

# Fotokemijske transformacije $\beta,\beta'$ -disupstituiranog 3-furanskog derivata o-divinilbenzena

---

Markotić, Mateja

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:208418>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mateja Markotić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mateja Markotić

**FOTOKEMIJSKE TRANSFORMACIJE  $\beta, \beta'$  –  
DISUPSTITUIRANOG 3-FURANSKOG DERIVATA O-  
DIVINILBENZENA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Dragana Vuk

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

Dr. sc. Ivana Šagud

V. pred dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, rujan 2017.

## SAŽETAK

U cilju nastavka proučavanja utjecaja heterocikličke jezgre na fotokemijsko ponašanje supstituiranih *o*-divinilbenzena razvijena je sinteza novih supstituiranih *o*-divinilbenzena s furanskom jezgrom. Wittigovom reakcijom sintetiziran je  $\beta,\beta'$ -disupstituiran 3-furanski derivat *o*-divinilbenzena (**1**) u obliku smjese 3 izomera. Fotokemijskom reakcijom spoja **1** dobiven je novi produkt **2**. Novo pripremljeni spojevi u potpunosti su okarakterizirani spektroskopskim metodama.

**Ključne riječi:** furan, *o*-divinilbenzen, Wittigova reakcija, fotokemija, cikloadicija

## **SUMMARY**

In aim to study an influence of heterocyclic moiety, the new method for synthesis of furan of *o*-divinylbenzene is developed. The compound **1** was synthesized by Wittig reaction. By irradiation of compound **1** the new product **2** was obtained and spectroscopically characterized.

**Keywords:** furan, *o*-divinylbenzene, Wittig reaction, photochemistry, cycloaddition

# SADRŽAJ

|   |    |
|---|----|
| UVOD.....   | 1  |
| 1. TEORIJSKI DIO .....                                      | 2  |
| 1.1. Pericikličke reakcije .....                            | 2  |
| 1.2. Cikloadicijske reakcije.....                           | 3  |
| 1.3. Cikloadicija aromatskih spojeva.....                   | 7  |
| 1.4. Cikloadicija heterocikličkih spojeva.....              | 11 |
| 1.5. Reakcije ciklizacije .....                             | 12 |
| 2. REZULTATI I RASPRAVA.....                                | 15 |
| 2.1. Sinteza i karakterizacija početog spoja <b>1</b> ..... | 15 |
| 2.2. Fotokemijska reakcija spoja <b>1</b> .....             | 18 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....                                | 21 |
| 3.1. Opće napomene.....                                     | 21 |
| 3.2. Sinteza početog spoja <b>1</b> .....                   | 22 |
| 3.3. Fotokemijska reakcija spoja <b>1</b> .....             | 23 |
| 4. ZAKLJUČAK .....  | 24 |
| 5. POPIS LITERATURE .....                                   | 25 |
| 6. ŽIVOTOPIS .....  | 26 |

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

*Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Dragani Vuk na stručnom vodstvu, prijateljskom odnosu, pristupačnosti i neizmjernoj pomoći u laboratoriju i izradi završnog rada. Također zahvaljujem i ostalim djelatnicima zavoda na susretljivosti i ljubaznosti.*

## UVOD

Fotokemijske reakcije su reakcije u kojima je kemijska promjena izazvana svjetlošću. Svjetlost se označava kao elektromagnetsko zračenje u vidljivom i ultraljubičastom dijelu spektra, a većina događaja koji se odvijaju na molekularnoj razini nakon apsorpcije fotona su kemijske promjene.<sup>1</sup> Posljedica apsorpcije svjetlosti je nastajanje pobuđenih stanja čija se kemijska i fizikalna svojstva jako razlikuju od svojstava izvornih molekula. Te nove kemijske vrste mogu se raspasti, tvoriti nove strukture, kombinirati jedna s drugom ili sa drugim molekulama ili prenijeti elektrone, atome vodika, protone ili njihovu elektronsku energiju ekscitacije na druge molekule. Fotokemija se provodi da bi se dobile složene molekule koje se teško sintetiziraju kemijskim reakcijama.

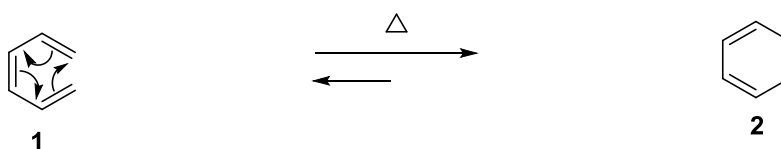


# 1. TEORIJSKI DIO

## 1.1. Pericikličke reakcije

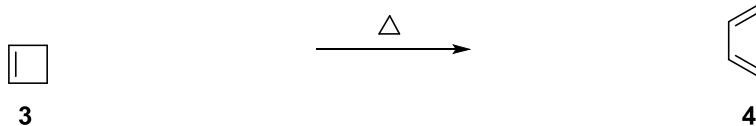
Periciklička reakcija je reakcija u kojoj ne nastaju reaktivni međuproducti te ju karakterizira cikličko prijelazno stanje. Pericikličkim reakcijama je potrebna svjetlost ili toplina te su one stereospecifične. Jedan stereoizomer reaktanata tvori jedan stereoizomer produkta. Pericikličke reakcije se dijele na elektrocikličke reakcije i reakcije cikloadicije.

Elektrociklička reakcija je reverzibilna reakcija koja može uključivati zatvaranje ili otvaranje prstena. Elektrocikličko zatvaranje prstena je intramolekularna reakcija koja tvori ciklički produkt koji sadrži jednu  $\sigma$  vezu više i jednu  $\pi$  vezu manje od reaktanta (shema 1).



Shema 1. Elektrocikličko zatvaranje prstena

Elektrociklička reakcija otvaranja prstena je reakcija u kojoj se  $\sigma$  veza cikličkog reaktanta cijepa da se dobije konjugirani produkt s još jednom vezom (shema 2).<sup>1</sup>

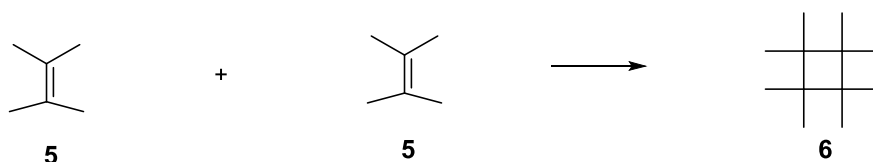


Shema 2. Elektrocikličko otvaranje prstena

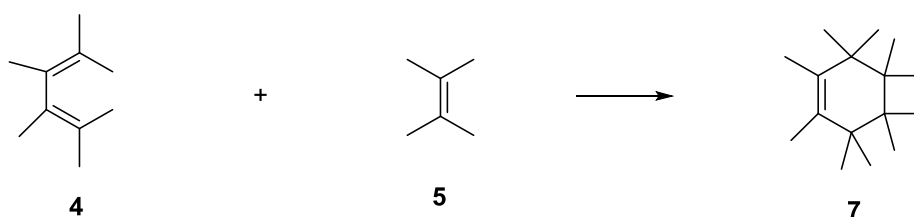
## 1.2. Cikloadicijske reakcije

Reakcije cikloadicije su reakcije između dva spoja sa  $\pi$  vezama koje tvore ciklički produkt s dvije nove  $\sigma$  veze. Kao i elektrocikličke reakcije, cikloadicija je stereospecifična reakcija u kojoj ne nastaje reaktivni međuprodukt a tijekom reakcije je određen simetrijom molekularnih orbitala reaktanata. Reakcije cikloadicije mogu pokrenuti toplina (termički uvjeti) ili svjetlost (fotokemijski uvjeti). Cikloadicija je određena brojem  $\pi$  elektrona u oba reaktanta. Jedna klasifikacija ovih reakcija temelji se na broju atoma prstena koji proizlaze iz svake od reakcijskih jedinica. Jedna od najjednostavnijih cikloadicijskih reakcija je [2 + 2] cikloadicija poput reakcije dvaju alkena (**5**) kojom se formira ciklobutan (**6**) (shema 3).<sup>2</sup>

U reakciji [4 + 2] cikloadicije novi šesteročlani prsten (**7**) nastaje iz dvoatomskog spoja i četveroatomskog spoja, kao što je alken (**5**) i konjugirani dien (**4**) (shema 4).<sup>3</sup>



Shema 3. Reakcija [2 + 2] cikloadicije



Shema 4. Reakcija [4 + 2] cikloadicije

Za razumijevanje reakcija cikloadicije ispituju se  $p$  orbitale terminalnih ugljika oba reaktanta. Veza može nastati samo kada se mogu kombinirati slične faze oba seta  $p$  orbitala. Moguća su dva načina reakcije: suprafacijalna i antarafacijalna cikloadicija.<sup>1</sup>

Suprafacijalna cikloadicija se odvija kada su slične faze  $p$  orbitala od oba reaktanta na istoj strani  $\pi$  sustava tako da nastaju dvije vezne interakcije (shema 5).



Shema 5. Suprafacijalno nastajenje veze

Antarafacijalna cikloadicija se odvija kada se jedan  $\pi$  sustav mora okrenut da bi poravnao slične faze  $p$  orbitala terminalnih ugljika reaktanta (shema 6).

