

Reakcije ciklizacije difuranskih derivata o-divinilbenzena

Piškor, Dorotea

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:149:905987>

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 PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dorotea Piškor

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Doro^{te}a Piškor

**REAKCIJE CIKLIZACIJE DIFURANSKIH DERIVATA *o*-
DIVINILBENZENA**
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Dragana Vuk

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

prof. dr. sc. Irena Škorić

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2018.

SAŽETAK

U cilju proučavanja fotokemijskog ponašanja derivata *o*-divinilbenzena sintetizirana su tri početna supstrata. Disupstituirani furanski derivati *o*-divinilbenzena **1-3** pripremljeni su Wittigovom reakcijom u obliku smjese *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera. Smjese izomera početnih spojeva podvrgnute su fotokemijskim reakcijama ciklizacije u neutralnom mediju uz dodatak joda. Njihova fotokemijska reaktivnost i reakcijski mehanizam uspoređeni su s fotokemijskim ispitivanjima u kiselim uvjetima.

Ključne riječi: Wittigova reakcija, fotokemijska ciklizacija, *o*-divinilbenzen, furan

SUMMARY

In aim to study photochemical behaviour of *o*-divinylbenzene derivatives three compounds were synthesized. Disubstituted furan derivatives **1-3** were prepared by Wittig reaction as a mixture of *cis,cis*-, *cis,trans*- and *trans,trans*-isomers and were subjected to photochemical cyclization reactions in neutral medium in the presence of iodine. Studied photochemical reactivity and previously investigated photochemistry in acidic medium were compared.

Key words: Wittig reaction, photochemical cyclization, *o*-divinylbenzene, furan

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

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Dragani Vuk na prenesenom znanju, susretljivosti, strpljivosti i pomoći pri izradi završnog rada.

Posebno zahvaljujem svojim roditeljima, bratu i prijateljima na podršci tijekom studiranja..

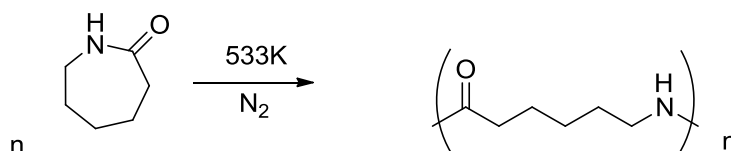
SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Pericikličke reakcije.....	2
1.1.1. Elektrocikličke reakcije.....	2
1.1.2. Reakcije cikloadicije	4
1.2. Fotokemijske reakcije stilbena.....	6
2. REZULTATI I RASPRAVA	13
2.1. Uvod.....	13
2.2. Sinteza početnih spojeva 1-3	15
2.3. Fotokemijska ispitivanja spojeva 1-3	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. Opće napomene.....	20
3.2. Sinteza početnih spojeva 1-3	20
3.3. Fotokemijska ispitivanja početnih spojeva 1-3	23
4. ZAKLJUČAK.....	25
5. LITERATURA	26
6. ŽIVOTOPIS.....	27

UVOD

Fotokemija je grana kemije u kojoj dolazi do reakcije djelovanjem pobuđenih molekula. Takve molekule nastaju apsorpcijom vidljivog i UV zračenja.

Fotokemija je vrlo važna u svakodnevnom životu. Početak života morao je biti fotokemijski događaj. Za vrijeme primitivnih uvjeta na Zemlji, sunčeva radijacija je bila jedini izvor energije. Jednostavne molekule plinova poput metana, amonijaka ili ugljikovog dioksida morale su reagirati fotokemijski kako bi nastale kompleksnije organske molekule poput nukleinskih kiselina ili proteina. Kroz godine, priroda je usavršila procese za iskorištavanje sunčeve energije za sve fotobiološke fenomene. Fotobiologija (fotokemija biloških reakcija) se ubrzano razvija i pomaže u razumijevanju prirodnih fenomena integrirajući znanja fizike, kemije i biologije. Važnost fotokemije također leži u različitoj primjeni u znanosti i tehnologiji. Sintetska organska fotokemija pružila je metode proizvodnje različitih kemikalija koje se ne mogu proizvesti reakcijama u tami. Reakcije djelovanjem svjetlosti također imaju veće iskorištenje i selektivnost, što im je dodatna prednost. Neki od primjera fotokemijskih sinteza važnih u industriji su sinteza vitamina D₂ iz ergosterola izoliranog iz određenih kvasaca, sinteza kaprolaktama, monomera najlona 6, sinteza antioksidansa reakcijom fotosulfonacije i mnoge druge.



Slika. Reakcija nastajanja najlona 6

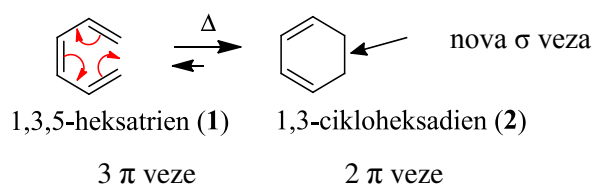
1.OPĆI DIO

1.1. Pericikličke reakcije

Pericikličke reakcije su usklađene organske reakcije koje zahtjevaju svjetlost ili toplinu te se odvijaju preko cikličkog prijelaznog stanja. Stereospecifične su što znači da samo jedan stereoisomer reaktanta tvori samo jedan stereoisomer produkta. Mogu se razmatrati dvije vrste pericikličkih reakcija: elektrocikličke reakcije i cikloadicija.

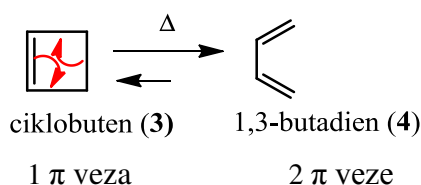
1.1.1. Elektrocikličke reakcije

Elektrocikličke reakcije su reverzibilne reakcije koje uključuju reakcije zatvaranja i otvaranja prstena, odnosno pretvorbi konjugiranih poliena i cikloalkena. Prilikom zatvaranja prstena dobiveni produkt sadrži jednu novu σ vezu i ima jednu π vezu manje u odnosu na reaktant (Shema 1.).



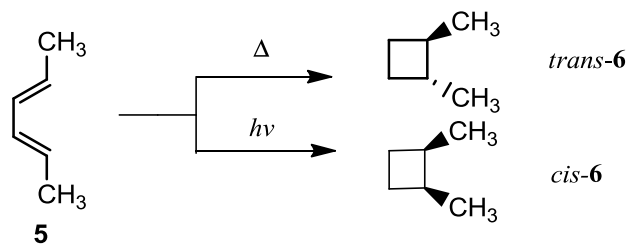
Shema 1.

Kod otvaranja prstena cijepa se σ veza reaktanta te se formira konjugirani polien s dodatnom π vezom (Shema 2.).



Shema 2.

Stereokemija produkta elektrocikličkih reakcija ovisi o tome odvija li se reakcija djelovanjem svjetlosti ili temperature (Shema 3.). U reakciji ciklizacije 2,4-heksadiena (5), djelovanjem topline nastaje samo *trans*-ciklobuten (6), dok djelovanjem svjetla nastaje samo *cis*-produkt (6).



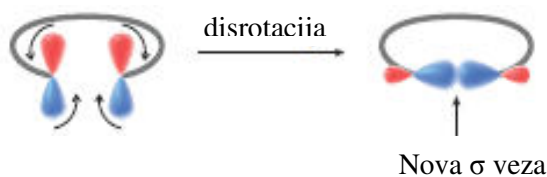
Shema 3.

