Fotokemijske i termičke transformacije β,β'-difuranskog derivata o-divinilbenzena u kiselom mediju

Jocić, Lea

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:012120

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lea Jocić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lea Jocić

FOTOKEMIJSKE I TERMIČKE TRANSFORMACIJE *β, β′* - DIFURANSKOG 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. Jasna Prlić Kardum

Zagreb, rujan 2017.

SAŽETAK

U cilju nastavka proučavanja utjecaja heterocikličke jezgre na fotokemijsko ponašanje u kiselom mediju supstituiranih *o*-divinilbenzena pripravljen je Wittigovom reakcijom *β,β′*-difuranski derivat *o*-divinilbenzena **3**. Spoj **3** podvrgnut je fotokemijskim i termičkim transformacijama u kiselom mediju pri čemu su dobivena dva nova spoja **5** i **6** okarakterizirana NMR spektroskopijom. Ostali dobiveni spojevi, fenantren **4**, biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **7** i dimerni produkt **8** poznati su iz prijašnjih istraživanja u neutralnom mediju.

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

SUMMARY

In aim to study the impact of the heterocyclic moiety on photochemical behaviour of substituted *o*-divinylbenzene in the acidic medium, *β,β′*-difuran derivative of *o*-divinylbenzene **3** was prepared by Wittig's reaction. Compound **3** was subjected to photochemical and thermal transformations in acidic medium resulting in two new compounds, **5** and **6**, which were characterized by NMR spectroscopy. Other obtained products, phenanthrene **4**, bicyclo[3.2.1]octadiene derivative **7** and dimeric product **8** are known from prior studies in the neutral medium.

Key words: photochemistry, *o*-divinylbenzene, furan, cycloaddition, cyclization

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

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Dragani Vuk na ukazanom povjerenju, stručnom vodstvu i potpori, a prije svega na prenesenom znanju tijekom izrade diplomskog rada.

Također, zahvaljujem se obitelji i prijateljima na iskazanoj podršci tijekom studiranja.

SADRŽAJ

1. UVOD **1**

2. OPĆI DIO **2**

2.1 FURAN I NJEGOVI DERIVATI 2

2.2 SINTEZA FURANA 3

2.3 REAKCIJE FURANA 4

2.4 FOTOKEMIJSKE REAKCIJE FURANSKIH DERIVATA *o*-DIVINILBENZENA 5

3. REZULTATI I RASPRAVA **15**

3.1 UVOD 15

3.2 SINTEZA *β,β′*-DIFURANSKOG DERIVATA *o*-DIVINILBENZENA **3** 16

3.3 FOTOKEMIJSKA ISPITIVANJA *β,β′*-DIFURANSKOG DERIVATA *o*-DIVINILBENZENA **3** U KISELOM MEDIJU 18

3.4 TERMIČKA ISPITIVANJA *β,β′*-DIFURANSKOG DERIVATA *o*-DIVINILBENZENA **3** U KISELOM MEDIJU 27

4. EKSPERIMENTALNI DIO **28**

4.1 OPĆE NAPOMENE 28

4.2 PRIPRAVA *β,β′*-DIFURANSKOG DERIVATA *o*-DIVINILBENZENA **3** 29

4.3 FOTOKEMIJSKI EKSPERIMENTI 31

4.4 TERMIČKI EKSPERIMENTI 33

5. ZAKLJUČAK **34**

6. LITERATURA **35**

ŽIVOTOPIS **38**

1. UVOD

Fotokemija je grana kemije koja proučava kemijske učinke vidljive svjetlosti, ultraljubičastog i infracrvenog zračenja, odnosno dio je fizikalne kemije koji se bavi kemijskim reakcijama uz sudjelovanje elektromagnetskog zračenja. Njegovom apsorpcijom moguće je pokrenuti početni stadij fotolize, te da se reagirajuće molekule pobude u reaktivnije stanje više energije.

Fotokemija kao sintetska metoda mnogo se koristi u organskoj kemiji. Najviše se pritom koriste reakcije intermolekulske i intramolekulske fotocikloadicije te reakcije elektrociklizacije. Upravo se navedene reakcije koriste zbog toga što se svjetlost pokazala kao jedan od ekološki najprihvatljivijih reagenasa.

Ovaj rad nastavit će prijašnja istraživanja derivata *o*-divinilbenzana u neutralnom mediju te je provedena usporedba reakcija s analognim tiofenskim derivatima u kiselom mediju. Sintetizirani *β,β′*-difuranski derivat *o*-divinilbenzena **3** podvrgnut je fotokemijskim i termičkim transformacijama u kiselom mediju te je na taj način ispitan utjecaj heteroatoma i pH vrijednosti na fotokemijsko i termičko ponašanje spoja **3**.

2. OPĆI DIO

2.1 FURAN I NJEGOVI DERIVATI

Godine 1870. Limpricht otkriva spoj furan. Obzirom na četiri ugljikova i jednog kisikovog atoma i na mnoge sličnosti s fenolom u mnogim reakcijama daje mu ime tetrafenol, a kasnije poprima današnje ime.[1]

Slika 1. Kemijska struktura furana

Općenito, furan je peteročlani heterociklički organski spoj C_4H_4O bez boje, te je zapaljiv i vrlo hlapljiv. Topljiv je u alkoholu, eteru i acetonu, dok je u vodi djelomično topljiv, a najviše se koristi kao intermedijer pri proizvodnji tetrahidrofurana, pirola i tiofena.. Isto tako, bitno je napomenuti da je vrlo toksičan i kancerogen. Komercijalno, furan se proizvodi dekarbonacijom furfurala koristeći plemeniti metal kao katalizator, najčešće paladij.[2] Što se tiče fizikalnih svojstava, furan kristalizira pri niskim temperaturama, između 150 - 187 K se javlja u ortorompskom sustavu dok pri temperaturama ispod 150 K javlja se u tetragonskom sustavu. Proučavanjem kristala furana rendgenskom difrakcijom pokazalo se kako je molekula furana planarna. Isto tako, supstituenti utječu na dimenzije furanskog prstena, iako samo umjereno.[1]

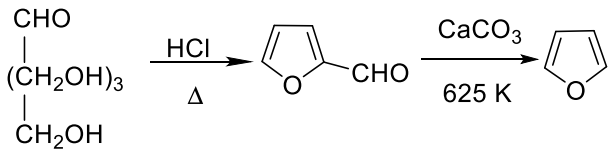
Također, furan je od velike važnosti i u biološkom smislu. Furanski prsten služi kao kostur brojnim spojevima koji posjeduju kardiovaskularne aktivnosti. Jodirani lipofilni derivati furana se koriste pri liječenju ventrikularnih i arterijskih aritmija i kao takvi se nalaze u mnogim antibakterijskim, antivirusnim, antiupalnim, antitumorskim i drugim medijima. Promjenama supstituenata na furanskoj jezgri dolazi do značajnih razlika u njihovoj biološkoj ulozi. Isto tako, ustanovljeno je kako furanski derivati posjeduju inhibitorsko djelovanje pri nastajanju biofilma za nekoliko bakterijskih vrsta.[3] Također, furanska jezgra igra važnu ulogu pri vitalnim funkcijama nukleinskih kiselina obzirom da su riboza i deoksiriboza furanski šećeri.

Što se tiče furanskih derivata, oni ostaju komercijalno nepoznati do 1920. godine kad se furfural počeo proizvoditi kao industrijsko otapalo korišteno prilikom sintetiziranja smola, a Perkin izolira benzofuran iz kumarina.[1]

Sva četiri ugljikova atoma i heteroatom, u ovome slučaju atom kisika, su sp^2 hibridizirani. Svaki C-atom sadrži p-orbitalu koja daje jedan elektron pri formiranju π-veze sa susjednim ugljikovim atomom. Tri σ-veze sp^2 hibridiziranog heteroatoma su planarne. Spoj furana sadrži tri para delokaliziranih π-elektrona, dva para su prikazana kao π-veze dok je treći prikazan kao slobodni par elektrona na heteroatomu. Pet sp^2 hibridiziranih atoma formiraju π-oblak šest delokaliziranih elektrona koji je odgovoran za aromatski karakter furanskog prsten. Također, furan sadrži drugi par slobodnih elektrona, obzirom na bivalentni kisik, koji ne sudjeluje u formiranju π-oblaka. Rendgenskom difrakcijom potvrđena je planarna struktura furana te duljina veze O-C(2) iznosi 1.371 Å, veza C(2)-C(3) 1.354 Å, a veza C(3)-C(4) 1.440 Å.[4]

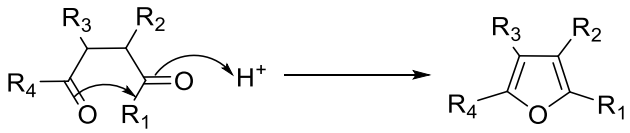
2.2 SINTEZA FURANA

Sintezom furfurala dehidratacijom i ciklizacijom pentoza, koji pak podliježe dekarbonilaciji, dobiva se furan (slika 2).



Slika 2. Sinteza furana

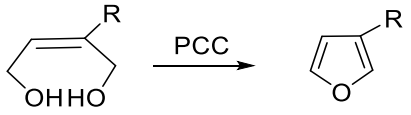
Sinteza furanskog prstena može se provesti ciklizacijom 1,4-dikarbonil spojeva te reakcijom α-haloketona s 1,3-karbonil spojevima. Prva navedena metoda se naziva Paal-Knorr sinteza (slika 3) gdje se koristi kiseli katalizator poput sumporne kiseline, fosfor (V) oksida i cinkovog klorida pri čemu dolazi do ciklizacije, no ova sinteza ne koristi se zbog nedostupnosti supstituiranih 1,4-dikarbonil spojeva.[3,5]



Slika 3. Paal-Knorr sinteza

Druga metoda, Feist-Benary sinteza koristi se pri pripremi ester furan-*3*-karboksilnih kiselina i α-haloaldehida gdje se kloroacetaldehid može upotrijebiti kao halokarbonilna

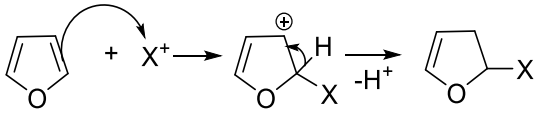
komponenta.[6] Što se tiče supstituiranih furana, specifično furan sa suptituentom na položaju 3 se može prirediti ciklizacijom *Z*-buten-1,4-diola s piridinij klorkromatom (slika 4).[4]



Slika 4.

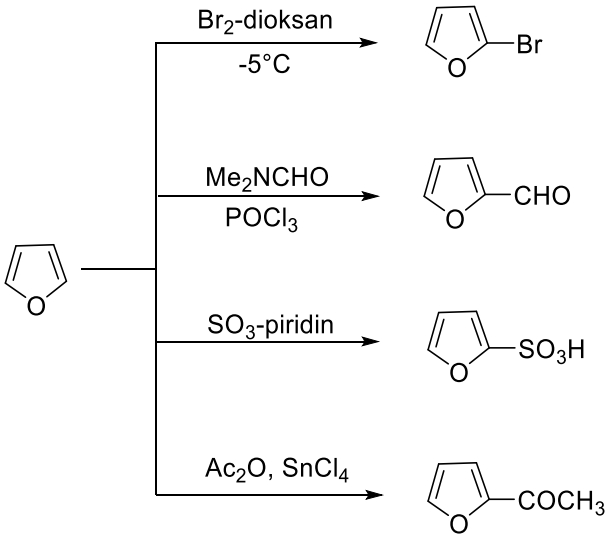
2.3 REAKCIJE FURANA

Furan je heterociklički spoj bogat elektronima te vrlo lako reagira s elektrofilnim spojevima. Obzirom na pirol, furan je manje reaktivan prema elektrofilima zbog veće elektonegativnosti kisika od dušika, no reaktivniji u odnosu na benzen. Elektrofilna supstitucija odvija se na C-2 položaju (slika 5).[4]



Slika 5. Elektrofilna supstitucija furana

Neke od uobičajenih elektrofilnih supstitucija furana prikazane su na slici 6.

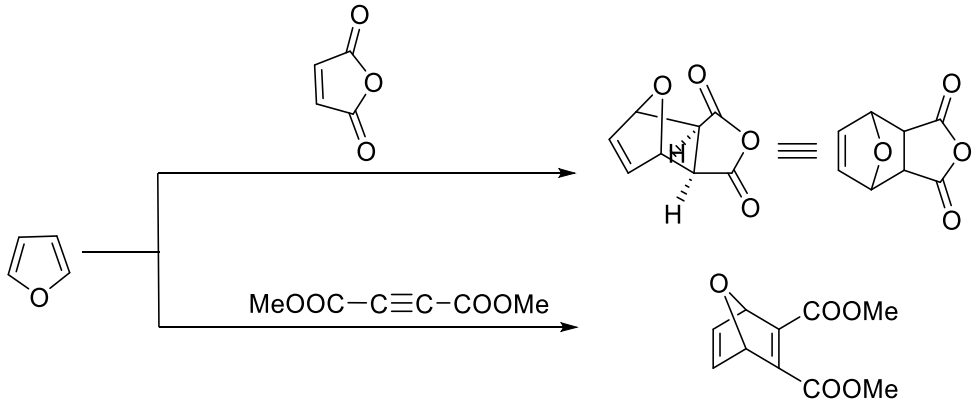


Slika 6. Elektrofilna supstitucija furana

Niska aromatičnost furana te lako otvaranje furanskog prstena ili polimerizacija pri kiselim uvjetima otežavaju konvencionalnu elektrofilnu supstituciju. Kloriranje furana pri

niskim temperaturama daje smjesu nestabilnih adicijskih produkata. Furan u prisutnosti nukleofilnih spojeva pri niskim temperaturama podliježe adicijskim reakcijama dajući produkte koji pak podliježu reakcijama eliminacije dajući supstitucijske produkte. Primjer navedenog procesa može se opisati reakcijom nitriranja furana.