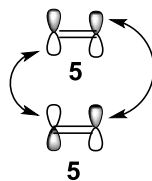


Shema 6. Antarafacijalno nastajanje veze

Zbog geometrijskih ograničenja malih prstena, cikloadicije koje tvore četveročlane ili šesteročlane prstene moraju se odvijati suprafacijalnim putevima. U reakcijama cikloadicije se ispituju interakcije vezanja HOMO jedne komponente s LUMO druge komponente.

Fotokemijske  $[2 + 2]$  cikloadicije su vrlo rasprostranjene pojave, a one koje uključuju dva alkena su od velikog značaja zbog njihovog različitog mehanizma te njihove korisnosti u sintezi. Dva čimbenika koji čine takve reakcije uspješnima je činjenica da je termodinamička barijera za stvaranje ciklobutana prevladana mnogo višom unutarnjom energijom elektronski pobuđenog stanja i da su ciklički produkti gotovo uvijek manje apsorbirajući tako da obrnuta reakcija nije važna.<sup>1</sup> Za razliku od  $[4 + 2]$  cikloadicije,  $[2 + 2]$  cikloadicija se ne odvija u termičkim uvjetima, nego samo u fotokemijskim te se to može objasniti ispitivanjem simetrije HOMO i LUMO alkenskih reaktanata. U termičkoj  $[2 + 2]$  cikloadiciji slične faze  $p$  orbitala se preklapaju samo na jednom setu terminalnih ugljika. Da se slične faze preklapaju i na drugom terminalnom ugljiku, molekula se mora okrenuti kako bi se omogućio antarafacijalni put (shema 7). Ovaj proces se ne može odvijati pri formiranju malih prstena.

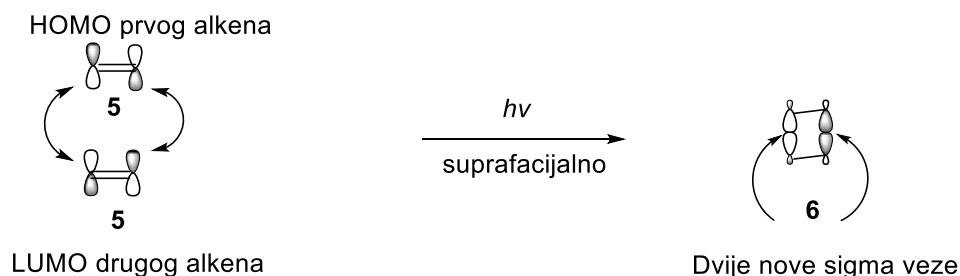
HOMO jednog alkena



LUMO drugog alkena

Shema 7. Termička [2 + 2] cikloadicija

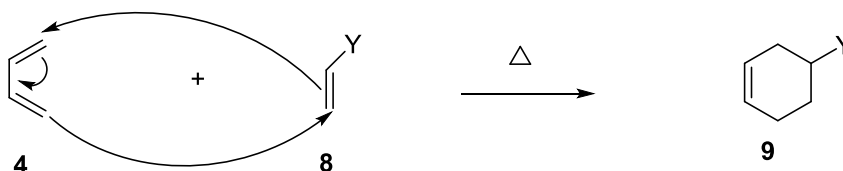
U fotokemijskoj [2 + 2] cikloadiciji, svjetlosna energija potiče elektron iz osnovnog stanja HOMO u pobuđeno stanje HOMO. Interakcija ovog pobuđenog stanja HOMO s LUMO drugog alkena omogućuje preklapanje sličnih faza oba seta  $p$  orbitala. Kao rezultat dolazi do dviju veznih interakcije te se reakcija javlja suprafacijalnim putem (shema 8).



Shema 8. Fotokemijska [2 + 2] cikloadicija

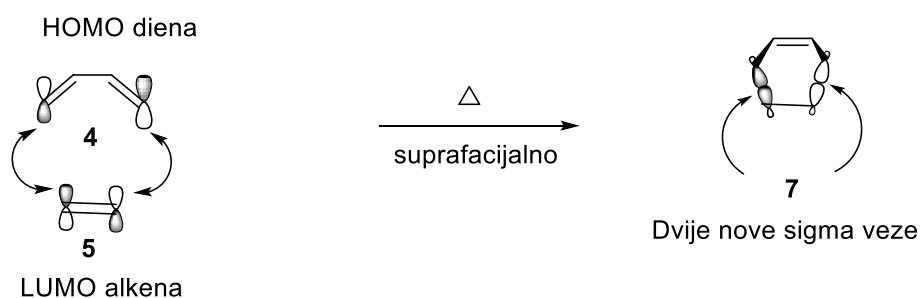
Ovo je specifičan primjer općenite cikloadicije koja uključuje paran broj  $\pi$  veza, dvije veze ukupno, svaka od jednog alkena. Fotokemijska cikloadicija koja uključuje paran broj  $\pi$  veza se odvija suprafacijalnim putem.

Diels-Alder jer termička [4 + 2] cikloadicijska reakcija (shema 9) koja uključuje 4  $\pi$ -elektrone diena i 2  $\pi$ -elektrona dienofila.



Shema 9. Mehanizam Diels – Alder reakcije

Pokretačka sila reakcije je stvaranje novih  $\sigma$ -veza, koje su energetski stabilnije od  $\pi$ -veza. Dienofil može biti alken ili alkin. U slučaju alkin dienofila, inicijalni produkt može i dalje reagirati kao dienofil, ako nije previše sterički ometan. Također, dien ili dienofil mogu biti supstituirani s kumuliranim dvostrukim vezama, kao što su supstituirani aleni. Diels Alder je, zbog svojeg širokog opsega i jednostavnosti, najznačajnija sintetska metoda za nezasićene šesteročlane prstene.<sup>2</sup> S obzirom da su dvije vezne interakcije posljedica preklapanja sličnih faza oba seta  $p$  orbitala,  $[4 + 2]$  cikloadicija se javlja pod suprafacijalnom reakcijom pri termičkim uvjetima (shema 10).



Shema 10. Termička  $[4 + 2]$  cikloadicija

Ovo je specifičan primjer općenite cikloadicije koji uključuje neparan broj  $\pi$  veza, tri veze ukupno, dvije od diena i jedna od alkena. Termička cikloadicija koja uključuje neparan broj  $\pi$  se odvija preko suprafacijalnog puta.

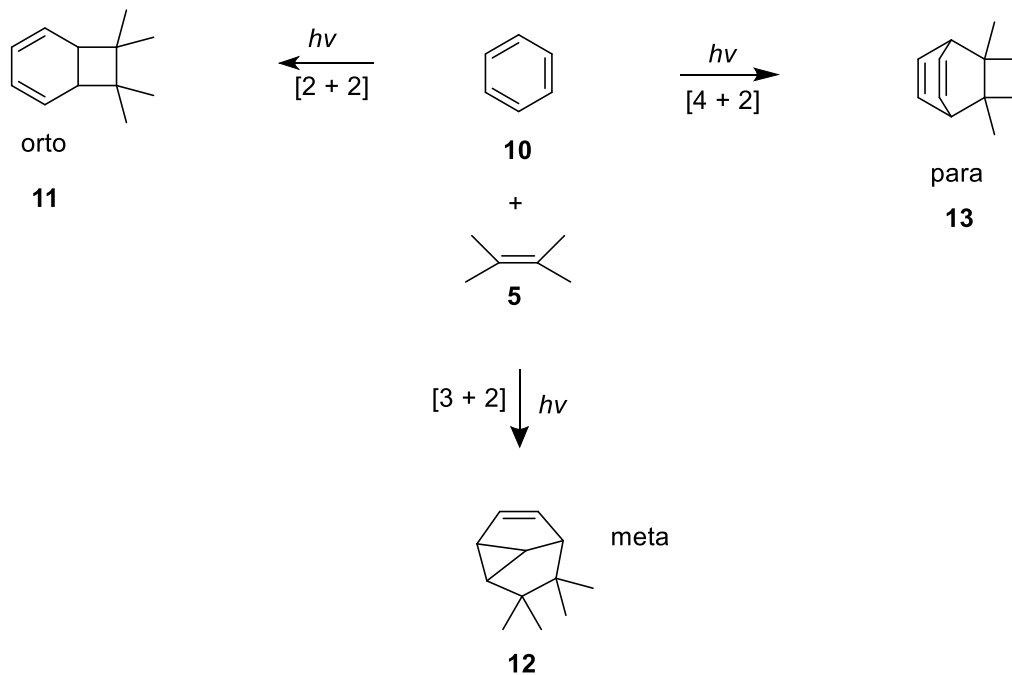
Tablica 1. prikazuje Woodward-Hoffmann pravila koja upravljaju reakcijama cikloadicije. Broj  $\pi$  veza se odnosi na ukupan broj  $\pi$  veza iz obje komponente cikloadicije. Za određeni broj  $\pi$  veza, način cikloadicije je uvijek suprotan u termičkim i fotokemijskim reakcijama.<sup>1</sup>

Tablica 1. Woodward-Hoffmann pravila za cikloadicijske reakcije

| Broj $\pi$ veza | Termička reakcija | Fotokemijska reakcija |
|-----------------|-------------------|-----------------------|
| Paran           | antarafacijalno   | suprafacijalno        |
| Neparan         | suprafacijalno    | antarafacijalno       |