Stereokemija produkta ovisi o HOMO acikličkog poliena, odnosno p orbitala terminalnih ugljika. Do electrocikličkih reakcija dolazi kada su valne funkcije p orbitala u fazi, pri čemu dolazi do preklapanja orbitalnih režnjeva i formiranja veza. Takva reakcija je simetrički dopuštena. Electrociklička reakcija se neće odvijati ako valne funkcije p orbitala nisu u fazi te je reakcija simetrički zabranjena (Slika 1.).



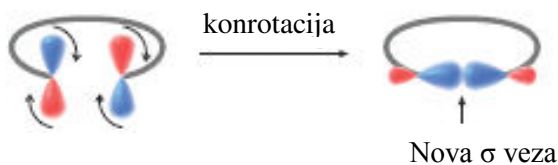
Slika 1. Prikaz valnih funkcija orbitala kada je reakcija simetrički dopuštena ili zabranjena

Kako bi došlo do formiranja veze p orbitale terminalnih ugljika moraju rotirati da orbitalni režnjevi mogli stupiti u interakciju te da dođe do formiranja veze. Moguća su dva načina rotacije. Kada su p orbitale u fazi, orbitale moraju rotirati u suprotnim smjerovima. Takva rotacija se naziva disrotacija (Slika 2.).



Slika 2. Formiranje veze disrotacijom p orbitala

Ako p orbitale nisu u fazi one rotiraju u istom smjeru (smjer kazaljke na satu) te se takav način rotacije naziva konrotacija (Slika 3.).



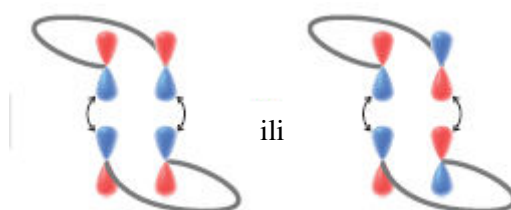
Slika 3. Formiranje veze rotacijom p orbitala

Tablica 1. Woodward-Hoffmannova pravila za elektrocikličke reakcije

Broj π veza	Termalne reakcije	Fotokemijske reakcije
Paran	Konrotacija	Disrotacija
Neparan	Disrotacija	Konrotacija

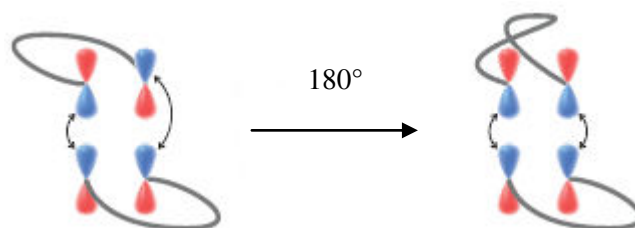
1.1.2. Reakcije cikloadicije

Reakcije cikloadicije su reakcije između dvije komponente koje sadrže π veze, te zajedno formiraju ciklički produkt s dvije nove σ veze. Poput elektrocikličkih reakcija, reakcije ciklizacije su stereospecifične i tijekom reakcije je određen simetrijom molekularskih orbitala reaktanata. Moguća su dva načina reakcija cikloadicije. Suprafacijalna cikloadicija se odvija kada su p orbitale oba reaktanta u fazi na istoj strani π sustava (Slika 4.).



Slika 4. Prikaz suprafacijalne cikloadicije

Antarafacijalna cikloadicija se odvija kada se jedan π sustav mora izviti kako bi p orbitale terminalnih ugljikovih atoma reaktanata bile u fazi (Slika 5.).

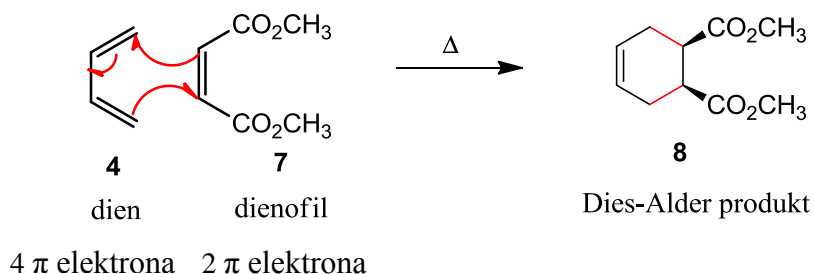


Slika 5. Prikaz antarafacijalne cikloadicije

Zbog geometrijskih ograničenja malih prstena, cikloadicije kojima se formiraju četveročlani ili šesteročlani prsteni, moraju se odvijati suprafacijalno. Cikloadicija uključuje prijenos elektronske gustoće s jednog reaktanta na drugi, jedan reaktant donira najslabije vezane elektrone, one koji se nalaze u HOMO praznoj orbitali drugog reaktanta koja može primiti elektrone (LUMO). HOMO bilo kojeg reaktanta može se koristiti za analizu reakcije cikloadicije. Cikloadicija može biti potaknuta svjetlom ili toplinom. Razlikujemo dva tipa cikloadicije određene brojem π elektrona prisutnih u oba reaktanta.

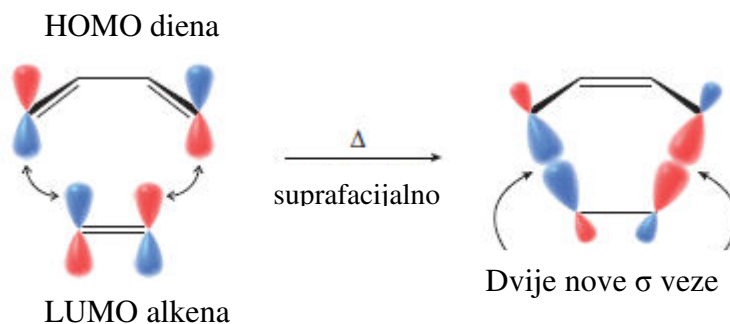
[4+2] Cikloadicija

Diels-Alderova termička [4+2] cikloadicija događa se između diena s četiri π elektrona i alkena s dva π elektrona (Shema 4.).



Shema 4.

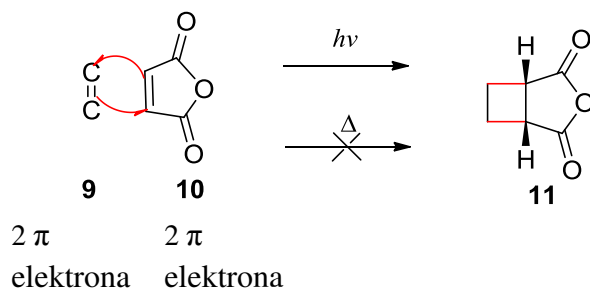
Promatrajući npr. HOMO diena i LUMO alkena, te simetriju p orbitala terminalnih atoma obje komponente može se zaključiti da nastaju dvije σ veze konstruktivnim preklapanjem oba para p orbitala. Termička cikloadicija koja uključuje neparan broj π veza odvija se suprafacijalno (Slika 6.).



Slika 6. Prikaz termičke [4+2] cikloadicije između HOMO diena i LUMO alkena

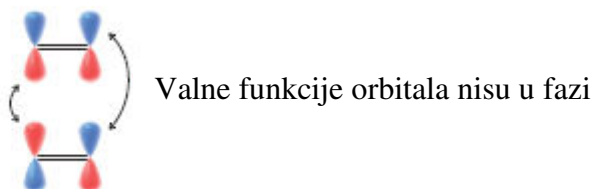
[2+2] Cikloadicija

Fotokemijska [2+2] cikloadicija se javlja između dva alkena, koji imaju po dva π elektrona, te formiraju ciklobutan (Shema 5.).



