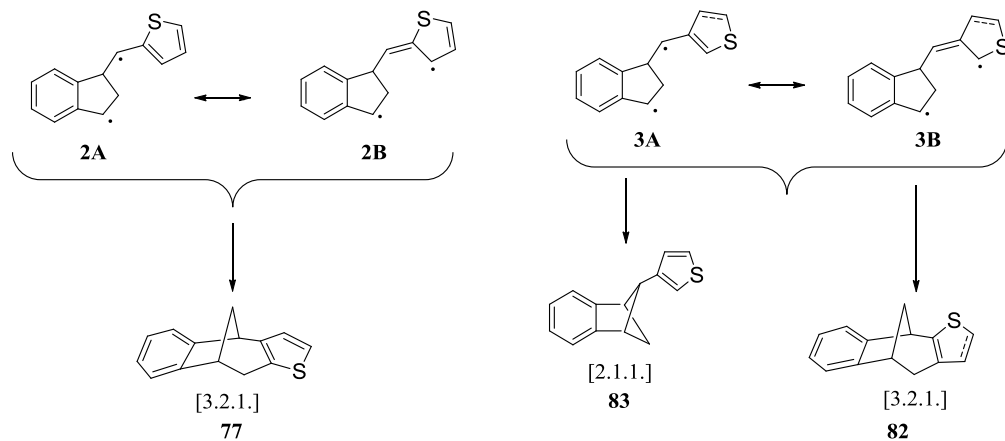
Osvjetljavanje 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofena (**74**) do pune konverzije pod jednakim uvjetima kao 2-tienil derivat **73**, daje, nakon kromatografskog razdvajanja na silika gelu, ne samo očekivani biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **80**, kao u slučaju 2-tienil derivata **73**, već i biciklo[2.1.1]heksenski derivat **81**. Nastajanje oba ciklička sustava objašnjeno je preko istog intermedijera, biradikala **91**, praćenog mogućim 1,6- i 1,4- zatvaranjem prstena (shema 31).



Shema 31. Produkti fotokemijske reakcije 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofena (**74**)

Iskorištenja nakon osvjetljavanja 3-stiril supstituiranih tiofena i 3-stiril supstituiranih furana su u istom rasponu. Razlika fotokemijskog ponašanja je u brzini konverzije, tj. za istu konverziju vrijeme osvjetljavanja derivata tiofena je značajno dulje nego za derivate furana. Za bolje razumijevanje reakcijskog puta praćeni su NMR sva 4 spoja, 2-tienil **73** i 3-tienil derivata **74**, kao i 2-furil **6** i 3-furil derivata **84**, u vremenskim intervalima tokom usporednog osvjetljivanja otopine uzoraka. Nakon 30 min osvjetljivanja  $^1\text{H}$  NMR spektar 2-tienil derivat **73** pokazao je samo prisutnost početnog materijala, *cis*-**73** (72%) i *trans*-**73** (14%), dok je fotosmjese 2-furil derivata **6** sadržavala *cis*-**6** (22%), *trans*-**6** (10%) i već 23% bicikličke[3.2.1]strukture 1.3-stiril tiofen **74** i 3-stiril furan derivat **84** nisu se značajno razlikovali. Nakon 30 min osvjetljavanja fotosmjese 3-tienil derivata **74** sadržavala je *cis*-**74** (63%), *trans*-**74** (8%), bicikličku[3.2.1]strukturu **82** (3%) i bicikličku[2.1.1]strukturu **83** (3%), dok je smjesa 3-furil derivata **84** sadržavala *cis*-**84** (35%), *trans*-**84** (10%), bicikličku[3.2.1]strukturu **95** (3%) i bicikličku[2.1.1] strukturu **97** (1%). Nakon 1h osvjetljivanja 2-furil derivat **2** i potpunosti je potrošen, dok su 2-tienil **78** (74%), 3-tienil **79** (46%) i 3-furil **84** (37%) još bili prisutni u reakcijskoj smjesi. Treba napomenuti da su u svim pokusima, osim *cis-trans*-izomerizacije, intramolekularne cikloadicijske reakcije i nastajanje bicikličkih struktura, raspad i formiranje produkata velike molekulske mase kompetitivni procesi.

