

# Sinteza i fotokemija $\beta,\beta'$ -disupstituiranog 5-metil-2-furilnog derivata o-divinilbenzena

---

Kuzmić, Željka

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:149:923451>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Željka Kuzmić

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Željka Kuzmić

**SINTEZA I FOTOKEMIJA  $\beta,\beta'$ -DISUPSTITUIRANOG 5-METIL-2-FURILNOG  
DERIVATA *o*-DIVINILBENZENA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Dragana Vuk

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

prof. dr. sc. Irena Škorić

doc. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, srpanj 2017.

## SAŽETAK:

U cilju proučavanja utjecaja heteroatoma i pH vrijednosti na tijek fotokemijske reakcije i formiranja novih policikličkih struktura, proučavan je difuranski derivat *o*-divinilbenzena **1**. Spoj **1** sintetiziran je Wittigovom reakcijom te podvrgnut fotokemijskim reakcijama u kiselom i neutralnom mediju, pri čemu su sintetizirana četiri nova spoja. Kao glavni produkt fotokemijske reakcije u neutralnom mediju dobiven je biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **3** intramolekulskom reakcijom cikloadicije. Fotokemijskom reakcijom u kiselom mediju dobiven je dihidronaftalenski derivat **5** kao posljedica protoniranja i 1,6-zatvaranja. Kao posljedica reakcije  $10\pi$  elektrociklizacije dobiven je fenantrenski derivat **2**, u neutralnom i kiselom mediju, koji pri sniženoj pH vrijednosti podliježe sekundarnoj  $6\pi$  elektrociklizaciji te nastaje pirenski spoj **4**. Svi produkti su izolirani i u potpunosti okarakterizirani.

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

## **SUMMARY:**

In order to study the influence of heteroatom and pH values on photochemical reactions, difurane derivative of *o*-divinylbenzene **1** was studied. Compound **1** was synthesized by Wittig reaction and irradiated in neutral and acidic medium. Four new compounds were obtained. Bicyclo[3.2.1]octadiene derivative **3** was obtained as main product in neutral medium *via* intramolecular reaction of cycloaddition. As a result of protonation and 1,6 – closure, dihydronaphthalene derivative **5** was obtained as main product in the acidic medium. As a consequence of  $10\pi$  electrocyclization reaction, a phenanthrene derivative **2** was obtained in a neutral and acid medium. Secondary  $6\pi$  electrocyclization of fotoproduct **2** leads to pyrene compound **4**, isolated only under reduced pH. All products were isolated and completely characterized by spectroscopic methods.

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

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

*Zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Dragani Vuk na vodstvu, stručnim savjetima i prenesenom znanju. Hvala na susretljivosti, strpljivosti i neizmjernoj pomoći pri izradi diplomskog rada.*

*Posebno zahvaljujem svojoj obitelji na omogućenoj prilici za nastavak školovanja i na bezuvjetnoj potpori tijekom cijelog razdoblja studiranja.*

## SADRŽAJ:

UVOD: .....	3
1. OPĆI DIO .....	4
1.1 Karakteristike fotokemijskih reakcija.....	4
1.1.1 Statička svojstva pobuđenog stanja.....	6
1.1.2 Dinamička svojstva pobuđenog stanja .....	7
1.1.3 Termičke reakcije .....	9
1.2 Fotokemijske reakcije alkena i srodnih spojeva .....	9
1.2.1 Geometrijska izomerizacija .....	9
1.2.2 Elektrociklički procesi .....	11
1.2.3 Sigmatropski pomaci .....	13
1.2.4 Di- $\pi$ -metanska reakcija.....	14
1.2.5 Reakcije adicije.....	15
1.2.6 Cikloadicijske reakcije .....	16
1.2.7 Fotooksidacijske reakcije .....	18
1.2.8 Fotokemijske reakcije alkina .....	18
1.3 Fotokemijske reakcije aromatskih spojeva.....	19
1.3.1 Reakcije supstitucije .....	19
1.3.2 Izomerizacija prstena.....	21
1.3.3 Reakcije adicije.....	22
1.3.4 Reakcije cikloadicije.....	23
1.3.5 Ciklizacijske reakcije.....	24
2. REZULTATI I RASPRAVA .....	26
2.1 Uvod .....	26
2.2 Sinteza $\beta,\beta'$ -disupstituiranog 5-metil-2-furilnog derivata <i>o</i> -divinilbenzena <b>1</b> .....	27

2.3	Osvjetljavanje $\beta,\beta'$ -disupstituiranog 5-metil-2-furilnog derivata <i>o</i> -divinilbenzena <b>1</b> u neutralnom mediju .....	29
2.4	Osvjetljavanje $\beta,\beta'$ -disupstituiranog 5-metil-2-furilnog derivata <i>o</i> -divinilbenzena <b>1</b> u kiselom mediju .....	34
3.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	42
3.1	Opće napomene .....	42
3.2	Sinteza $\beta,\beta'$ -disupstituiranog derivata <i>o</i> -divinilbenzena <b>1</b> .....	42
3.3	Fotokemija $\beta,\beta'$ -disupstituiranog derivata <i>o</i> -divinilbenzena <b>1</b> u neutralnom mediju	43
3.4	Fotokemija $\beta,\beta'$ -disupstituiranog derivata <i>o</i> -divinilbenzena <b>1</b> u kiselom mediju .....	44
4.	ZAKLJUČAK .....	46
5.	LITERATURA .....	47
	ŽIVOTOPIS: .....	48



## UVOD:

U današnje vrijeme razvijen je veliki interes za kemijske reakcije koje se odvijaju pod utjecajem svjetla vidljivog ili ultraljubičastog dijela spektra. Znanost koja se bavi njihovim proučavanjem naziva se fotokemija. Fotokemijske reakcije okosnica su mnogih modernih tehnologija, premda su one oduvijek prisutne u brojnim biološkim procesima kao što su primjerice proces vida i fotosinteza. Razlog sve češće primjene leži u njihovoj mogućnosti selektivnog uvođenja energije u spojeve preko fotoaktivnog dijela molekule. Ta mogućnost koristi se u organskoj sintezi za dobivanje novih kemijskih entiteta koje nije moguće dobiti klasičnom termičkom sintezom. Apsorpcijom elektromagnetskog zračenja određene valne duljine dolazi do prijelaza elektrona iz nižeg u viši energetski nivo molekule čime dolazi do intra- ili intermolekulskih transformacija te tako i formiranja novog spoja u osnovnom stanju.<sup>1</sup>

U ovome radu nastaviti će se dosadašnja istraživanja derivata *o*-divinilbenzena. Sintetizirati će se  $\beta,\beta'$ -disupstituiran-5-metil-2-furilni derivat *o*-divinilbenzena **1** koji će se podvrgnuti fotokemijskim reakcijama u kiselom i neutralnom mediju. Za očekivati je da će, ovisno o strukturi početnog spoja i pH vrijednosti, doći do formiranja novih spojeva, interesantnih za daljnja biološka ispitivanja. Strukture svih novih produkata analizirati će se i okarakterizirati spektroskopskim metodama.

## 1. OPĆI DIO

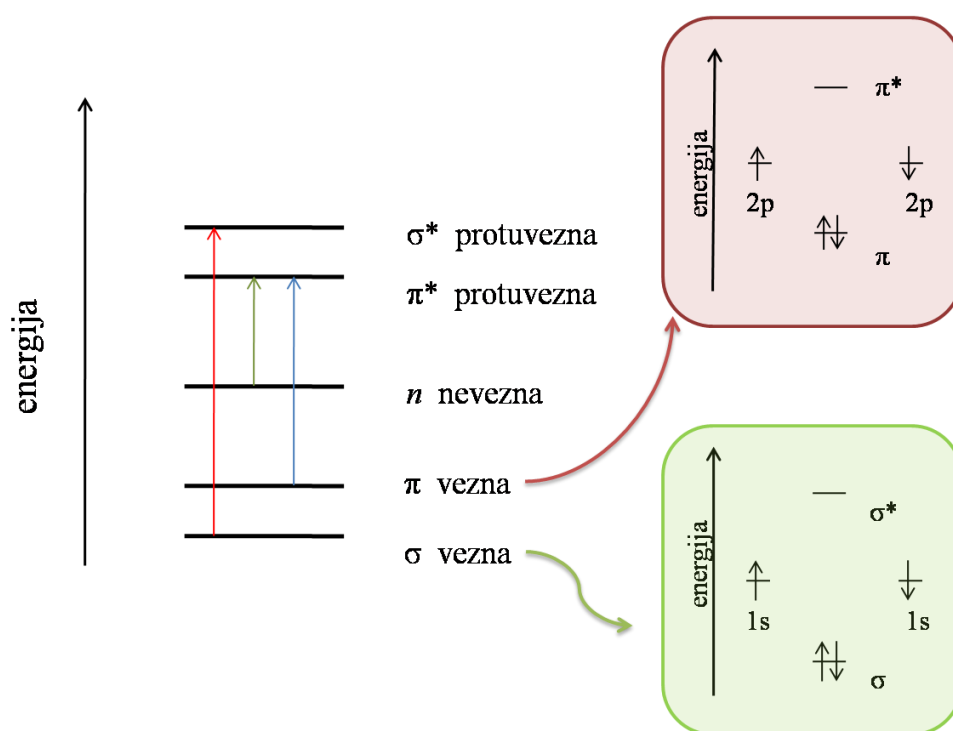
### 1.1 Karakteristike fotokemijskih reakcija

Predajom određene količine energije atomu ili molekuli, dolazi do prijelaza molekule u stanje više energije. Niz je metoda kojima je to moguće postići, poput električnog pražnjenja, plamena, ioniziranog zračenja ili kemijskih reakcija. Međutim, najčešći način je apsorpcija fotona vidljivog ili UV zračenja određene energije.<sup>1</sup>

Prije nego dođe do pobude molekule i fotokemijskih reakcija, molekula se nalazi u osnovnom elektronskom stanju. U osnovnom stanju elektroni zauzimaju orbitale najniže energije te je i ukupna energija molekule najniža moguća. Djelovanjem kvanta svjetlosti na molekulu dolazi do apsorpcije fotona i prijelaza molekule iz osnovnog u pobuđeno stanje. Obzirom da je molekuli predana određena količina energije, koja je ujedno proporcionalna frekvenciji, njezina ukupna energija je veća u odnosu na polazno stanje. Time molekula posjeduje drugačija i fizikalna i kemijska svojstva. Različita svojstva posljedica su promjene elektronske strukture. Elektron, ovisno o količini apsorbirane energije, prelazi u višu slobodnu orbitalu dok položaj jezgre ostaje nepromijenjen. Pobuđeno stanje molekule ima bolja donorska i akceptorska svojstva u odnosu na osnovno stanje. Da je pobuđena molekula bolji elektron-akceptor od molekule u osnovnom stanju svjedoči to da se primanjem elektrona u pobuđenom stanju oslobađa veća količina energije. Kako se elektron u pobuđenom stanju nalazi u orbitali više energije, da bi napustio molekulu potrebno je dovesti manje energije nego osnovnom stanju te stoga molekula ima bolja donorska svojstva. Vrijeme koje molekula provede u pobuđenom stanju je veoma kratko ( $10^{-15}$  s), no dovoljno dugo da bi došlo do reakcije. U slučaju da je energija fotona premala i da je svjetlost kojom se osvjetljava uzorak valnih duljina izvan raspona apsorpcijskog spektra molekule, fotokemijske reakcije nisu moguće.<sup>2</sup>

Spajanjem atomskih orbitala dvaju susjednih atoma stvaraju se dvije molekulske orbitale. U odnosu na razdvojene polazne atomske orbitale, jedna ima višu, a druga nižu energiju. Orbitala niže energije naziva se vezna molekulska orbitala. U toj orbitali smještena su dva elektrona, po jedan od svakog atoma. Molekulska orbitala više energije naziva se protuvezna molekulska orbitala. Protuvezna orbitala je u osnovnom stanju molekule prazna, no u pobuđenom stanju može sadržavati elektrone. Kada se nalaze u osnovnom stanju, elektroni

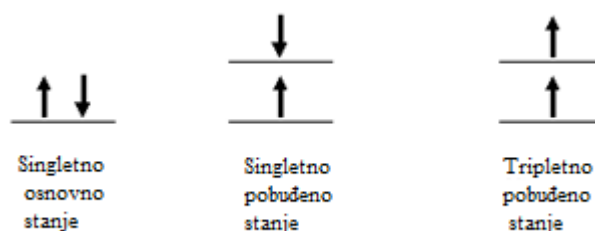
zauzimaju orbitale koje se označavaju kao sigma( $\sigma$ ), pi( $\pi$ ) ili nevezne( $n$ ). Sigma orbitala je simetrična u odnosu na os koja prolazi kroz obje jezgre, nastaje kombinacijom  $s$  orbitala ili  $1s$  i  $2p$  orbitale. Pri pobudi molekule elektron prelazi iz vezne  $\sigma$  u odgovarajuću protuveznu ( $\sigma^*$ ) orbitalu ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) (slika 1). Nastala sigma veza je veoma jaka i da bi došlo do pobude elektrona osvjetljava se zrakama kratkih valnih duljina. Za prijelaz elektrona iz nevezne orbitale  $n$  u protuveznu  $\sigma^*$  potrebno je manje energije. Vezna molekulska orbitala nastala kombinacijom  $p$  orbitala nije simetrična u odnosu na os jezgara, a označava se s  $\pi$ . Njezina odgovarajuća protuvezna orbitala se označava s  $\pi^*$  (slika 1). Prijelaz elektrona iz vezne  $\pi$  u protuveznu  $\pi^*$  se najčešće odvija u spojevima s nezasićenim centrom. Kod nepodijeljenog para heteroatomne molekule prijelaz elektrona u protuveznu  $\pi^*$  orbitalu ( $n \rightarrow \pi^*$ ) (slika 1) zahtijeva najmanje energije i odvija se djelovanjem najdužih valnih duljina.<sup>3</sup>



Slika 1. Prikaz mogućih prijelaza elektrona između orbitala unutar molekule te nastanka  $\sigma$  i  $\pi$  veznih orbitala

Prema Paulievom principu isključivosti, određena atomska orbitala može sadržavati samo dva elektrona sparenih spinova, to jest suprotnog spinskog kvantnog broja. Elektroni najprije popunjavaju orbitale najniže energije, a zatim sljedeće više razine. Pobuđeno stanje ima dva nesparena elektrona u različitim orbitalama. Ovisno o orijentaciji spina, pobuđeno stanje može biti singlet ili triplet. Ako elektroni imaju paralelne spinove, molekula se nalazi u

tripletnom stanju. S druge strane, ako imaju suprotne spinove, riječ je o pobuđenom singletnom stanju (slika 2).<sup>4</sup>



Slika 2. Prikaz konfiguracija osnovnih i pobuđenih stanja dvaju elektrona u dvoatomnoj molekuli

Osim razlike u orijentaciji spinova, singletno i tripletno stanje imaju različita svojstva i kemijske reakcije. Energija tripletnog stanja je uvijek niža od energije singletnog stanja, a razlog tomu je odbojna priroda između elektrona istog spina.<sup>4</sup>

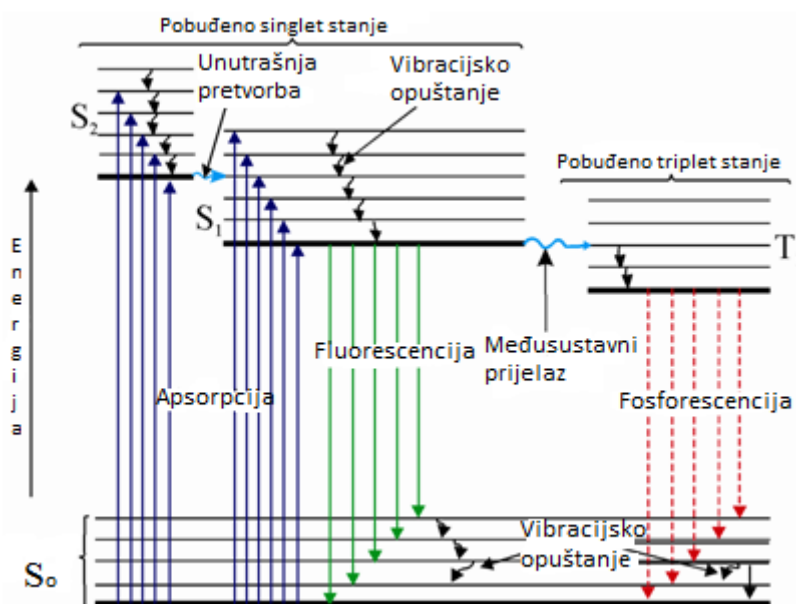
### 1.1.1 Statička svojstva pobuđenog stanja

Pobuđeno stanje molekule ima kratki vijek trajanja te stoga ima ista statička svojstva (oblik molekule i dipolni moment) kao i molekula u osnovnom stanju. Zbog kratkog vremena kojeg molekula provede u pobuđenom stanju, teško je istraživati njezina pripadajuća svojstva. Najviše informacija dobije se iz visoko – rezolucijske apsorpcije ili emisijskog spektra. Na temelju rezultata takvih istraživanja donosi se geometrija mnogih molekula. Proces apsorpcije svjetla je veoma brz i u trenutku nakon apsorpcije geometrija molekule je ista kao i na početku, nepromijenjena, a jezgra molekule se nalazi u istom položaju kao i u osnovnom stanju. Pobuđeno stanje nema najstabilniju geometriju za takvu raspodjelu elektrona, pa se ravnotežna geometrija održava otpuštanjem elektrona zbog gubitka energije na vibracijsko i rotacijsko gibanje.<sup>2</sup>

Za procjenu kemijskog ponašanja molekule koristi se i dipolni moment. Dipolni moment je mjera polarnosti molekule koja se javlja zbog asimetrične raspodjele elektrona pri čemu je jedan dio molekule pozitivno, a drugi negativno nabijen. Tako je npr. dipolni moment formaldehida u osnovnom stanju veći nego u pobuđenom što upućuje na smanjenje polarnosti C=O veze u pobuđenom stanju.<sup>5</sup>

### 1.1.2 Dinamička svojstva pobuđenog stanja<sup>6</sup>

Kada nema interakcije između pobuđene molekule i druge kemijske vrste, moguće su dvije opcije. Prva je intermolekularni fotofizikalni proces kojim dolazi do promjene elektronskog stanja molekule, a druga je fotokemijska reakcija kojom nastaje novi kemijski spoj. Kod intramolekularnog fotofizikalnog procesa nastalo pobuđeno stanje je kratkotrajno, a oslobađanje viška energije se može odvijati uz emitiranje energije (luminiscencija) ili bez emitiranja energije. Različita energetska stanja fotoluminiscentne molekule te njihove međusobne prijelaze prikazuje Jablonski dijagram (slika 3). Tamnije vodoravne linije u dijagramu predstavljaju energetska stanja molekule pri čemu  $S_0$  označava osnovno stanje,  $S_1$  i  $S_2$  pobuđena singletna stanja, a  $T_1$  je oznaka za prvo tripletno pobuđeno stanje. Tanje linije iznad svakog elektronskog stanja predstavljaju male razlike između energetske razine koje se javljaju kao posljedica vibracijskih i rotacijskih gibanja molekule. Apsorpcijom energije zračenja dolazi do prijelaza molekule iz osnovnog u jedno od viših vibracijskih singletnih pobuđenih stanja.