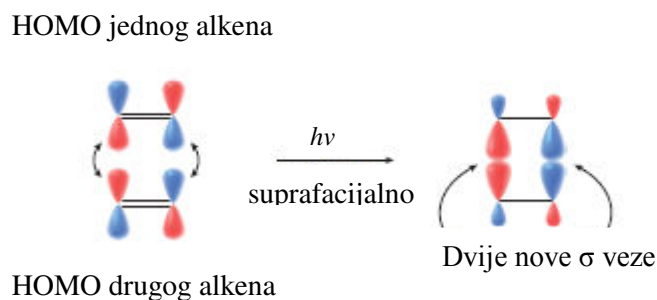
Shema 5.

Za razliku od [4+2] cikloadicije, [2+2] cikloadicija se ne može odvijati termički, već fotokemijski. Kod termičkih [2+2] cikloadicija ne mogu se preklopiti oba para p orbitala. Da bi došlo do preklapanja, molekula bi se morala izviti te bi se reakcija odvijala antarafacijalno. No, taj se proces ne odvija kod stvaranja malih prstena (Slika 7.).



Slika 7. Nemogućnost preklapanja p orbitala

Kod fotokemijske [2+2] cikloadicije, djelovanjem svjetla elektroni prelaze iz osnovnog HOMO stanja u pobuđeno HOMO stanje. Interakcijom pobuđene HOMO i LUMO drugog alkena dolazi do preklapanja p orbitala koje su u fazi. Tako dolazi do stvaranja dviju novih π veza, te se reakcija odvija suprafacijalno (Slika 8.).¹



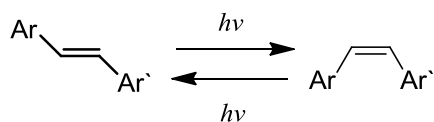
Slika 8. Prikaz fotokemijske [2+2] cikloadicije

Tablica 2. Woodward-Hoffmannova pravila za reakcije cikloadicije

Broj π veza	Termalne reakcije	Fotokemijske reakcije
Paran	Anarafacijalno	Suprafacijalno
Neparan	Suprafacijalno	Antarafacijalno

1.2. Fotokemijske reakcije stilbena

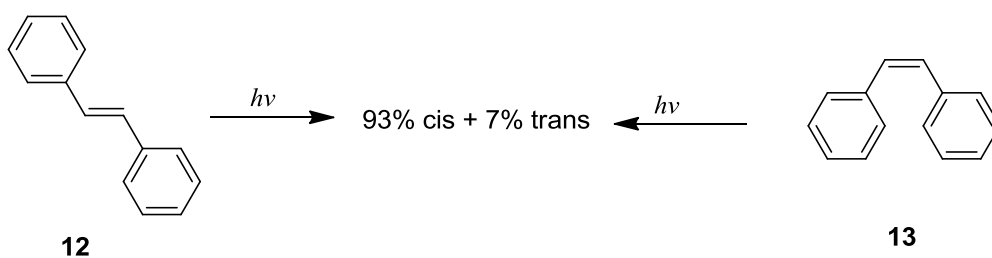
Fotociklizacija je preferirana metoda pripreve različitih polinuklearnih aromatskih sistema. Fotokemijske reakcije se najčešće događaju apsorpcijom fotona *cis*-izomerom. *Trans*-izomer je dostupniji i češće se koristi kao reaktant te se tijekom reakcije konvertira u *cis*-izomer (Shema 6.).²



Shema 6.

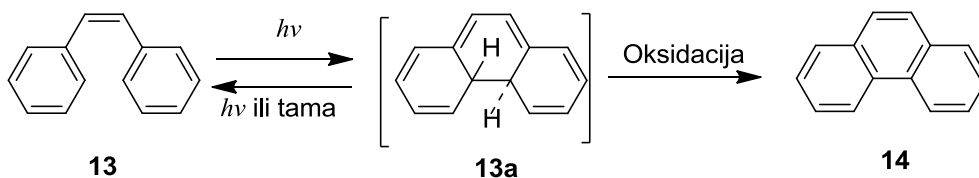
Osvjetljavanjem *cis* ili *trans*-izomera alkena, formirati će se određeni omjer oba izomera, što ovisi o odabranoj valnoj duljini kojom se osvjetljava, stoga osvjetljavanjem *cis* ili *trans*-izomera stilbena na valnoj duljini od 313 nm nastaje smjesa izomera 93% *cis*-izomera i 7% *trans*-izomera (Shema 7.). Na valnoj duljini od 313 nm je dobivena veća količina *cis*-izomera, što ukazuje da *trans*-izomer bolje apsorbira, te je njegova izomerizacija učinkovitija. Dobiven omjer *cis* i *trans*-izomera karakterističan je za određenu valnu duljinu, a takvo stanje se naziva fotostacionarno stanje.

U fotostacionarnom stanju brzina nastajanja izomera iz pobuđenog stanja je jednaka brzini njegova uklanjanja apsorpcijom svjetla. Nakon postizanja fotostacionarnog stanja daljnjim osvjetljavanjem ne dolazi do promjena u omjeru izomera.³



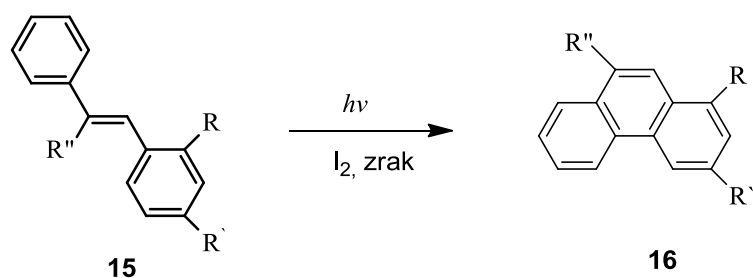
Shema 7.

Fotokemijske reakcije stilbena proučavane su od 1960-tih godina. Nađeno je da osvjetljavanjem otopine koja sadrži *cis*-stilben u prisutnosti pogodnog oksidansa kao što je kisik dolazi do formiranja fenantrena u viskom iskorištenju (Shema 8.). Pretpostavka je da fenantren nastaje iz intermedijera **13a**, nakon čega oksidacijom nastaje konačni produkt **14**.

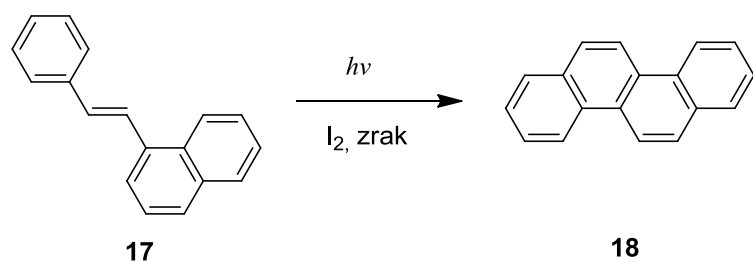


Shema 8.

Pronađeno je da su najpogodnija kombinacija oksidansa u fotokemijskim reakcijama kisik i jod. Reakcije u kojima su jod i kisik oksidansi pokazale su se korisnim u svrhu pripreve derivata fenantrena. Primjeri takvih reakcija su prikazani na shemi 9. i shemi 10. Osvjetljavanjem *o*-,*p*-, ili α -supstituiranih stilbena dolazi do formiranja 1-,3-, ili 9-supstituiranih fenantrena (Shema 9.), dok α -stirilnaftalen fotokemijskom ciklizacijom daje produkt **18**.⁴

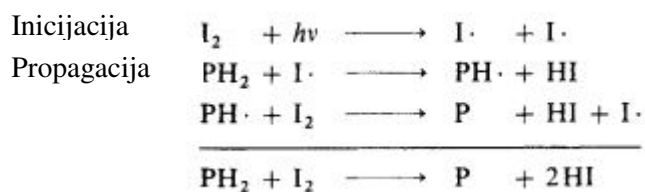


Shema 9.