Nastajanje fotoprodukata **77**, **82** te **83** može se objasniti istim mehanizmom preko rezonancijom stabiliziranog biradikala, **2A-2B** ili **3A** ili **3B**<sup>7</sup>.

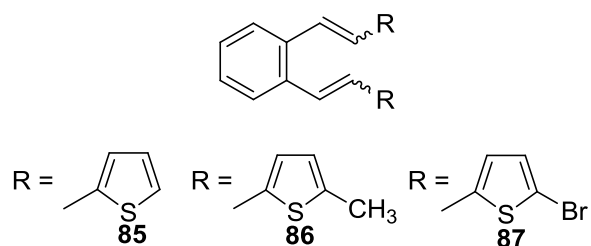


Slika 9. Nastajanje fotocikloadicijskih produkata **77**, **82** i **83** preko biradikala **2** i **3**

Osvjetljavanjem 2-tienilnog derivata nastaje samo biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **77** sterički favoriziranim 1,6-zatvaranjem preko biradikala **2B**. U slučaju osvjetljavanja 3-tienilnog derivata nastaje biciklo[3.2.1]oktadienski spoj **82** kao glavni produkt u iskorištenju od 25 % (izolirano), uz 5 % biciklo[2.1.1]heksenskog derivata **83**. Može se pretpostaviti da je heteroatom utjecao na stabilnost radikala te da je došlo do 1,4- i 1,6-zatvaranja. Glavni produkt je biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **82** jer je 1,6-zatvaranje prstena sterički povoljnije.

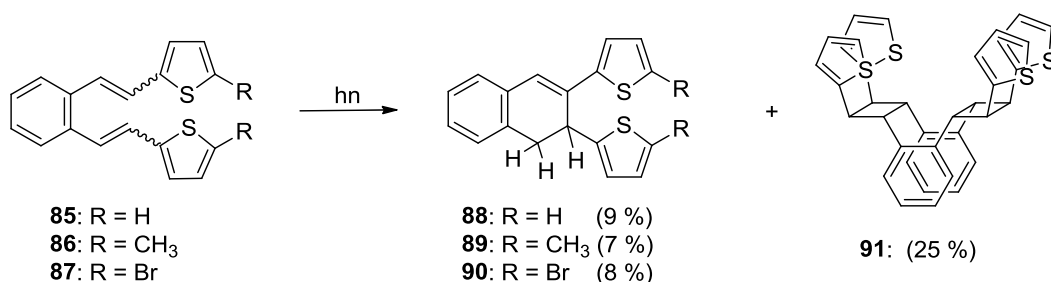
## 5.2. Fotokemijske reakcije $\beta,\beta'$ -disupstituiranih 5-H/Me/Br-2-tienil-derivata

Pripravljene 2-tienilne derivate, spojevi **85-87** (slika 13) podvrgnute su fotokemijskim reakcijama.