Slika 3. Jablonski dijagram

Luminiscencija je pojava emitiranja energije molekule u obliku svjetlosti, a nastaje kao posljedica prijelaza elektrona iz pobuđenog u energetski niže stanje. Energija koja se emitira ima manji iznos od primljene energije jer je dio te energije utrošen pri vibracijskom ili rotacijskom gibanju. Luminiscencija u kojoj se elektron vraća iz singletnog pobuđenog stanja u osnovno singletno stanje molekule naziva se fluorescencija,  $S_1 \rightarrow S_0$  (slika 3). Učinkovitost

fluorescencije definira se kvantnim iskorištenjem, odnosno omjerom broja emitiranih ( $n_E$ ) i broju apsorbiranih fotona ( $n_A$ ). U pravilu se vrijednost kvantnog iskorištenja kreće u rasponu od 0 do 1, no u specifičnim situacijama može biti i više.

$$\phi = \frac{n_E}{n_A} \quad 1.1$$

Fluorescencija je brzi proces i traje reda veličine nanosekunde. Boja i intenzitet fluorescencije ovise o pH, temperaturi i otapalu, uvjetovane su kemijskom strukturom tvari i koncentracijom. Prilikom fluorescencije elektronska stanja ne mijenjaju multiplicitet, sustav uvijek prelazi između stanja istog multicipliteta. Kada sustav prelazi između stanja različitih multucipliteta, riječ je o fosforescenciji. Za razliku od fluorescencije, u kojoj se emisija prekida kada se ukloni izvor svjetla, u fosforescenciji se svjetlost emitira i nakon prekida izvora svjetla. Dugo vrijeme fosforescencije javlja se kao posljedica spinskog zabranjenog prijelaza, a može trajati od nekoliko sekundi do nekoliko godina. Proces fosforescencije se odvija nakon što s više pobuđene singletne razine dolazi do izravnog prijelaza u tripletno stanje iz kojeg se elektron vraća u osnovno stanje i pri tom emitira zračenje,  $T_1 \rightarrow S_0$  (slika 3). Valna duljina svjetla emitiranog fosforescencijom veća je od one emitirane fluorescencijom jer je pobuđeno tripletno stanje niže energije od singletnog.

Mogućnost fluorescencije imaju samo pojedine molekule i pojedini kristali. Tako organske molekule planarne strukture, elektron donirajuće skupine, konjugirane dvostruke veze ili visoke rezonantne stabilnosti pokazuju fluorescenciju.

Proces prijelaza sustava između stanja istog multipliciteta, ali bez emitiranja zračenja naziva se unutrašnja pretvorba,  $S_2 \rightarrow S_1$  (slika 3). Unutrašnja pretvorba je učinkovitija kada su dvije razine elektronske energije dovoljno blizu, tako da se razine vibracijskih energija mogu lakše preklapati. Kod nekih molekula vibracijske razine osnovnog stanja preklapaju se s prvim pobuđenim elektronskim stanjem čime dolazi do tako brzog prijelaza sustava da molekula nema vremena za emisiju. Takvi slučajevi najčešće su prisutni kod alifatskih spojeva. Kada sustav prelazi horizontalno između stanja različitih multipliciteta bez zračenja energije radi se o međusustavnom prijelazu,  $S_1 \rightarrow T_1$  (slika 3). Prijelazi su lakši što je manja razlika razina vibracija dva stanja. Vibracijsko opuštanje, odnosno relaksacija, odvija se prijelazom iz viših u niže vibracijske razine unutar nekog elektronskog stanja molekule.

### 1.1.3 Termičke reakcije

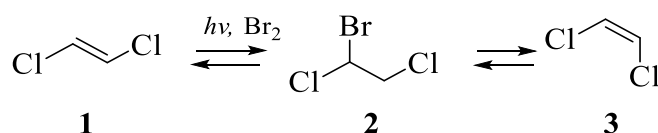
U termičkim reakcijama toplina se neselektivno primjenjuje na sve vrste u reakcijskoj smjesi, čime je otežana priprema spojeva osjetljivih na toplinu. S druge strane, u fotokemijskoj reakciji svjetlo se može isporučiti selektivno na samo jednu vrstu u smjesi. To je moguće uz odabir pogodnih valnih duljina na temelju apsorpcijskih karakteristika svih prisutnih vrsta ili pogodnim senzibilizatorom na temelju energije pobuđenog stanja. Na taj način termolabilni produkt se može proizvesti pri sobnoj temperaturi ili se može provoditi zračenje pri nižim temperaturama termolabilnijih spojeva. Većina termičkih reakcija su ireverzibilne pod primijenjenim uvjetima, dok su neke reverzibilne i moguće je postići ravnotežni položaj između reaktanata i produkata. Ravnotežni položaj ovisi o razlici slobodne energije između reaktanata i produkta, koncentraciji reagensa i temperaturi.<sup>1</sup>

### 1.2 Fotokemijske reakcije alkena i srodnih spojeva<sup>2,7</sup>

Alkeni su organski spojevi koje karakterizira dvostruka veza između ugljikovih atoma. Sa stajališta fotokemije, smatraju se jednostavnijom grupom organskih spojeva jer je njihova elektronska struktura opisana samo  $\sigma$  i  $\pi$  veznim orbitalama s pripadajućim protuveznim orbitalama. Reakcije alkena i srodnih spojeva svrstane su u procese fotoizomerizacije, fotoadicije i alkilne procese.

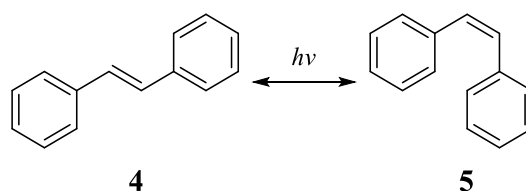
#### 1.2.1 Geometrijska izomerizacija

Dvostruka veza između ugljika kod alkena nastaje preklapanjem dviju  $sp^2$  hibridnih orbitala i paralelnih  $p$  orbitala. Na dva odgovarajuća ugljikova atoma vezana su ukupno četiri atoma koja leže u istoj ravnini. Zbog paralelno usmjerenih  $p$  orbitala, ograničena je rotacija oko C=C veze. Promjenom *cis*- ili *trans*- geometrije preko prijelaznog stanja, otvara se mogućnost pretvorbe jednog geometrijskog izomera u drugi. Na taj način, fotokemijskom katalitičkom metodom stvara se međuprodukt uvođenjem halogene molekule kako bi se omogućila rotacija oko veza. Jedan takav primjer je proces dobivanja stabilnijeg izomera, *cis*-1,2-dikloretilena (**3**) iz *trans*-izomera (**1**) (shema 1) u kojemu su na oba ugljika dvostruke veze vezani atomi klora. Osvjetljavanjem izomera i uvođenjem molekule broma dolazi do pucanja dvostruke veze i privremenog vezanja broma na ugljikov atom. Time je omogućena rotacija oko veza i nastanak *cis*-izomera ponovnim formiranjem dvostruke veze nakon otpuštanja broma.



Shema 1.

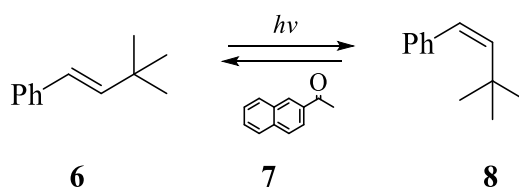
Pri sintezi određenog geometrijskog izomera, presudan je izbor valne duljine. Korištenjem valne duljine pri kojoj stabilniji izomer bolje apsorbira energiju od manje stabilnog ide u korist nastajanja manje stabilnog izomera. Primjerice, osvjetljavanjem stilbena valnom duljinom od 313 nm, dolazi do prijelaza iz stabilnijeg *trans*- (**4**) u manje stabilno *cis*- (**5**) stanje (shema 2). U pobuđenom stanju moguća je rotacija oko dvostruke veze te se pobuđena vrsta može vratiti u osnovno stanje u bilo kojem trenutku. Ako se to dogodi kada je pobuđeni stilben u *cis*- konformaciji, u osnovnom stanju će se formirati *cis*- stilben.



Shema 2.

Fotoizomerizacijske reakcije alkena mogu se provoditi metodom fotosenzibilizacije pomoću tripletnog fotosenzibilizatora. Fotosenzibilizacija je metoda kojom se molekula prevodi u pobuđeno stanje na način da se energija prenese s druge već pobuđene molekule. Fotosenzibilizator apsorbira svjetlo različite valne duljine od one koju apsorbira molekula koja se želi pobuditi. Nakon što fotosenzibilizator pobudi izomere u pobuđeno triplet stanje, iz tog stanja dalje nastaju *Z*-izomeri i *E*-izomeri. Prema pravilima kvantne mehanike, fotosenzibilizator mora biti na višoj energetskej razini od razine na koju se pobuđuje željena molekula. Izbor pogodnog fotosenzibilizatora temelji se na eksperimentalno određenim energijama tripletnog stanja. Za alkene čije se energije tripletnog stanja nalaze između energija *trans*- i *cis*-alkena, mali je raspon pogodnih fotosenzibilizatora. U tom slučaju, učinkovitija je fotosenzibilizacija izomera alkena manje energije tripletnog stanja. Primjena tripletnog fotosenzibilizatora može biti učinkovita za dobivanje manje stabilnih izomera čak i kada nije moguć izbor fotosenzibilizatora na temelju eksperimentalnih podataka. Takav slučaj je kod otežanog dobivanja *cis*-izomera (**8**) 3,3-dimetil-1-fenilbut-1-ena (**6**) pomoću aromatskog ketona (**7**) kao fotosenzibilizatora (shema 3).

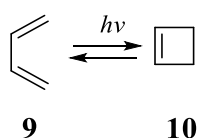




Shema 3.

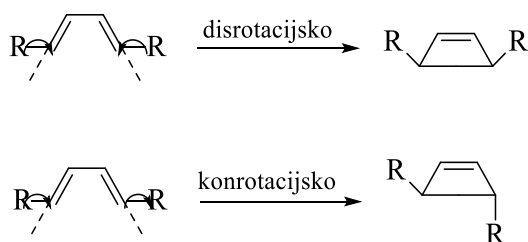
### 1.2.2 Elektrociklički procesi

U elektrocikličkim reakcijama zatvaranjem prstena nastaje nova  $\sigma$  veza između krajnjih atoma konjugiranog  $\pi$ -sustava. Reakcija je reverzna te cijepanjem sigma veze dolazi do ponovnog otvaranja prstena. Primjer elektrocikličkih reakcija je međusobno pretvaranje buta-1,3-diena (**9**) i ciklobutena (**10**) (shema 4). Te reakcije uključuju četiri elektrona koji sudjeluju u reorganizaciji te se ciklički kreću unutar zatvorenog prstena.



Shema 4.

Elektrocikličke reakcije mogu biti termički ili fotokemijski potaknute. U termičkim reakcijama promjena je usmjerena prema ravnotežnom položaju i naklonjenija je nastanku termodinamički stabilnog spoja. Kod reakcija potaknutih svjetlom, promjene su usmjerene prema fotostacionarnom stanju i dobivanju spojeva s nižim apsorpcijskim koeficijentom. Termičke i fotokemijske elektrocikličke reakcije preferiraju nastanak samo jednog stereoizomera, no imaju različit tijek stereokemijskog procesa. Kada se supstituenti na krajevima atoma rotiraju u suprotnim smjerovima oko osi, prsten se zatvara disrotacijskim načinom. Ako se rotiraju u istim smjerovima u odnosu na os, riječ je o konrotacijskom zatvaranju (shema 5).

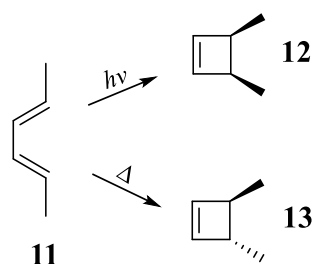


Shema 5.

Zatvaranje prstena koji sadrži  $4n$   $\pi$ -elektrona konrotacijskom metodom javlja se pri termičkim reakcijama, a disrotacijskom pri fotokemijskim. Kod  $4n+2$   $\pi$  elektrona pod utjecajem zračenja zatvaranje prstena je konrotacijsko, a disrotacijsko u termičkim uvjetima (tablica 1). Suprotnosti termičke i fotokemijske reakcije vidljivi su kod  $(2E,4E)$ -2,4-heksadiena (**11**). On zagrijavanjem ciklizira u *cis*- izomer (**13**) disrotacijskim zatvaranjem. *Trans* – izomer (**12**) nastaje konrotacijskim načinom pod utjecajem energije osvjetljavanja (shema 6).

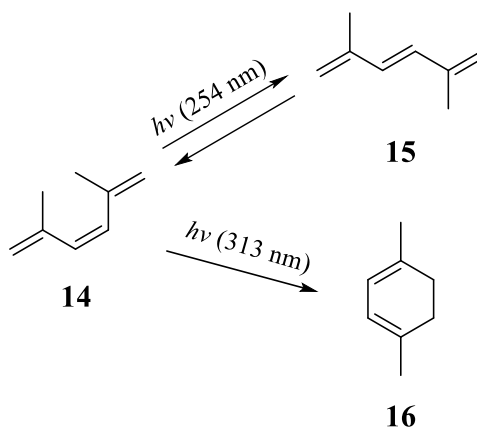
Tablica 1. Woodward-Hoffmann-ova pravila za electrocikličke reakcije provedene u termičkim i fotokemijskim uvjetima

Broj $\pi$ veza	Fotokemijske reakcije	Termičke reakcije
Paran	Disrotativno	Konrotativno
Ne paran	Konrotativno	Disrotativno



Shema 6

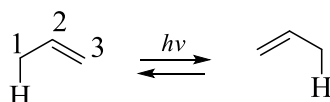
U acikličkim trienima mogu nastati dvije različite konformacije jer svaka ima različite apsorpcijske karakteristike. Pod utjecajem zračenja valne duljine 254 nm, 2,5-dimetilheksa-1,3,5-trien (**14**) prelazi u *cis-trans* izomer (**15**), no pri valnoj duljini od 313 nm ciklizira u cikloheksadin (**16**) (shema 7).



Shema 7.

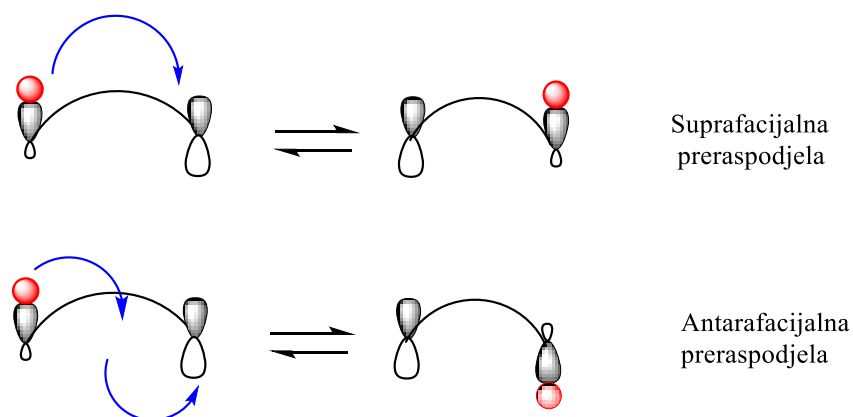
### 1.2.3 Sigmatropski pomaci

Sigmatroska pregrađivanja dio su pericikličkih reakcija u kojima se reorganizacija veze događa kruženjem elektrona. Sigmatropski pomaci uključuju migraciju  $\sigma$ -veze preko konjugiranog  $\pi$ -sustava u novi položaj. Korak u smjeru (1,3) znači da je u preraspodjelu uključen jedan kraj sigma veze sa jednim atomom i da na drugi kraj sigma veze migrira preko 3 atoma (shema 8).



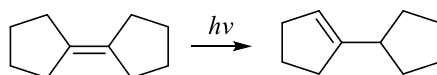
Shema 8.

Takva preraspodjela može biti termički ili fotokemijski potaknuta, kao što je slučaj kod elektrocikličkih reakcija. Ovisno o preraspodjeli atoma, reakcija može biti suprafacijalna i antarafacijalna (slika 5). Ako se migracija atoma odvija na istoj strani  $\pi$  sustava, postupak se označava kao suprafacijalan. U antarafacijalnom procesu atom migrira na suprotnu stranu  $\pi$ -sustava.

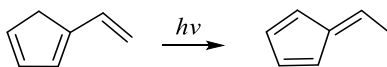


Slika 5. Prikaz suprafacijalne i antarafacijalne preraspodjele atoma

Antarafacijalna preraspodjela je geometrijski ograničenija u sustavima s pet ili više atoma u  $\pi$ -sustavu te je tada učestalija suprafacijalna preraspodjela. Antarafacijalna preraspodjela uključuje  $4n$  elektrona za termičke, a  $4n+2$  elektrona za fotokemijske reakcije. Kod termičkih reakcija suprafacijalna preraspodjela elektrona uključuje neparan broj elektrona, dok je on kod fotokemijske reakcije jednak  $4n$  (tablica 2). Sigmatropska preraspodjela u smjeru (1,3) (shema 9) i (1,7) (shema 10) uglavnom se odvija pod utjecajem energije zračenja na suprafacijalan način.<sup>8</sup>



Shema 9.



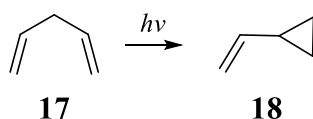
Shema 10.

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

Broj $\pi$ veza	Fotokemijske reakcije	Termičke reakcije
Paran	Suprafacijalno	Antrafacijalno
Neparan	Antrafacijalno	Suprafacijalno

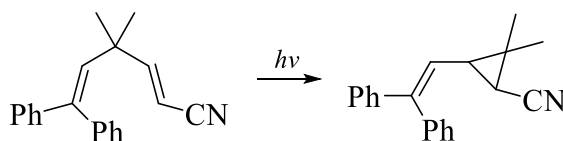
### 1.2.4 Di- $\pi$ -metanska reakcija

Di- $\pi$ -metanska raspodjela pripada sigmatropskom tipu (1,2) preraspodjele, stereospecifična je i često primjenjiva u organskoj sintezi. Obuhvaća dva  $\pi$ -sustava odvojena zasićenim ugljikovim atomom. Utjecaj zračenja na 1,4-dien (**17**) vodi prema stvaranju vinil – ciklopropana. 1,2 pomakom vinil grupe slijedi stvaranje prstena nastankom veze između mjesta preostalog  $\pi$ -sustava (shema 11).