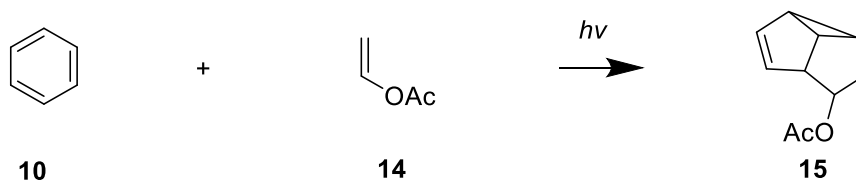
### 1.3. Cikloadicija aromatskih spojeva<sup>3</sup>

Osvjetljavanje benzena (**10**) s alkenima daje niz fotokemijskih reakcija, pretvarajući aromatske supstrate u policiklički, ne-aromatski produkt. Benzen može reagirati u *orto* (**11**), *meta* (**12**) ili *para* (**13**) položaj (Shema 11).<sup>3</sup>



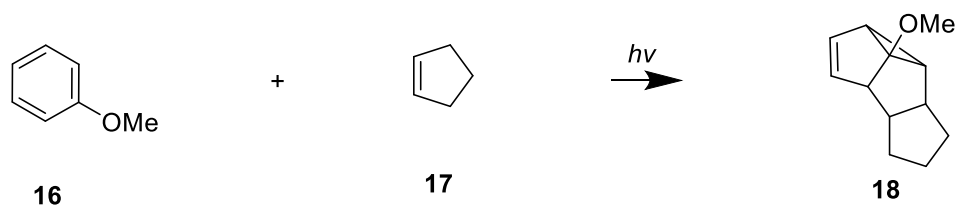
Shema 11. Tri različita načina fotocikloadicije arena u alkene

1,3-cikloadicija je strukturno najkompleksniji, ali dominantan način reakcije za mnoge benzen-alken sustave. Proizvodi su triciklički spojevi koji se sastoje od dvaju peteročlanih prstena i jednog tročlanog prstena. Primjer je reakcija benzena (**10**) s vinil acetatom (**14**) (shema 12).



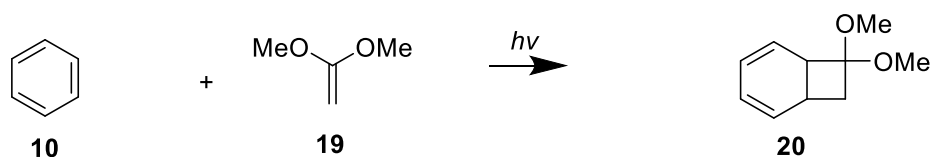
Shema 12. Reakcija benzena sa vinil acetatom

Za monosupstituirane benzene može postojati visoki stupanj regioselektivnosti, kao kod reakcije anisola (**16**) sa ciklopentenom (**17**) (shema 13).



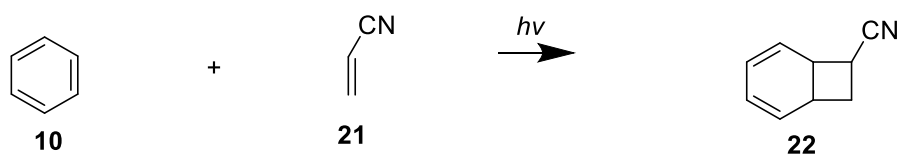
Shema 13. Reakcija anisola sa ciklopentenom

Drugi glavni način fotocikloadicije uključuje 1,2-adiciju na aromatskom prstenu. Ovaj način prevladava ako postoji velika razlika u elektron-donor/akceptor kapacitetu između aromatskog spoja i alkena. Stoga je to glavni reakcijski put kada benzen (**10**) reagira s nekim elektron-bogatim alkenom, kao što je 1,1-dimetoksietilen (**19**) (shema 14).



Shema 14. Reakcija benzena sa 1,1-dimetoksietilenom

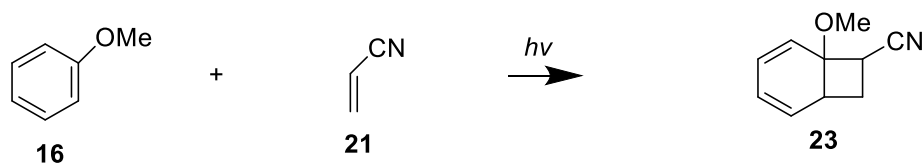
Također prevladava 1,2-adicija kada benzen (**10**) reagira s alkenom koji ima manjak elektrona, kao što je akrilonitril (**21**) (shema 15).



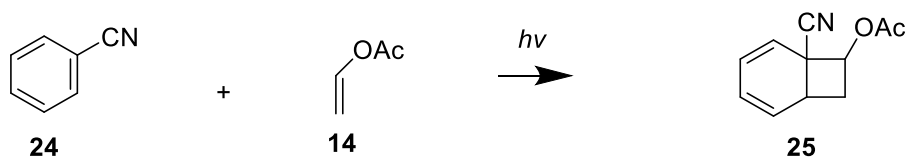
Shema 15. Reakcija benzena s akrilonitrilom

Kada reagiraju supstituirani benzeni, kao što je anisol (**16**) s akrilonitrilom (**21**) (shema 16) ili benzonitril (**24**) s vinil acetatom (**14**) (shema 17), reakcija može biti vrlo učinkovita i

regioselektivna dajući produkt u kojima su dva supstituenta na susjednim ugljikovim atomima.

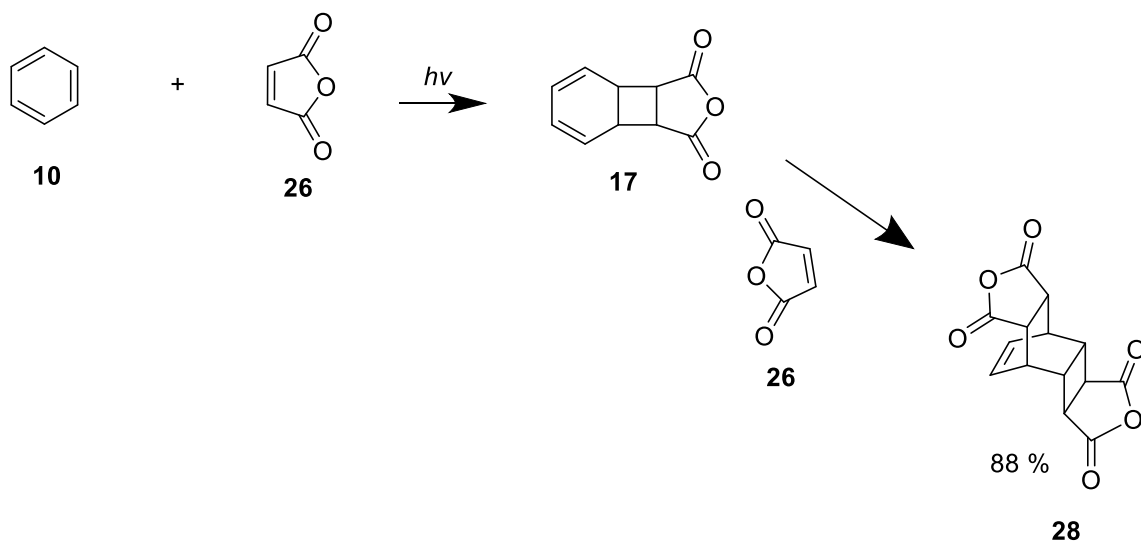


Shema 16. Reakcija anisola s akrilonitrilom



Shema 17. Reakcija benzonitrila sa vinil acetatom

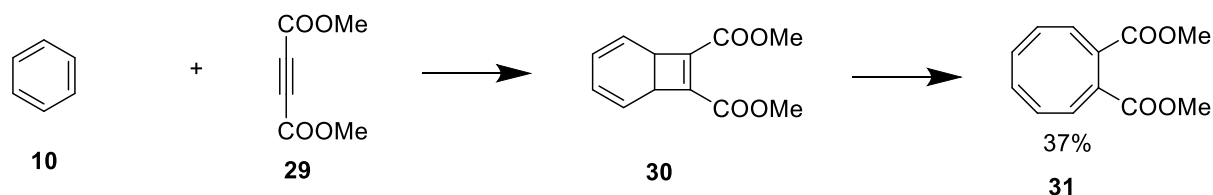
Jedna od prvih objavljenih fotocikloadicijskih reakcije benzena je bila reakcija sa maleinskim anhidridom (**26**). S obzirom da biciklički produkt koji proizlazi iz 1,2-cikloadicije sadrži cikloheksa-1,3-dien, druga molekula maleinskog anhidrida je također reagirala Diels-Alderovom reakcijom s prvotnim produktom (shema 17).



Shema 17. Reakcija benzena sa maleinskim anhidridom

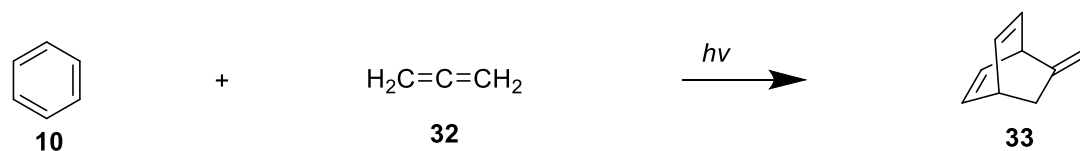


1,2-cikloadicija je najčešća reakcija benzena sa većinom alkinu te dovodi do otvaranja prstena kod početnog produkta pa do stvaranja ciklooktatraena (**31**) (shema 18).