Postoje razni cikloadicijski procesi u kojima sudjeluje furan, a najvažniji je Diels-Alder reakcija (slika 7) u kojoj furan reagira kao dien. Intramolekularna Diels-Alder reakcija služi kao vrlo efektivna metoda dobivanje kompleksnih cikličkih sustava. Prednosti spomenute metode su te što se prekursor furan može dobiti supstitucijom jednostavnijeg furana i manipulacijom funkcionalne skupine, te je potrebna manja aktivacija dienofila nego li pri bimolekularnoj reakciji.[6]

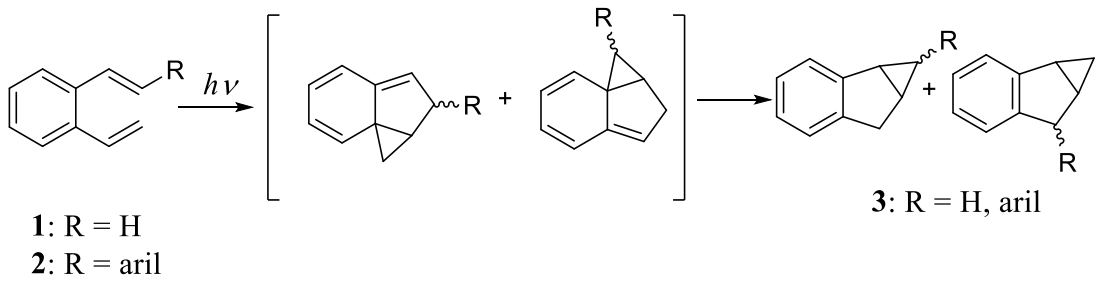


Slika 7. Diels-Alder reakcija

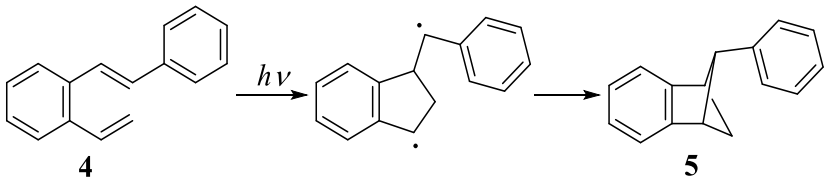
2.4 FOTOKEMIJSKE REAKCIJE FURANSKIH DERIVATA *o*-DIVINILBENZENA

Opći dio rada koji slijedi pobliže će objasnit dosadašnja istraživanja na području fotokemije *o*-divinilbenzena i njegovih derivata u ulozi glavnih reaktanata. Opisane su intramolekulske te intermolekulske reakcije fotocikloadicije kao glavni mehanizmi dobivanja novih cikličkih struktura.

Provedena istraživanja pokazala su kako intramolekulskom cikloadicijom *o*-divinilbenzena **1**[7,8] i njegovih derivata koji sadrže alkilni i/ili arilni supstituent **2** nastaju produkti benzobiciklo[3.1.0]hekseni **3** (shema 1) dok su 2-vinilstilben (*β*-fenil supstituirani derivat) **4** i njegovi derivati dali benzobiciklo[2.1.1]heks-2-en **5** ili njegove derivate (shema 2).[9-12]

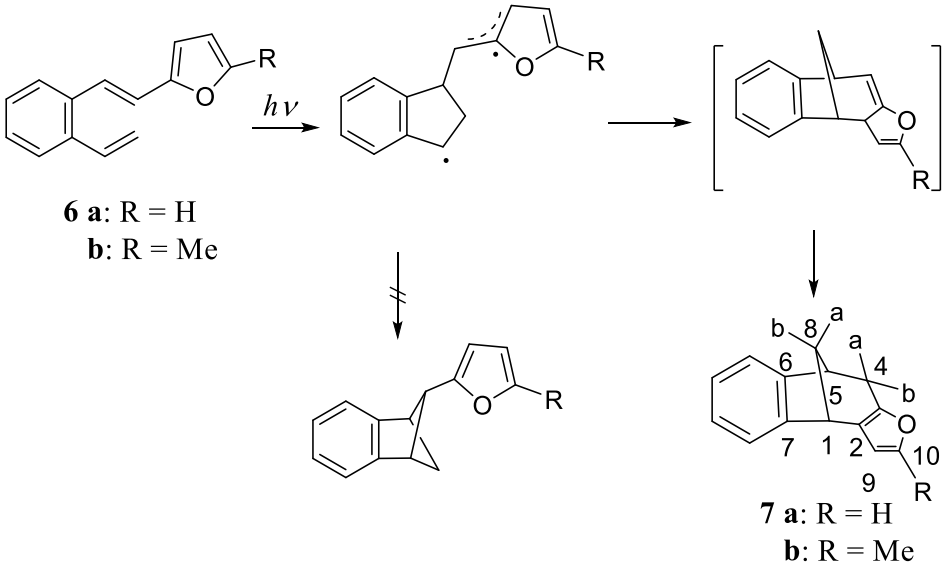


Shema 1



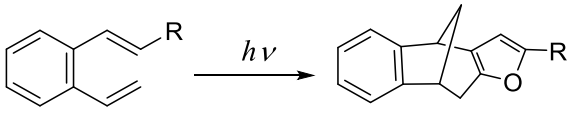
Shema 2.

Na temelju navedenog te činjenice kako aromatska svojstva određenih heterocikličkih spojeva ovise o heteroatomu te su njihova fotokemijska svojstva različita od pripadajućih fenilnih derivata, provodi se fotokemija spoja 1-(2-vinilfenil)-2-(2-furil)eten **6** koji se može objasniti kao furilni analog 2-vinilstilbena. Osvjetljavanjem spoja **6** (c = 10^{-2} M) na 300 nm dobiveni su produkti furo[3,2-*b*]-6,7-benzobiciklo[3.2.1]okta-2,6-dien **7a** te 2-metilfuro[3,2-*b*]-6,7-benzobiciklo[3.2.1]okta-2,6-dien **7b** (shema 3).[13]



Shema 3.

Nadalje, utjecaj supstituenta na reakciju ispitivan je istraživanjem 2-furil derivata, supstituiranog na položaju 5 furanskog prstena pri čemu je ustanovljeno da se osvjetljavanjem *β*-(5-fenil-2-furil)-*o*-divinilbenzena **8** dobivaju *cis-trans* izomeri te produkti visoke molarne mase, a biciklo[3.2.1.]oktadienski derivati **9** javljaju se u tragovima (shema 4).[14]

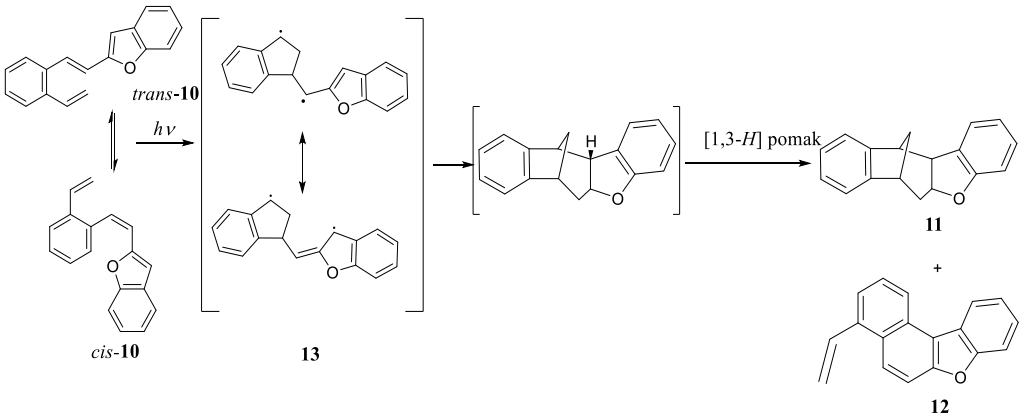


8: R = 5-fenil-2-furil **9**: R = fenil

Shema 4.

Na temelju toga, istraživanje se proširilo na kondenzirane heteroaromatske analoge, stirilbenzofuran i stirilnaftofuran derivate. Svrha tog istraživanja je bila sintetizirati bicikličke strukture kao građevne jedinice policikličkih spojeva.

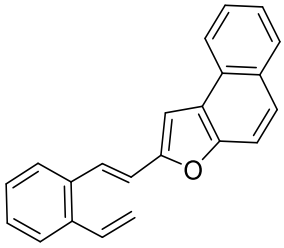
Osvjetljavanjem benzofuranskog derivata **10** na 300 nm kao glavni produkt dobiven je kristalni biciklički spoj **11** dok se elektrociklizacijski produkt 4-vinilbenzo[*d*]nafto[2,1-*b*]furan **12** javlja u tragovima (shema 5).



Shema 5.

Mehanizam nastajanja bicikličkog spoja **11** može se objasniti najprije formiranjem 1,6-biradikala **13** praćeno 1,6-zatvaranjem prstena nakon čega je uslijedio [1,3-*H*] pomak vodika te je dobiven spoj **11** (shema 5).[14]

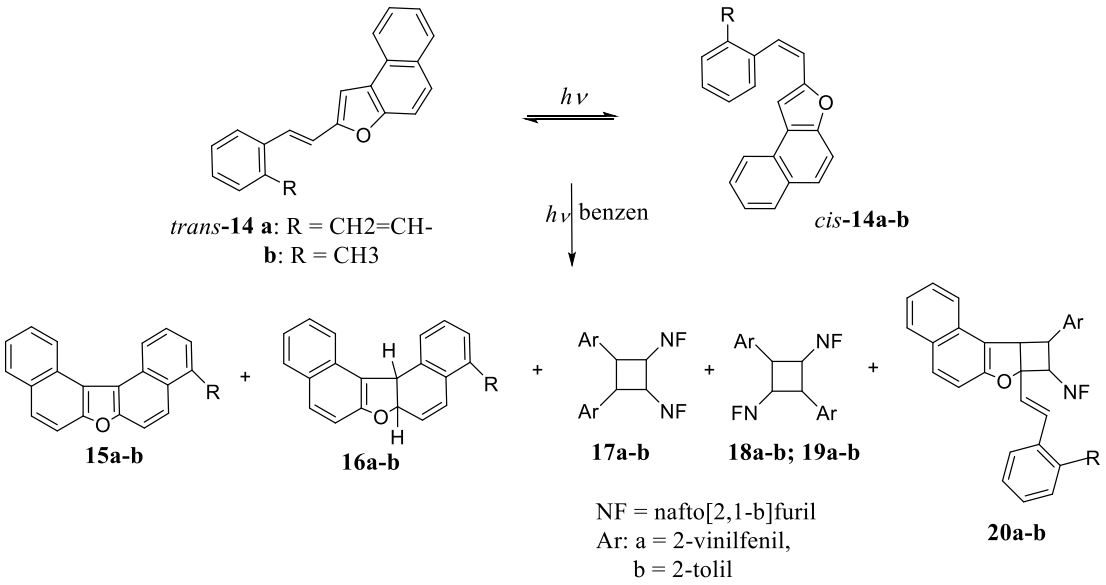
Osvjetljavanjem naftofuranskog derivata **14** dolazi do izomerizacije te elektrociklizacije, što je potvrđeno provođenjem reakcije pri visokoj koncentraciji derivata.[14]



14

Slika 8. Kemijska struktura spoja **14**

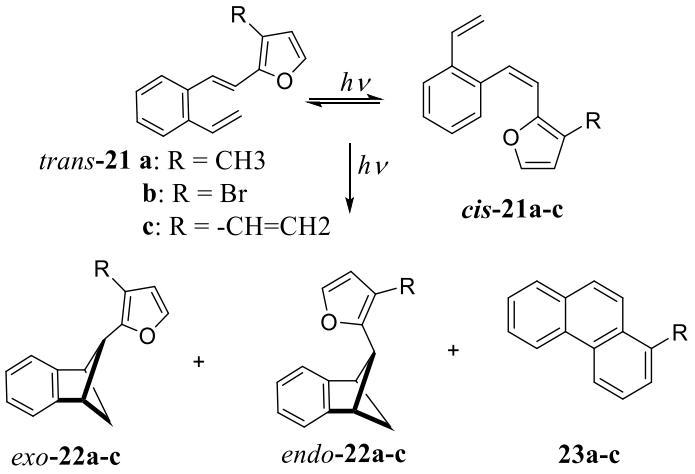
Fotokemijskom dimerizacijom stirilnaftofurana **14** izolirani su po prvi put elektrociklizacijski **15**, dihidro-elektrociklizacijski **16** produkti[15], razni ciklobutani **17-19** i fuzionirani ciklobutani **20** kao rezultat [2+2] eten-eten i [2+2] eten-furan cikloadicije. Analizom NMR spektara dobivenih produkata potvrđeno je da ne dolazi do reakcije u kojoj sudjeluje vinilna skupina (shema 6).[16] Odnosno, utvrđeno je kako anelacija pospješuje intermolekulsko kompleksiranje monosupstituiranih *o*-divnilbenzena te rezultira nastajanjem dimernih produkata.[14]



Shema 6.

Znanstvenici, potaknuti istraživanjima reakcija cikloadicije arilnih *o*-divinilbenzena **2**, provode ispitivanja na njihovim furanskim i pirolnim analozima.[17-21] Furanski derivati reagiraju intramolekulski dajući benzobiciklo[3.2.1]oktadien dok pirolni reagiraju intermolekulski.[22]

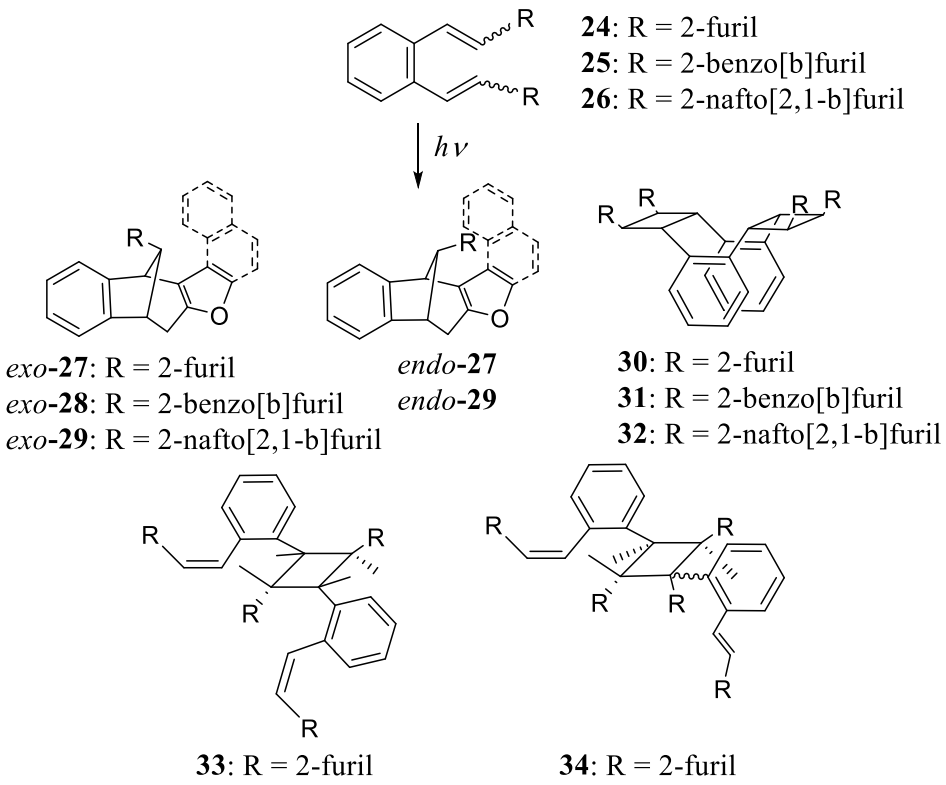
Proučavan je utjecaj supstituenta osvjetljavanjem 3-supstituiranog derivata furana čime su dobiveni fotoprodukti intramolekulskom cikloadicijom. Reakcijska smjesa *cis* i *trans* izomera **21** u petroleteru osvjetljavana je pri 300 nm čime su dobiveni glavni produkti *exo*- i *endo*-benzobiciklo[2.1.1]heksen **22** putem 1,4-biradikalnog mehanizma[12,23] dok su 1-supstituirani fenatreni **23** dobiveni u tragovima [4+2] cikloadicijom (shema 7). Ovim putem je potvrđeno da je [2+2] cikloadicija glavna reakcija koja se odvija te ne dolazi do zatvaranja prstena u cikloheksen što se može pripisati steričkim smetnjama.[24]



Shema 7.