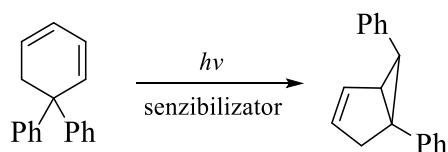


Shema 11.

Kod acikličkih 1,4-diena reakcija se odvija preko singletnog pobuđenog stanja dobivenog izravnim zračenjem (shema 12). Tripletno stanje takvog sustava se veoma brzo deaktivira rotacijom oko dvostruke veze, pa je di- $\pi$ -metanska reakcija neučinkovita. Radi poboljšanja učinkovitosti, u šesteročlanim ili manjim prstenima tripletno stanje je popraćeno fotosenzibilizatorom (shema 13).



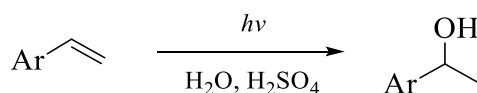
Shema 12.



Shema 13.

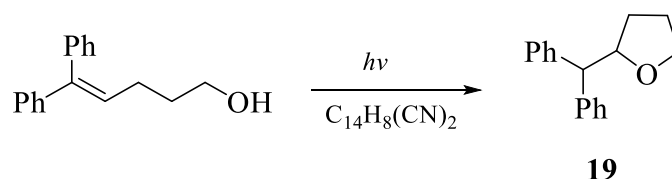
### 1.2.5 Reakcije adicije

Reakcije adicije često se pojavljuju kod nezasićenih spojeva i uključuju adiciju jedne molekule preko nezasićene veze na drugu molekulu. Na taj način dobiva se produkt formiran kombinacijom obje molekule. Elektrofilska adicija je reakcija koja se katalizira dodatkom protona kiseline. U pobuđenom stanju može biti katalizirana protonom vode, alkohola i karboksilne kiseline. Adicija alkena može biti pokrenuta elektron donorima ili elektron akceptorima, gdje je reaktivna vrsta alkeni radikalni anion ili kation. Prema Markonikovljevom pravilu elektrofilska se adira na višestruku vezu pri čemu nastaje stabilniji karbokation (shema 14).



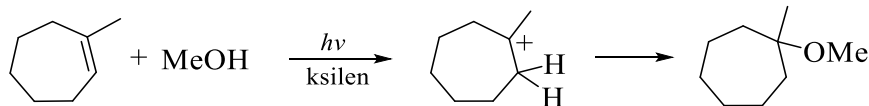
Shema 14.

Suprotno Markonikovljevoj orijentaciji, adicija u prisutnosti elektron-akceptor fotosenzibilizatora daje tetrahidrofuran (**19**) kada se osvjetli u otopini s 9,10-dicianoantracenom (shema 15).



Shema 15.

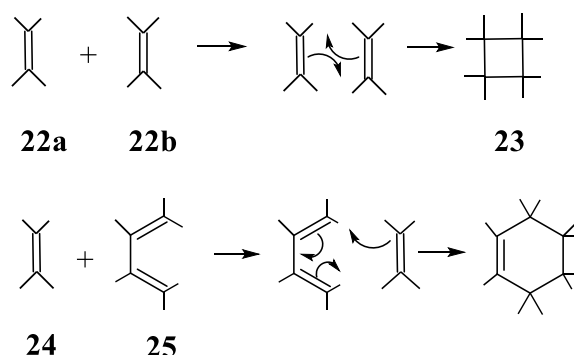
Mehanizam fotoadicije cikloalkena započinje stvaranjem visoko reaktivnog *trans*- izomera cikloalkena. Na taj način odvija se i fotoadicija 1-metilcikloheptana (**20**) kojom osvjetljavanjem u metanolu dolazi do stvaranja etera (**21**) (shema 16). Radi učinkovitijeg zadržavanja i onemogućavanja bočnih reakcija koje se javljaju iz singletnog pobuđenog stanja u sustav se dodaju fotosenzibilizatori. U navedenoj fotoadiciji kao fotosenzibilizator upotrebljava se ksilen.



Shema 16.

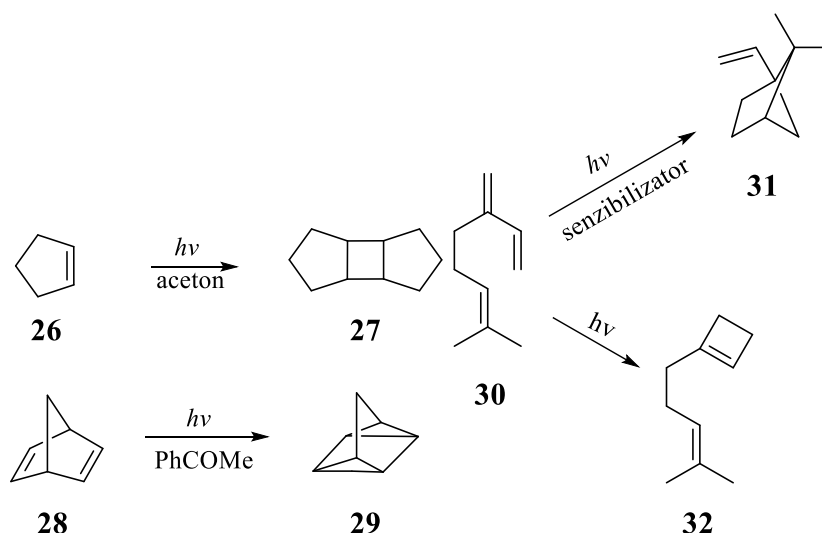
### 1.2.6 Cikloadicijske reakcije

Reakcije u kojima se između dva spoja s  $\pi$  vezama formiraju dvije nove  $\sigma$  veze nazivaju se cikloadicijskim reakcijama. Formiranjem  $\sigma$  veze oblikuje se novi ciklički produkt. Ovisno o broju  $\pi$  elektrona, reakcije mogu biti [2+2] ili [4+2]. Reakcije [2+2] cikloadicije su uglavnom fotokemijski procesi te su od iznimne važnosti za sintezu u organskoj kemiji. Fotokemijska [2+2] reakcija javlja se prilikom dobivanja ciklobutana (**23**) između dva alkena (**22a** i **22b**) od kojih svaki ima  $2\pi$  elektrona (shema 17). Termičke [2+2] reakcije su geometrijski neizvedive. Diels-Alderove [4+2] cikloadicije javljaju se kao posljedica termičkog utjecaja, osvjetljavanjem ih je nemoguće izvesti. Javljaju se između diena koji sadrži  $4\pi$  elektrona (**25**) i alkena (**24**) sa  $2\pi$  elektrona.



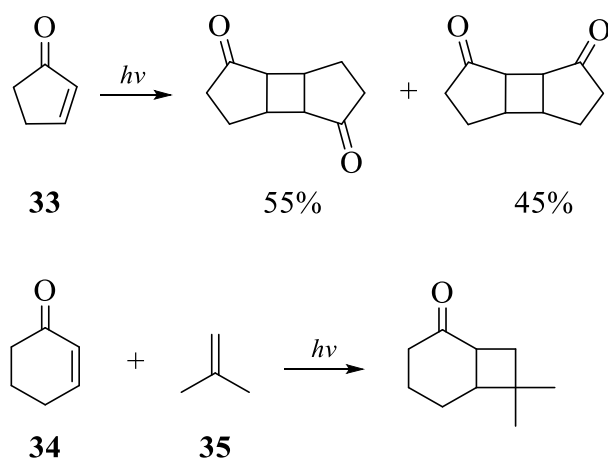
Shema 17.

Kako se alkeni ne mogu učinkovito podvrgnuti međusustavnom prijelazu iz pobuđenog singletnog stanja, dodaju se tripletni fotosenzibilizatori kako bi potaknuli fotocikloadiciju. Na taj način ciklopentan (**26**) tvori triciklične dimere (**27**), a norbormadien (**28**) kvadriciklan (**29**). Direktnim osvjetljavanjem micerina (**30**) nastaje ciklobuten (**32**) elektrocikličkim zatvaranjem prstena, dok uz dodatak tripletnog fotosenzibilizatora dolazi do nastanka bicikličkog spoja (**31**), (shema 18).



Shema 18.

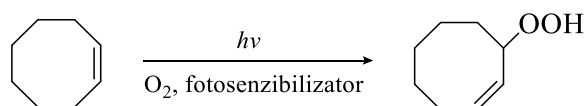
Mnoge fotocikloadicijske reakcije koriste adiciju na alkeni dio  $\alpha,\beta$ -nezasićenog karbonilnog spoja. Karbonilna grupa se dodaje jer poboljšava apsorpcijska svojstva alkena i međusustavni prijelaz elektrona, tako da nije potrebno dodavanje tripletnog fotosenzibilizatora. Fotocikloadicija na alkeni dio  $\alpha,\beta$ -nezasićenog karbonilnog spoja jedna je od najučestalijih fotokemijskih reakcija koje se koriste u sintezi. Razlog tomu je nastanak produkta koji je pogodan za daljnje kemijske transformacije, dobar prinos, zadovoljavajući stupanj stereoselektivnosti, a i siguran put za dobivanje četveročlanih prstena. Primjer fotocikloadicijskih reakcija je dimerizacija ciklopen-2-eona (**33**) i fotoadicija 2-metilpropena (**35**) na cikloheks-2-enon (**34**) (shema 19).



Shema 19

### 1.2.7 Fotooksidacijske reakcije

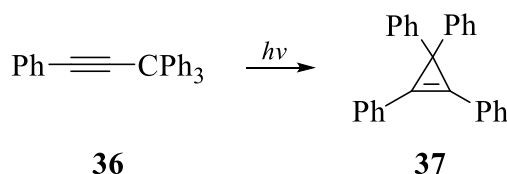
U fotokemijskim reakcijama kisik ima ulogu "ometanja". On reagira sa radikalnim vrstama koje se javljaju kao međuprodukti reakcije i mogu tvoriti nusproizvode. Na ovaj način odvija se degradacija ugljikovodičnih polimera. Kisik u osnovnom stanju (triplet stanju) reagira bolje sa spojevima u pobuđenom stanju u odnosu na spojeve u osnovnom stanju. Promjenom energije supstrata u tripletno pobuđeno stanje i kisika u tripletnom pobuđenom stanju formira se supstrat i kisik. Prijelazom elektrona iz osnovnog stanja supstrata (koje može biti singletno ili tripletno) u osnovno stanje kisika (tripletno) nastaju radikalni ioni. To znači da male količine kisika mogu 'ugasiti' učinkovito fotofizikalni ili fotokemijski proces. Singletni kisik reagira s alkenima na mnogo načina. Jedan od primjera je reakcija kojom nastaje hidroperoksidni derivat (shema 20).



Shema 20.

### 1.2.8 Fotokemijske reakcije alkina

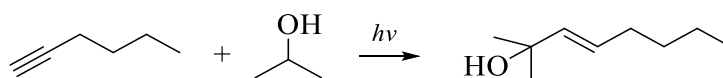
Alkini su nezasićeni ugljikovodici koji sadrže jednu trostruku vezu između ugljikovih atoma. Alkini imaju tendenciju polimerizacije pod utjecajem svjetla. Rezultat toga je da su fotoreakcije alkina dosta ograničene sa sintetskog stajališta u odnosu na alkeneske derivate. Alkilna reakcija formiranja ciklopropena (**37**) iz tetrafenilpropina (**36**) odgovara di- $\pi$ -metanskom načinu preraspodjele kod alkeneskih reakcija (shema 21).



Shema 21.

Produkti dobiveni fotoadicijom iz alkohola često nastaju radikalnim mehanizmom kojim se vodik izdvaja iz susjednog položaja alkoholne hidroksilne skupine, umjesto ionskim mehanizmom što bi rezultiralo izdvajanjem -OH protona (shema 22).





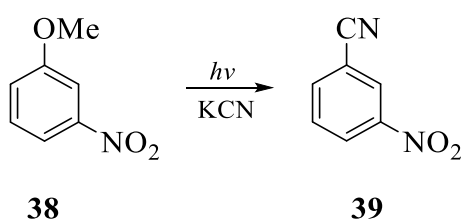
Shema 22.

### 1.3 Fotokemijske reakcije aromatskih spojeva<sup>2,7</sup>

Aromatski spojevi su ciklički organski spojevi velike kemijske stabilnosti kao posljedice delokaliziranih elektrona dvostrukih veza preko cijelog prstena. Dijelev se na benzenoidne (benzen, naftalen, antracen), heterocikličke (pirol, piridin, tiofen) i nebenzenoidne (ferocen, azulen) spojeve.

#### 1.3.1 Reakcije supstitucije

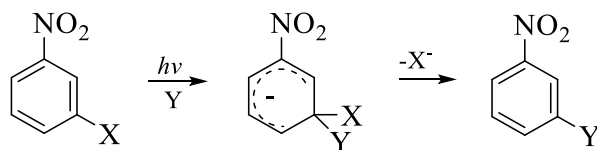
Reakcija supstitucije karakteristična je za aromatske spojeve, ona podrazumijeva zamjenu funkcionalne grupe atoma ili molekule funkcionalnom grupom drugog atoma ili molekule. Smjer reakcije i preferirani položaj supstitucije ovisi o prirodi supstituenata, njihovom položaju u prstenu te međuproduktima. Kod derivata benzena većina fotosupstituiranih reakcija uključuje zamjenu atoma ili molekule nukleofilnim vrstama. To mogu biti hidroksidi, cijanidi, amonijak i amini, a odlazeće skupine halidi te metoksidni i nitritni anioni. Naprimjer, pod utjecajem svjetla *m*-nitroanisol (**38**) reagira s kalijevim cijanidom u otopini dajući *m*-nitrobenzonitril (**39**) kao produkt (shema 23).



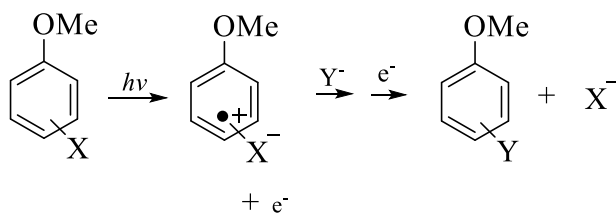
Shema 23.

Kod određivanja poželjnije orijentacije supstitucije u reakcijama u pobuđenom stanju, računa se elektronska gustoća na različitim atomima ugljika za određeni supstituent. Pretpostavka je da nukleofil napada mjesto manje elektronske gustoće te je kod pobuđenog stanja to *meta*-položaj jer je u tom položaju mnogo manja gustoća elektrona nego u osnovnom stanju. Kao međuprodukt direktnog nukleofilnog napada nastaje ionska vrsta (shema 24). Kod benzena s određenim supstituentima (npr. metoksi) nije moguće odrediti gustoću elektrona. Stoga, da bi supstitucija bila moguća, osvjetljava se molekula kako bi se izbacio elektron i dobio radikalni

kation kao međuprodukt. U sljedećem koraku dodavanjem supstituenta dolazi do zamjene odlazeće skupine te nastanka konačnog produkta (shema 25).

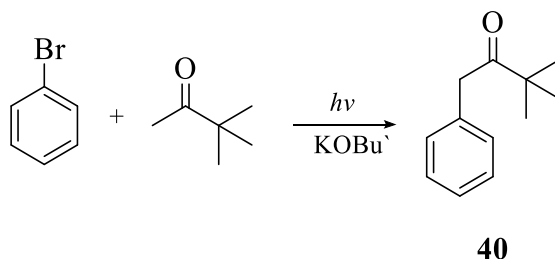


Shema 24.



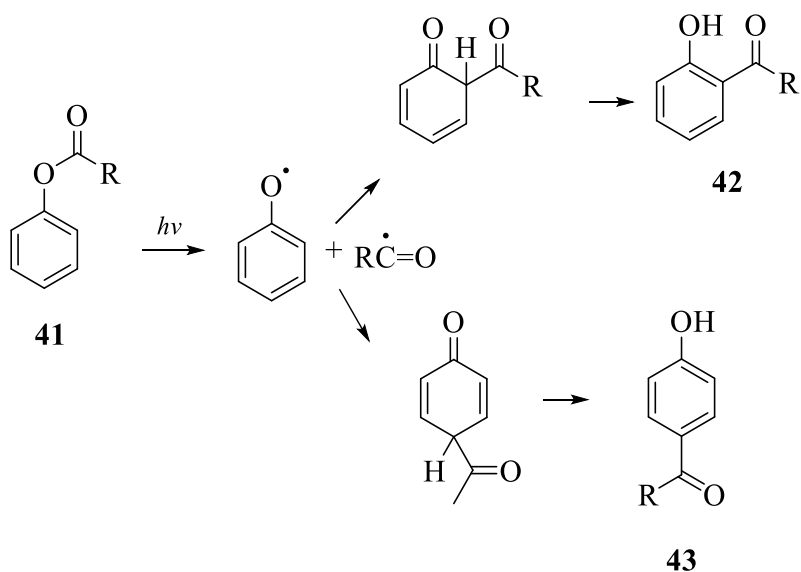
Shema 25.

Fotokemijska nukleofilna supstitucija odnosi se na reakciju arilnih halogenida koji se mogu supstituirati s različitim nukleofilima. Na primjer, supstitucijom broma s anionom *t*-butilmetil ketona nastaje 3,3-dimetil-1-1-fenilbutan-2-on (**40**) (shema 26).



Shema 26.

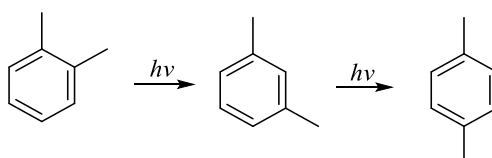
Foto-Fries reakcije supstitucije uključuju uvođenje bočnog ugljikovog lanca na aromatski prsten. Osvjetljavanje fenilnog estera karboksilne kiseline (**41**) dolazi do pucanja veze između acila i kisika pri čemu nastaju radikali te se njihovom rekombinacijom acil formira u aromatskom prstenu. Orijentacija supstitucije može biti u *orto* (**42**) ili *para* (**43**) položaju (shema 27).