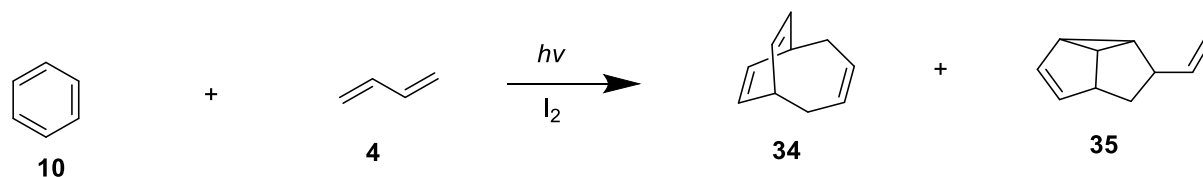
Shema 18. Reakcija benzena s alkinom

1,4-Cikloadicija je mnogo rjeđa u fotoreakcijama benzena s alkenima, ali je to glavna reakcija za dobivanje alena (shema 19).



Shema 19. Reakcija benzena sa alkenom pri čemu nastaje alen

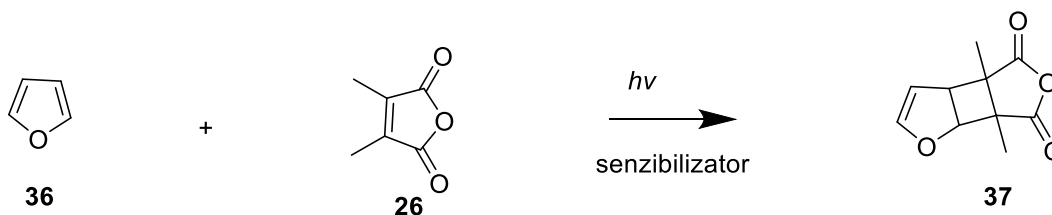
Različiti 1,4– produkti koji uključuju [4 + 4] cikloadiciju su također dobiveni uz 1,3- produkte osvjetljavanjem benzena sa dienom (shema 20). Jod osigurava da manje stabilan *trans*-cikloprodukt izomerizira u *cis*-spoj umjesto da dimerizira.



Shema 20. Osvjetljavanje benzena sa dienom

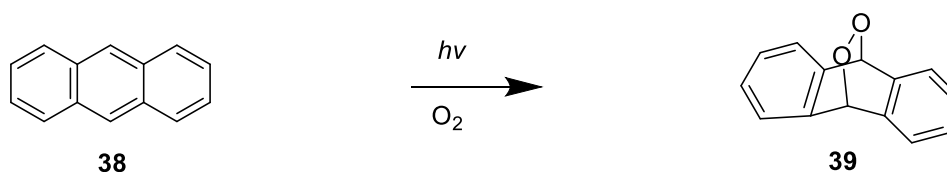
## 1.4. Cikloadicija heterocikličkih spojeva<sup>4</sup>

Heterociklički spojevi ne podliježu istoj raznolikosti fotocikloadicije s alkenima kao i analog karbociklički sustavi. Vrlo je malo informacija o fotocikloadiciji za šesteročlane heterocikle kao što je piridin, ali peteročlani heterociklički spojevi kao što su furani, daju 1,2-cikličke produkte s nizom alkena (shema 21).



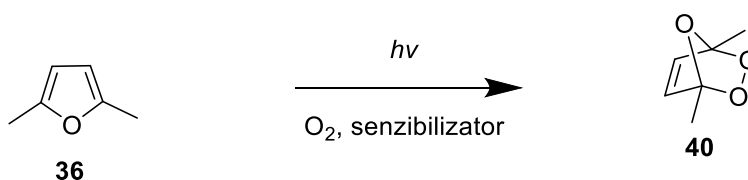
Shema 21. Fotocikloadicija furana

Antracen (38), naftalen i slični spojevi se prevode u cikličke peroksidge osvjetljavanjem s kisikom (shema 22) kao rezultat 1,4-adicije.



Shema 22. Osvjetljavanje antracena sa kisikom

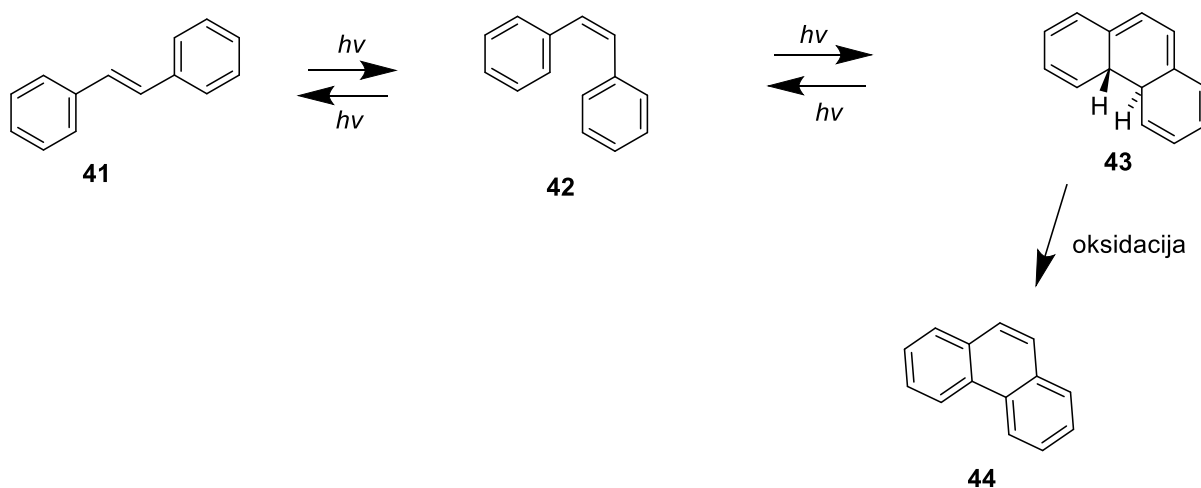
Furani su vrlo dobri supstrati za cikloadiciju uz singletni kisik (shema 23), iako se u ovom slučaju dodatno koristi triplet senzibilizator.



Shema 23. Cikloadicija furana uz singlet kisik

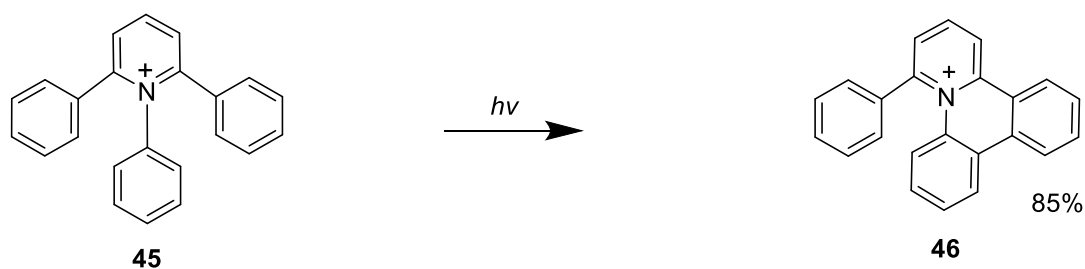
## 1.5. Reakcije ciklizacije <sup>1,3</sup>

Postoji veliki broj fotokemijskih ciklizacija aromatskih spojeva koji u početku vode do policikličkih, ne-aromatskih produkata, a kasnije pregradnjom, eliminacijom ili oksidacijom u mnogim slučajevima nastaje aromatski spoj, kao sekundarni produkt. Model za jednu glavnu klasu fotociklizacije je konverzija stilbena u fenantren preko dihidrofenantrena (shema 24). *Trans*-stilben (**41**) prvo fotokemijski izomerizira na *cis*-izomer a zatim u drugoj, manje učinkovitoj fotokemijskoj reakciji, *cis*-stilben ciklizira na dihidrofenantren (**43**). U neprisutnosti kisika obojeni dihidrofenantren može postići umjereno fotostacionarno stanja, ali se obično oksidira u fenantren (**44**). Najčešće korišteni oksidansi za poboljšanje ovog prijelaza su zrak (kisik) ili jod.



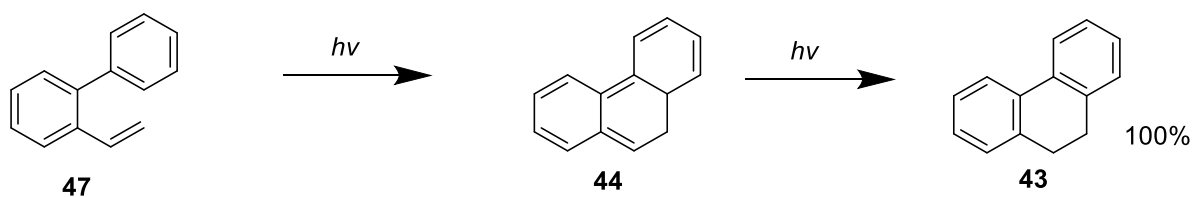
Shema 24. Konverzija stilbena u fenantren preko dihidrofenantrena

Heterocikličke varijacije na reakciju stilbena u fenantren omogućuju mnogi sustavi u kojima su jedna ili obje fenilne skupine stilbena zamijenjene heteroatomskom skupinom ili u kojoj postoji par fenilnih grupa na susjednim ugljikovim atomima u heterocikličkom prstenu. Primjer toga se vidi u 1,2,6-trifenilpiridinijskim solima (**45**), u kojima dolazi do fotokemijske ciklizacije pri čemu nastaje aza-derivat trifenila (**46**) (shema 25).