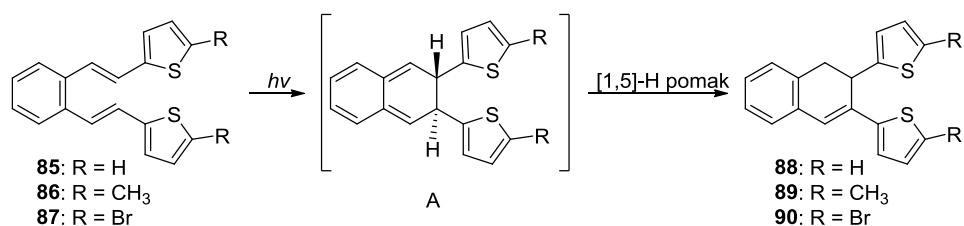
Slika 10. 2-tienilni derivati **85-87**

Benzenska otopina ( $\sim 10^{-3}$  M) smjese izomera početnih spojeva **85-87** osvjetljavana je svjetlošću valne duljine 300 nm u anaerobnim uvjetima do potpune konverzije, pri čemu vrijeme reakcije (17 - 28 sati) ovisi o početnim spojevima. Nakon uparavanja otapala zaostala je sirova reakcijska smjesa iz koje su kromatografijom na koloni i tankom sloju, uz neidentificirane spojeve u malim količinama, izolirani kao glavni produkti dihidronaftalenski derivati **88-90** (shema 32). U slučaju nesupstituiranog 2-tienilnog derivata **85** izoliran je i dimerni produkt **91**.



Shema 32. Glavni produkti fotokemijskih reakcija spojeva **85-87**

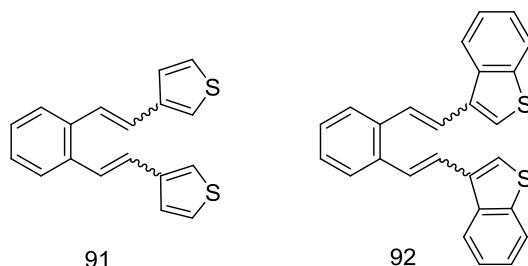
Izolirani fotoproducti **88-90** u potpunosti su okarakterizirani spektroskopskim metodama. Nastali dihidronaftalenski derivati ukazuju na potpuno drugačiji fotokemijski proces ditienilnih derivata *o*-divinilbenzena, u odnosu na prethodno opisane studije furanskih derivata. Kod tiofenskih analogza *o*-distirilbenzena nije primijećeno nastajanje stilbenskih i fenantrenskih derivata. Osvjetljavanjem 2-tiofenskih derivata **85-87** kao glavni intramolekularni fotoproducti nastaju samo dihidronaftalenski derivati **88-90**. Pretpostavka je da se  $6\pi$  elektrociklizacijskim procesom formira dihidro-intermedijer **A**, koji [1,5]-pomakom vodika daje konačne producte **88-90** (shema 33).



Shema 33. Nastajanje produkata **88-90** preko intermedijera **A**

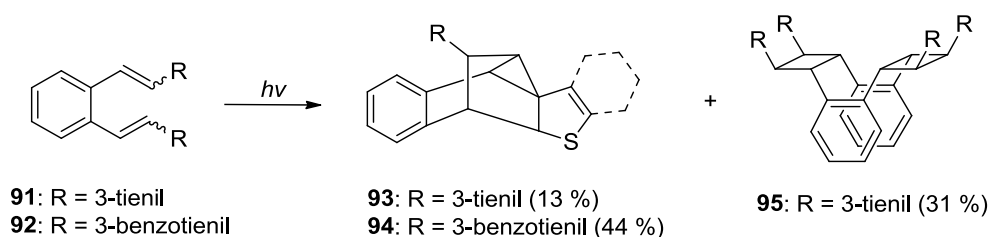
### 5.3. Fotokemijske reakcije $\beta,\beta'$ -disupstituiranih 3-tienil- i 3-benzotienil-derivata *o*-divinilbenzena

Za proučavanje utjecaja položaja heteroatoma u prstenu, kao i utjecaja kondenzacije, na tijek fotokemijske reakcije odabrani su 3,3'-(1,2-fenilendivinilen)ditiofen (**91**) i 3,3'-(1,2-fenilendivinilen)dibenzo[*b*]tiofen (**92**) (slika 27). Sinteza i karakterizacija početnih spojeva **91** i **92** opisani su prije opisani.