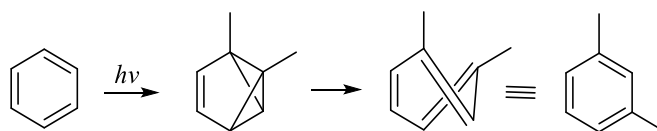
Shema 27.

### 1.3.2 Izomerizacija prstena

Aromatski spojevi bez dodanih supstanci osvjetljavanjem podliježu fotoizomerizaciji, pri čemu dolazi do premještanja susjednih atoma ugljika u prstenu zajedno s njihovim supstituentima. Promjene veze i strukture posljedica su formiranja te kasnijeg raspada intermedijera 'valentnog izomera' koji je policiklički i nearomatičan (shema 28). Ako valentni izomer aromatskih spojeva apsorbira zračenje, dolazi do fotokemijskih reakcija i u određenim uvjetima postiže se stacionarno stanje između različitih valentnih izomera i izomera originalnog spoja (shema 29). Na različitim valnim duljinama nastaju i različiti izomeri. Ti izomeri nude mogućnost kemijskog skladištenja sunčeve energijem, budući da se oslobađanje topline njihovom pretvorbom u benzen može kontrolirati katalitičkom razgradnjom. Problemi takvog procesa su upotreba ultraljubičastog svjetla u odnosu na vidljivo te neefikasnost i mali kapacitet skladištenja.

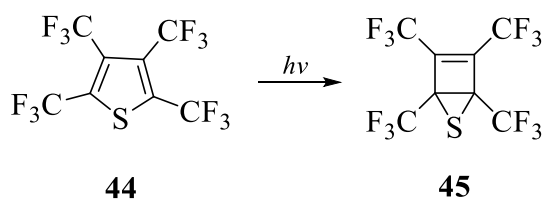


Shema 28.



Shema 29.

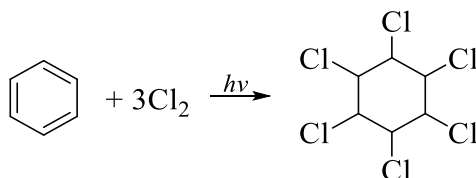
Kod peteročlanih heterocikličkih aromatskih spojeva fotoizomerizacija prstena uključuje pretvaranje 2-supstituiranog sustava u 3-supstituirani sustav. U pojedinim slučajevima kao produkt može biti izoliran nearomatičan spoj. Primjerice, iz furana može nastati ciklizacijski spoj acilciklopropen (**44**), a iz tiofena biciklo[2.1.0]penten (**45**), (shema 30).



Shema 30.

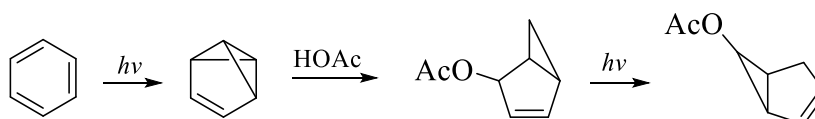
### 1.3.3 Reakcije adicije

Jedna od poznatijih reakcija fotoadicije benzena je nastajanje heksaklorocikloheksana u reakciji s klorom. Klor apsorbira svjetlo i homolitički se cijepa na atome koji dalje napadaju osnovno stanje benzena i dovode do ukupne adicije (shema 31).



Shema 31.

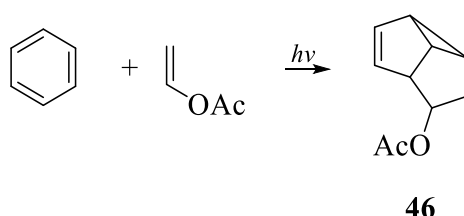
Osvjetljavanjem benzena u otopini octene kiseline kao rezultat adicije na valentni izomer nastaje biciklički produkt (shema 32). U pobuđenom stanju aromatskih spojeva najučinkovitiji reducirajući agent je natrijev borhidrid. Prsteni s manjkom elektrona su fotoreducirani u dihidro- i tetrahidro- produkte. Također, dodatkom elektron akceptora ili aromatskog spoja bogatog elektronima, aromatski spojevi bogati elektronima se mogu reducirati.



Shema 32.

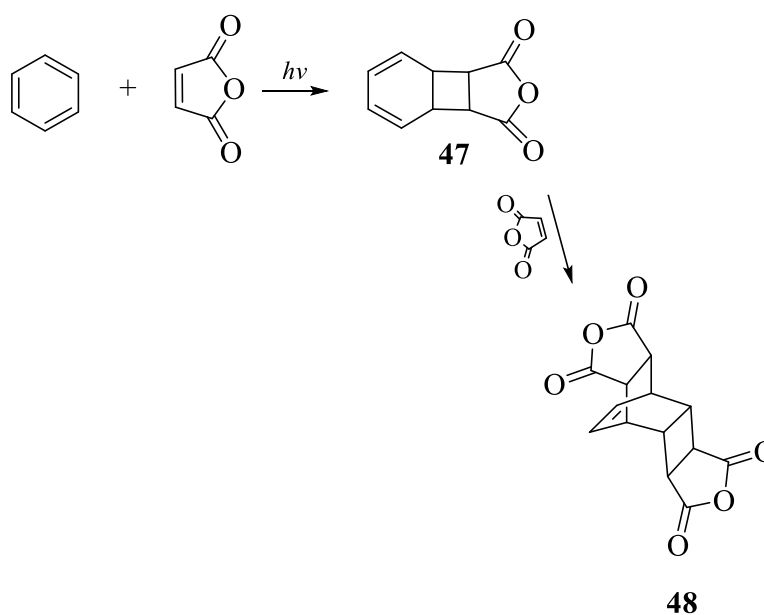
### 1.3.4 Reakcije cikloadicije

Osvjetljavanje alkena s benzenom mogu nastati policiklički nearomatski spojevi. Benzen može reagirati preko 1,2, 1,3 ili 1,4 položaja od kojih je najkompleksnija 1,3 cikloadicija. Kao produkt takve reakcije nastaje triciklički spoj (**46**) spajanjem tročlanog i dva peteročlana prstena, što je vidljivo i na primjeru spajanja vinilnog acetata s benzenom (shema 33).



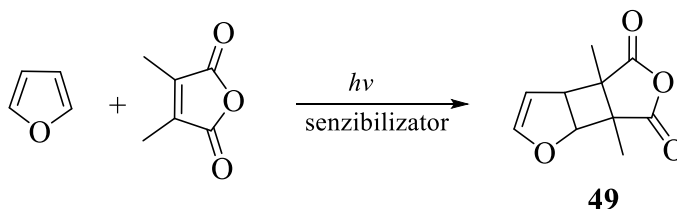
Shema 33.

1,2 adicija na aromatski prsten prevladava ako je između aromatskih spojeva i alkena velika razlika elektron – donorskog i akceptorskog kapaciteta. Tako benzen reagira s elektron bogatijim alkenom iz čega proizlazi formiranje produkata s dva supstituenta na susjednim ugljikovim atomima. Biciklički produkti (**48**) maleinskog anhidrida i benzena mogu nastati 1,2 – cikloadicijom. U prvom koraku nastaje cikloheksa-1,3-dien (**47**), a druga molekula maleinskog anhidrida se ugrađuje u izolirani produkt kao rezultat reakcije s početnim produktom (shema 34).

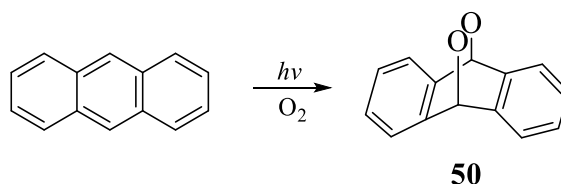


Shema 34.

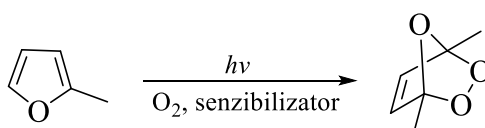
Heterociklički peteročlani aromatski spojevi, kao što je primjerice furan, daju 1,2-cikloadukte s nizom alkena (**49**), (shema 35). Osvjetljavanjem aromatskih spojeva s kisikom, antracenom, naftalenom ili sličnim spojevima kao rezultat 1,4-adicije nastaje ciklički peroksid (**50**) (shema 36). Kod reakcija cikloadicije singletnog kisika dodatkom tripletnog fotosenzibilizatora izbjegava se upotreba kratkih valnih duljina ultraljubičastog zračenja (shema 37).



Shema 35



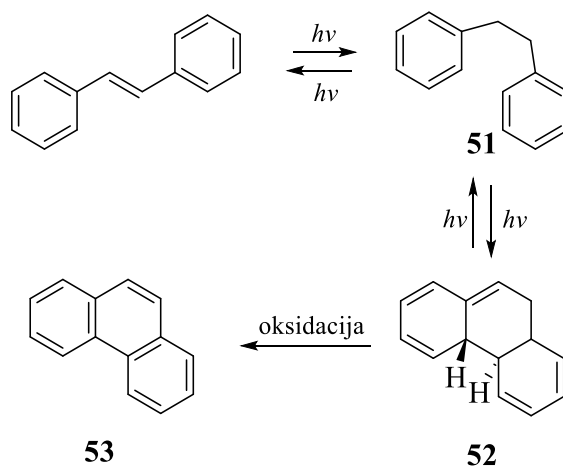
Shema 36.



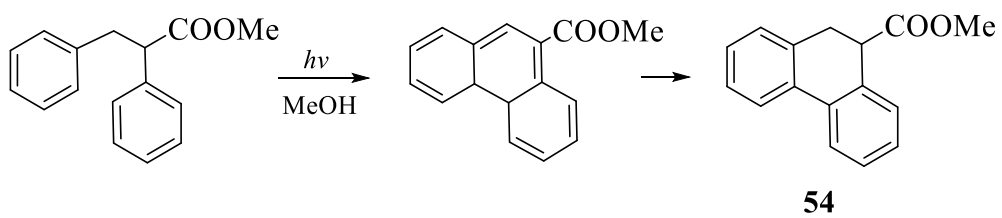
Shema 37

### 1.3.5 Ciklizacijske reakcije

Mnoge fotokemijski katalizatori aromatskih spojeva vode policikličkim, nearomatičnim produktima. Naknadnim preuređenjem sekundarni aromatski produkt formira se oksidacijom ili eliminacijom da bi se postigla konverzija stilbena u fenantren. *Trans*-stilben prvo izomerizira u *cis*-stilben (**51**) te u sljedećoj manje učinkovitoj reakciji *cis*-stilben ciklizira u 4a,4b-dihidrofenantren (**52**). Prsten se zatvara konrotacijski i nastaje *trans*- izomer (**53**) (shema 38). U uvjetima bez kisika, dihidrofenantren postiže umjereno fotostacionarno stanje te se češće oksidira fenantren. Kao oksidans najčešće se koristi zrak ili jod. Pojedine izomerizacije 4a, 4b-dihidrospojeva odvijaju se u protonskoj otopini te se u uvjetima bez kisika formira 9,10-dihidrofenantren (**54**), (shema 39).



Shema 38.

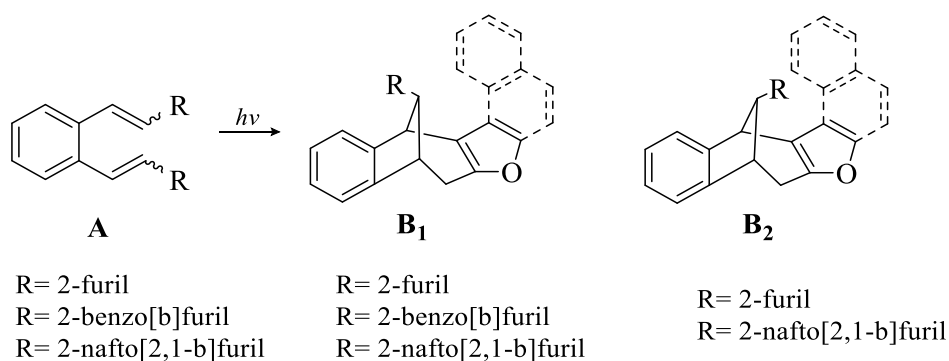


Shema 39.

## 2. REZULTATI I RASPRAVA

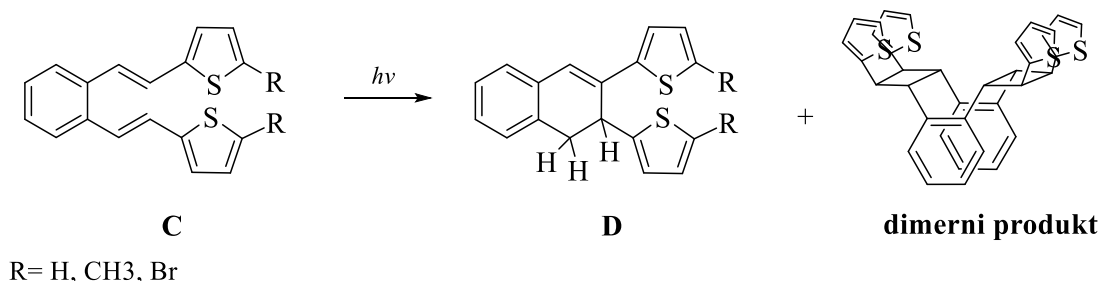
### 2.1 Uvod

Među široko istraživanim kromoforima, u mehanističkoj i preparativnoj fotokemiji, od velikog su interesa stilbeni spojevi. Karakterizira ih jednostavan način pripreme te zanimljiva fotofizikalna i fotokemijska svojstva. Proširena delokalizacija  $\pi$  elektrona distirilbenzena u pobuđenom stanju inducira nova značajna svojstva. Od posebnog su značaja heterociklički derivati distirilbenzena pri čemu vrsta heteroatoma i njegov položaj u prstenu može znatno utjecati na formiranje novih heteropolicikličkih struktura. Neki od primjera su difuranski derivati *o*-divinilbenzena koji osvjetljenjem daju biciklički derivat **B** kao glavni produkt, reakcijom intramolekularne cikloadicije (shema 1).<sup>9</sup>



Shema 1.

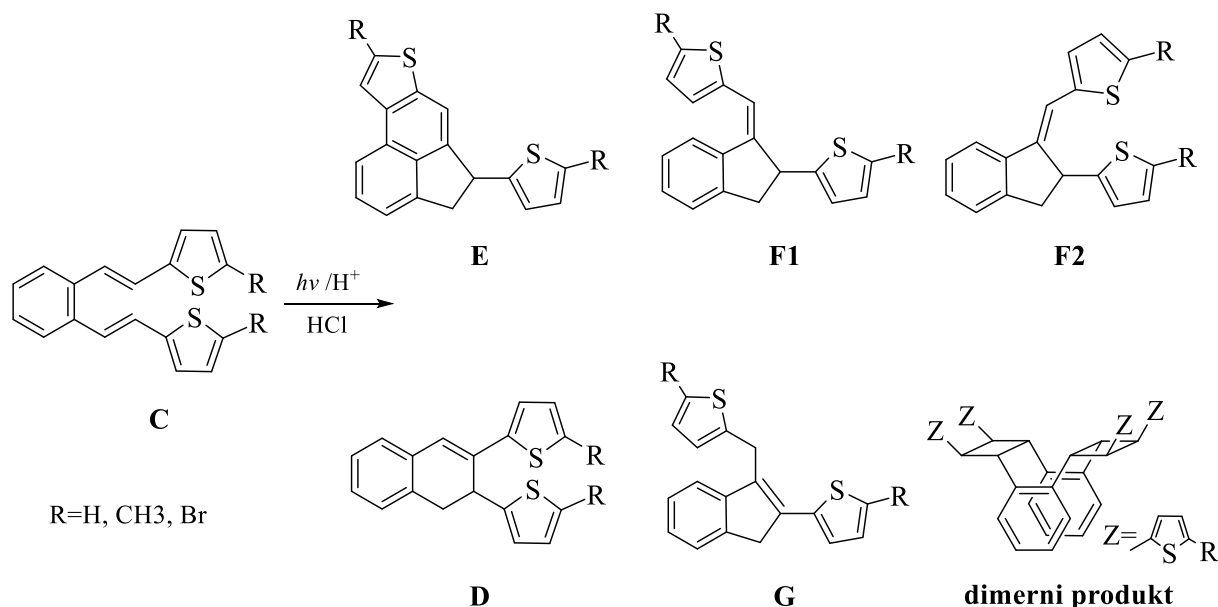
Osvjetljavanjem benzenske otopine smjese izomera početnih spojeva tiofenskih derivata **C** kao glavni produkt dobiven je dihidronaftalenski produkt **D** (shema 2).<sup>10</sup>



Shema 2.



Fotokemijska ispitivanja ditiofenskih derivata *o*-divinilbenzena provedena su i u kiselom mediju uz dodatak solne kiseline (shema 3). Ovisno o strukturi početnih spojeva dobiveni su novi interesantni policiklički spojevi.<sup>11</sup>

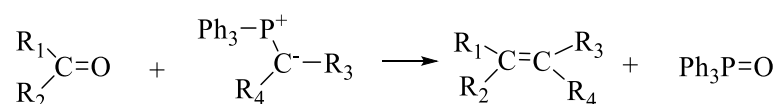


Shema 3.

Po uzoru na istraživanje tiofenskih derivata u ovome radu provesti će se reakcije u kiselom i neutralnom mediju na furanskom derivatu **1** te će se ujedno ispitivati utjecaj promjene heteroatoma na tijek same reakcije i formiranje novih produkata.

## 2.2 Sinteza $\beta,\beta'$ -disupstituiranog 5-metil-2-furilnog derivata *o*-divinilbenzena **1**

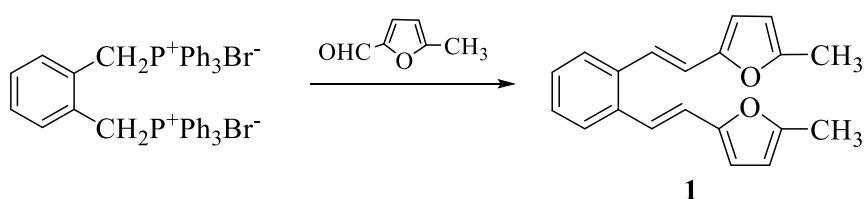
Wittigova reakcija je reakcija fosfornog ilida s aldehydom ili ketonom u kojoj se ireverzibilno karbanionski ugljikov atom zamjenjuje karbonilnim kisikovim atomom (shema 4). Iliidi su neutralne dipolarne molekule koje sadrže barem jedan ugljikov atom koji je formalno negativno nabijen i vezan na formalno pozitivno nabijen heteroatom (dušik, fosfor ili sumpor). U odnosu na ostale metode supstitucije, karakterizira ju visoka selektivnost dobivanja dvostruke veze izravnom zamjenom karbonilne skupine alkenom.<sup>12</sup>



Shema 4.