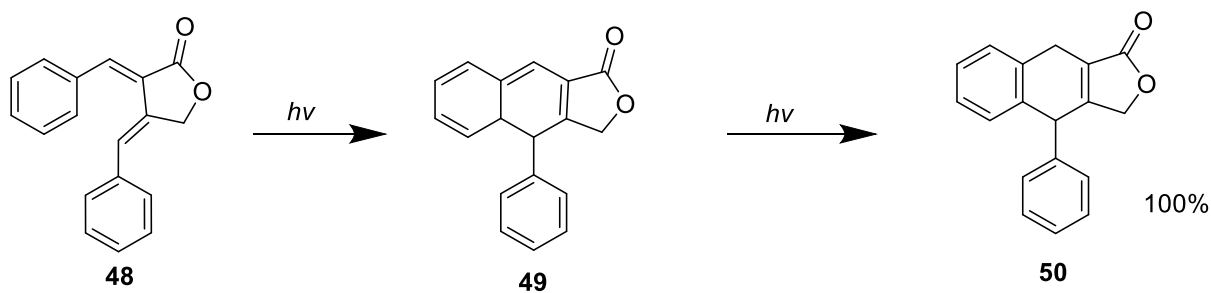


Schema 25. Fotokemijska ciklizacija 1,2,6-trifenilpiridinijske soli u aza-derivat trifenila

Za elektrocikličko zatvaranje prstena potreban je sustav 6 elektrona koji se može sastojati od bilo koje kombinacije dvostrukih veza aromata i alkena. U stilbenu je slijed veza aromat-alken-aromat, ali spomenuta reakcija dobro funkcionira i za *o*-vinilbifenil (47) (shema 26) s aromatskim-aromatskim-alkenskim slijedom veza, i za spojeve kao što je 2,3-di(benziliden) butirolakton (48) (shema 27) u kojem je raspored aromat-alken-alken.



Schema 26. Fotokemijska ciklizacija *o*-vinilbifenila pri čemu nastaje dihidrofenantren



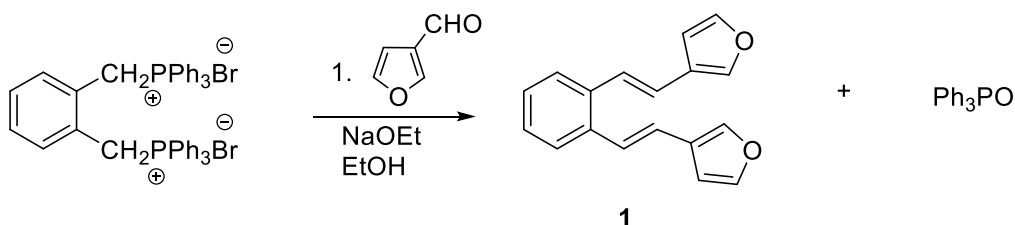
Schema 27. Fotokemijska ciklizacija 2,3-di(benziliden) butirolaktona

U obje ove reakcije izolirani produkt je izveden iz inicijalnog produkta ne oksidacijom, već 1,5- ili 1,3-pomakom vodika. Inicijalni produkt se može izolirati kada se takav pomak vodika spriječi korištenjem metilne supstitucije, te se ta metoda koristila u razvoju kemijskog aktinometra u kojem se reakcija nastavlja s ultraljubičastim svjetlom kako bi se dobio obojeni produkt koji može bit procijenjen spektrofotometrijski. Aktinometar se regenerira provođenjem povratne reakcije pomoću vidljive svjetlosti, a materijal se može koristiti mnogo puta.<sup>1</sup>

## 2. REZULTATI I RASPRAVA

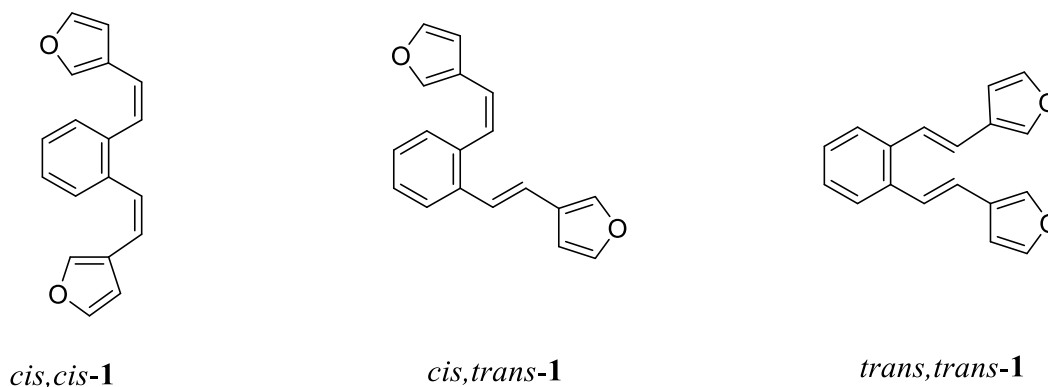
### 2.1. Sinteza i karakterizacija $\beta,\beta'$ - disupstituiranog 3-furanskog derivata *o*-divinilbenzena

Reakcija korištena za sintezu furanskog derivata *o*-divinilbenzena je Wittigova reakcija. Wittigova reakcija je reakcija između aldehida ili ketona i trifenilfosfonijevog ilida, kojom nastaje alken i kao ostatak trifenilfosfin oksid. Reakcija dobivanja  $\beta,\beta'$ -disupstituiranog 3-furanskog derivata *o*-divinilbenzena (**1**) provedena je Wittigovom reakcijom iz jednog ekvivalenta difosfonijeve soli  $\alpha,\alpha'$ -*o*-ksilendibromida i dva ekvivalenta furil-3-karbaldehida (shema 1).<sup>5</sup>

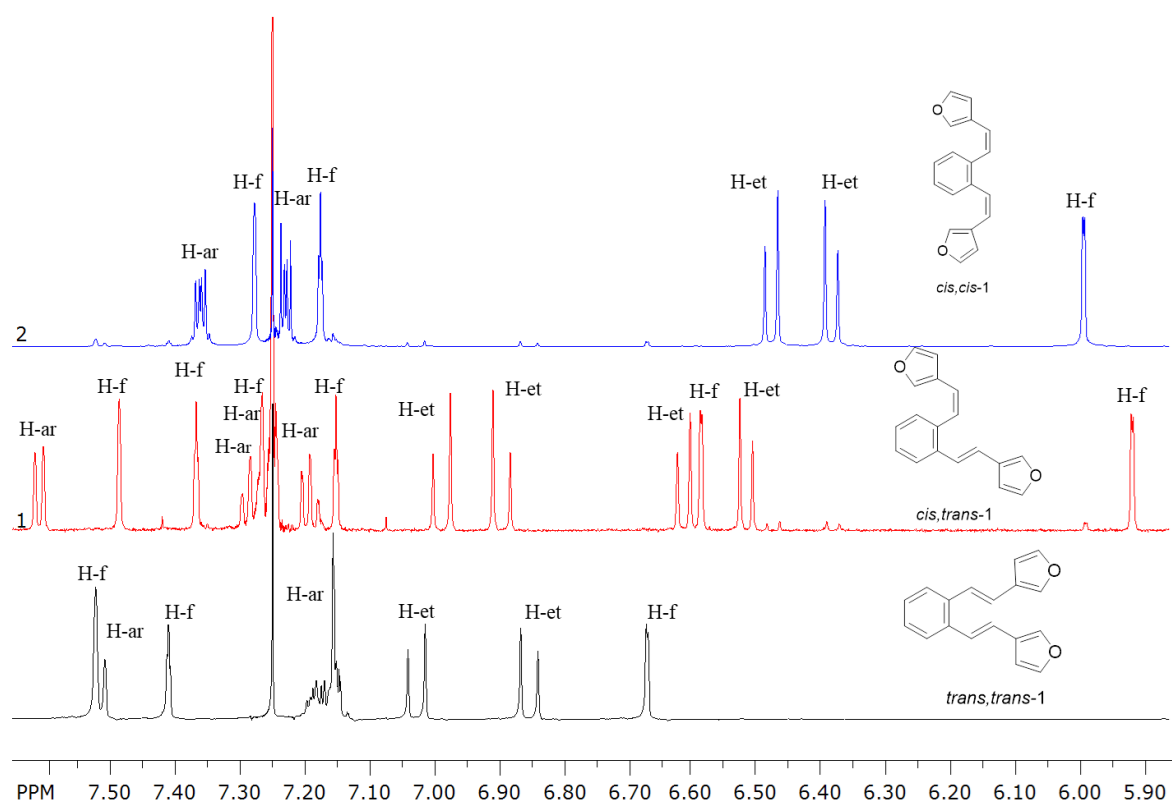


Shema 1. Sinteza  $\beta,\beta'$  - disupstituiranog 3-furanskog derivata *o*-divinilbenzena

Iskorištenje reakcije je 75,49 %, a produkt je dobiven u obliku smjese *cis,cis-1*, *cis,trans-1* i *trans,trans-1* izomera (slika 1). Prema <sup>1</sup>H NMR spektrima u reakcijskoj smjesi omjer dobivenih *cis,cis-1*, *cis,trans-1* i *trans,trans-1* izomera iznosio je 1:1:3. Izomeri su odvojeni uzastopnim kolonskim kromatografijama na silika-gelu uz petroleter kao eluens te su u potpunosti spektroskopski okarakterizirani.