Potaknuti saznanjima kako furan i benzo[*b*]furan derivati *o*-divinilbenzena daju benzobiciklo[3.2.1]oktadienske derivate[13,14], a naftofuranski derivat daje dimerne produkte[14] pri jednakim uvjetima osvjetljavanja, znanstvenici provode daljnja istraživanja difuranskog derivata *o*-divinilbenzena. Povod tome je bilo razmišljanje kako bi drugi supstituirani furan rezultirao intramolekulnoj cikloadiciji dajući biciklo[3.2.1]oktan koji služi kao kostur za različite biološki aktivne produkte koji se mogu iskoristiti u farmaceutske svrhe.[25]

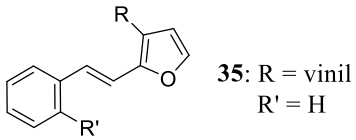
Reaktanti **24-26**, diheteroaril derivati *o*-divinilbenzena pripravljeni su Wittigovom reakcijom *β, β′-o*-ksili(ditrifenilfosfonij) dibromida i odgovarajućeg aldehida. Kao produkti navedene reakcije dobivena je smjesa *cis-cis* i *trans-trans* izomera, s glavnim produktima *cis-trans* izomerima. Glavni produkti pri nižim koncentracijama reaktanata su biciklo[3.2.1]oktadienski derivati **27-29** s time da prevladava *exo*-izomer (shema 8). Pri višim koncentracijama javljaju se ciklofanski derivati **30-32** koji nastaju glava-glava [2π+2π] cikloadicijom. Visoka regio- i stereo-specifičnost objašnjava se steričkim faktorima i jakim interakcijama među π sustavima.

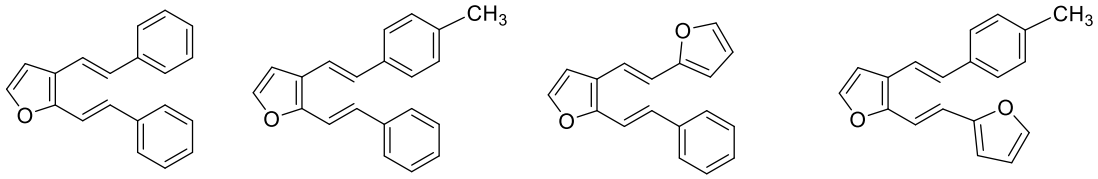


Shema 8.

Tijekom reakcije derivata **24** steričko ometanje prema intramolekulskom zatvaranju prstena prevladava u odnosu na π-π interakcije. Kako bi se izolirao produkt biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **27** potrebno je reakciju provoditi pri koncentraciji manjoj od 10^{-4} M. Biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **29** se dobiva iz binaftofuranskog derivata **26** zahvaljujući jačim intramolekulskim π-π interakcijama nego li steričkih efekata te dolazi do zatvaranja prstena. Što se tiče benzofuranskog derivata **25**, dolazi do kompetitivnog djelovanja π-π interakcija i steričkih efekata.[25]

Nadalje, kako bi se objasnilo fotokemijsko djelovanje heksatrien sustava s centralnom dvostrukom vezom u heteroaromatskom prstenu, uvodi se sekundarni aromat na β-položaj vinilne skupine spoja **35** čime spojevi **36a-d** intramolekulski kompleksiraju i dolazi do formiranja bicikličke strukture.[26]

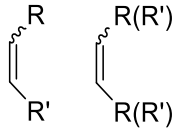




36a **36b** **36c** **36d**

Slika 9. Kemijske strukture spojeva **35** i **36**

Fotokemijskim transformacijama niskih koncentracija (10^{-3} M) spojeva **36a-d** tijekom 15 minuta kao produkti se javljaju *cis-trans* i *trans-trans* izomeri; tijekom 30 min reaktanti **36a-d** i *trans-trans* izomeri se javljaju u omjeru 1:4, dok je taj omjer nakon 1 sata 1:1; a prilikom reakcije od 2 sata nastaju stilbeni **37** i stirilfurani **38**.



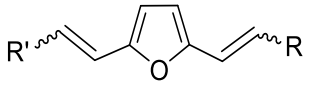
37a-d **38a-d**

a: R = R'
b: R = p-tolil, R' = Ph
c: R = 2-furil, R' = Ph
d: R = p-tolil, R' = 2-furil

Slika 10. Kemijske strukture spojeva **37** i **38**

Povećanjem početne koncentracije na 10^{-1} M spojevi **37** i **38** nastaju već nakon 30 minuta, a daljnjim osvjetljavanjem dolazi do bržeg porasta koncentracija **37** i **38** nego li u prethodnom slučaju.

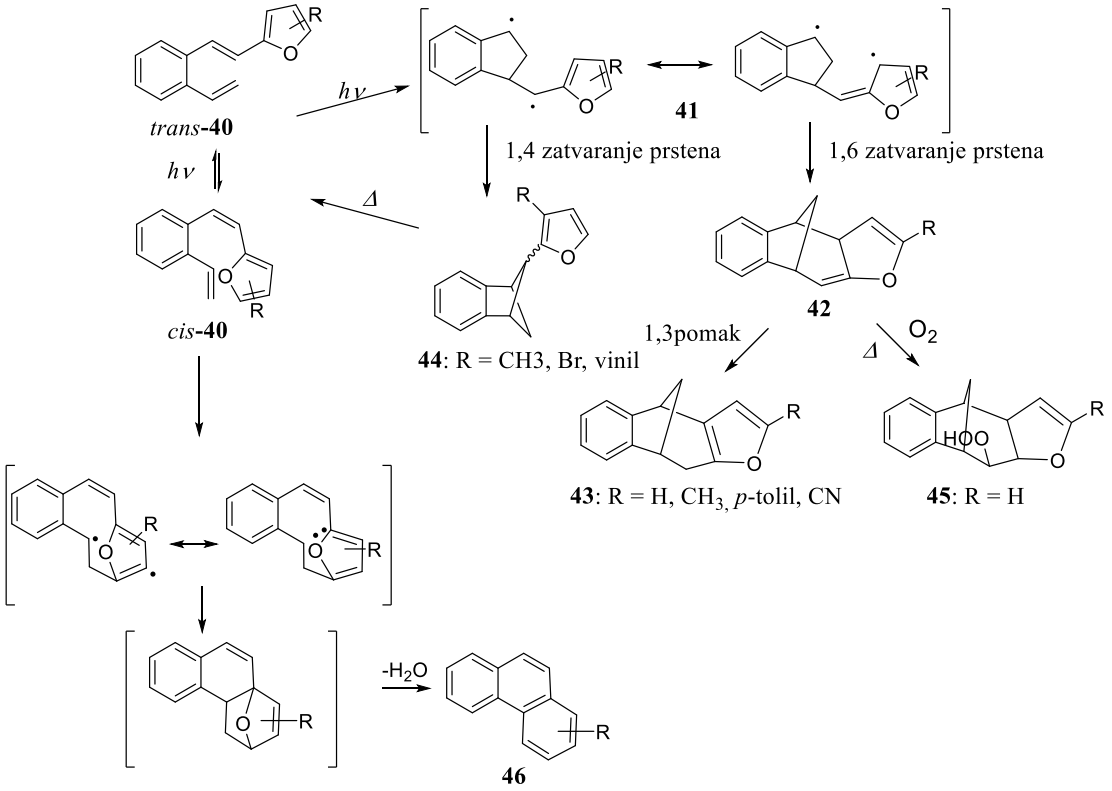
Primarna reakcija u procesu je [2+2] cikloadicija unutar furana praćeno preraspodjelom što se može objasniti dienskim karakterom furana i konformacijom furanske dvostruke veze. Intermolekulska cikoadicija je kompetitivna fotokemijskim transformacijama čime dolazi do fototranspozicije što je potvrđeno neovisnom sintezom **39a-c** te nastajanjem visokomolekularnih produkata.[25]



39a-c

Slika 11. Kemijska struktura **39a-c**

Što se tiče derivata *β*-(2-furil)-*o*-divinilbenzena **40**[13,14,22,25], oni podliježu intramolekulskoj cikloadiciji rezultirajući benzobiciklo[3.2.1]oktadienskim derivatima **43**. Najprije, odvija se *cis-trans*-izomerizacija što vodi do [2+2] cikloadicije, koja je ujedno i glavni fotokemijski proces, i nastajanja biradikalnog intermedijera **41** koji 1,4- ili 1,6-zatvaranjem može dati cikloheksanski prsten **42** ili ciklobutanski prsten **44**. [1,3-*H*] pomakom vodika spoj **42** pregrađuje se u spoj **43**, a provođenjem eksperimenta u nepotpunim anaerobnim uvjetima dajući oksidacijske derivate **45** potvrdilo je nastajanje spoja **42**. Također, odvija se [4+2] cikloadicija dajući fenantrenske derivate **46** u tragovima (shema 9).[27]



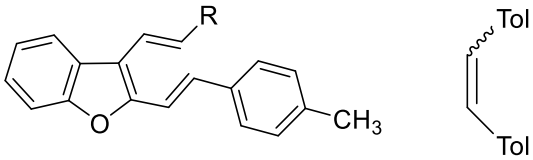
Shema 9.

Osvjetljavanjem derivata benzo[*b*]furana **40** pri niskim koncentracijama nastaju benzobiciklo[3.2.1]oktadienski[14,25] derivati **43** (shema 9) , a osvjetljavanjem nafto[2,1-*b*] furanskog derivata *o*-divinilbenzena **14** nastaju dimerni ciklobutanski produkti (shema 6).[28,29]

Može se zaključiti kako se povećanjem anelacije povećava i mogućnost jačih intermolekularnih *π*-*π* interakcija i nastajanje kompleksa koji daje dimerne produkte.[27]

Fotokemijskim procesom 2,3-distiril benzofurana **47** s centralnom dvostrukom vezom u benzofuranskom prstenu htjelo se dokazati da heksatrien u sustavu reagira intramolekulski

na etilenskoj vezi kako bi se dobio novi heteropoliciklički spoj[30] što se i odvija osvjetljavanjem viših koncentracija spojeva **47a-e**. Produkti koji se pri tome javljaju su 4,4'-dimetilstilben **48** dobiveni intermolekularnim reakcijama, a 2,3-distirilbenzofurani kao fotostabilni spojevi ne daju intramolekularne produkte.



47a: R = Ph
b: R = p-ClPh
c: R = p-OCH3Ph
d: R = p-NO2Ph
e: R = 2-furil

48

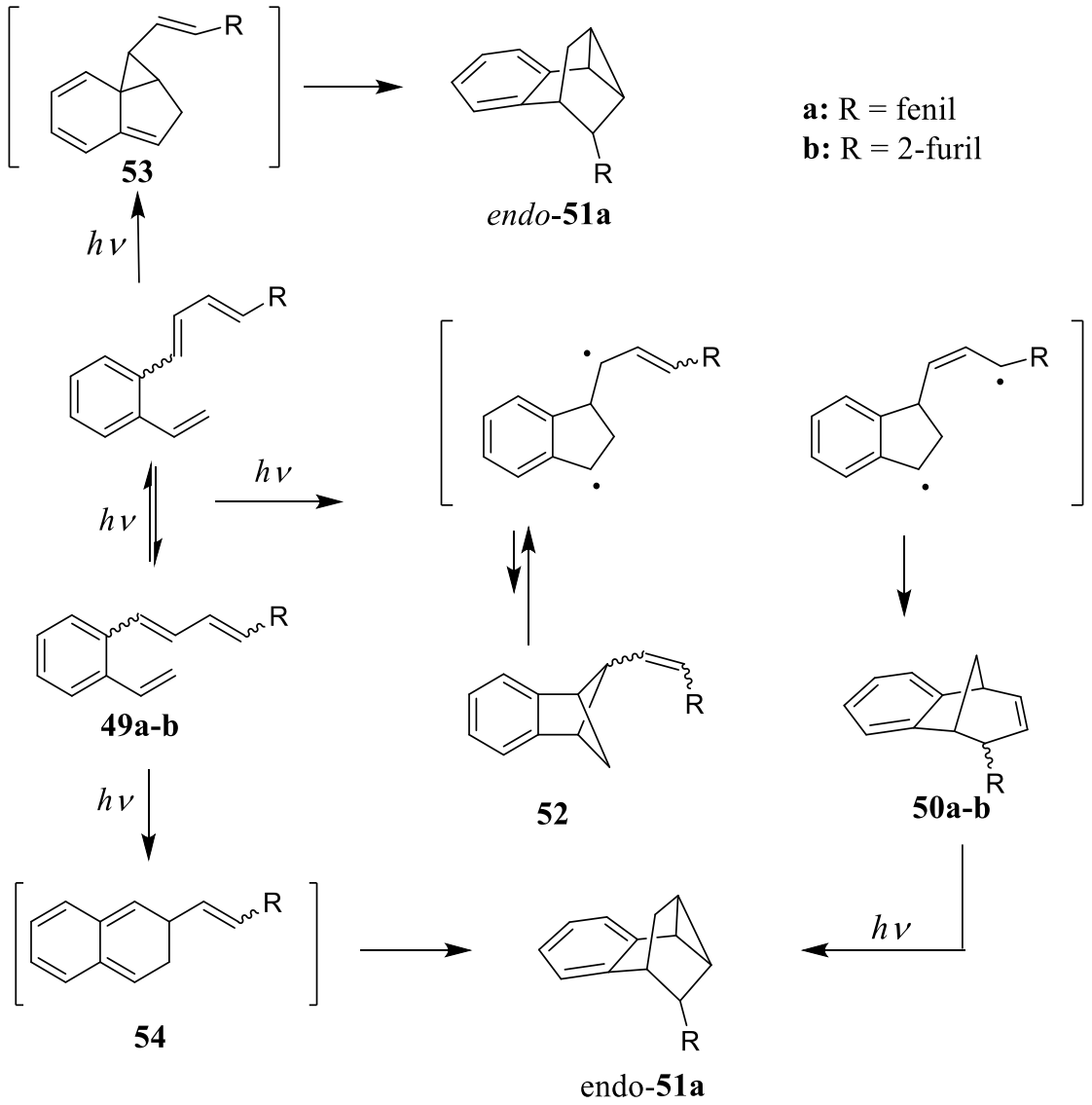
Slika 12. Kemijske struktura spojeva **47** i **48**

Na temelju prijašnjih istraživanja, proučavaju se *o*-vinilfenil supstituirani butadieni **49 a, b**. Osvjetljavanjem reakcijske smjese *trans-trans* i *cis-trans* izomera **49**[31] te je uočeno je kako je primarni proces fotoizomerizacija uz kompetitivnu fotokemijsku [2+2] cikloadiciju.