Pravilnim izborom karbonilnog spoja, fosforog reagensa i uvijeta reakcije moguće je utjecati na *E* i *Z*-stereoselektivnost. Obzirom na prirodu fosfornih reagensa koji sudjeluju u Wittigovim reakcijama, razlikuje se: klasična Wittigova reakcija u kojoj se koriste fosfonijevi ilidi, Horner-Wadsworth-Emmons-ova reakcija fosfonatnih iona te Horner-Wittigova reakcija fosfinoksidnih aniona.

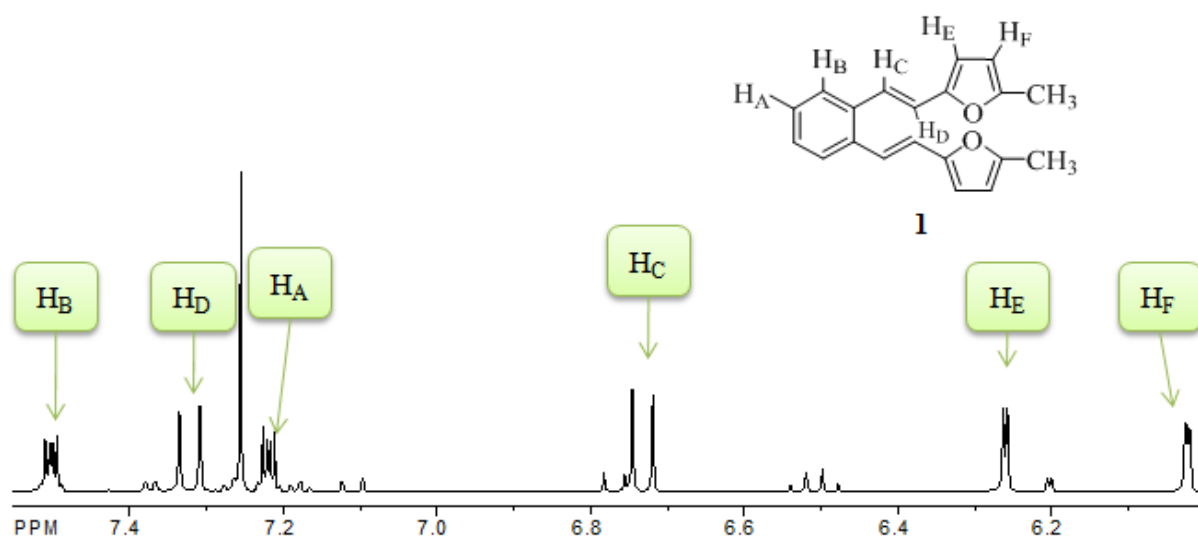
U ovom radu korištena je klasična Wittigova reakcija provedena iz jednog ekvivalenta difosfinijeve soli  $\alpha,\alpha'$ -*o*-ksilendibromida s 5-metilfurfuralom (shema 5). Reakcijom je dobiven produkt **1** (72%) kao smjesa triju geometrijskih izomera, *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-u omjeru 1:3:6.



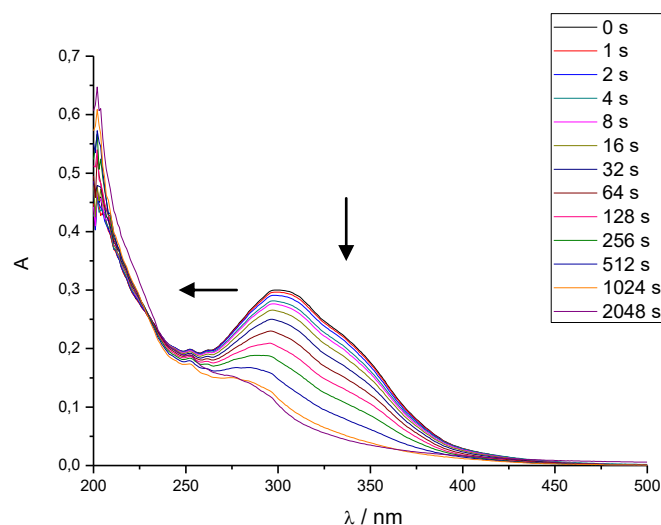
Shema 5.

Budući da izomeri imaju istu  $R_f$  vrijednost, nizom uzastopnih kolonskih kromatografija uspješno je izoliran samo *trans,trans*-izomer (43%) koji je u potpunosti spektroskopski okarakteriziran.

Struktura *trans,trans*- izomera potvrđena je snimanjem protonskih NMR spektara. Slika 2 prikazuje  $^1\text{H}$  NMR spektar *trans,trans*-izomera, pri čemu se etenski dubleti jasno mogu vidjeti na 6,73 i 7,32 ppm-a s karakterističnim konstantama za *trans*-spregu od 16 Hz.


 Slika 1. Dio  $^1\text{H}$  NMR spektra *trans,trans*- izomera

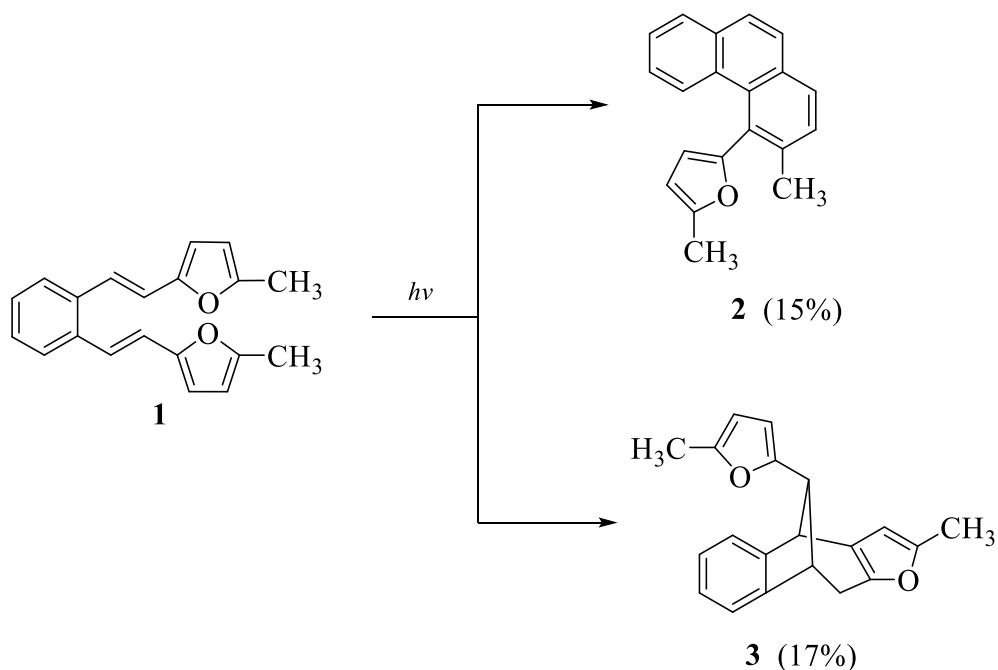
UV spektri etanolne otopine ( $c \sim 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) *trans,trans*-izomera snimljeni su u određenim vremenskim intervalima osvjetljavanjem svjetlošću valne duljine 350 nm (slika 2). Prema dobivenom spektru, iz krivulja *trans,trans*-izomera vidljivo je da spoj apsorbira u području od 240 do 400 nm. Primaran proces je izomerizacija etenskih veza te se uočava pad maksimuma apsorpcije s vremenom osvjetljavanja na temelju čega se može zaključiti da se paralelno odvijaju i drugi fotokemijski procesi.



Slika 2. Fotoliza *trans,trans*-**1** izomera

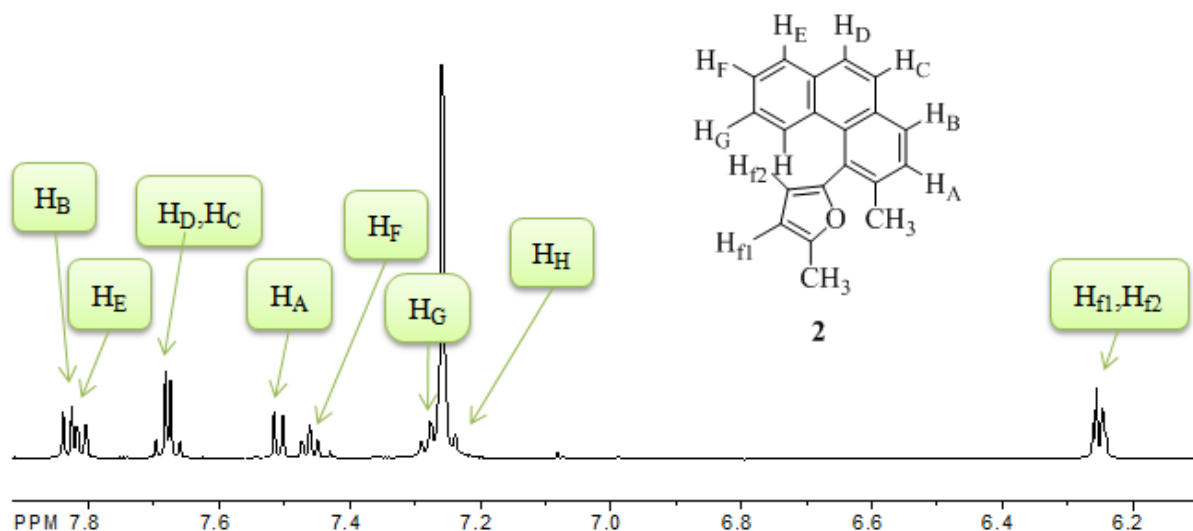
### 2.3 Osvjetljavanje $\beta,\beta'$ -disupstituiranog 5-metil-2-furilnog derivata *o*-divinilbenzena **1** u neutralnom mediju

Smjesa izomera početnog spoja **1** osvjetljavana je svjetlošću valne duljine od 350 nm u anaerobnim uvjetima 16 sati. Nakon uparavanja i pročišćavanja kolonskom kromatografijom uz petroleter kao eluens izolirana su dva glavna produkta, fenantrenski produkt **2** (15%) i biciklički derivat **3** (17%), uz tragove neidentificiranog ciklizacijskog spoja. Svi fotoprodukti su u potpunosti okarakterizirani spektroskopskim metodama.

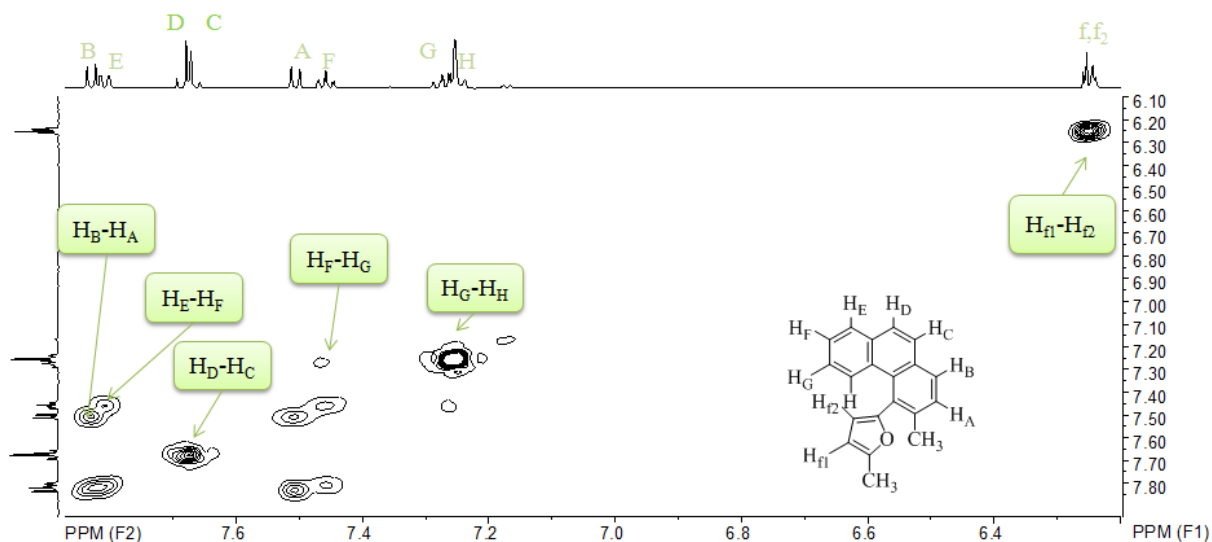


Shema 6.

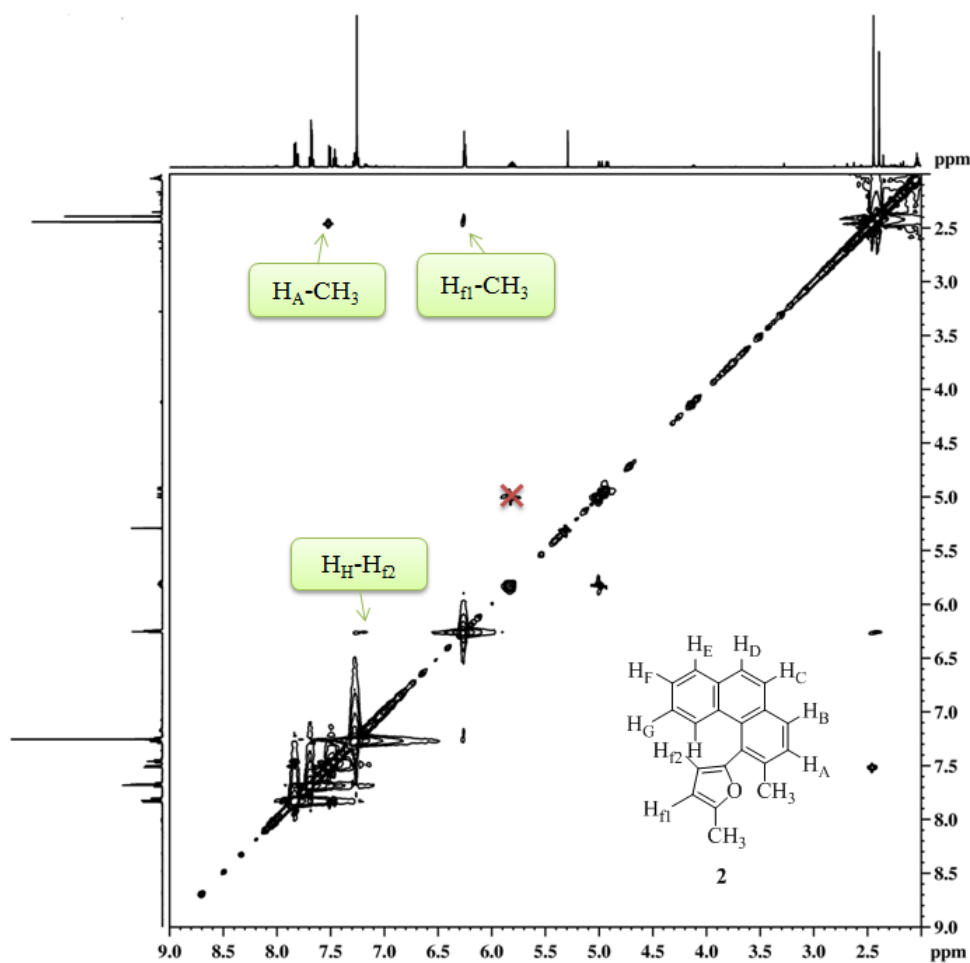
Na slici 3 prikazan je aromatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra ciklizacijskog produkta **2**. Aromatski protoni rasprostranjeni su u području od 7,2 do 7,85 ppm s karakterističnim konstantama sprege od 8 Hz, dok se protoni na furanskoj jezgri nalaze od 6,2 do 6,3 ppm.


 Slika 3. Aromatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra fotoprodukta **2**

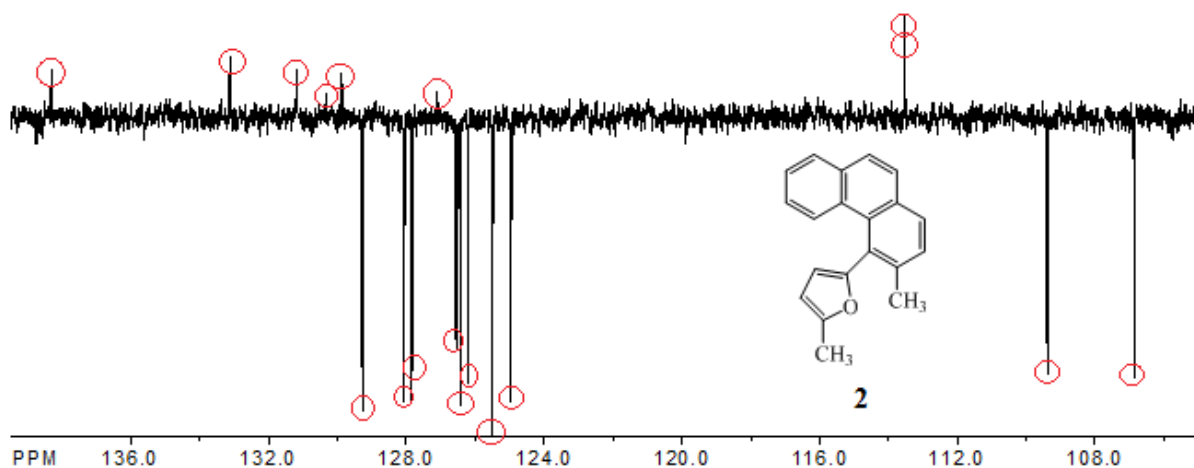
Kako bi se identificirali aromatski protoni analiza je provedena i pomoću dvodimenzijskih NMR tehnika. Na COSY spektru se jasno mogu vidjeti sprezanja aromatskih protona  $\text{H}_B - \text{H}_A$ ,  $\text{H}_E - \text{H}_F$ ,  $\text{H}_F - \text{H}_G$ ,  $\text{H}_G - \text{H}_H$ , kao i sprezanje na furanskoj jezgri  $\text{H}_{f1} - \text{H}_{f2}$ .


 Slika 4. COSY spektar fotoproducta **2**

Interakcije  $H_A - CH_3$ ,  $H_{F1} - CH_3$ ,  $H_H - H_{F2}$  se vide u NOESY spektru, čime je potvrđen položaj protona u aromatskoj jezgri.