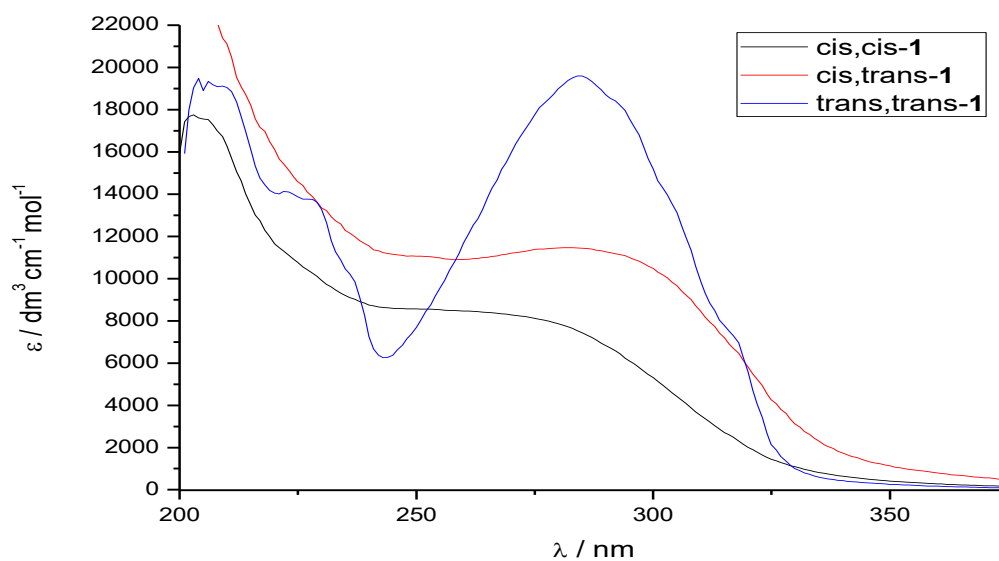


Slika 1. Konfiguracijski izomeri  $\beta,\beta'$  -disupstituiranog 3-furanskog derivata *o*-divinilbenzena



Slika 2.  $^1\text{H}$  NMR spektri: 2) *cis, cis*-**1**; 1) *cis,trans*-**1** ; 0) *trans,trans*-**1** u  $\text{CDCl}_3$  (600 MHz)

Na slici 2 prikazani su spektri odvojenih *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*- izomera spoja **1** nakon Wittigove reakcije. Na  $^1\text{H}$  NMR spektru *cis,cis*-izomera **1** jasno se mogu vidjeti dva etenska dubleta na 6,38 i 6,48 ppm s karakterističnim konstantama za vicinalne *cis*-sprege ( $J = 12,3$  Hz). Etenski dubleti *trans,trans*-izomera su znatno pomaknuti u niže magnetsko polje (6,86 i 7,03 Hz) u odnosu na *cis,cis*-izomer, a njihove konstante sprege iznose 15,9 Hz. Signali protona *cis,trans*-izomera nalaze se u području od 5,9 do 7,6 ppm. U višem polju nalaze se signali protona *cis,trans*-izomera koji odgovaraju dijelu molekule u *cis*-konfiguraciji, dok su u niže polje pomaknuti signali protona na *trans*-dijelu molekule.



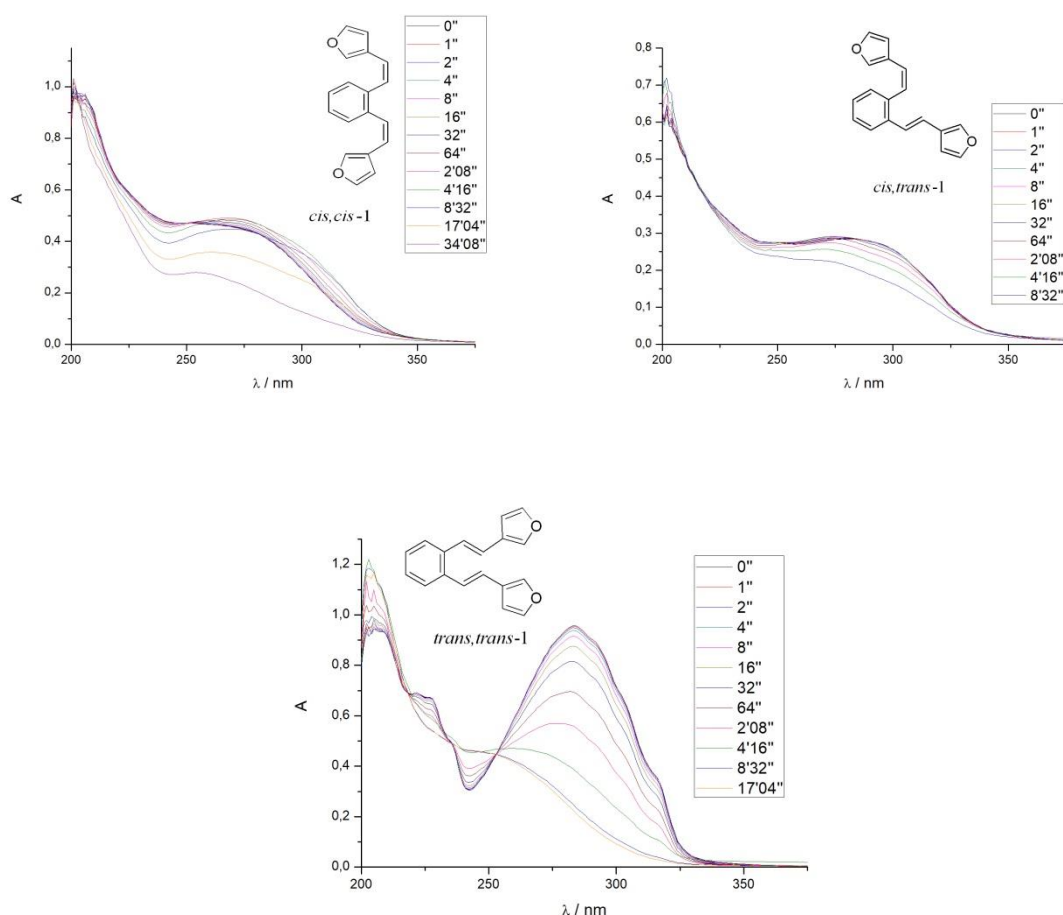
Slika 3. UV spektri *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-  $\beta,\beta'$  - disupstituiranog 3-furanskog derivata *o*-divinilbenzena u etanolu

Slika 3. Prikazuje UV spektre *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera spoja **1**. Zbog planarnije strukture *trans,trans*-izomera i izraženije konjugacije dvostrukih veza u odnosu na *cis,cis*- i *cis,trans*- izomere dolazi do batokromnog pomaka maksimuma apsorpcije i porasta molarne apsorpcijske koeficijenta.



## 2.2. Fotokemija $\beta,\beta'$ - disupstituiranog 3-furanskog derivata *o*-divinilbenzena

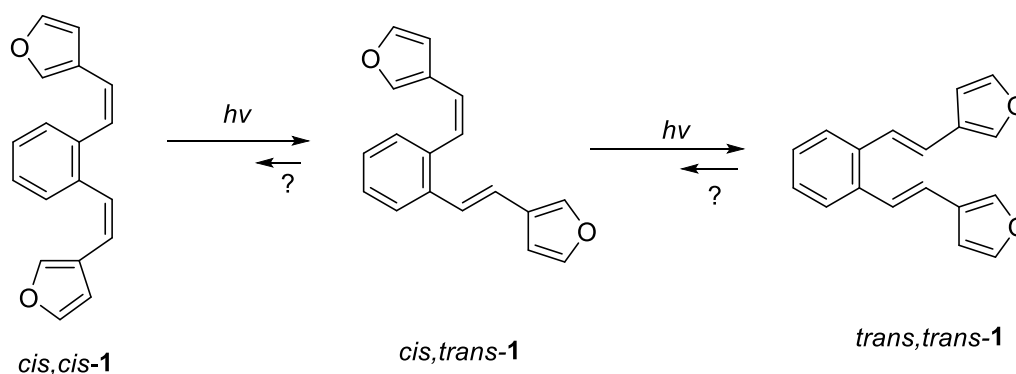
Preliminarna fotokemijska ispitivanja provedena su na *cis,cis*-1, *cis,trans*-1 i *trans,trans*-1 izomerima otopljenim u etanolu ( $c=10^{-5}$  M) te osvjetljavani svjetlošću valne duljine 300 nm u kratkim vremenskim intervalima pri čemu su snimljeni UV spektri (slika 3).