Osvjetljavanje reaktanata **49a-b** je provedeno pri 300 i 350 nm što je rezultiralo benzobiciklo[3.2.1]oktadienima **50** kao glavnim produktima. Što se tiče fenilnog derivata **49a** dobiveni su samo *endo*-izomeri **50a**, dok je furilni derivat **49b** dao smjesu *endo*- i *exo*-izomera **50b** u omjeru 3:1. Također, osvjetljavanjem **49a** pri 300 nm pri potpunoj konverziji reaktanta dobiven je i *endo*-**51a** spoj (shema 10).[32] Nastajanje spoja **50a-b** može se pripisati intramolekularnoj cikloadiciji i formiranju intermedijera **52** praćeno 1,6-zatvaranje prstena.

Nastajanje spoja *endo*-**51a** može se objasniti zatvaranjem spoja **53** u peteročlani prsten što je praćeno rearomatizacijom i intramolekurnom reakcijom formiranog biradikala ili pak zatvaranjem u šesteročlani prsten preko intermedijera **54**. Također, može nastati i iz benzobicikličkog spoja **50a**. Kako bi se utvrdio put nastajanja spoja **51a**, osvjetljavan je izolirani spoj *endo*-**50a** na 300nm te njegovom potpunom konverzijom potvrđeno je nastajanje *endo*-**51a** di-π-metanskom pregradnjom (shema 10).[33-35] Zatvaranjem prstena kao većinski produkti nastaju *endo*-izomeri **50a-b** što se može pripisati stabiliziranju prijelaznog stanja u *endo*-položaj jakim i srednje jakim intramolekularnim *π-π* interakcijama benzofenilnih i benzofurilnih skupina.[36-38]

Može se zaključiti kako su *o*-vinilfenil supstituirani butadieni lako dostupni supstrati korišteni pri intramolekulskoj cikloadiciji i formiranju policikličkih struktura u jednome koraku.[32]

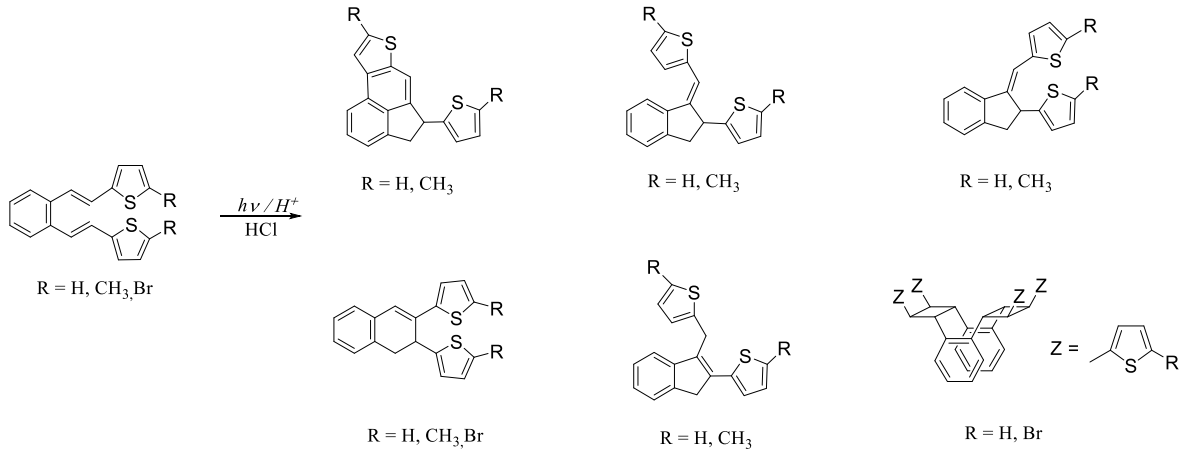


Shema 10.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1 UVOD

Tong-Ing Ho i suradnici proučavali su fotokemijska ponašanja stirilfurana i stiriltiofena u neutralnom i kiselom mediju pri čemu je dobiven niz novih policikličkih struktura (slika 1) ovisno o reakcijskim uvjetima.[39-44] Također, uočeno je da isti spoj može dati potpuno različite produkte u kiselom mediju od produkata u neutralnom mediju. Na temelju tih istraživanja, kao i prethodne studije fotokemijskih reakcija *β,β′*-ditiofenskog derivata *o*-divinilbenzena[45], u ovom radu provedena su fotokemijska i termička ispitivanja *β,β′*-difuranskog derivata *o*-divinilbenzena u kiselom mediju.



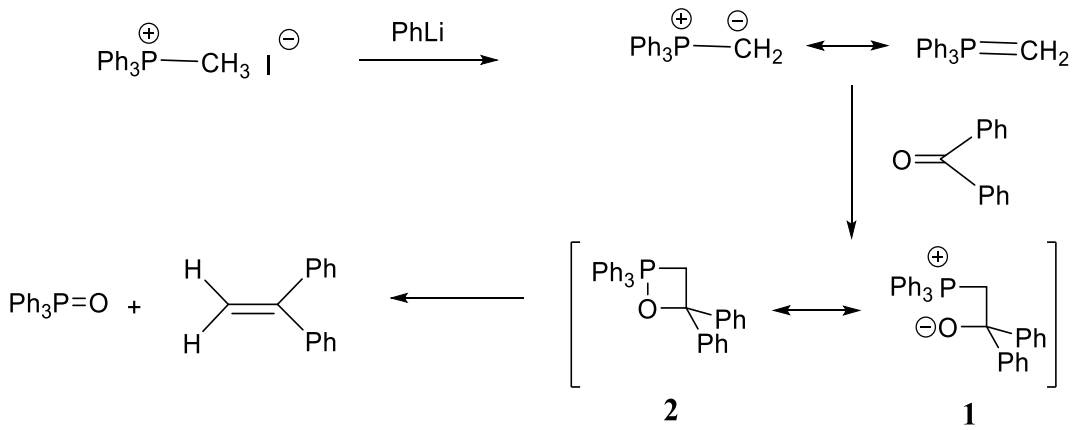
Slika 1. Policikličke strukture derivata stiriltiofena

3.2 SINTEZA *β,β'*-DIFURANSKOG DERIVATA *o*-DIVINILBENZENA 3

Godine 1953. Wittig i Geissler prvi put opisuju reakciju fosfornog ilida s aldehidom ili ketonom. Wittigova reakcija je jedna od najčešće korištenih metoda supstitucije za dobivanje širokog raspona alkena s viskokom *E*- ili *Z*-stereoselektivnosti.[46] Upotrebom nestabilizirajućih ilida, reakcija gotovo uvijek rezultira *Z*-alkenima, dok će stabilizirajući ilid dati *E*-alkenske produkte. Također, nestabilizirajući ilidi korišteni u Schlosser modificiranoj Wittigovoj reakciji rezultirat će *E*-alkenima. Obzirom na prirodu fosfornog reagensa, Wittigova reakcija može se podijeliti u tri glavne skupine:

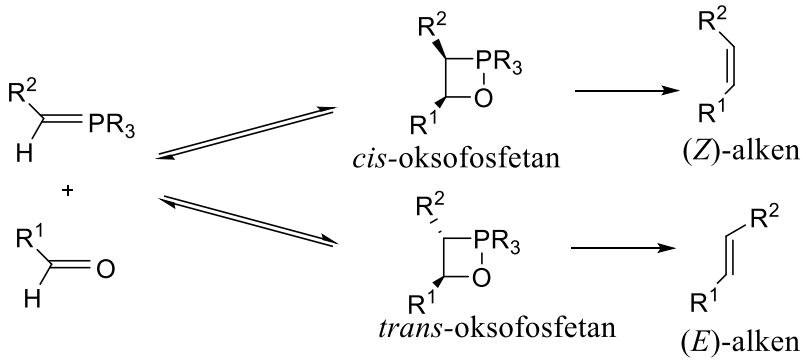
- Klasična Wittigova reakcija fosfonijevih ilida,
- Homer – Wadsworth - Emmons reakcija fosfonatnih aniona i
- Homer - Wittigova reacija fosfinoksidnih aniona.

U ovome radu korištena je klasična Wittigova reakcija čiji je mehanizam prikazan na shemi 1. Najprije dolazi do stvaranje nove veze između nukleofila i elektrofila, gdje nukleofilni ilid s elektrofilnim karbonilnim ugljikoma aldehida ili ketona daje dipolarni intermedijer betain **1**. Zatim, iz betaina **1** formira se četveročlani oksofosfetanski prsten **2** koji se kasnije raspada dajući trifenilosfin-oksid i alken.[46]



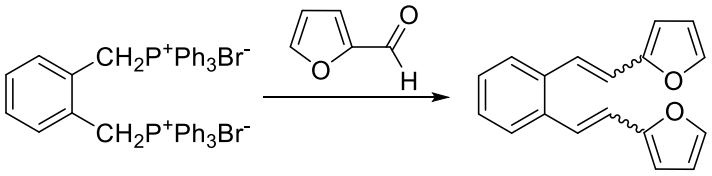
Shema 1.

Daljnja istraživanja pokazala su kako su oksofosfetani niže energije od betaina[47] te se reakcija odvija prema shemi 2 na kojoj se može uočiti kako karbonilni spoj reagira s ilidom dajući i *cis*- i *trans*-oksofosfetan koji pak daju *Z*- i *E*-alkene. *Z*-alken će prevladavati pri kinetičkim uvjetima dok će pri termodinamičkim prevladavati *E*-alken.



Shema 2.

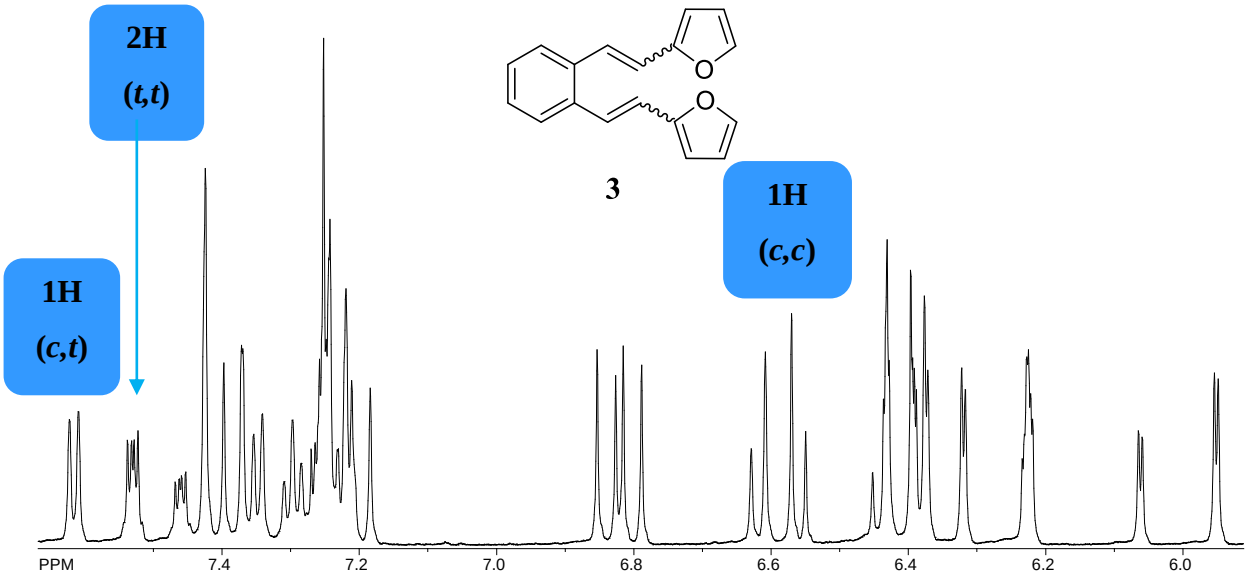
Wittigovom reakcijom iz difosfonijeve soli *α,α'-o*-ksilendibromida i furfurala u omjeru 1:2 priređen uz natrijev etoksid kao bazu je produkt *β,β'*-difuranski derivat *o*-divinilbenzena **3** u iskorištenju od 88 % (shema 3) u obliku smjese *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,tran*s-izomera u omjeru 1:1:2. Spoj **3** literaturno je poznat[25], stoga nije bilo potrebno dodatno ga okarakterizirati.



3

Shema 3.