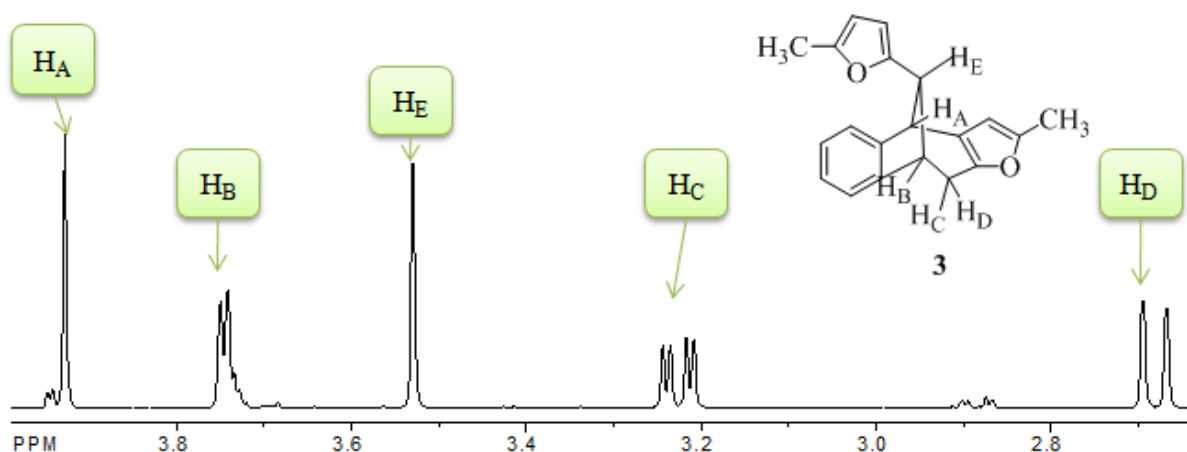

 Slika 5. NOESY spektar fotoproducta **2**

Struktura produkta **2** potvrđena je i  $^{13}\text{C}$  NMR spektrom (slika 6), koji pokazuje odgovarajući broj signala: 8 singleta, 8 aromatskih dubleta, 2 dubleta koji odgovaraju C atomima na furanskoj jezgri, kao i 2 kvarteta koji odgovaraju C atomima na metilnim skupinama.

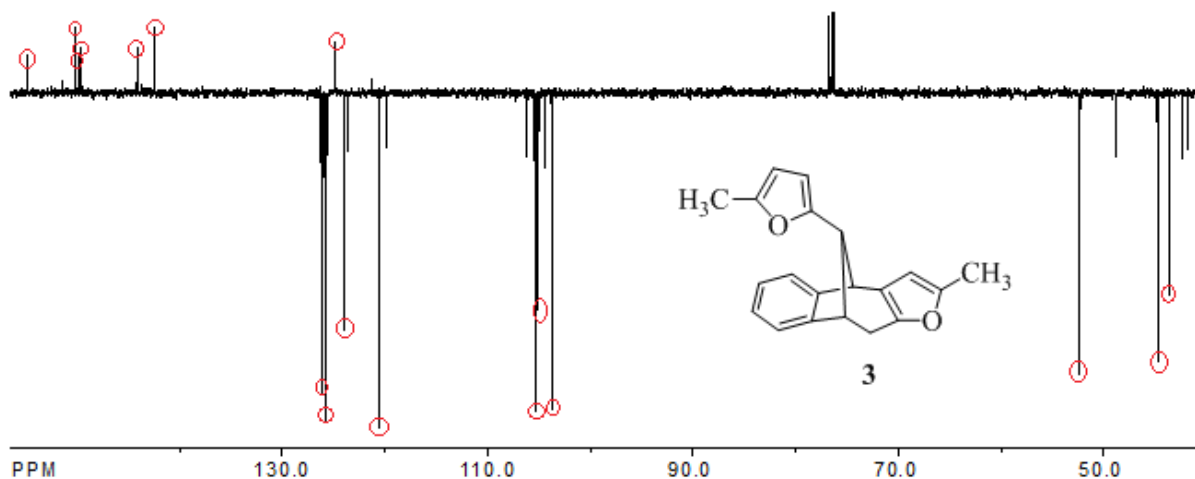


Slika 6.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar fotoprodukta **2**

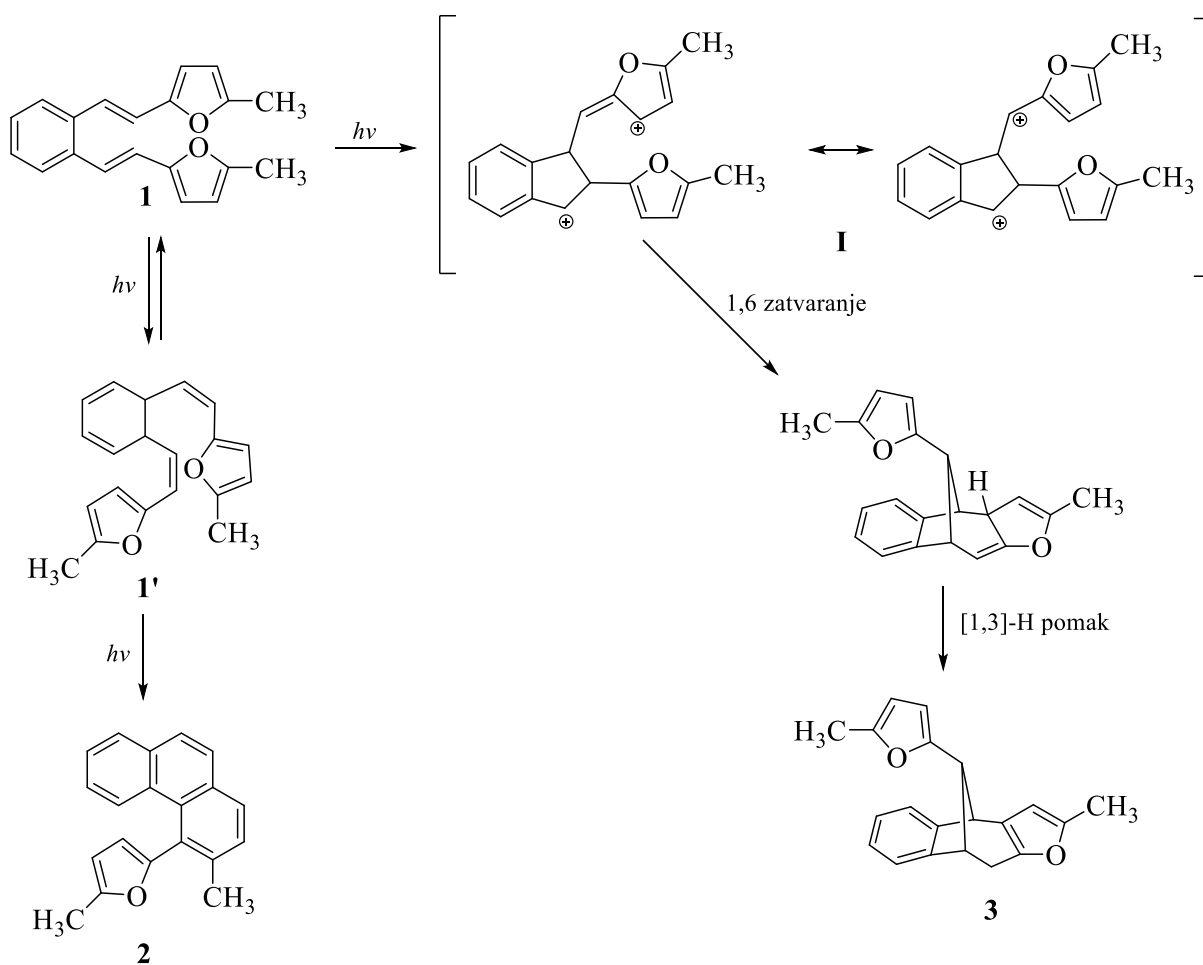
Alifatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra prikazan je na slici 7 na kojemu se jasno mogu vidjeti pet protona karakterističnih za biciklo[3.2.1]oktadiensku strukturu u području od 2,6 do 4,0 ppm-a. Prema  $^{13}\text{C}$  NMR spektru (slika 8) broj signala odgovara broju C atoma: 7 singleta, 7 dubleta, 1 triplet i 2 kvarteta.



Slika 7. Alifatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra fotoprodukta **3**

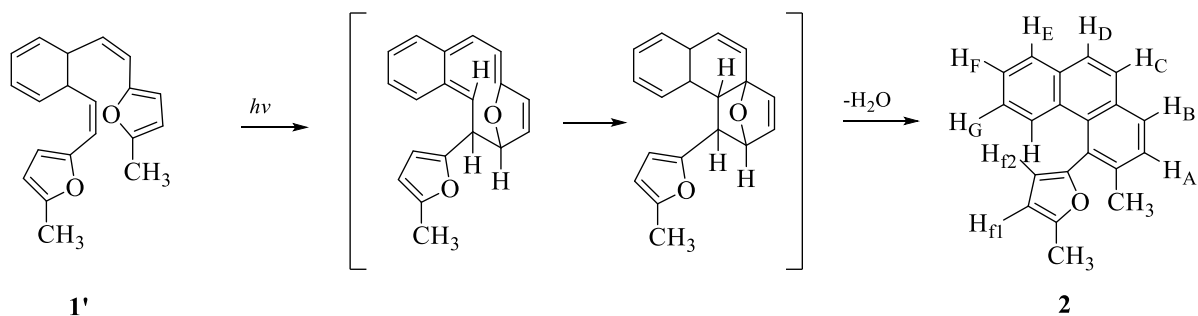

 Slika 8.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar fotoprodukta **3**

Mehanizam formiranja bicikličkog produkta **3** uključuje reakciju intramolekularne cikloadicije preko biradikalnog intermedijera **I**, nakon čega slijedi 1,6- zatvaranje prstena i [1,3]-pomak vodika do konačnog produkta **3** (shema 7).



Shema 7.

Mehanizam formiranja ciklizacijskog produkta **2** prikazan je na shemi 8. Početni stupanj je reakcija intramolekularne  $10\pi$  elektrociklizacije, nakon čega slijedi eliminacija vode formiranje konačnog spoja **2**.

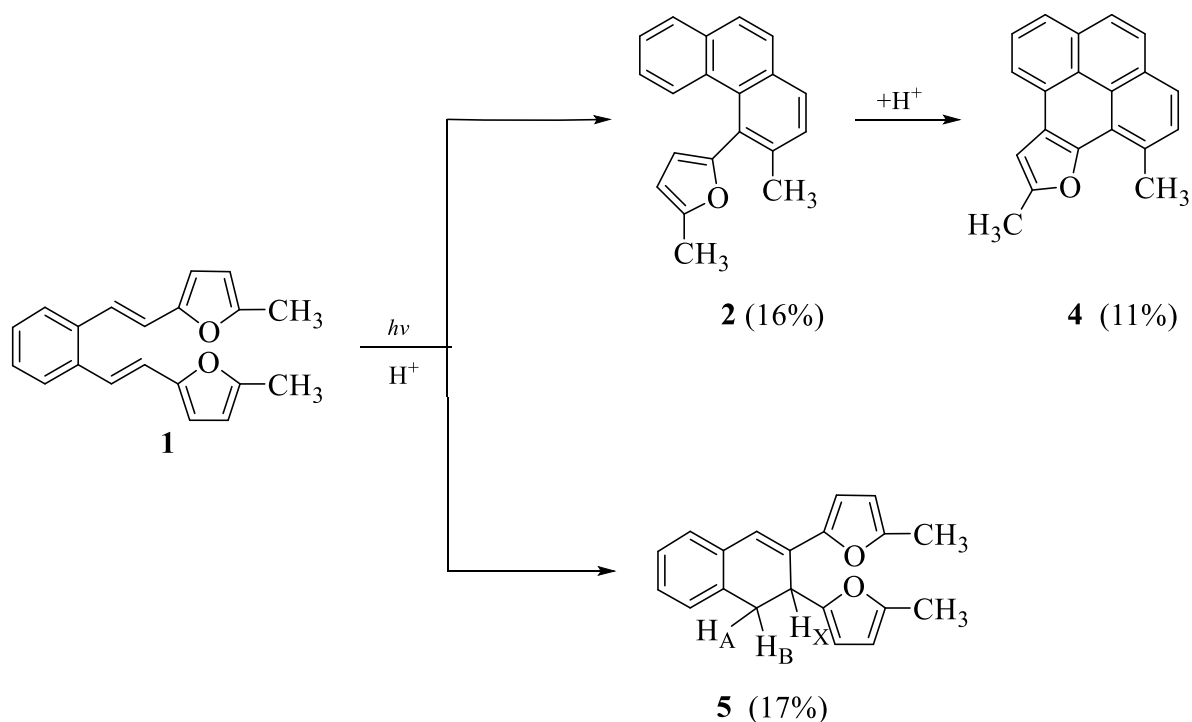


Shema 8.

#### 2.4 Osvjetljavanje $\beta,\beta'$ -disupstituiranog 5-metil-2-furilnog derivata *o*-divinilbenzena **1** u kiselom mediju

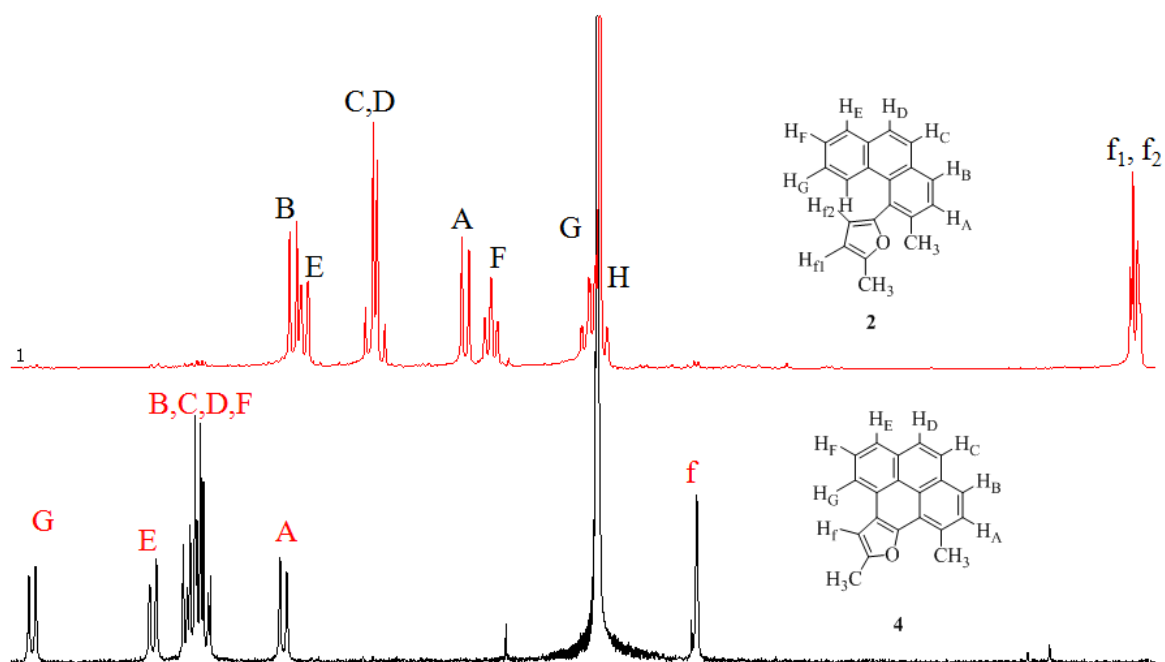
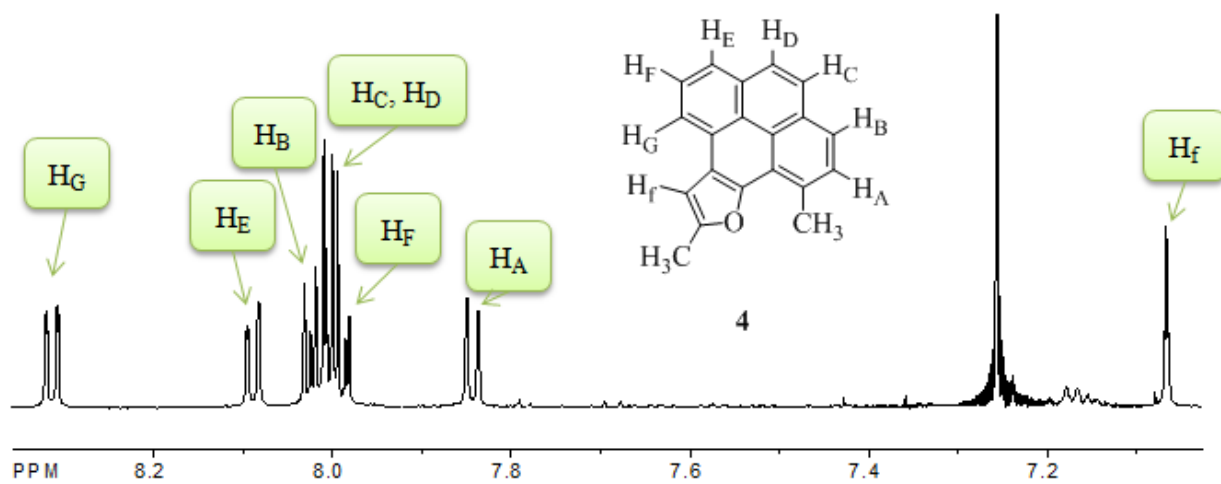
Po uzoru na prethodna istraživanja, fotokemijska ispitivanja na početnom spoju **1** provedena su i u kiselom mediju. U tu svrhu, acetonitrilna otopina smjese izomera spoja **1** osvjetljavana je svjetlošću valne duljine od 350 nm u anaerobnim uvjetima uz dodatak klorovodične kiseline 1 h. Nakon osvjetljavanja, sirova reakcijska smjesa neutralizirana je razrijeđenom vodenom otopinom natrijevog hidroksida, ekstrahirana s etil-acetatom te nakon sušenja i otparavanja otapala pročišćena kromatografijom na koloni punjenoj silika-gelom uz petroleter kao eluens. Prema  $^1\text{H}$  NMR spektru sirove reakcijske smjese nastala su tri fotoproducta, uz jedan neidentificirani spoj u tragovima. Uz fenatrenski spoj **2** (16%), koji je izoliran i nakon fotokemijske reakciju u neutralnom mediju (shema 7), izoliran je pirenski derivat **4** (11%) i dihidronaftalenski derivat **5** (17%) (shema 9). Svi fotoproducti su okarakterizirani spektroskopskim metodama.