Slika 4. Fotoizomeracijski spektri *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera spoja **1**

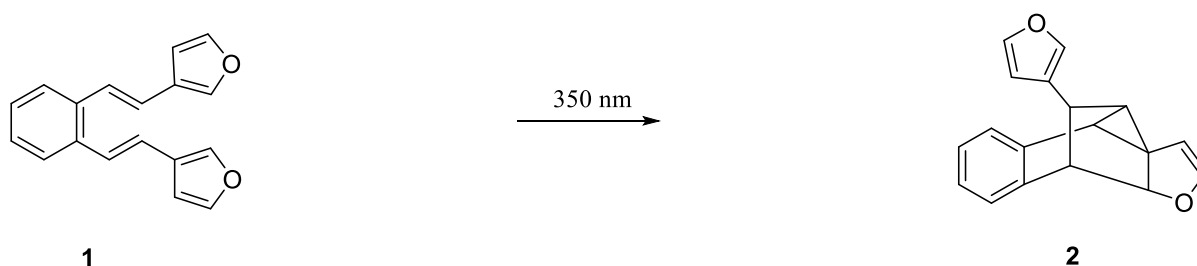
Iz priloženih spektara vidljivo je da spoj brzo fotokemijski reagira te da je primarni proces izomerizacija dvostruke veze. Osvjetljavanjem *cis,cis*- $\beta,\beta'$ -disupstituiranog 3-furanskog derivata *o*-divinilbenzena vidljiv je porast maksimuma apsorpcije do 4. minute osvjetljavanja uz pomak prema većim valnim duljinama. Pretpostavka je da dolazi do izomerizacije *cis,cis*-izomera u *cis,trans*- i *trans,trans*-izomer. Nakon 4. minute, maksimum apsorpcije pada s vremenom pri čemu najvjerojatnije dolazi do propadanja spoja i sekundarne reakcije izomerizacije. Pri osvjetljavanju *cis,trans*-izomera vidi se porast maksimuma apsorpcije do 16. sekunde osvjetljavanja nakon čega maksimum apsorpcije počne padati s vremenom.

Maksimumi apsorpcije *trans,trans*-izomera samo padaju s vremenom osvjetljavanja zbog čega se može zaključiti da se paralelno odvijaju i drugi fotokemijski procesi. Temeljem provedenih eksperimenata može se napisati shema fotoizomerizacije  $\beta,\beta'$ -disupstituiranog 3-furanskog derivata *o*-divinilbenzena (shema 2).



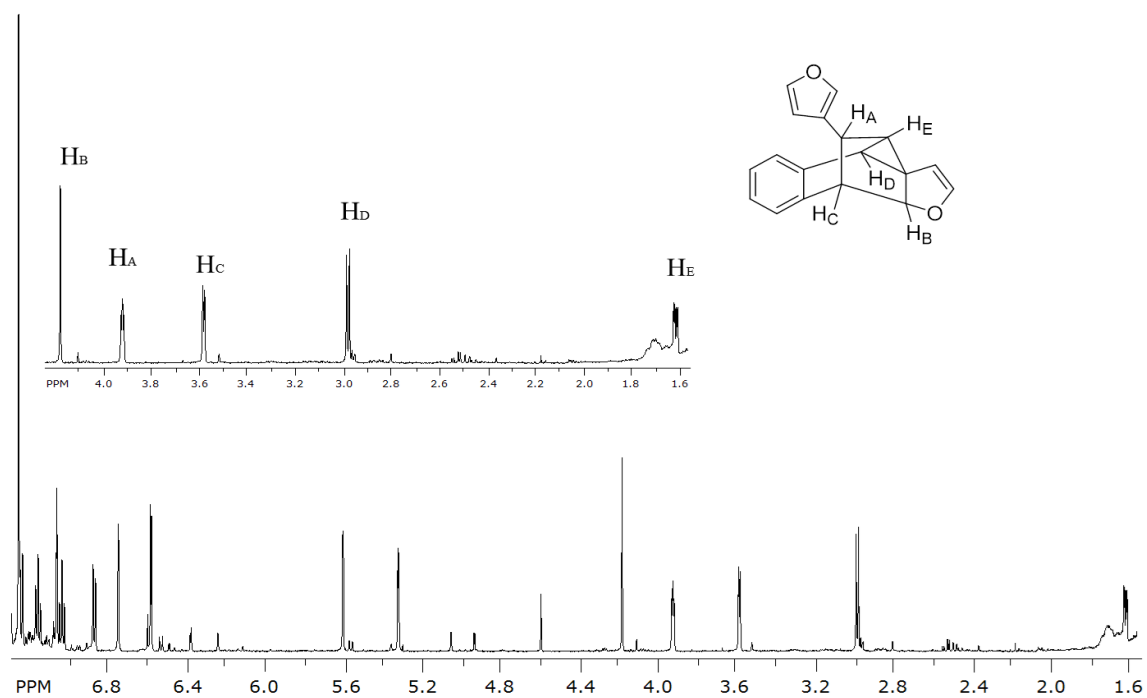
Shema 2. Fotoizomerizacija  $\beta,\beta'$ -disupstituiranog 3-furanskog derivata *o*-divinilbenzena

Nakon preliminarnih ispitivanja, provedena su preparativna fotokemijska osvjetljavanja. Benzenska otopina ( $c \sim 10^{-3}$  M) smjese *cis,cis*-, *cis,tran* i *trans,trans*-izomera početnog spoja **1** osvjetljavana je svjetlošću valne duljine od 350 nm u neutralnim uvjetima. Fotokemijska reakcija se provodila u toluenu u vremenskom periodu od 16h. Nakon uparavanja toluena i kromatografije na koloni, izoliran je novi policiklički spoj (shema 3).



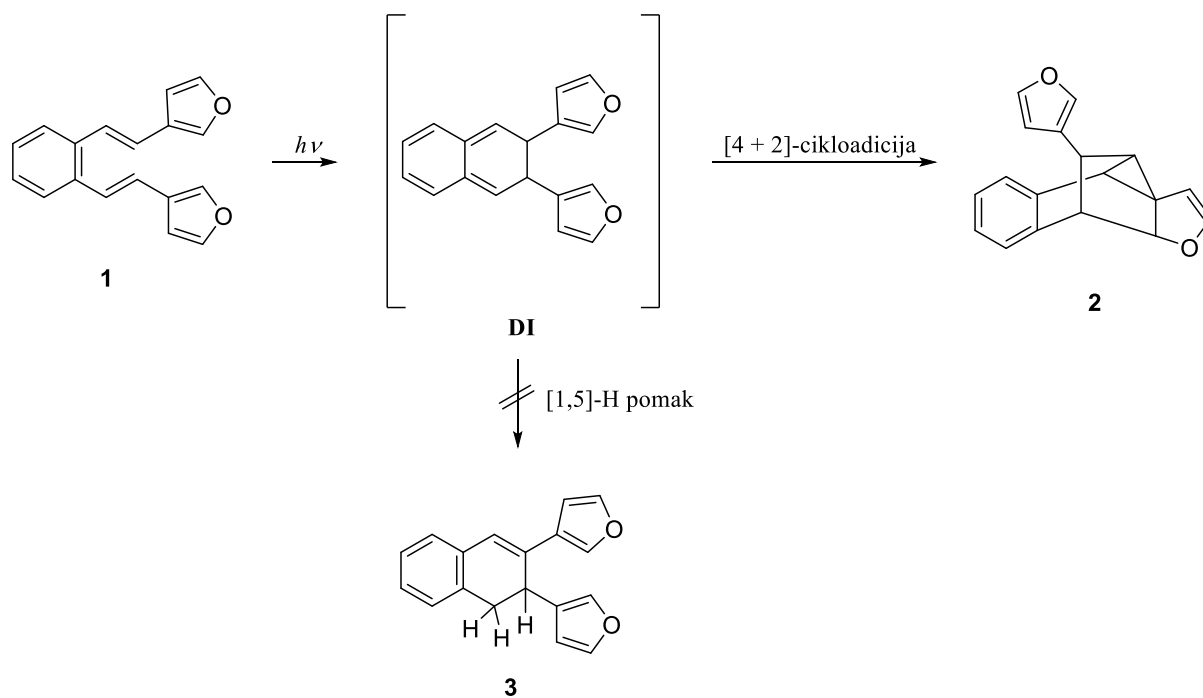
Shema 3. Fotokemijska reakcija

Izolirani fotoprodukt **2** u potpunosti je okarakteriziran spektroskopskim metodama. Na slici 5 prikazan je  $^1\text{H}$  NMR spektar policikličkog fotoprodukta. U alifatskom dijelu spektra (1,6 – 4,2) nalazi se 5 signala. U području od 6,5 – 7,2 nalaze se signali aromatskog dijela fotoprodukta.



Slika 5.  $^1\text{H}$  NMR spektar dobivenog policikličkog fotoproducta (600MHz) u  $\text{CDCl}_3$

Shema 5. prikazuje mehanizam nastajanja dobivenog fotoproducta (**2**). Policiklički produkt vjerojatno je nastao intramolekularnim hvatanjem dihidro-intermedijera **DI** reakcijom [4+2]-cikloadicije.



Shema 5. Mehanizam fotokemijske reakcije  $\beta,\beta'$ -disupstituiranog 3-furanskog derivata *o*-divinilbenzena

Struktura spoja **2** identična je strukturi produkta fotokemijske reakcije prethodno istraživanog analognog tiofenskog derivata. Time se ujedno i pokazalo da u ovom slučaju promjena heteroatoma nema utjecaja na reakcijski mehanizam, te da se početni spojevi vrlo slično fotokemijski ponašaju.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Opće napomene

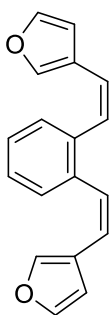
Eksperimenti osvjetljavanja provedeni su u fotokemijskom reaktoru Rayonet RPR 100, opremljenom sa 16 žarulja uskog spektra (RPR 350 nm).