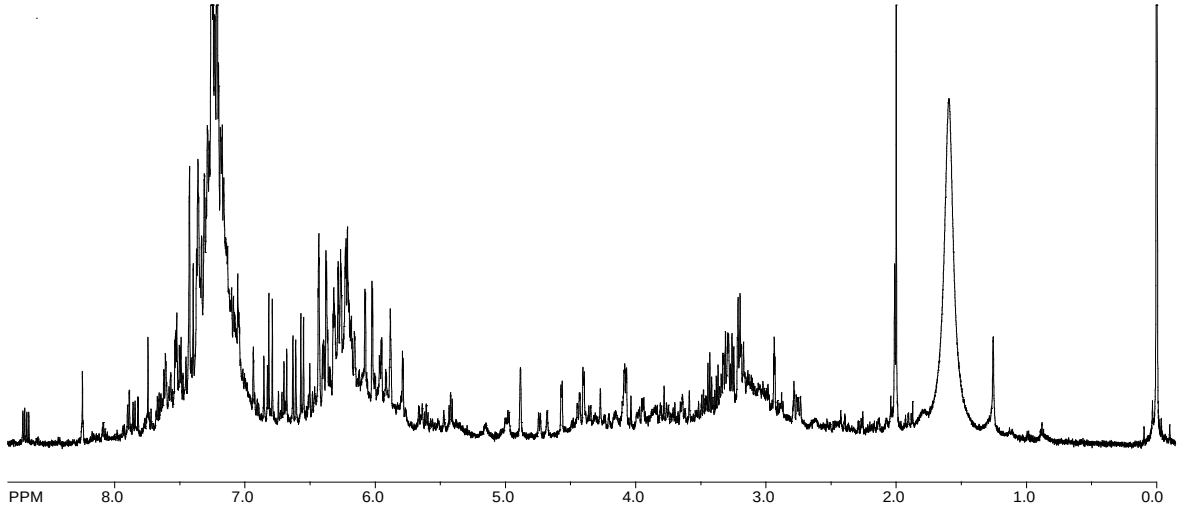
Na slici 2 prikazan je ^{1}H NMR spektar smjese izomera početnog spoja **3**, koja je podvrgnuta daljnjim fotokemijskim i termičkim transformacijama u kiselom mediju.



Slika 2. ^{1}H NMR spektar smjese izomera spoja **3** u $CDCl_3$

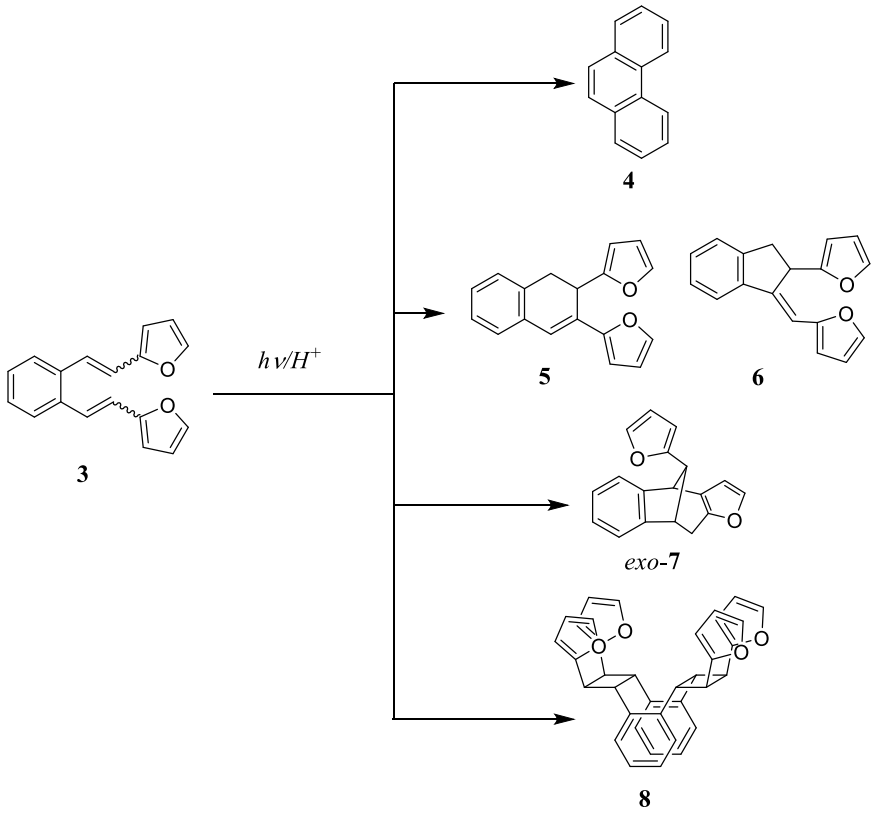
3.3 FOTOKEMIJSKA ISPITIVANJA *β,β′*-DIFURANSKOG DERIVATA *o*-DIVINILBENZENA 3 U KISELOM MEDIJU

Fotokemijska ispitivanja provedena su osvjetljavanjem *β,β′*-difuranskog derivata *o*-divinilbenzena **3** pri anaerobnim uvjetima u acetonitrilu uz dodatak solne kiseline (17 eq). Otopina je osvjetljavana tijekom 2 h na valnoj duljini od 350 nm u Rayonet reaktoru s 16 lampi. Isto tako, eksperiment je proveden pri koncentracijama reaktanta $c = 4{,}4 \cdot 10^{-3}$ M i $c = 1{,}53 \cdot 10^{-3}$ M, pri čemu je reakcijska smjesa manje koncentracije dala bolje rezultate. Nakon osvjetljavanja, reakcijska smjesa neutralizirana je s razrijeđenom vodenom otopinom natrijevog hidroksida, ekstrahirana etil-acetatom, sušena, te nakon otparavanja otapala ostatak je kromatografiran na koloni punjenoj silikagelom uz 5%-tni sustav petroleter/diklormetan kao eluens. Analiza sirove reakcijske smjese pokazala je nastajanje niz novih produkata (slika 3) koji su zatim izolirani kombinacijom tankoslojne i kolonske kromatografije (shema 4).



Slika 3. ^{1}H NMR spektar sirove reakcijske smjese u $CDCl_3$

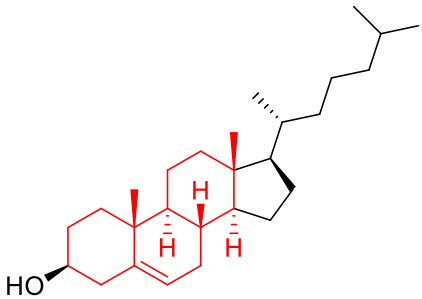
U prvim frakcijama dobiven je fenantren **4** (6%), nakon čega slijedi smjesa dvaju policikličkih produkata **5** i **6** (3%). Daljnjim kromatografiranjem izoliran je biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **7** (6%), zatim dimerni produkt **8** (2%) uz 3% neidenificirane strukture dok je 6% reaktanta ostalo neizreagirano Produkti su analizirani ^{1}H NMR spektrometrijom koja je dala pretpostavke mogućih struktura.



Shema 4.

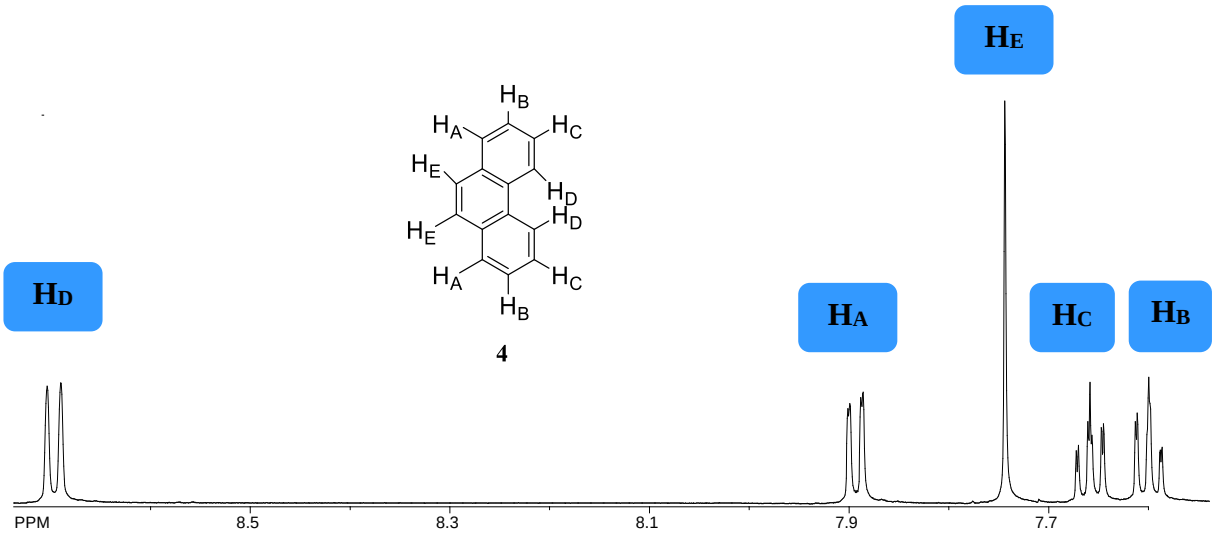
U prvim frakcijama kolonske kromatografije izoliran je fenantren **4**. Općenito, fenantren pripada skupini policikličkih aromatskih ugljikovodika koji se dobiva iz kamenog ugljena. Bijela je krutina u obliku listića s modrom fluorescencijom (slika 4). Izomeran je antracenu te je njegova upotreba široko rasprostranjena u industriji lijekova, bojila i eksploziva. Također, njegovi derivati su mnogi važni prirodni spojevi poput kolesterola (slika 5), srčanih glikozida, spolnih hormona i dr.[48]

Slika 4. Fenantren



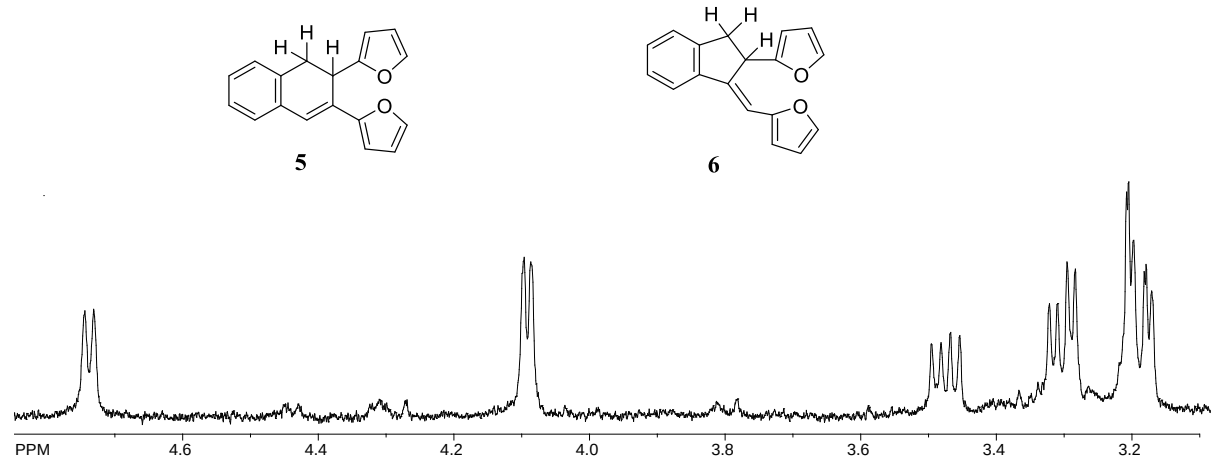
Slika 5. Kemijska struktura kolesterola

Na slici 6 prikazan je ^{1}H NMR spektar fenantrena **4** koji prikazuje pet signala prema čemu se može zaključiti kako je struktura fotoprodukta simetrična.



Slika 6. ^{1}H NMR spektar spoja **4** u $CDCl_3$

Nadalje, izolirani su spojevi **5** i **6.** Budući da su spojevi pokazali jednake kromatografske karakteristike, bilo ih je nemoguće odvojiti te je prikazan alifatski dio ^{1}H NMR spektra (slika 7) smjese spojeva. Usporedbom ^{1}H NMR spektra s rezultatima analognog tiofenskog derivata pretpostavilo se da se radi o dihidronaftalenskom derivatu **5** i indanskom derivatu **6**. Analogni produkti su dobiveni i osvjetljavanjem tiofenskog derivata u kiselom mediju.

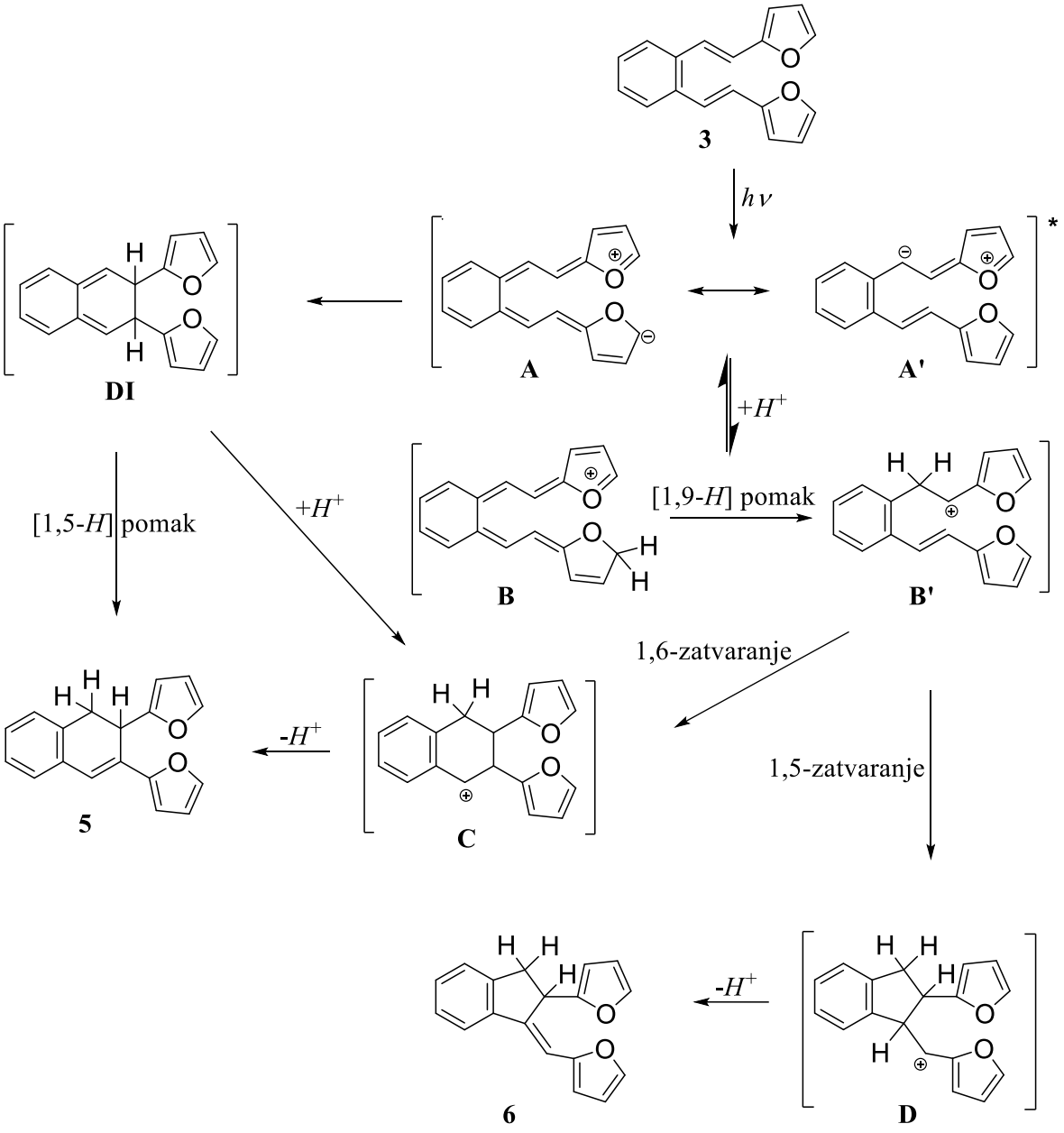


Slika 7. ^{1}H NMR spektar spojeva **5** i **6** u $CDCl_3$

Shema 5 prikazuje pretpostavljeni mehanizam formiranja oba fotoprodukta **5** i **6** Osvjetljavanjem spoja **3** dolazi do pobuđivanja molekule te dolazi do njezine polarizacije (**A**, **A'**), čime je omogućeno njeno lakše protoniranje te nastajanje intermedijera **B**. [1,9-H]