Shema 10.

Oksidativna fotociklizacija stilbena otkrivena je tijekom proučavanja fotokemijskih izomerizacija stilbena, ali nije bila izvediva sve dok Mallory nije shvatio da jod katalizira reakciju. Reakcija se odvija brže dodatkom joda s kisikom, a povećanje koncentracije joda ne utječe na brzinu reakcije. Pretpostavljeno je da se jod cijepa na radikale:



HI se oksidira do joda pomoću kisika. Reakcija je moguća s fluor, klor, brom, metoksi, metil, triflormetil, fenil i karboksilnim supstituentima, dok s hidro, acetil, te dimetilamino supstituentima reakcija nije moguća.

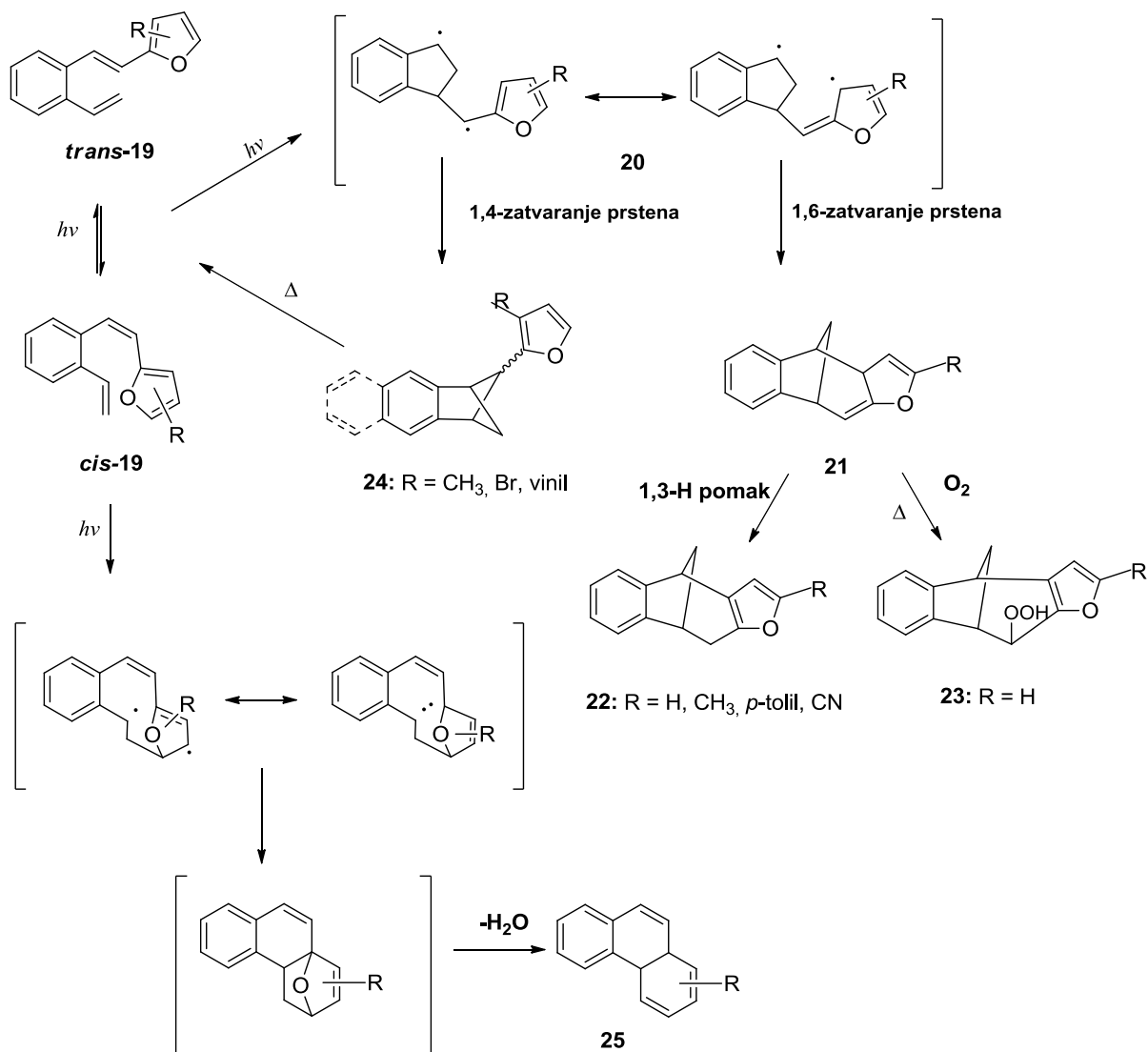
Jod koji je supstituiran na spojevima se gubi tijekom reakcije. Koncentracija stilbena u reakciji je obično 0,01 M. Veće koncentracije dovode do bolje [2+2] cikloadicije između dva stilbena.⁵

Pokazalo se da priroda supstituenata uvelike utječe na tijek fotokemijske reakcije.

Uz fotokemijske reakcije stilbena proučavane su fotokemijske reakcije heterocikličkih derivata. U tu svrhu proučavan je monosupstituirani furanski derivat *o*-divinilbenzena koji fotokemijskom reakcijom ne daje fenantren već dolazi do reakcije cikloadicije. Na shemi 11 je prikazan mehanizam fotokemijske reakcije furanskog derivata.

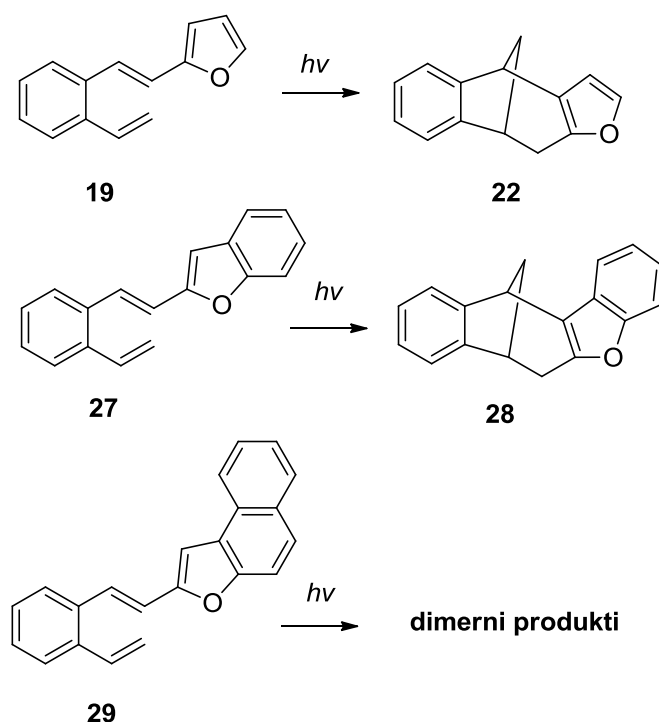
Osvjetljavanjem β -2-furil-*o*-divinilbenzenskih derivata uz primarnu *cis-trans* izomerizaciju dolazi do nastajanja intermedijarnog biradikala. Nadalje, može doći do 1,4 zatvaranja prstena, te nastanka ciklobutanskog prstena. Favoriziraniji proces je 1,6 zatvaranje prstena pri čemu nastaje cikloheksenski prsten, spoj **21**. Pomakom vodika u cikloheksenskom prstenu nastaje stabilniji spoj **22**. Ako je položaj tri furanske jezgre vinilfurostilbena supstituiran, ne dolazi do zatvaranja u cikloheksenski prsten već nastaje benzobiciklo [2.1.1] heksenski derivat **24**. Nastanak intermedijarnog spoja **21** potvrđen je eksperimentom uz nepotpune anaerobne uvijete i nastankom produkta **23**. Uz produkte [2+2] cikloadicije u tragovima nastaje fenantrenski derivat **25** [4+2] fotoinduciranom cikloadicijom.