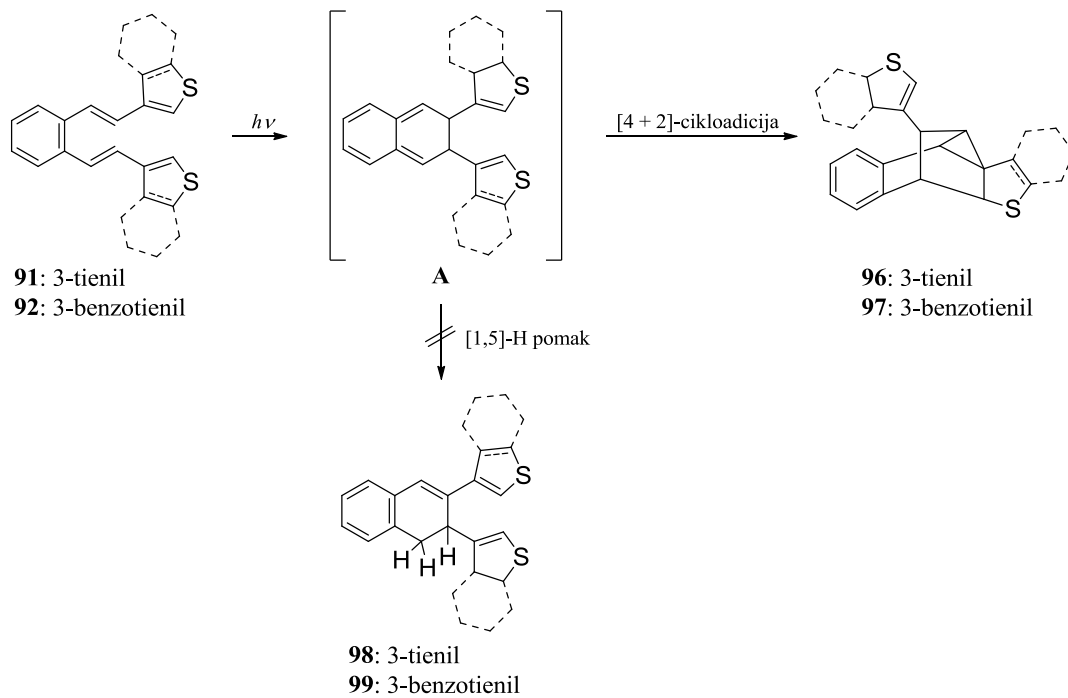
Slika 11.  $\beta,\beta'$ -disupstituirani 3-tienil- i 3-benzotienil-derivata *o*-divinilbenzena **91** i **92**

Fotokemijska ispitivanja provedena su u benzenskoj otopini ( $\sim 1.0 \times 10^{-3}$  M) smjese *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera početnih spojeva **91** i **92** koja je osvjetljavana svjetlošću valne duljine od 300 nm (**91**) i 350 nm (**92**) u anaerobnim uvjetima 16 - 17 sati. Nakon uparavanja otapala i kromatografije na koloni, u oba slučaja izolirani su novi fuzionirani triciklički spojevi, **93** odnosno **94** (shema 25). Osvjetljavanjem spoja **92** izoliran je samo fuzionirani triciklički spoj **94**, uz visoko-molekularne produkte koji zaostaju na koloni prilikom kromatografskog odjeljivanja. Osvjetljavanjem spoja **91**, uz izolaciju fuzioniranog tricikličkog spoja **93** (13 %) i ciklofanskog produkta **95** (31 %), zaostaje 39 % neproreagirano početnog spoja *trans-trans*-**91**. Dimerni fotoproduct, formiran dvostrukom intermolekularnom glava-glava [2+2]-cikloadicijom *trans,trans*-izomera, dobiven je u vrlo visokom iskorištenju, unatoč uvjetima za intramolekularnu reakciju.



Shema 34. Produkti fotokemijskih reakcija disupstituiranih

U slučaju 3-tiofenskih derivata **91** i **92** analogni dihidronaftalenski derivati **98** i **99** nisu izolirani. Izolirani su samo kondenzirani triciklički spojevi **96**, odnosno **97**, koji su vjerojatno nastali intramolekularnim hvatanjem intermedijera **A** reakcijom [4+2]-cikloadicije (shema 35).