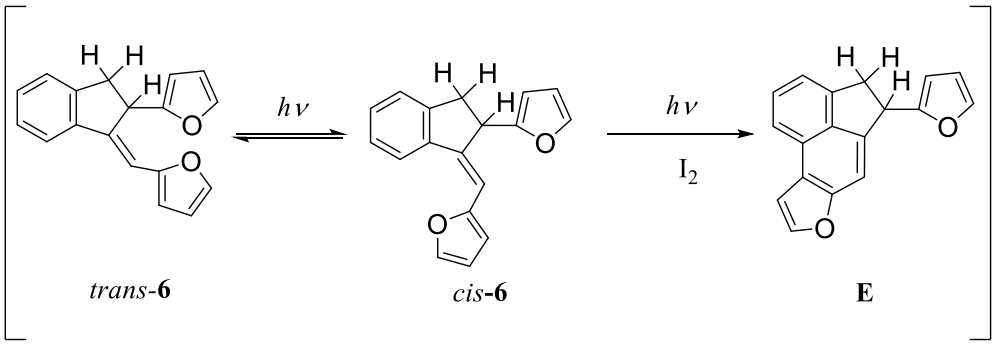
pomakom vodika intermedijer **B** prelazi u karbokationski intermedijer **B'** koji pak podliježe 1,5- ili 1,6-zatvaranju. Prilikom 1,5-zatvaranja dolazi do formiranja intermedijera **D** koji izlaskom protona daje fotoprodukt **6**.

Što se tiče intramolekularne reakcije u kiselom i neutralnom mediju, glavni fotoprodukt je dihidronaftalenski spoj **5**. U kiselom mediju spoj **5** nastaje deprotoniranjem intermedijera **C** koji pak može nastati 1,6-zatvaranjem protoniranog intermedijera **B'** ili protoniranjem već cikliziranog spoja, dihidro-intermedijera **DI**.



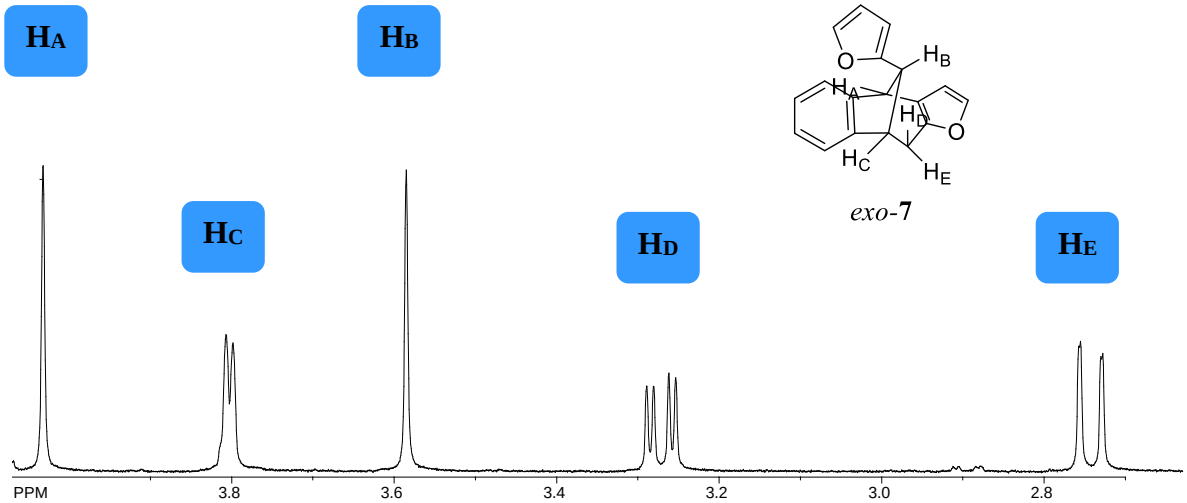
Shema 5.

Budući da nije bilo moguće kromatografski odvojiti spojeve **5** i **6**, proveden je dodatni fotokemijski eksperiment. Smjesa spojeva **5** i **6** otopljena je u toluenu s dodatkom joda. Za očekivati je bilo kako će osvjetljavanjem reakcijske smjese spoj *trans*-**6** najprije izomerizrati u *cis*-**6** te naposljetku dati ciklizacijski produkt **E** (shema 6), koji bi se lako dao odvojiti od spoja **5**. Međutim, zbog propadanja furanske jezgre produkt **E** nije dobiven.



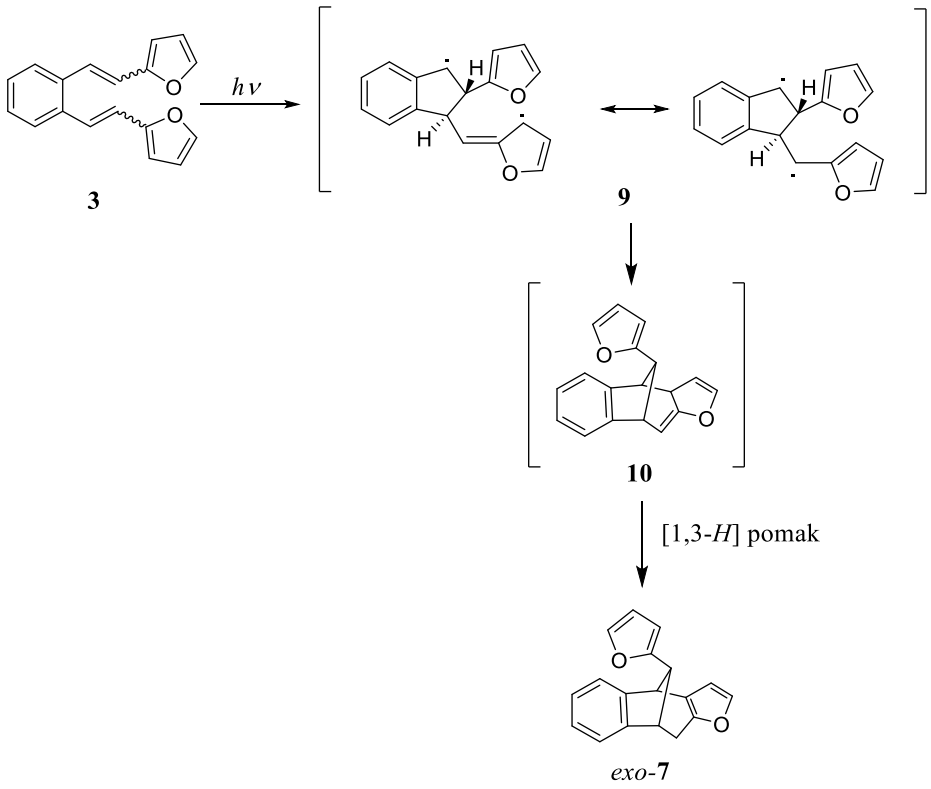
Shema 6.

Nadalje, izoliran je biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **7** otprije poznat iz reakcija u neutralnom mediju čiji je ^{1}H NMR spektar prikazan na slici 8. Spoj **7** bitan je zbog svoje biciklo[3.2.1]oktadienske strukture koja je osnovni kostur mnogih biološki aktivnih prirodnih spojeva i njihovih metabolita. Navedeni kostur koristan je kao reaktivni intermedijer pri raznim stereoselektivnim transformacijama čime su njegovi derivati važne građevne jedinice u organskim sintezama. Također, bitno je spomenuti kako je izolacija dovoljnih količina iz biljaka otežana pri čemu se kontrolirana sinteza nameće kao optimalna opcija.[49-52]



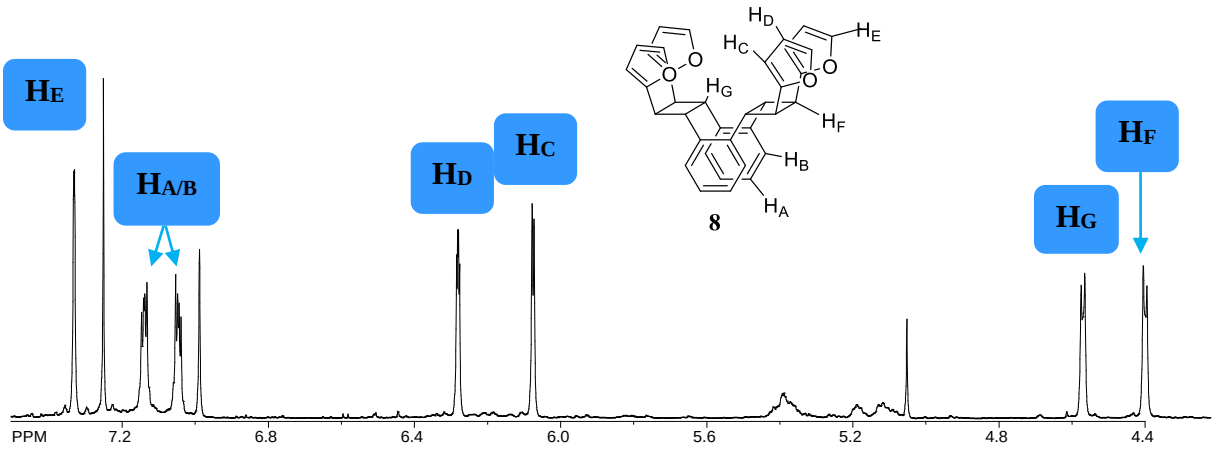
Slika 8. ^{1}H NMR spektar spoja *exo*-**7** u $CDCl_3$

Mehanizam nastajanja derivata **7** prikazan je na shemi 7. Osvjetljavanjem *β,β′*-difuranskog derivata *o*-divinilbenzena **3** nastaje biciklički derivat **7**. Iz steričkih razloga, dolazi do zatvaranja biradikala **9** dajući intermedijer **10**. Konačno, [1,3-*H*] pomakom nastaje biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **7**.



Shema 7.

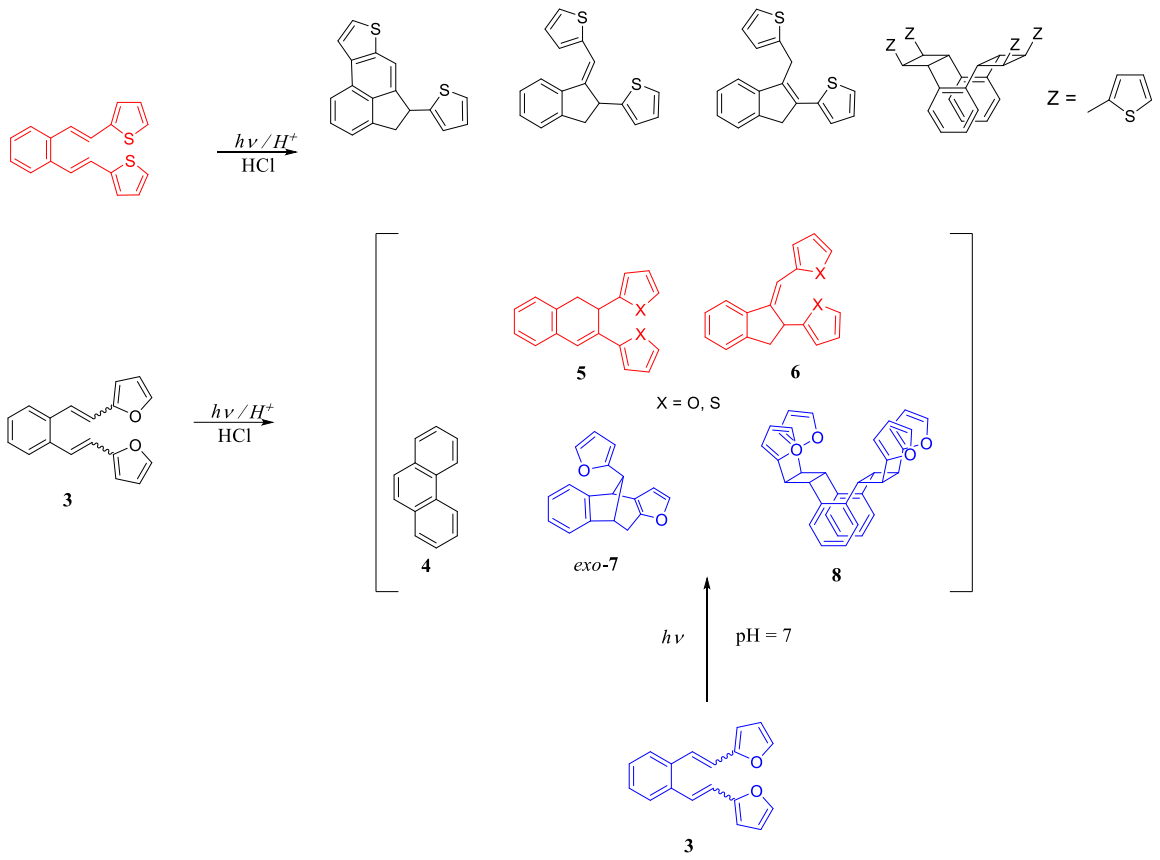
Naposljetku, izoliran je dimerni produkt **8** dobiven glava-glava [2*π*+2*π*] cikloadicijom čiji je ^{1}H NMR spektar prikazan na slici 9 koji se također, dobiva i pri reakciji provedenoj u neutralnom mediju. Spektar prikazuje signale dva protona *o*-supstituiranog benzena (H_A i H_B), tri signala furilnih protona (H_C, H_D i H_E) , te dva ciklobutanskih protona (H_F i H_G) što upućuje na simetričnu strukturu spoja **8**.