Nastajanje produkta **25** termičkom cikloadicijom [4+2] isključeno je provođenjem eksperimenta u mraku. Fenantrenski derivat **25** je jedini produkt nastao dugotrajnim osvjetljavanjem početnog spoja **19**.



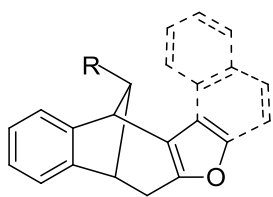
Schema 11.

Osvjetljavanjem benzo[b]furanski derivata **27** pri niskim koncentracijama nastaje benzobiciklo[3.2.1]oktadienska struktura **28**, vrlo slično kao i kod nesupstituiranog *o*-vinilfurostilbena-**19**. Osvjetljavanjem nafto[2,1-b]furanskog derivata *o*-divinilbenzena **29** pri niskim koncentracijama ne dolazi do intramolekularne fotocikloadicije i formiranja bicikličkog produkta. Jedini nastali produkti su dimerni ciklobutanski derivati u tragovima (Schema 12.).

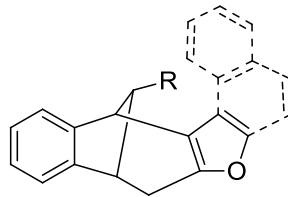


Shema 12.

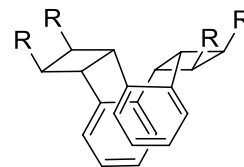
Nadalje, proučavano je i fotokemijsko ponašanje disupstituiranih 2-furil-, 2-benzo[b]furil- i 2-nafto[2,1-b]furil-*o*-divinilbenzena **30–32**. Pretpostavljeno je da uvođenjem druge anelirane furanske skupine u položaj vinilne skupine *o*-vinilfurostilbena **19** dolazi do intramolekularnog π - π kompleksiranja, te do nastanka biciklo[3.2.1]oktadienske strukture. Osvjetljavanjem smjese izomera spojeva **30–32** pri niskim koncentracijama, uz primarnu *cis-trans*-izomerizaciju, nastaju biciklo[3.2.1]oktadienski derivati **33–35** koji su izolirani kao glavni fotoprodukti. Pri visokim koncentracijama početnih spojeva izolirani su samo ciklofanski derivati **36–38** (Shema 13.).⁶



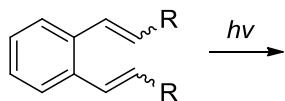
exo-33: R = 2-furil
exo-34: R = 2-benzo[b]furil
exo-35: R = 2-nafto[2,1-b]furil



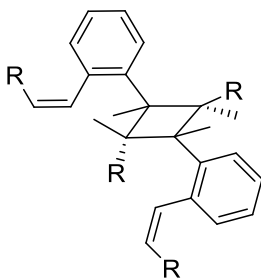
endo-33
endo-34
endo-35



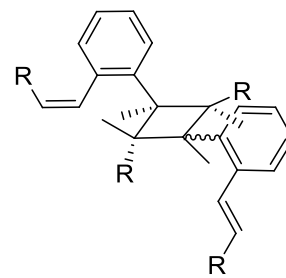
36: R = 2-furil
37: R = 2-benzo[b]furil
38: R = 2-nafto[2,1-b]furil



30: R = 2-furil
31: R = 2-benzo[b]furil
32: R = 2-nafto[2,1-b]furil



39: R = 2-furil



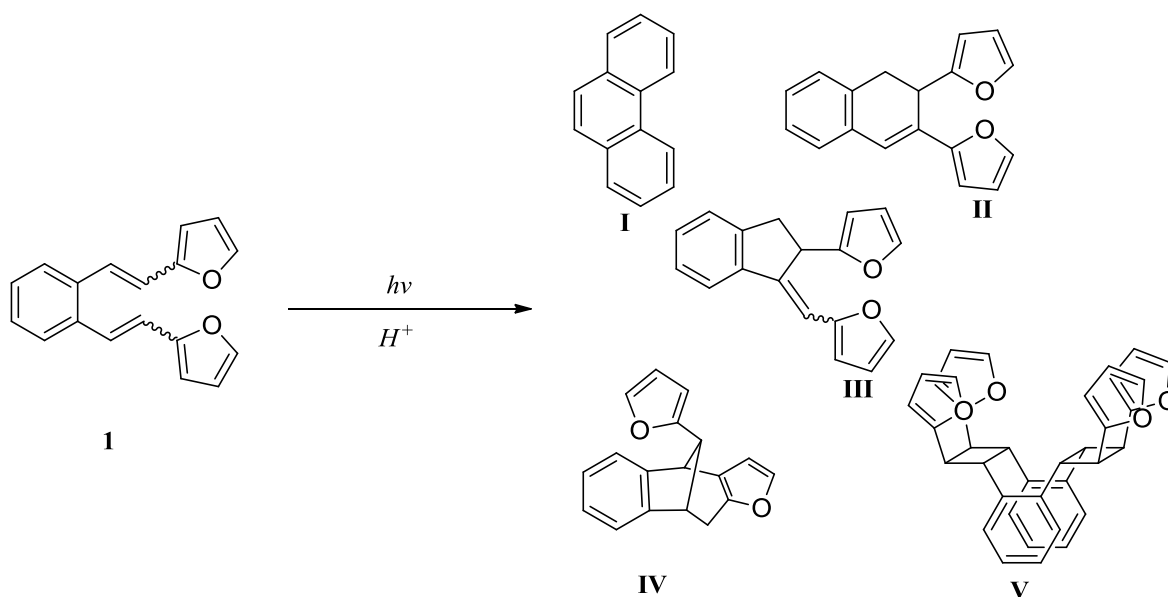
40: R = 2-furil

Schema 13.