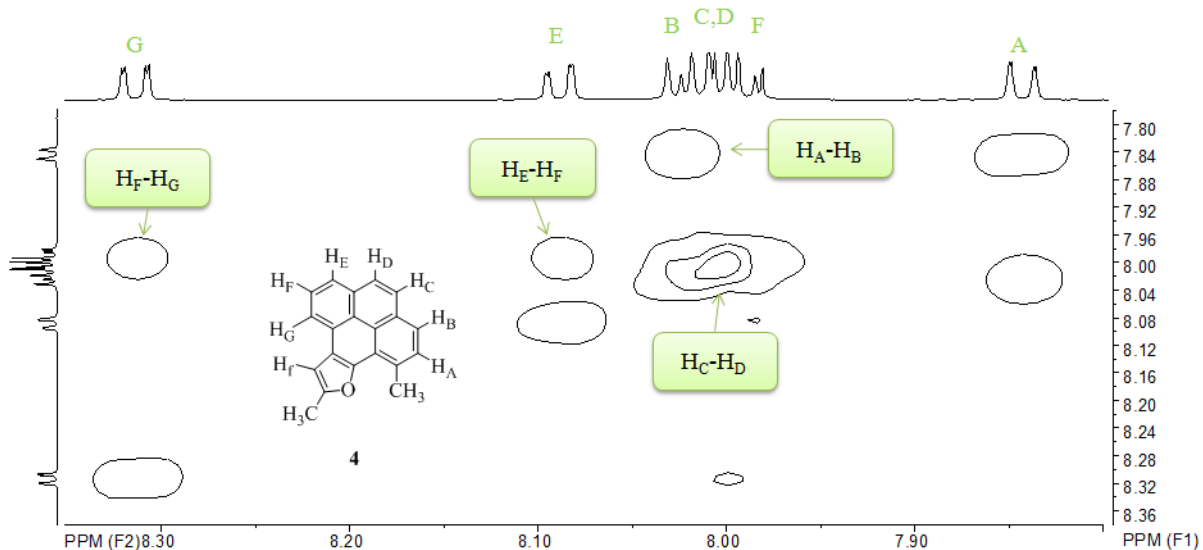




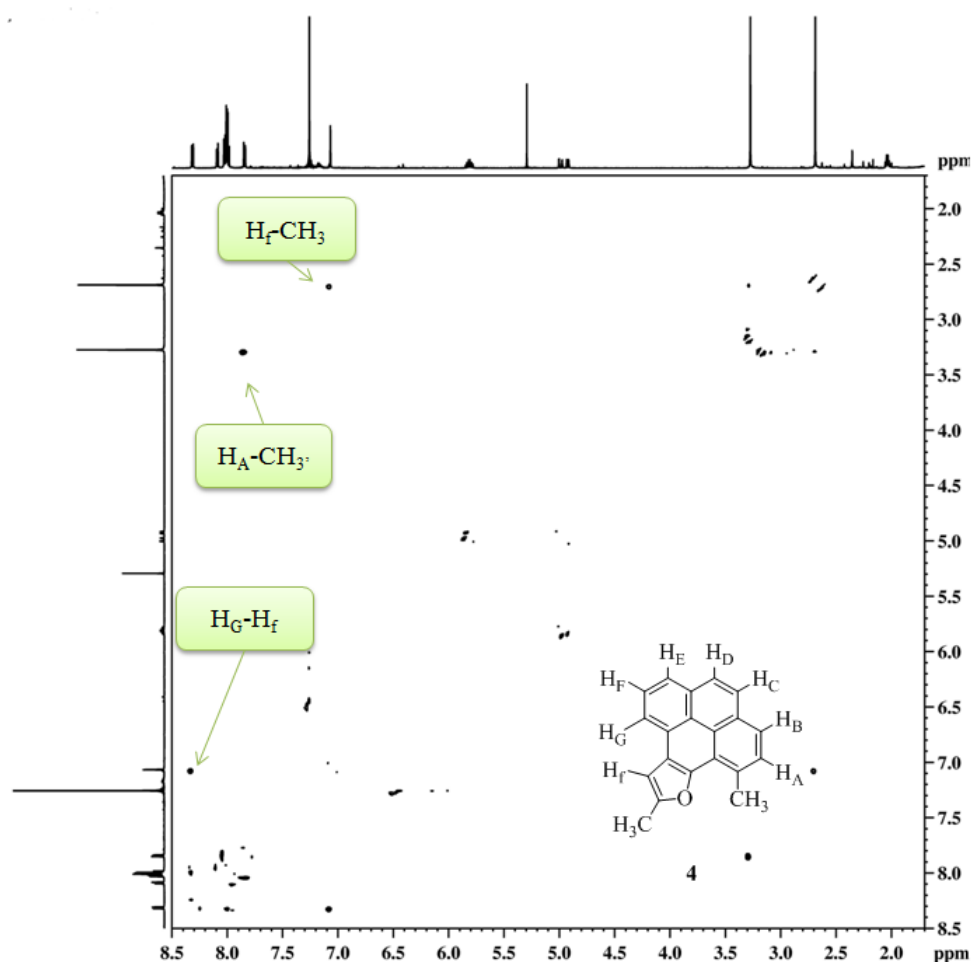
Shema 9.

Na slici 8 prikazana je usporedba  $^1\text{H}$  NMR spektara fotoproducta **2** i **4** (aromatski dio). Pretpostavka je da se pirenski derivat **4** formira kao posljedica sekundarne reakcije  $6\pi$  elektrociklizacije spoja **2** (shema 9). Signali aromatskih protona produkta **4** očekivano su pomaknuti u niže magnetsko polje (7,0 – 8,3 ppm), u odnosu na fotoproduct **2** (6,2 – 7,9 ppm) (slika 9). Uzrok tome je proširena konjugacija preko četiri benzenenske jezgre pirenskog sustava **4**. Također, u spektru istog spoja vidljiv je samo jedan furanski proton na 7,1 ppm, čime je dodatno potvrđena struktura. Položaj aromatskih potvrđen je COSY spektrom (slika 10), gdje se vidi sprežanje  $\text{H}_F - \text{H}_G$ ,  $\text{H}_E - \text{H}_F$ ,  $\text{H}_C - \text{H}_D$ ,  $\text{H}_A - \text{H}_B$  protona, kao i NOESY spektrom (slika 11) koji prikazuje interakcije protona  $\text{H}_f - \text{H}_g$ , te  $\text{H}_A - \text{CH}_3$ , kao i  $\text{H}_f - \text{CH}_3$ .


 Slika 8. Usporedba  $^1\text{H}$  NMR spektara fotoprodukta **2** i **4**

 Slika 9. Aromatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektara fotoprodukta **4**

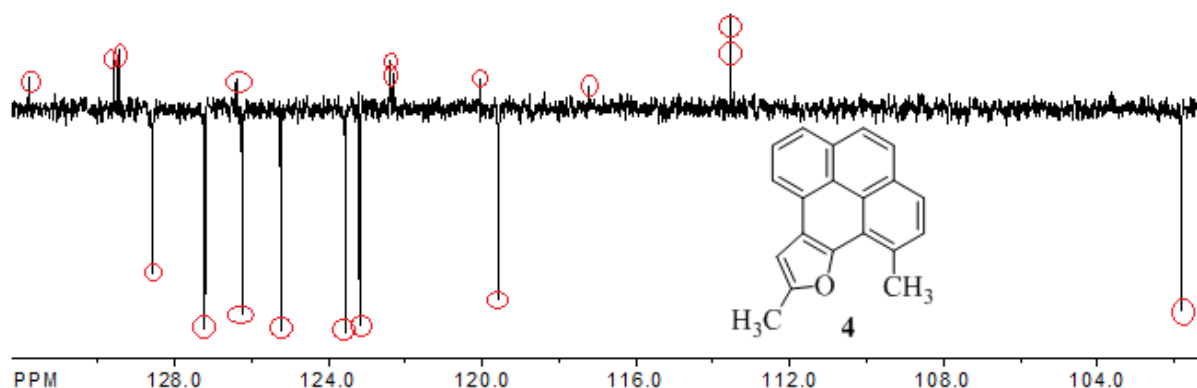


Slika 10. COSY spektar fotoprodukta 4



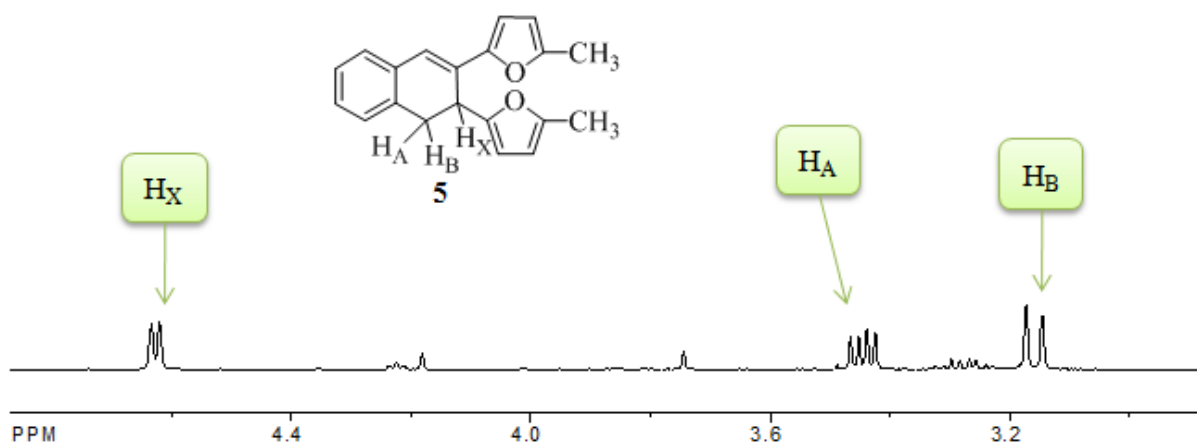
Slika 11. NOESY spektar fotoprodukta 4

$^{13}\text{C}$  NMR spektar prikazuje 8 dubleta i 10 singleta u aromatskom dijelu spektra između 100 i 132 ppm-a, koji odgovaraju broju C atoma fotoproducta **4** (slika 12).

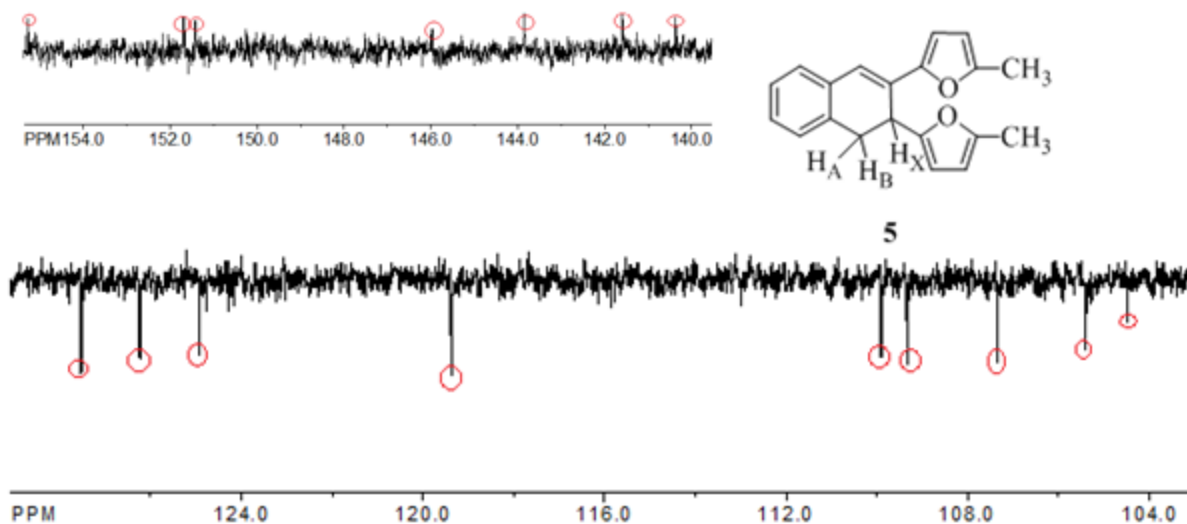


Slika 12.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar fotoproducta **4**

Na slici 13 prikazan je alifatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra dihidronaftalenskog derivata **5** gdje se jasno može vidjeti karakteristični model "ABX sustava" s tri vodikova atoma. Vidljiva su dva protona  $\text{H}_\text{A}$  i  $\text{H}_\text{B}$  koja se sprežu geminalnom spregom od 16,67 Hz. Također, proton  $\text{H}_\text{A}$  u sprezi je i s protonom  $\text{H}_\text{X}$  spregom od 8,38 Hz. Strukturu dodatno potvrđuje i  $^{13}\text{C}$  NMR spektar (slika 14) koji ima odgovarajući broj signala.

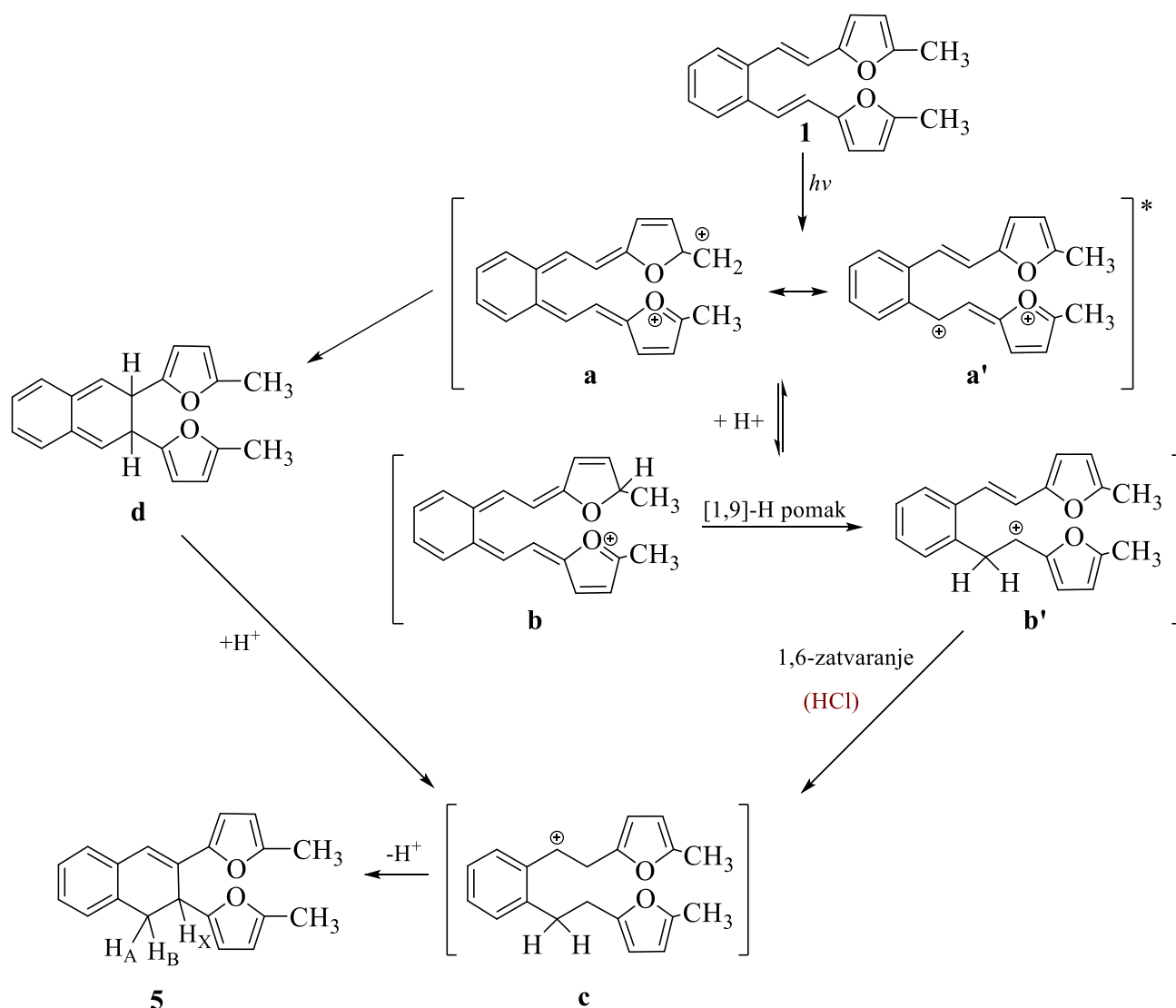


Slika 13. Alifatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra ABX fotoproducta **5**



Slika 14.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar fotoprodukta **5**

Mehanizam formiranja dihidronaftalenskog produkta **5** prikazan je na shemi 10. Pretpostavka je da u pobuđenom stanju dolazi do polarizacije molekule (**a,a'**)<sup>24</sup> te protoniranja i stvaranja intermedijera **b** koji [1,9]-pomakom vodika prelazi u karbokationski intermedijer **b'**. Nadalje, intermedijer **b'** podliježe 1,6-zatvaranju u intermedijer **c**, koji deprotoniranjem daje konačni produkt **5**. Osim 1,6-zatvaranja protoniranog intermedijera **b'**, dihidronaftalenski derivat može nastati i protoniranjem već cikliziranog spoja **d**.



Shema 10.

Produkti dobiveni uz prisutnost klorovodične kiseline potpuno su različiti od produkata dobivenih u neutralnom mediju. Primaran fotokemijski proces u neutralnom mediju je reakcija cikloadicije do biciklo[3.2.1]oktadienskog derivata **3** (shema 7). Ova reakcija je dobro poznata te se već niz godina koristi kao jednostavna fotokemijska metoda za dobivanje kompliciranih polcikličkih struktura.<sup>9,13,14</sup> Osim reakcije cikloadicije, u neutralnom mediju je primijećen i proces 10  $\pi$  elektrociklizacije, čime je dobiven interesantan ciklizacijski spoj **2**. Nasuprot tome, ukoliko se fotokemijska reakcija provodi pri nižoj pH vrijednosti, mehanizam reakcije se mijenja, te kao glavni produkt nastaje dihidrinaftalenski derivat **5** (shema 9). Spoj **5** dobiven je kao posljedica 6  $\pi$  elektrociklizacije i protoniranja. Biciklička struktura **3** u ovom slučaju nije primijećena. Ciklizacijski produkt **2**, dobiven u neutralnom mediju, primijećen je i pri sniženom pH. Međutim, u kiselom mediju ovaj spoj podliježe i sekundarnoj 6  $\pi$  elektrociklizaciji pri čemu je dobiven i fotoprodukt **4**.