Kromatografska odjeljivanja provedna su na kolonama punjenim silika-gelom (Fluka 0,063-0,2 nm) i na pločama presvučenim tankim slojem silika-gela (0,2 mm, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Merck).

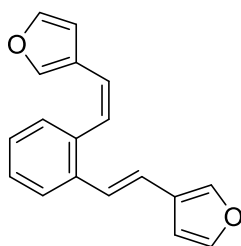
Za identifikaciju sintetiziranih spojeva i određivanje njihove čistoće korištene su: nuklearna magnetska rezonancija (<sup>1</sup>H NMR i <sup>13</sup>C NMR), UV-spektrofotometrija, infracrvena spektrofotometrija (IR), masena spektrometrija (MS). <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spektri snimljeni su na spektrometrima Varian Gemini 300 na 300 MHz (<sup>1</sup>H NMR) odnosno 75 MHz (<sup>13</sup>C NMR), te na instrumentu Bruker AV-600 na 600 MHz (<sup>1</sup>H NMR) odnosno 150 MHz (<sup>13</sup>C NMR). 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. IR spektri snimljeni su na Bruker Vertex 70 FTIR spektrofotometru s MIR-ATR detektorom, a 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<sup>-1</sup>).

### 3.2. Sinteza $\beta,\beta'$ - disupstituiranog 3-furanskog derivata *o*-divinilbenzena

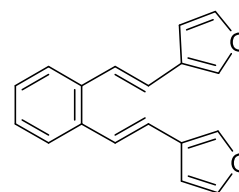
U okrugloj tikvici od 250 ml otopljeno je 3,94 g (0,005 mol) difosfonijeve soli  $\alpha,\alpha'$ -*o*-ksilendibromida u 100 ml apsolutnog etanola (sušen na molekulskim sitima), nakon čega se dodaje furil-3-karbaldehid (0,011 mol, 2,2 eq) te dokapava uz snažno miješanje prethodno pripremljena otopina natrijevog etoksida (0,253 g Na otopljen u 2x 7,5 ml apsolutnog etanola). Slijedeći dan etanol je uparen do suha, a ostatak, kojemu je dodano 100 ml vode, ekstrahiran je s toluenom. Nakon sušenja organskog sloja na  $MgSO_4$  i uparavanja benzena, ostatak je ekstrahiran u petroleteru (100 ml). Nakon uparavanja petroletera, produkt je pročišćen kromatografijom na koloni punjenoj silika-gelom uz petroleter kao eluens. Nakon niza uzastopnih kolonskih kromatografija na silika-gelu uz petroleter kao eluens dobiveni izomeri su odvojeni.



*cis,cis*-1



*cis,trans*-1



*trans,trans*-1

**3,3'-(1,2-fenilendivinilen)difuran (1):** dobiven je u iskorištenju od 75,44 %; prema  $^1H$  NMR spektru smjesa sadrži 15 % *cis, cis*-, 15 % *cis,trans*- i 45 % *trans, trans*- izomera.

*cis,cis*-1: 15 %, bezbojni kristali; UV (EtOH)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ): 274 (8253);  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ; 600 MHz)  $\delta/ppm$ : 7,36 (dd, 1H,  $J = 8,8 Hz$ , H-ar), 7,28 (s, 1H,  $J = 5,7 Hz$ , H-f), 7,23 (dd, 1H,  $J = 8,8 Hz$ , H-ar), 7,18 (t,  $J = 1,8 Hz$ , H-f), 6,48 (d,  $J = 12,3 Hz$ , H-et), 6,38 (d,  $J = 12,3 Hz$ , H-et), 5,95 (d,  $J = 1,77 Hz$ , H-f)

*cis,trans*-1: 15 %, bezbojni kristali; UV (EtOH)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ): 286 (11337);  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ); 600 MHz)  $\delta/ppm$  7,62 (d, 1H,  $J = 7,8 Hz$ , H-ar), 7,49 (s, 1H, H-f), 7,37 (t, 1H,  $J = 1,5 Hz$ , H-f), 7,24-7,30 (m, 3H, H-ar, H-f), 7,19 (td, 1H,  $J = 7,5; 1,5 Hz$ , H-ar), 7,15 (t, 1H,  $J = 1,5 Hz$ , H-f), 6,98 (d, 1H,  $J = 16,2 Hz$ , H-et), 6,89 (d, 1H,  $J = 16,2 Hz$ , H-et), 6,61 (d, 1H,  $J = 11,8 Hz$ , H-et), 6,58 (d, 1H,  $J = 1,7 Hz$ , H-f), 6,52 (d, 1H,  $J = 11,8 Hz$ , H-et). 5,92 (d, 1H,  $J = 1,7 Hz$ , H-f)

*trans,trans*-**1**: 45%, bezbojni kristali; UV (EtOH)  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 243 (6239), 285 (19376);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$  7,53 (s, 1H, H-f), 7,52 (d, 2H,  $J = 8,0$  Hz, H-ar), 7,42 (t, 1H,  $J = 1,5$  Hz, H-f), 7,16-7,20 (m, 1H, H-ar), 7,03 (d, 1H,  $J = 15,9$  Hz, H-et), 6,86 (d, 1H,  $J = 15,9$  Hz, H-et), 6,67 (d, 1H,  $J = 1,5$  Hz, H-f)

### 3.3. Fotokemija $\beta,\beta'$ -disupstituiranog 3-furanskog derivata *o*-divinilbenzena

Smjesa izomera spoja **1** otopljena u 500 mL toluena, propuhivana je 20 minuta dušikom i osvjetljavana u Rayonet reaktoru u trajanju sa 16 lampi. Osvjetljavanje je provedeno na  $\lambda = 350$  nm u trajanju od 16h. Nakon fotokemijskog osvjetljavanja toluen je otparen, a dobivena smjesa odvajana je kolonskom kromatografijom na silikagelu koristeći smjesu petroleter/diklormetan kao eluens.

#### **3,3'-(1,2-fenilendivinilen)dibenzo[*b*]furan(2)**

Žuti kristali;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,25 (d, 1H,  $J = 7,5$  Hz, H-ar), 7,17 (td, 1H,  $J = 7,5$  Hz, H-ar), 7,07 (t, 1H,  $J = 1,5$  Hz, H-f), 7,04 (td, 1H,  $J = 7,5$  Hz, H-ar), 6,88 (d, 1H,  $J = 7,5$  Hz, H-ar), 6,76 (d, 1H,  $J = 0,7$  Hz, H-f), 6,59 (d, 1H,  $J = 2,85$  Hz, H-f), 5,61 (d, 1H,  $J = 0,7$  Hz, H-f), 5,32 (d, 1H,  $J = 2,85$  Hz, H-f), 4,18 (s, 1H, H-B), 3,92 (dd, 1H,  $J = 7,1; 3,2$  Hz, H-A), 3,59 (d, 1H,  $J = 4,1$  Hz, H-C), 2,9 (d, 1H,  $J = 7,2$  Hz, H-D), 1,61 (dd, 1H,  $J = 7,2; 3,2$  Hz, H-E)

## 4. Zaključak

Sintetiziran je  $\beta,\beta'$ -disupstituirani 3-furanski derivat *o*-divinilbenzena (**1**) Wittigovom reakcijom iz jednog ekvivalenta difosfonijeve soli  $\alpha,\alpha'$ -*o*-ksilendibromida i dva ekvivalenta furil-3-karbaldehid u iskorištenju od 75,49%. Spoj je dobiven u obliku smjese 3 izomera *cis,cis*-, *cis,trans*-, i *trans,trans*-**1** u omjeru 1:1:3. Sva tri izomera su izolirana i u potpunosti okarakterizirana. Provedena su fotokemijska ispitivanja na sintetiziranom supstratu **1** te je kao glavni produkt dobiven novi policiklički spoj **2**, koji je također u potpunosti okarakteriziran. Mehanizam fotokemijske reakcije je prikazan i opisan.



## 5. POPIS LITERATURE

- [1] Stanly H. Pine: Organic chemistry, fifth edition; 1000-1014 str.
- [2] B. Wardle, Principles and Applications of Photochemistry, John Wiley & Sons, 2009; 168–169 str.
- [3] Coyle J.D., Introduction to organic photochemistry, Great Britan, John Wiley and Sons Ltd, 1986., str. 1, 61-105 str.
- [4] M. V. Sargent, F. M. Dean, Furans and their Benzo Derivatives : (ii) Reactivity in A.R. Katritzky (ed) *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; vol. 4, Part 3, Pergamon Press, Oxford **1984.**, 636-649 str.
- [5] M. B. Smith, J. March, March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure, John Wiley & Sons, 2001; 1421-1422 str.

## 6. ŽIVOTOPIS

Mateja Markotić [REDACTED] 2009. godine upisuje X. Gimnaziju "Ivan Supek" (dvojezičan smjer), te 2011. u sklopu organizacije AFS odlazi na desetomjesečnu razmjenu kulture u Gallarate, Italija. Nakon završetka srednje škole, 2013. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primjenjena kemija u Zagrebu. Za vrijeme fakultetskog obrazovanja, 2015. god. u mjesecu kolovozu, stekla je iskustvo u primjeni rada u Institutu Ruđer Bošković u Rovinju u centru za istraživanje mora.