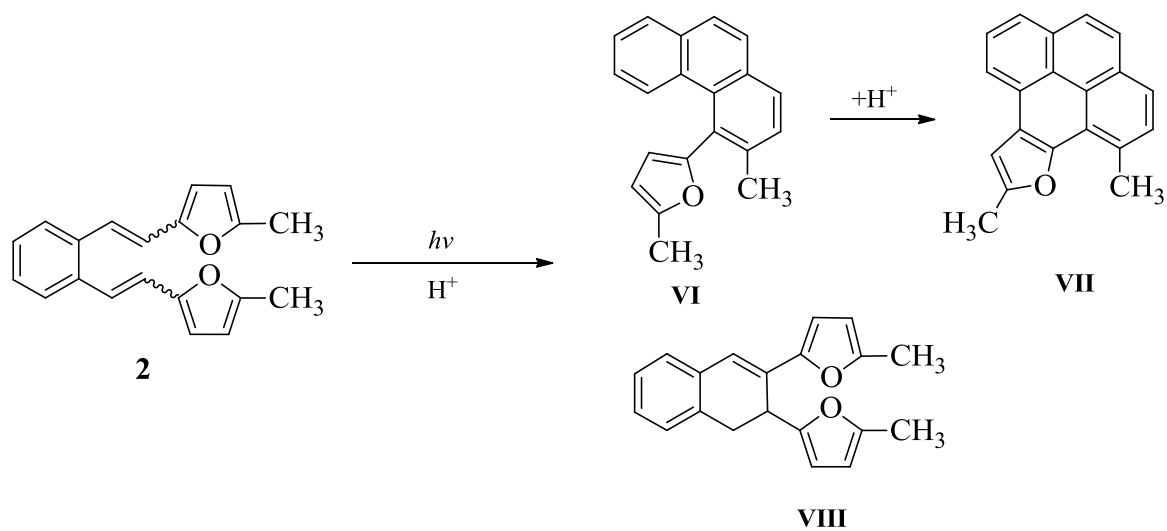
2. REZULTATI I RASPRAVA

2.1. Uvod

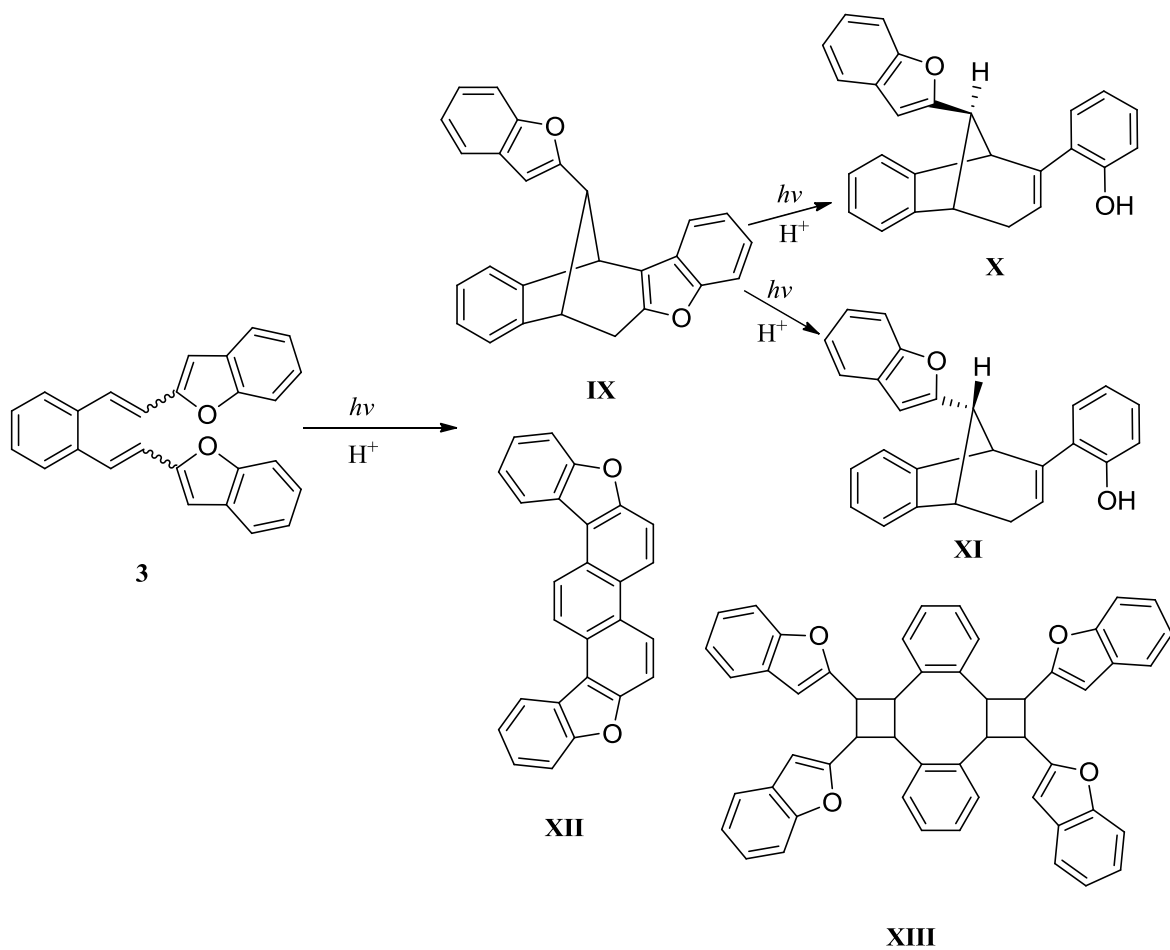
Ovom radu prethodila su fotokemijska ispitivanja disupstituiranih derivata *o*-divinilbenzena **1-3** u kiselom mediju. Naime, osvjetljavanjem nesupstituiranog furanskog derivata **1** reakcijama ciklizacije i cikloadicije dobiven je niz novih policikličkih struktura **I – V** (Shema 1.). Osvjetljavanjem metal-supstituiranog furanskog derivata **2**, osim dihidronaftalenske strukture **VIII**, reakcijom ciklizacije dobivena su i dva nova derivata **VI** i **VII** (Shema 2.). Fotokemijska ispitivanja provedena su i na benzofuranskom derivatu **3** (Shema 3.), koji je također, uslijed protoniranja početnog spoja, pokazao formiranje ciklizacijskih i cikloadicijskih produkata **IX - XIII**. Cilj ovog rada je provesti reakcije ciklizacije uz prisutnost joda na ispitivanim sustavima **1-3**. Time bi se ispitalo da li su ciklizacijski spojevi **I, VI, VII** i **IX** nastali kao posljedica protoniranja početnih supstrata u pobuđenom stanju, ili su nastali kao sporedni produkti reakcijom ciklizacije uz prisutnost kisika.



Shema 1.



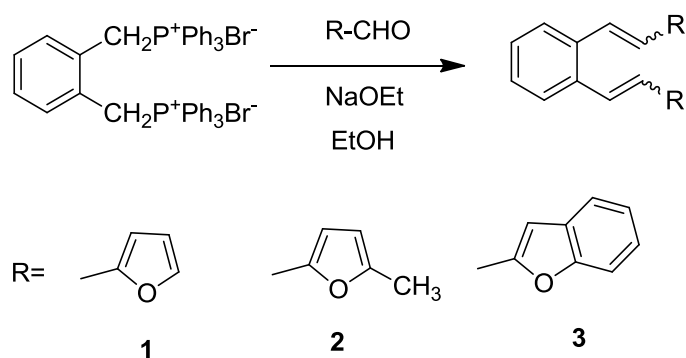
Shema 2.



Shema 3.