Slika 9. ^{1}H NMR spektar spoja **8** u $CDCl_3$

Rezultati dobiveni ovim istraživanjem uspoređeni su s fotokemijskim ponašanjem istog početnog spoja **3** u neutralnom mediju (shema 8). Osvjetljavanjem spoja **3** u neutralnom mediju kao produkti su dobiveni biciklo[3.2.1]okadienski spoj **7** i dimerni derivat **8**.[25] Ovi spojevi izolirani su i uz prisutnost solne kiseline. Međutim, kao posljedica protoniranja početnog derivata **3**, uz prethodna dva, izolirana su još tri nova intramolekularna produkta.

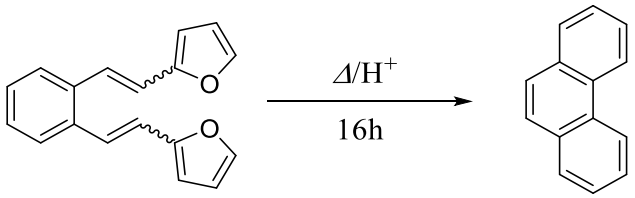
Kako bi se ispitao utjecaj heteroatoma na tijek reakcije, provedena je i usporedba s analognim tiofenskim derivatom u kiselom mediju (shema 8).[45] Strukture fotoprodukata **5** i **6**, koji nastaju kao posljedica 1,5-, odnosno 1,6- zatvaranja protoniranog početnog supstrata (shema 5), primijećene su u oba slučaja. Međutim, uz produkte **5** i **6**, nastaju i fotoprodukti **7** i **8** dobiveni osvjetljavanjem furanskog derivata **3** u neutralnom mediju. Odnosno, produkti dobiveni osvjetljavanjem istraživanog furanskog derivata u kiselom mediju nastaju kao posljedica protoniranja, koja je u kompeticiji s reakcijama furanskog derivata u neutralnom mediju .



Shema 8.

3.4 TERMIČKA ISPITIVANJA *β,β′*-DIFURANSKOG DERIVATA *o*-DIVINILBENZENA 3 U KISELOM MEDIJU

Osim fotokemijskih, provedena su i termička ispitivanja *β,β′*-difuranskog derivata *o*-divinilbenzena **3** u acetonitrilnoj otopini $c \sim 4 \cdot 10^{-3}$ M uz dodatak solne kiseline najprije tijekom 8 h, a zatim i 16 h. Reakcija tijekom 8 h je pokazala kako ne nastaju novi produkti stoga je produljena na 16 h s dodavanjem 35 eq solne kiseline pri čemu je kao glavni produkt dobiven fenantren **4** (10%) prikazan na shemi 7. Izoliran je tankoslojnom kromatografijom na silikagelu koristeći 20 %-tni sustav petroleter/diklormetan kao eluens uz 3% početnog spoja **3**.



3 **4**

Shema 7.

Ovi rezultati pokazali su se potpuno drugačijim u odnosu na termičko ponašanje analognih tiofenskih derivata gdje su izolirani različiti indenski i indanski derivati koji u ovom slučaju nisu dobiveni.[45]

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1 OPĆE NAPOMENE

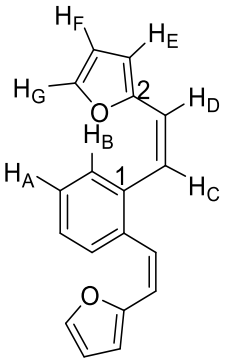
Eksperimenti osvjetljavanja provedeni su u fotokemijskom reaktoru Rayonet RPR 100, opremljenim sa 16 žarulja uskog spektra (RPR 350 nm).

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; 0,5 i 1 mm, Kiselgel 60 F_{254}, Merck).

Za identifikaciju sintetiziranih spojeva i određivanje njihove čistoće korištene su: nuklearna magnetska rezonancija (^{1}H NMR i ^{13}C NMR), UV-spektrofotometrija, masena spektrometrija (MS). Svi NMR spektri snimani su u $CDCl_3$ kao otapalu, koristeći tetrametilsilan kao referencu. Općenito, asignacije signala rađene su na osnovu 2D-CH korelacija i 2D-HH-COSY i NOESY eksperimenata. UV spektri na Varian Cary 50 UV/VIS spektrofotometru. Maseni spektri snimljeni su na vezanom sustavu plinska kromatografija/spektrometrija masa (GC/MS) na instrumentu Varian Saturn 2200 opremljenom kapilarnom kolonom FactorFour VF-5 ms (duljina kolone 50 m x 0,2 mm u.d.; plin nositelj: helij; protok plina nositelja: 1 mL min^{-1}) Primijenjeni uvjeti rada plinskog kromatogafa (temperaturni program): delay 2', temperatura injektora 300 ºC, u vremenskom periodu od 6' zagrijavanje od 110-250 ºC, 250 ºC izotermno 6'. HRMS spektri snimljeni su na 4800 MALDI TOF/TOF Analyzer spektrometru.

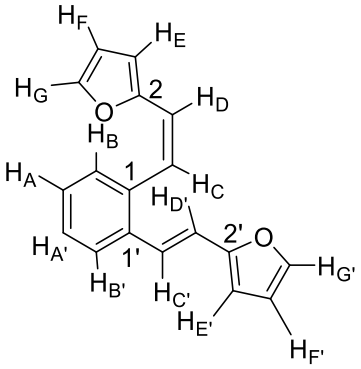
4.2 PRIPRAVA *β,β'*-DIFURANSKOG DERIVATA *o*-DIVINILBENZENA 3

U okruglu trogrlu tikvicu od 500 mL stavi se 7,94 g (0,01 mola) difosfonijeve soli i 200 ml apsolutnog etanola sušenog na molekulskim sitima pri čemu nastaje bijela emulzija koja se miješanjem izbistri. Zatim se odvaže 0,524 g natrija u petroleteru koji se polagano doda u 15 mL apsolutnog alkohola kako bi se dobio natrijev etoksid (NaOEt). Nakon toga se izvaže 2,11 g (0,011 mola) furfurala koji se doda reakcijskoj smjesi, a pripravljeni NaOEt polaganim dokapavanjem mijenja boju reakcijske smjese u žuto, odnosno dolazi do reakcije difosfonijeve soli i furfurala. Tako pripremljena reakcijska smjesa ostavi se miješati preko noći. Nakon toga otpari se etanol, dodaje se voda i produkt se ekstrahira toluenom. Postupak ekstrakcije se ponovi tri puta. Toluen se otpari nakon sušenja na $MgSO_4$ pri čemu se dobiva uljasti žućkasto-narančasti produkt koji se kasnije razdvaja kolonskom kromatografijom na silikagelu uz 5%-tni sustav petroleter/diklormetan kao eluens. Produkt **3** (88%) poznat je iz prijašnjih istraživanja.[25]



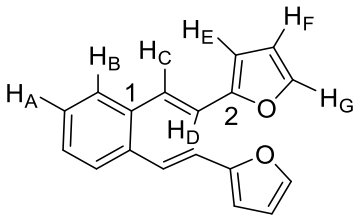
cis, cis-**3**

***cis, cis*-2,2'-(1,2-fenilendivinilen)difuran (3):** žuto ulje, R_f = 0,61 (PE:CH_2Cl_2 = 9:1); UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}): 284 (16595); ^{1}H NMR ($CDCl_3$; 600 MHz) δ/ppm: 7,47 (m, 1H, $H_{A/B}$), 7,26 (m, 1H, $H_{A/B}$), 7,22 (m, 1H, H_G), 6,45 (d, 1H, J = 12,0 Hz, H_D), 6,39 (d, 1H, J = 12,0 Hz, H_C), 6,23 (dd, J = 1,8; 3,0 Hz 1H, H_F), 6,07 (d, 1H, J = 3,0 Hz, H_E); ^{13}C NMR ($CDCl_3$; 150 MHz) δ/ppm: 152,14 (s, C_2), 150,07 (s), 141,37 (d, C_G), 136,40 (s, C_1), 128,88 (d, $C_{A/B}$), 127,01 (d, $C_{A/B}$), 126,70 (d, C_C), 118,82 (d, C_D), 111,01 (d, C_F), 109,48 (d, C_E); MS *m/z*: 262 (M^+, 10%), 233 (100), 181 (17).



cis, trans-**3**

***cis, trans*-2,2'-(1,2-fenilendivinilen)difuran (3):** žuto ulje, R_f = 0,55 (PE:CH_2Cl_2 = 9:1); UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}): 324 (18620); ^{1}H NMR ($CDCl_3$; 600 MHz) δ/ppm: 7,62 (d, 1H, J = 7,8 , $H_{B/B'}$), 7,37 (m, 1H, $H_{G/G'}$), 7,35 (d, 1H, J = 7,2 Hz, $H_{B/B'}$), 7,30 (t, 1H, J = 7,8 Hz, $H_{A/A'}$), 7,18-7,24 (m, 3H, $H_{A/A'}$', $H_{G/G'}$, $H_{C'}$), 6,84 (d, J = 15,6 Hz, 1H, $H_{D'}$), 6,62 (d, 1H, J = 12,6 Hz, H_C), 6,56 (d, 1H, J = 12,6 Hz, H_D), 6,39 (dd, 1H, J = 1,8; 3,6 Hz, $H_{F'}$), 6,32 (d, 1H, J = 3 Hz, $H_{E'}$), 5,95 (d, 1H, J = 3,6 Hz, H_{-7}); ^{13}C NMR ($CDCl_3$; 150 MHz) δ/ppm: 152,98 (s, $C_{2'}$), 151,68 (s, C_2), 141,65 (d, $C_{G'}$), 141,05 (d, C_G), 136,15 (s, C_1), 134,72 (s, $C_{1'}$), 129,11 (d, $C_{A/B}$), 127,21 (d, $C_{A'/B'}$), 126,79 (d, $C_{A/B}$), 126,28 (d, $C_{A'/B'}$), 124,56 (d, 2C, C_C, $C_{C'}$), 119,39 (d, C_D), 117,37 (d, $C_{D'}$), 111,09 (d, $C_{F/F'}$), 110,76 (d, $C_{F/F'}$), 109,15 (d, C_E), 108,15 (d, $C_{E'}$); MS *m/z*: 262 (M^+, 8%), 233 (100), 181 (15).

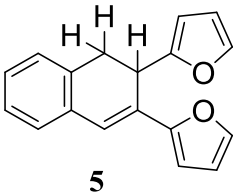


trans, trans-**3**

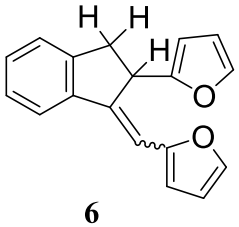
***trans, trans*-2,2'-(1,2-fenilendivinilen)difuran (3):** žuto ulje, 179-180 ºC R_f = 0,51 (PE:CH_2Cl_2 = 9:1); UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}): 337 (16982), 298(22908); ^{1}H NMR ($CDCl_3$; 600 MHz) δ/ppm: 7,54 (m, 2H, H_{ar}), 7,43 (d, 2H, J = 1,8 Hz, H_G), 7,42 (d, 2H, J = 16,2 Hz, H_D), 7,25 (m, 2H, H_{ar}), 6,81 (d, 2H, J = 16,2 Hz, H_C), 6,44 (dd, 2H, J = 1,8; 3,6 Hz, H_F), 6,38 (d, 2H, J = 3,6 Hz, H_E); ^{13}C NMR ($CDCl_3$; 150 MHz) δ/ppm: 153,30 (s, C_2), 142,14 (d, C_G), 135,44 (s, C_1), 127,56 (d, $C_{A/B}$),124,53 (d, C_C), 118,69 (d, C_D), 111,53 (d, C_F), 108,73 (d, C_E); MS *m/z*: 262 (M^+, 70%), 233 (100), 181 (13) Elementarna analiza, računano za $C_{18}H_{14}O$ (M_r = 262,3): C 82,42; H 5,38 %, nađeno C 82,30; H 5,45 %.

4.3 FOTOKEMIJSKI EKSPERIMENTI

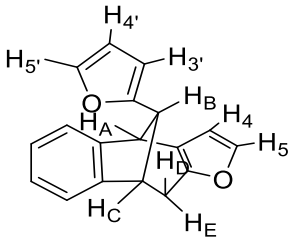
200 mg reaktanta **3** otopljeno je u 500 mL acetonitrila te je dodano 0,5 mL solne kiseline čime se dobiva uzorak žute boje. Reakcijska smjesa je zatim propuhivana argonom 20-ak minuta kako bi se postigli anaerobni uvjeti te je nakon toga u kvarcnoj kiveti osvjetljavana u fotokemijskom reaktoru Rayonetu sa 16 lampi na λ_{max} = 350 nm tijekom 2 h. Nakon osvjetljavanja, dobiven je uzorak tamno zelene boje koji se neutralizira 10 %-tnom natrijevom lužinom pri čemu mijenja boju u smeđe-crvenu. Zatim se provodi ekstrakcija etil-acetatom kako bi se odvojio vodeni sloj, a organski se suši s $MgSO_4$ te se otapalo otpari. Dobivena fotokemijska smjesa odvajana je uzastopnom kolonskom kromatografijom te tankoslojnom kromatografijom na silikagelu uz sustav petroleter/diklormetan kao eluens. U prvim frakcijama izoliran je fenantren **4** (6%), zatim smjesa produkata **5** i **6** (3%), dok su u kasnijim frakcijama izolirani biciklo[3.2.1]oktadien derivat **7** (6%) te dimerni produkt **8** (2%). Budući da spojevi **5** i **6** imaju slične kromatografske karakteristike bilo ih je nemoguće odvojiti.