Osim utjecaja pH vrijednosti na mehanizam fotokemijske reakcije, na temelju dosadašnjih istraživanja<sup>10,11</sup>, može se dati usporedba i utjecaja heteroatoma. Naime, prethodno dobiveni rezultati na analognom tiofenskom derivatu **C** (Shema 2) ukazuju na potpuno drukčije fotokemijsko ponašanje furanskih i tiofenskih derivata. Iako su strukture vrlo slične, promjena heteroatoma, uslijed različite raspodjele elektrona i aromatskog karaktera furana i tiofena, može u potpunosti promijeniti reakcijski mehanizam. U skladu s tim, biciklo[3.2.1]oktadienska struktura **3**, koja je dobivena u slučaju furanskog derivata u neutralnom mediju, kod analognog tiofenskog derivata nije primijećena (shema 2). Također, furanski ciklizacijski produkti **2** i **4** dobiveni u kiselom mediju, nisu nađeni u slučaju tiofenskog derivata (shema 3). Tiofenski spoj **C**, osim 1,6-zatvaranja i dobivanja dihidronaftalenskog produkta, u kiselom mediju pokazuje tendenciju i k 1,5-zatvaranju i formiranju indenskih struktura, koje nisu nađene kod furanskog derivata.

Budući da je biciklo[3.2.1]oktadienski skelet nađen u nizu biološki aktivnih spojeva,<sup>15</sup> biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **3** poslan je i na biološka ispitivanja.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

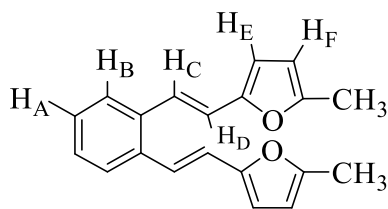
#### 3.1 Opće napomene

Osvjetljavanje uzoraka provedeno je u fotokemijskom reaktoru Rayonet RPR 100 koji sadrži 16 žarulja uskog spektra (RPR 350 nm). Na kolonama punjenim silika-gelom (Fluka 0,063-0,2 nm) i na pločama presvučenim tankim slojem silika-gela (0,2 mm, Kiselgel 60 F<sub>254</sub>, Merck) provedena su kromatografska odjeljivanja. Za identifikaciju sintetiziranih spojeva i određivanje njihove čistoće koristili su se nuklearna magnetska rezonancija (<sup>1</sup>H NMR i <sup>13</sup>C NMR) i UV-spektrofotometrija. <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spektri snimljeni su na instrumentu Bruker AV-600 na 600 odnosno 150 MHz. Svi NMR spektri snimani su u CDCl<sub>3</sub> 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 snimljeni su na Varian Cary 50 UV/VIS spektrofotometru. Tališta su određena na Original Kofler Mikroheitztisch uređaju (Reichert, Wien) i nisu korigirana.

#### 3.2 Sinteza $\beta,\beta'$ -disupstituiranog derivata *o*-divinilbenzena 1

U okrugloj trogloj tikvici od 250 ml otopljeno je 3,94 g (0,005 mol) difosfonijeve soli  $\alpha,\alpha'$ -*o*-ksilendibromida u 100 ml apsolutnog etanola (sušen na molekulskim sitima). U nastalu bijelu suspenziju nakon pola sata miješanja dodan je aldehid 5-metilfural (0,011 mol, 1,21 eq) nakon čega je uz miješanje dokapana prethodno pripremljena otopina natrijevog etoksida (0,253 g natrija otopljeno u 15 ml apsolutnog etanola). Reakcijska smjesa ostavljena je preko noći na miješanju nakon čega je etanol uparen do suha, a ostatak je ekstrahiran u toulenu uz prethodno dodavanje 100 ml vode. Nakon ekstrakcije organski sloj stavljen je na sušenje dodatkom MgSO<sub>4</sub>. Nakon uparavanja toluena ostatak je pročišćen kromatografijom na koloni punjenoj silika-gelom uz petroleter kao eluens. Prema <sup>1</sup>H NMR spektru sirova smjesa sadrži *cis,cis*-, *cis-trans*- i *trans,trans*-izomere. Nizom uzastopnih kolonskih kromatografija izoliran je samo *trans,trans*-izomer u iskorištenju od 43%.



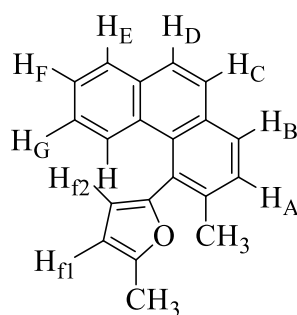


1

**trans,trans-2-metil-5-[(E)-2-{2-[(E)-2-(5-metilfuran-2-il)etenil]fenil}etenil]furan (1):** žuti kristali; t.t. 60-65 °C; Rf = 0,42 (PE:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 9:1); UV (96% EtOH)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ): 298 (9069); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 600 MHz)  $\delta$ /ppm: 7,48-7,52 (m, 2H, H – H<sub>B</sub>), 7,32 (d,  $J_{C,D}$  = 16,1 Hz, 2H, H – H<sub>D</sub>), 7,19-7,23 (m, 2H, H – H<sub>A</sub>), 6,73 (d,  $J_{C,D}$  = 16,1 Hz, 2H, H – H<sub>C</sub>), 6,25 (d,  $J_{E,F}$  = 3,3 Hz, 2H, H – H<sub>E</sub>), 6,02 (d,  $J_{E,F}$  = 3,3 Hz, 2H, H – H<sub>F</sub>), 2,32 (s, 3H, H - CH<sub>3</sub>), 2,19 (s, 3H, H - CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR: 151,90 (s), 151,54 (s), 150,83 (s), 150,15 (s), 135,27 (s), 126,82 (d), 125,59 (d), 122,75 (d), 118,40 (d), 109,51 (d), 107,30 (d), 13,29 (q).

### 3.3 Fotokemija $\beta,\beta'$ -disupstituiranog derivata *o*-divinilbenzena 1 u neutralnom mediju

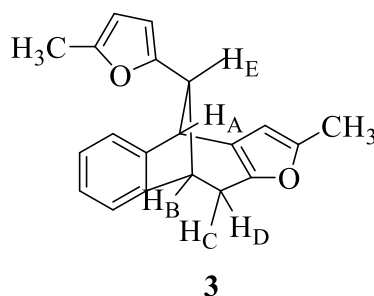
Smjesa *cis,cis*-, *cis-trans*- i *trans,trans*-izomerapočetnog spoja 1 otopljena je u toluenu, propuhana pola sata argonom te osvijetljavana u Rayonetu (125 W) u kvarcnoj kiveti na 350 nm 16 h. Nakon osvijetljavanja toluen je uparen do suha, a reakcijska smjesa je kromatografirana na koloni punjenoj silika-gelom uz petroleter kao eluens. U prvim frakcijama izoliran je fenantrenski derivat 2 (15%), nakon čega slijedi biciklo[3.2.1]oktadienski derivat 3 (17%).



2

**2-metil-5-(3-metilfenantren-4-il)furan (2):** bijeli kristali; Rf=0,45 (PE:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 9:1); t.t 55-60°C; UV (96% EtOH)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ): 354 (1406), 337 (1640), 299 (8531), 287 (9181), 268 (14892, sh), ; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 600 MHz)  $\delta$ /ppm: 7,83 (d,  $J_{A,B}$  = 8 Hz, 1H, H -

H<sub>B</sub>), 7,8 (d,  $J_{D,E} = 7,8$  Hz, 1H, H - H<sub>E</sub>), 7,67 (dd, 2H,  $J_{D,E} = 7,8$ ;  $J_{C,D} = 13,3$  Hz, H - H<sub>D</sub>, H<sub>C</sub>), 7,5 (d,  $J_{A,B} = 8$  Hz, 1H, H - H<sub>A</sub>), 7,44-7,48 (m, 1H, H - H<sub>F</sub>), 7,25-7,29 (m, 1H, H - H<sub>G</sub>), 7,24 (1H, H - H<sub>H</sub>), 2,44 (s, 3H - CH<sub>3</sub>), 2,39 (s, 3H - CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 150 MHz)  $\delta$ /ppm: 138,3 (s); 133,12 (s); 131,19 (s); 130,34 (s); 129,87 (s); 129,27 (d); 128,05 (d); 127,83 (d); 127,09 (s); 126,54 (d); 126,43 (d); 126,2 (d); 125,49 (d); 124,95 (d); 113,52 (s); 109,38 (d); 106,86 (d), 18,7 (q), 13,57 (q).



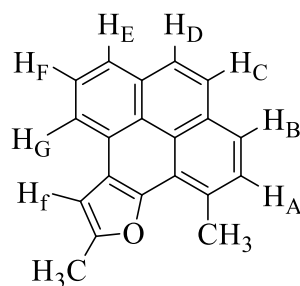
**11-metil-14-(5-metilfuran-2-il)-10-oksatetraciklo[6.5.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]tetradeka-2,4,6,9(13),11-pentaen (3):** bezbojno ulje;  $R_f=0,12$  (PE:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 9:1); UV (96% EtOH)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ) = 278 (1588), 270 (1701), 229 (17183, sh); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 600 MHz)  $\delta$ /ppm: 7,28 (d,  $J = 7,08$  Hz, 1H, H - ar), 7,01 - 7,08 (m, 3H, H - ar), 5,85 (d,  $J = 0,7$  Hz, 1H), 5,67 (dd,  $J = 1; 3$  Hz, 1H), 5,49 (d,  $J = 3$  Hz, 1H), 3,92 (s, 1H, H - H<sub>A</sub>), 3,71 - 3,75 (m, 1H, H - B), 3,52 (s, 1H, H - H<sub>E</sub>), 3,22 (dd,  $J = 4,97$ ;  $J_{C,D} = 16$  Hz, 1H, H - H<sub>C</sub>), 2,68 (d,  $J_{C,D} = 16$  Hz, 1H, H - H<sub>D</sub>), 2,19 (s, 3H, H - CH<sub>3</sub>), 2,17 (s, 3H, H - CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 150 MHz)  $\delta$ /ppm: 154,85 (s), 150,07 (s), 149,79 (s), 149,66 (s), 144,07 (s), 142,45 (s), 126,19 (d), 125,79 (d), 124,93(s), 123,97 (d), 120,6 (d), 105,34 (q), 105,05 (q), 103,77 (d), 52,33 (d), 44,77 (d), 43,57 (d), 30,97 (t), 13,10 (q), 12,95 (q).

### 3.4 Fotokemija $\beta,\beta'$ -disupstituiranog derivata *o*-divinilbenzena 1 u kiselom mediju

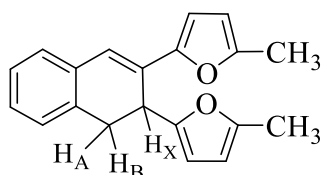
*Osvjetljavanje se odvija uz prisutnost solne kiseline*

Smjesa izomera početnog spoja otopljena je u acetonitrilu p.a., kojemu je dodana solna kiselina p.a. (36 %, 1 ml, 35 eq), propuhana je trideset minuta argonom te osvjetljava u Rayonetu (125 W) u kvarcnoj kivetu na 350 nm. Nakon osvjetljavanja (1 sat) reakcijska smjesa neutralizirana je s 10 %-tnom vodenom otopinom natrijevog hidroksida (10 ml) do ~ pH 7, te ekstrahirana s etil-acetatom (4 × 5 ml). Nakon sušenja sa MgSO<sub>4</sub> organski sloj je

uparen do suha, a ostatak je kromatografiran na koloni punjenoj silika-gelom uz petroleter kao eluens. U prvim frakcijama izoliran je pirenski derivat **4** (11%), nakon čega slijedi fenantrenski produkt **2** (16%), te hidronaftalenski derivat **5** (17%).

**4**

**8,10-dimetilpiren[4,5-b]furan (4):**  $R_f=0,55$  (PE:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 9:1); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 600 MHz)  $\delta$ /ppm: 8,31 (dd,  $J_{F,G}= 7,8$  Hz, 1H, H - H<sub>G</sub>), 8,09 (dd,  $J_{E,F}= 7,5$  Hz, 1H, H - H<sub>E</sub>), 8,02 (d,  $J_{A,B}= 7,7$  Hz, 1H, H - H<sub>B</sub>), 8,0 (dd,  $J = 14,8; 8,7$  Hz, 2H, H - H<sub>C</sub>, H<sub>D</sub>), 7,99 (t,  $J_{F,G}= 7,8$  Hz;  $J_{F,E}= 7,5$  Hz, 1H, H - H<sub>F</sub>), 7,85 (dd,  $J_{A,B}= 7,7$ ;  $J = 1$  Hz, 1H, H - H<sub>A</sub>), 7,07 (s, 1H, H - H<sub>f</sub>), 3,28 (s, 3H, H - CH<sub>3</sub>), 2,69 (s, 3H, H - CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 150 MHz)  $\delta$ /ppm: 131,79 (s); 129,57 (s); 129,46 (s); 128,57 (d); 127,21 (d); 126,39 (s); 126,24 (d); 125,23 (d); 123,55 (d); 123,18 (d); 122,41 (s); 122,32 (s); 120,07 (s); 119,57 (d); 117,23 (s); 113,54 (s); 101,81 (d); 13,59 (q);

**5**

**5,5'-(1,2-dihidronaftalen-2,3-diil)bis(2-metilfuran) (5):** žuto ulje,  $R_f= 0,39$  (PE:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 9:1); UV (96% EtOH)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ): 349 (10668), 334 (13416), 319 (10668, sh), 295 (7058, sh), 252 (5450, sh), 228 (10946); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300 MHz)  $\delta$ /ppm: 7,53 (d,  $J = 7,34$  Hz, 1H), 7,16 - 7,25 (m, 3H, H-ar), 6,85 (d,  $J = 1,6$  Hz, 1H), 6,11 (d,  $J = 3$  Hz, 1H), 5,9 (d,  $J = 2,67$  Hz, 1H), 5,72 (s, 2H), 4,63 (d,  $J_{B,X}= 8,38$ , 1H, H - H<sub>X</sub>), 3,44 (dd,  $J_{A,X}= 8,38$ ;  $J_{A,B}= 16,76$  Hz, 1H, H - H<sub>A</sub>), 3,16 (d,  $J_{A,B}= 16,76$  Hz, 1H, H - H<sub>B</sub>), 2,27 (s, 3H, H - CH<sub>3</sub>), 2,24 (s, 3H, H - CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 150 MHz)  $\delta$ /ppm: 155,26 (s), 151,69 (s), 151,43 (s), 145,97 (s), 143,85 (s), 143,85 (s), 141,59 (s), 140,37 (s), 126,19 (d), 125,79 (d), 123,96 (d), 120,6 (d), 106,25 (d), 105,34 (d), 105,05 (d), 104,37 (d), 103,77 (d), 52,34 (d), 41,35 (d), 38,02(s).

## 4. ZAKLJUČAK

Wittigovom reakcijom iz difosfonijeve soli  $\alpha,\alpha'$ -*o*-ksilendibromida i aldehida (5-metilfurfural) sintetiziran je  $\beta,\beta'$ -disupstituirani derivat *o*-divinilbenzena **1** u iskorištenju od 72%.

Osvjetljavanjem  $\beta,\beta'$ -disupstituiranog derivata *o*-divinilbenzena **1** u neutralnom mediju nastaje biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **3** (17%) kao glavni produkt 1,6-zatvaranjem preko biradikalnog intermedijera. Osim bicikličkog spoja, reakcijom  $10\pi$  elektrociklizacije uz eliminaciju vode nastaje fenantrenski derivat **2**.

U kiselom mediju osvjetljavanjem  $\beta,\beta'$ -disupstituiranog derivata *o*-divinilbenzena **1** dobiveni su dihidronaftalenski derivat **5**, pirenski derivat **4** te fenantrenski fotoprodukt **2**, koji nastaje i u neutralnom mediju. Kao glavni produkt dobiven je dihidronaftalenski derivat **5**, u iskorištenju od 17%, kombinacijom protoniranja i 1,6-zatvaranja. Fotoprodukt **4** nastao je kao posljedica sekundarne  $6\pi$  elektrociklizacije fenantrenskog derivata **2**.

Ova istraživanja su pokazala da se promjenom heteroatoma i pH vrijednosti znatno može utjecati na reakcijski mehanizam i time dobiti nove policikličke strukture, interesantne za daljnja biološka ispitivanja.

Svi nastali produkti u potpunosti su okarakterizirani spektroskopskim metodama.

## 5. LITERATURA

1. Wardle, B., *Principles and Applications of Photochemistry*, John Wiley and Sons, Manchester, 2009.
2. Coyle, J.D., *Introduction to Organic Photochemistry*, John Wiley and Sons, Great Britain, 1986., 2 – 104.
3. Odak, I., Škorić, I., *Organska fotokemija: principi i primjena*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2017., 13 – 19.
4. Pine, S. H., *Organska kemija*, 3. izmjenjeno izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1994., 1022 – 1156.
5. Filipović, I., Lipanović, S., *Opća i anorganska kemija*, 9.izd., Školska knjiga, Zagreb, 1995., 255 – 257.
6. Wayne, R. P., *Photochemistry*, Butterworth & Co, London, 1970.
7. Klán, P. i Wirz, J., *Photochemistry of organic compounds: From Concepts to Practice*, Wiley, Chichester, 2009.
8. Woodward, R. B.; Hoffmann, R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **8** (11) (1965) 2511 – 2513.
9. Škorić, I., Basarić, N., Marinić, Ž., Višnjevac, A., Kojić-Prodić, B., Šindler-Kulyk, M., *Chem. Eur. J.*, **11** (2005) 534 – 551.
10. Vuk, D., Marinić, Ž., Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Šindler-Kulyk, M., *Tetrahedron*, **68** (2012) 6873 – 6880.
11. Vuk, D., Marinić, Ž., Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Šindler-Kulyk, M., *Croat. Chem. Acta*, **85** (4) (2012) 425 – 434.
12. Morrison, R.T., Boyd, R.N., *Organska kemija*, 3. izd., Liber, Zagreb, 1979., 714 – 716.
13. Vidaković, D., Škorić, I., Horvat, M., Marinić, Ž., Šindler-Kučyk, M., *Tetrahedron*, **64** (2008) 3928 – 3934.
14. Škorić, I., Šindler-Kulyk, M., *Kem. Ind.*, **56** (3) (2007) 135 – 143.
15. Pisset, M., Coquerel, Y., Rodriguez, J., *Chem. Rev.*, **113** (2013) 525 – 595.

## **ŽIVOTOPIS:**

U Topuskom sam 2007. godine završila Osnovnu školu Vladimira Nazora Topusko. Opću gimnaziju pohađala sam u Srednjoj školi Glina u Glini gdje sam 2011. godine maturirala. Iste godine upisala sam preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Tokom preddiplomskog studija stručnu praksu sam odradila u prehrambenoj industriji Vivera d.o.o.. Završni rad izradila sam na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu uz mentorstvo prof. dr. sc. Vanje Kosara na temu Odstupanje od idealnog strujanja u cijevnim reaktorima. Diplomski studij Ekoinženjerstvo upisala sam 2015. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Sudjelovala sam na XI. Susretu mladih kemijskih inženjera 2016. godine s posterskim priopćenjem.