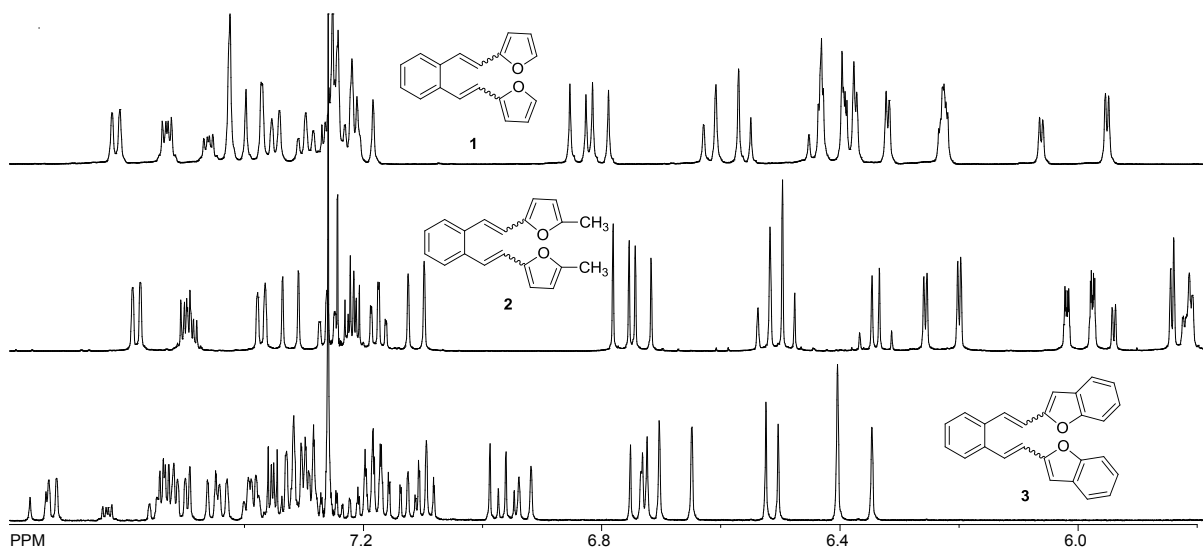
2.2. Sinteza početnih spojeva 1-3

Početni stirlni furanski derivati **1-3** priređeni su Wittigovom reakcijom⁷ iz difosfonijeve soli α,α' -*o*-ksilendibromida i odgovarajućeg aldehida uz natrijev etoksid kao bazu u obliku smjese *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera (Shema 4.). Izomeri su prethodno izolirani i spektroskopski okarakterizirani.^{8,9}

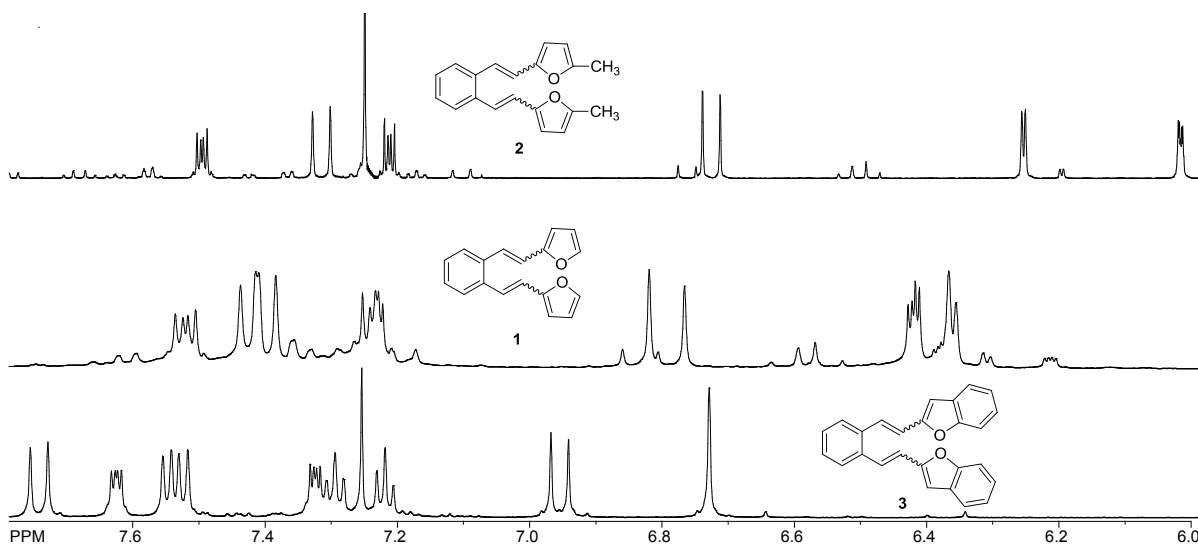


Shema 4.

Na slici 1. prikazan je ¹H NMR spektar smjese izomera početnih spojeva **1-3**. Signali protona nesupstituiranog i metil supstituiranog derivata *o*-divinilbenzena imaju vrlo slične pomake s blagim pomakom aromatskih protona metal supstituiranog derivata u više magnetsko polje. Također signali protona benzofuranskog derivata **3** značajno su pomaknuti u niže magnetsko polje u odnosu na spojeve **1** i **2**.



Slika 1. ¹H NMR spektar smjese izomera početnih spojeva **1-3** u CDCl₃



Slika 2. ^1H NMR spektar *trans,trans*-izomera početnih spojeva **1-3**

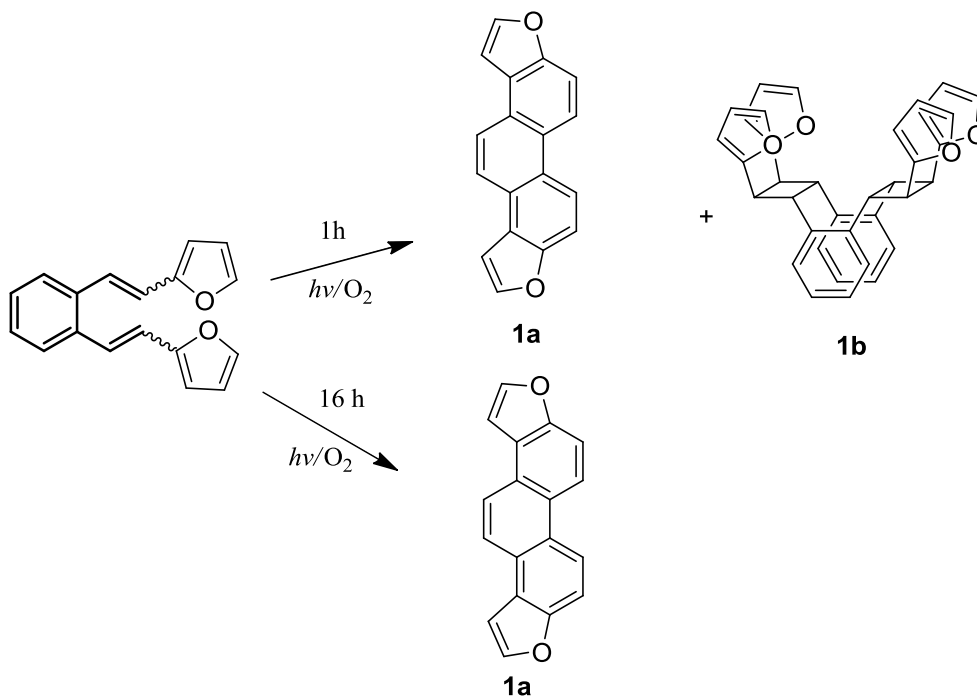
Kao reprezentativni primjer slika 2 prikazuje aromatski dio ^1H NMR spektra *trans,trans*-izomera početnih spojeva. Slično prethodnom primjeru može se uočiti utjecaj supstituenata na furanskoj jezgri na pomake signala. Stoga metil supstiturani derivat pokazuje signale protona u višem magnetskom polju dok benzofuranski derivat pokazuje značajni pomak u niže magnetsko polje.

Također, u sva tri slučaja mogu se jasno uočiti signali etenskih protona *trans,trans*-izomera s karakterističnim konstantama sprege od 16 Hz. Također spektri u sva tri slučaja pokazuju duplo manji broj signal uslijed simetričnosti strukture *trans,trans*-izomera.