Shema 35. Nastajanje kondenziranih tricikličkih spojeva **96** i **97**

## 6. Zaključak

*o*-vinil furo- i tienostilbeni pokazuju usporedivo fotokemijsko ponašanje. Predloženo je nastajanje biciklo[3.2.1]oktadienskih kao i biciklo[2.1.1]heksenskih struktura) preko istog tipa rezonancijom stabiliziranih biradikala.

Osvjetljavanje 2-furil i 2-tienil derivata daje samo biciklo[3.2.1]oktadienske strukture zbog steričkih smetnji i elektornski najpovoljnijeg 1,6-zatvaranja prstena, što je u skladu s osvjetljavanjem 5- i 3-supstituiranih 2-stirilfurana. U slučaju 5-furan supstitucije (R=Ph) s elektronski najpovoljnijim strukturom, koji bi mogao proći sterički nepovoljno 1,8-zatvaranje prstena, pronađeni su tek tragovi intramolekularne biciklo[3.2.1] strukture, uz produkte visoke molekulske mase kao rezultat kompetitivnih procesa. U slučaju 3-furan supstitucije dogodilo se samo 1,4-zatvaranje prstena zbog steričke smetnje metilne grupe. Pretpostavljeno je da se, čak i ako se odvija 1,6-zatvaranje prstena preko stabilnijeg biradikala, nastala biciklička struktura ponovo se otvara u početni spoj. Nadalje, 1,3-H pomak koji obično slijedi i stabilizira cijeli sustav nepovratnom aromatizacijom, u ovom slučaju nije moguć. Za razliku od 2-heteroalil nesupstituiranih derivata, 3-heteroalil nesupstituirani derivat nakon osvjetljavanja daju biradikal, koji se zatvara u obje bicikličke strukture putem 1,4- i 1,6-zatvaranja prstena. Vjerojatnost za 1,4- i 1,6- zatvaranje je približno jednaka, jer je biradikal manje stabilan zbog blizine heteroatoma. Nakon kraćeg vremena osvjetljivanja, prinos oba tipa bicikličkih struktura je podjednak. Izolirani udio bicikličke[2.1.1] strukture relativno je nizak u usporedbi s glavnom bicikličkom[3.2.1] strukturom. Razlog bi mogao biti nestabilnost bicikličke[2.1.1] strukture, koja nakon duljeg vremena osvjetljivanja podliježe cikloreverziji u početne spojeve, koji mogu biti ponovo pobuđeni i dati cikloadukcijske produkte.



## 7. Popis literature

- <sup>1</sup> M. Šindler-Kulyk, L. Špoljarić i Ž. Marinić, *Heterocycles* 29 (1989) 679-682
- <sup>2</sup> I. Škorić, A. Hutinec, Ž. Marinić i M. Šindler-Kulyk, *ARKIVOC* (2003) 87-97
- <sup>3</sup> M. Šindler-Kulyk, I. Škorić, S. Tomšić, Ž. Marinić i D. Mrvoš-Sermek, *Heterocycles* 51 (1999) 1355-1369
- <sup>4</sup> I. Škorić, Ž. Marinić i M. Šindler-Kulyk, *Heterocycles* 53 (2000) 55-68
- <sup>5</sup> I. Škorić, M. Šindler-Kulyk, *Kemija u industriji* 56 (2007) 135-143
- <sup>6</sup> D. Vidaković, I. Škorić, M. Horvat, Željko Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron* 64 (2008), 3928-3934

## 8. Životopis

Ivan Peretin [REDACTED] U Slatini je pohađao Osnovnu školu Josipa Kozarca, a zatim i Srednju školu Marka Marulića, gdje je upisao i završio smjer opće gimnazije. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemijsko inženjerstvo, upisao je 2009. godine. 2015. godine promjenio je studij i upisao studij Kemija i inženjerstvo materija