5



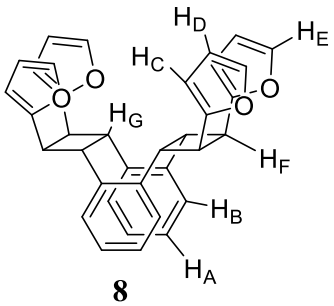
6



exo-**7**

***exo*-11-(2-furil)--9,10-dihidro-4,9-metan-4H-benzo[4,5]ciklohepta[1,2-*b*]furan (*exo*-7):** bezbojni kristali; 104-105 ºC; R_f = 0,42 (PE:CH_2Cl_2 = 4:1); UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}): 267 (4365), 222 (10964); ^{1}H NMR ($CDCl_3$; 600 MHz) δ/ppm: 7,30 (d, 1H, *J* = 6,9 Hz, H_{ar}), 7,24 (d, 1H, *J*=1,8 Hz, H_5), 7,16 (d, 1H, *J*~1 Hz, $H_{5'}$), 7,11-7,03 (m, 3H, H_{ar}), 6,29 (d, 1H, *J* = 1,8 Hz, H_4), 6,12 (dd, *J* = 1;3,3 Hz 1H, $H_{4'}$), 5,65 (d, 1H, *J* = 3,3 Hz, $H_{3'}$), 4,04 (s, 1H,

H_A), 3,81 (d, 1H, J = 4,8 Hz, H_C), 3,59 (s, 1H, H_B), 3,26' (dd, 1H, J = 4,8 Hz, H_D), 2,74 (d, 1H, J = 16,2 Hz, H_E); ^{13}C NMR ($CDCl_3$; 150 MHz) δ/ppm: 156,80 (s), 150,07 (s), 146,64 (s), 142,53 (s), 140,79, 140,56 (2d), 126,71 (d), 126,35 (d), 124,36 (s), 121,17 (d), 109,88 (d), 108,08 (d), 104,89 (d), 52,63 (d, C_B), 44,97 (d, C_C), 43,85 (d, C_A), 31,36 (t, $C_{D/E}$); MS *m/z*: 262 (M^+, 100%), 233 (5), 181 (25); Elementarna analiza, računano za $C_{18}H_{14}O$ (M_r = 262,3): C 82,42; H 5,38 %, nađeno C 82,56; H 5,29 %

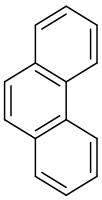


8

3,4,13,14-tetra(2-furil)pentaciklo[14.4.0.0^{2,5}.0^{6,11}.0^{12,15}]eikoza-1(20),6,8,10,16,18-heksaen (8): bezbojni kristali; 242-243 ºC; R_f = 0,12 (PE:CH_2Cl_2 = 4:1); UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}): 216 (25118); ^{1}H NMR ($CDCl_3$; 600 MHz) δ/ppm: 7,36 (d, 4H, J = 2,1 Hz, H_E), 7,18 (m, 4H, $H_{A/B}$), 7,08 (m, 4H, $H_{A/B}$), 6,32 (dd, 4H, J = 2,1; 3,0 Hz, H_D), 6,12 (d, 4H, J = 3,0 Hz, H_C), 4,61 (d, J = 6,0 Hz 4H, H_G), 4,44 (d, 4H, J = 6,0 Hz, H_F); ^{13}C NMR ($CDCl_3$; 150 MHz) δ/ppm: 154,58 (s), 141,41 (s), 137,87 (s), 126,32 (d), 124,81 (d), 110,14 (d, C_D), 106,50 (d, C_C), 45,43 (d, C_G), 38,51 (d, C_F); MS *m/z*: 524 (M^+, 10%), 262 (M^+/2, 50), 233 (100), 181 (15); Elementarna analiza, računano za $C_{36}H_{28}O_2$ (M_r = 524,6): C 82,42; H 5,38 %, nađeno C 82,47; H 5,28 %

4.4 TERMIČKI EKSPERIMENTI

U 25 mL acetonitrila otopljeno je 25 mg sirove reakcijske smjese **3** te se doda 62 μL klorovodične kiseline. Tako pripravljena reakcijska smjesa zagrijava se na 80 °C tijekom 17 h s time da je nakon 12 h dodano još 62 μL HCl-a. Nakon reakcije, otapalo se otpari te se reakcijska smjesa odvoji tankoslojnom kromatografijom na silikagelu uz 20%-tni sustav petroleter/diklormetan kao eluens. Kao glavni produkt izoliran je fenantren **4** (10%) poznat iz prijašnjih istraživanja.



4

5. ZAKLJUČAK

β,β′-difuranski derivat *o*-divinilbenzena **3** dobiven je Wittigovom reaakcijom kao smjesa *cis, cis-, cis, trans* i *trans, trans* izomera u iskorištenju od 88%.

Fotokemijskim transformacijama spoja **3** u kiselom mediju dobivena su dva nova spoja **5** i **6** koja su pokazala jednake kromatografske karakteristike te ih je bilo nemoguće odvojiti. Dihidronaftalenski spoj **5** nastaje 1,6-zatvaranjem karbokationskog intermedijera B' dok 1,5-zatvaranjem dolazi do formiranja intermedijera D koji izlaskom protona daje fotoprodukt **6**. Ostali spojevi, fenantren **4**, biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **7** i dimerni produkt **8** poznati su iz prijašnjih reakcija u neutralnom mediju. Također, može se primijetiti kako dolazi do kompeticije među produktima reakcija protoniranja i reakcije u neutralnom mediju. Rezultati ovog istraživanja ukazuju kako mijenjanjem heteroatoma u molekuli i pH vrijednosti otopine vrlo lako slične strukture mogu reagirati potpuno različitim mehanizmima.

Termičkim transformacijama spoja **3** u kiselom mediju kao glavni produkt dobiven je fenantren **4** te obzirom na termičke transformacije analognih tiofenskih derivata pokazalo se kako utjecaj heteroatoma znatno utječe na ishod reakcije.

6. LITERATURA

[1] Dean, F.M., Sargent, M. V., Five-membered Rings with One O, S or N Atom in A.R. Katritzky (ed) *Comprehensive Hetrocyclic Chemistry, vol 4*, Part 3, Pergamon Press, Oxford (1984) 531 – 596.

[2] Hoydonckx, H. E., Van Rhijn, W. M., Van Rhijn, W., De Vos, D. E., Jacobs, P. A., Furfural and Derivatives, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH* (2005).

[3] V. Anupam et al, *IJRAP* **2** (2011) 1110-1116.

[4] Amarnath V., Amarnath K., *J. Org.Chem.* **60** (1995) 301.

[5] Gilchrist, T.L.; *Heterocyclic chemistry* **3** (1997) 209 – 220.

[6] Khurana, J.M., *Chemistry of Heterocyclic Compounds* (2006) 1 – 26.

[7] Pomerantz, M., *J. Am. Chem. Soc*. **89** (1967) 694 – 696.

[8] Meinwald, J., Mazzochi, P. H., *J. Am. Chem. Soc*. **89** (1967) 696 – 697.

[9] Šindler-Kulyk, M., Laarhoven, W.H., *J. Am. Chem. Soc*. **98** (1976) 1052.

[10] Op den Brouw, P. M., Laarhoven, W. H., *J. Chem. Soc. Perkin Trans* **2/1238** (1983) 1015 – 1020.

[11] Op den Brouw, P. M., De Zeeuw, P., Laarhoven, W. H., *J. Photochem.* **27** (1984) 327 – 341.

[12] Laarhoven, W.H., Cuppen, Th. J. H. M, *J. Photochem* **32** (1986) 105.

[13] Šindler-Kulyk, M., Špoljarić, L., Marinić, Ž., *Heterocycles* **29** (1989) 679 – 682.

[14] Šindler-Kulyk, M., Škorić, I., Tomšić, S., Marinić, Ž., Mrvoš-Sermek, D., *Heterocycles* **51** (1999) 1355 – 1369.

[15] Laarhoven, W.H, *Organic Photochemistry* **10** (1989) 163 – 308.

[16] Škorić, I., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., Photochemical dimerization of styrylnaphtofurans-II, *Heterocycles* **53** (2000) 55 – 68.

[17] Šindler-Kulyk, M., Tomšić, S., M., Marinić, Ž., Metelko, B., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **114** (1995) 476.

[18] Basarić, N., Tomšić, S., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *Tetrahedron* **56** (2000) 1587.

[19] Basarić, N., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *Tetrahedron Lett*. **42** (2001) 3641.

[20] Basarić, N., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *J. Org. Chem.* (2003).

[21] Basarić, N., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *Tetrahedron Lett.* **44** (2003) 7337.

[22] Šindler-Kulyk, M., Kragol, G., Piantanida, I., Tomšić, S., Vujković Cvijan, I., Marinić, Ž., Metelko, B., *Croat. Chem. Acta* **69** (1996) 1953 – 1602.

[23] Šindler, M., Laarhoven, W.H., *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3819.

[24] Škorić, I., Hutinec, A., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *ARKIVOC* (2003) 87 – 97.

[25] Škorić, I., Basarić, N., Marinić, Ž., Višnjevac, A., Kojić-Prodić, B., Šindler-Kulyk, M., *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 543 – 551.

[26] Škorić, I., Flegar, I., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *Tetrahedron* **62** (2006) 7396 – 7407.

[27] Škorić, I., Šindler-Kulyk, M., *Kem. Ind*. **56** (2007) 135 – 143.

[28] Vujković Cvijan, I., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *Spectroscopy Letters* **31** (1998) 989 – 1000.

[29] Škorić, I., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *Croat. Chem. Acta* **77** (2004) 161 – 166.

[30] Škorić, I., Ciorba, S., Spalletti, A., Šindler-Kulyk, M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **202** (2009) 136 – 141.

[31] Šindler-Kulyk, M., Stiplošek, Z., Vojnović, D., Metelko, B., Marinić, Ž., *Heterocycles* **32** (1991) 2357 – 2363.

[32] Škorić, I., Šmehil, M., Marinić, Ž., Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Šindler-Kulyk, M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **207** (2009) 190 – 196.

[33] Hahn, R. C., Rotham, L. J., *J. Am. Chem. Soc*. **91** (1969) 2409 – 2410.

[34] Goldschmidt, Z., Gutman, U., *Tetrahedron* **30** (1974) 3327 – 3331.

[35] Zimmerman, H.E., W.H. Horspool (Ed.), *CRC Handbook of Organic Photocehmistry and Photobiology*, CRC, Boca Raton, (1995) 184 – 193.

[36] Hunter, C.M., Sanders, K.M., *J. Am. Chem. Soc*., **112** (1990) 5525 – 5534.

[37] Nishimura, J., Nakamura, Y., Hayashida, Y., Cudo, T., *Acc. Chem. Res*. **33** (2000) 679 – 686.

[38] Meyer, E.A., Castellano, R.K., Diedrich, *Angew Chem* **115** (2003) 1244 – 1287; Meyer, E.A., Castellano, R.K., Diedrich, *Angew Chem Int. Ed*. **42** (2003) 1210 – 1250.

[39] C.-C. Chen, K. Pan, S.-L. Wang i T.-I. Ho, *J. Lumin.* **71** (1997) 321 – 328.

[40] S.-L. Wang i T.-I- Ho, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **135** (2000) 119 – 126.

[41] T.-I. Ho, J.-H. Ho i J.-Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 8575 – 8576.

[42] J.-H. Ho i T.-I. Ho, *Tetrahedron Lett.* **44** (2003) 4669 – 4672.

[43] T.-I. Ho i T.-C. Li, *Tetrahedron Lett.* **45** (2004) 5665 – 5667.

[44] S.-L. Wang, G.-Y. Gao, T.-I- Ho i L.-Y. Yang, *Chem. Phys. Lett*. **415** (2005) 21 – 222.

[45] Vuk D., Marinić Ž., Molčanov K., Kojić-Prodić B., Šindler-Kulyk M., *Croat. Chem. Acta* **85** (2012) 425 – 434.

[46] Wittig G., Geissler G., *Liebigs Ann*. (1953) 44 – 57.

[47] Ramirez F.,. Smith C. P,. Pilot J. F, *J. Am. Chem. Soc*. **90** (1968) 6722 – 6726.

[48] http://www.enciklopedija.hr/ (pristup 8. rujna 2017.)

[49] B. Carlotti, A. Spalletti, M. Šindler-Kulyk, F. Elisei *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 4519 – 4528.

[50] G. Ginocchietti, G. Galiazzo, U. Mazzucato, A. Spalletti *Photochem. Photobiol. Sci.* **4** (2005) 547 – 553.

[51] L. Giglio, U. Mazzucato, G. Musumarra, A. Spalletti *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 4005 – 4012.

[52] a) Lin, H., Danishefsky, S.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 36 – 51; b) Nagata, H., Kawamura, M., Ogasawara, K., *Synthesis* **13** (2000) 1825 – 1834; c) Iwashima, M., Terada, I., Okamoto, K., Iguchi, K., *J. Org. Chem.* **67** (2002) 2977 – 2981; d) Coy-Barrera, E.D., Cuca-Suarez, L.E., Sefkow, M., *Phytochemistry* **70** (2009) 1309 – 1314; e) Ghosh, R., Krishna Maity, J., Achari, B., Mandal, S. B., *J. Org. Chem.* **75** (2010) 2419 – 2422; f) Yoganathan, K., Cao, S., Crasta, S.C., Aitipamula, S., Whitton, S.R., Ng, S., Buss, A.D., Butler, M.S., *Tetrahedron* **64** (2008) 10181 – 10187.

ŽIVOTOPIS

[redacted] te sam završila Osnovnu školu Tituša Brezovačkog 2007. godine. Maturirala sam u Klasičnoj gimnaziji u Zagrebu 2011. godine te iste upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij Ekoinženjerstvo. Tijekom studija odradila sam stručnu praksu na Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo dr. Andrije Štampar, Odjel za kvalitetu i zdravstvenu ispravnost hrane i predmeta opće uporabe, Zagreb. Preddiplomski studij završila sam 2015. godine obranom završnog rada „Sinteza octene kiseline u adijabatskom kotlastom reaktoru“ na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu pod mentorstvom prof. dr. sc. Vanje Kosara. Godine 2015. upisala sam diplomski studij Ekoinženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Četvrti semestar provela sam u Valenciji, Španjolska u sklopu studentske razmjene *Erasmus+* tijekom čega sam sudjelovala u istraživanju pod nazivom *″Synthesis and Characterization of Polymeric Scaffolds for Tissue Engineering″*.