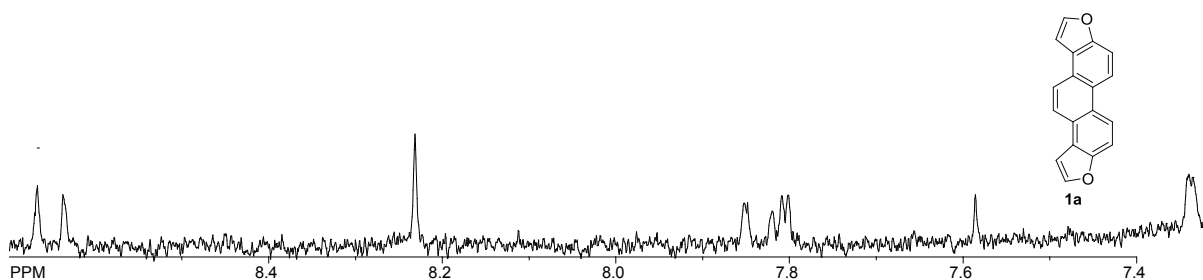
2.3. Fotokemijska ispitivanja spojeva 1-3

Fotokemijska ispitivanja početnih derivata provedena su osvjetljavanjem smjese izomera početnih spojeva **1-3** u aerobnim uvjetima u toluenu uz dodatak 1-2 mg joda. Otopine su osvjetljavane tijekom 1 h (**1,2,3**), 5 h (**3**) i 16 h (**1,2**) na valnoj duljini od 350 nm u fotokemijskom reaktoru s 16 lampi. Analiza sirove reakcijske smjese dobivene osvjetljavanjem početnog spoja **1** nakon 1 h ukazuje na nastajanje dva produkta (slika 4.a), pri čemu je jedan od produkata prethodno okarakterizirani dimerni derivat **V**. Nakon produženog osvjetljavanja od 16 h došlo je do propadanja dimernog sustava te je izoliran jedan produkt, pretpostavka je da se radi o cikliziranom derivatu **1a**. Na slici 3. prikazan je njegov ^1H NMR spektar. Uslijed simetričnosti strukture spektar fotoproducta **1a** vrlo je jednostavan te prikazuje samo 5 signala. Na spektru su vidljiva dva dubleta i jedan singlet koji odgovaraju protonima na benzenskih jezgrama.

Također, dva dubleta na furanskim jezgrama nalaze se na 7,81 i 7,34 ppm s konstantama sprege od 2,2 Hz koje su karakteristične za proton naftofuranskog prstena.

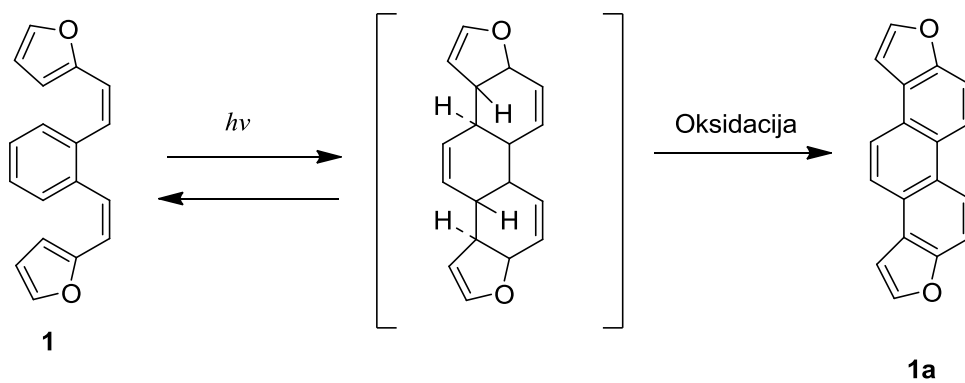


Shema 5.



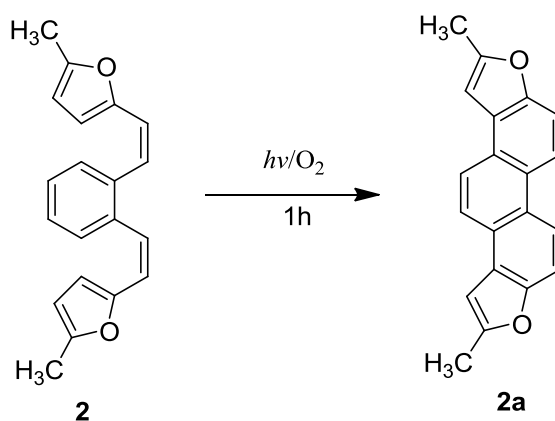
Slika 3. ^1H NMR spektar sirovih smjesa spoja **1** nakon osvjetljavanja od 16 h

Pretpostavka je da je spoj **1a** nastao reakcijom 6π elektrociklizacije početnog *cis, cis*-izomera (Shema 6.).

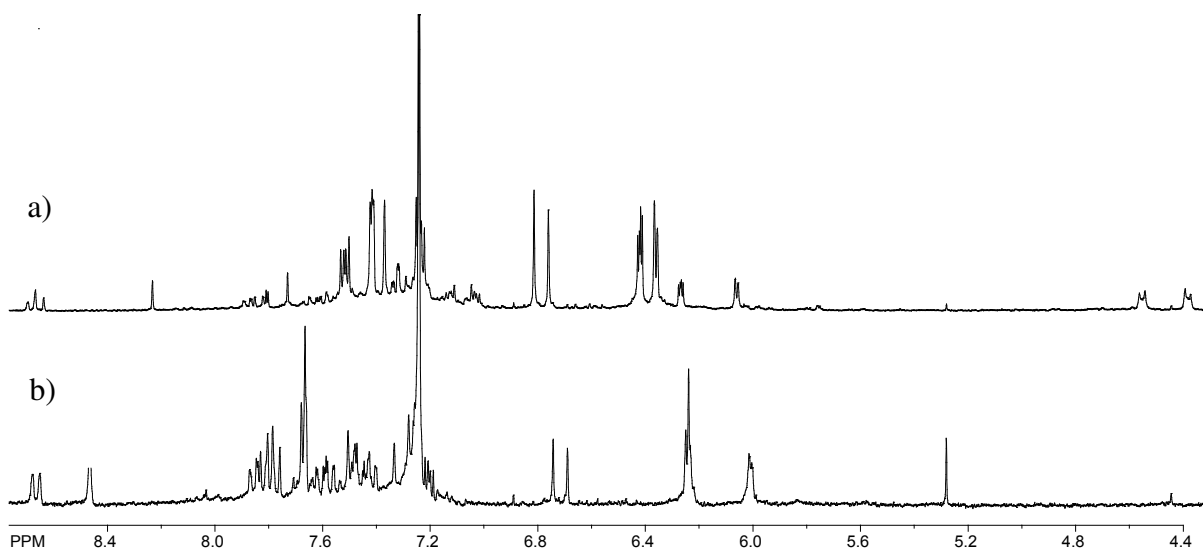


Shema 6.

Fotokemijska ispitivanja metil supstituiranog derivata **2** provedena su u istim uvjetima tijekom 1 i 16 h. Na slici 4.b prikazan je ^1H NMR spektar sirove reakcijske smjese nakon osvjetljavanja od 1 h gdje se mogu uočiti signali novog spoja, uz neproreagirani početni spoj **2**. Pretpostavka je da je novonastali spoj ciklizacijski derivat **2a** (Shema 7.). Signali dimernih protona u ovom slučaju nisu prisutni. Produženim osvjetljavanjem spoja **2** nisu dobiveni značajniji rezultati jer je došlo do propadanja spoja.



Shema 7.



Slika 4. ^1H NMR spektri a) spoja **1** i b) spoja **2** nakon osvjetljavanja od 1h

Usporedbom reakcija ciklizacije početnih sustava **1-2**, dobiveni su vrlo slični rezultati. U oba slučaja dolazi do dvostruke reakcije 6π elektrociklizacije i formiranja produkta **1a**, odnosno **2a**. Ovi produkti nisu dobiveni osvjetljavanjem u kiselom mediju što znači da su produkti (**I**, **VI**, **VII** i **IX**) nastali isključivo reakcijom protoniranja.

U skladu s dobivenim rezultatima, za očekivati je da bi se produkt **IX** mogao dobiti reakcijom ciklizacije u neutralnom mediju. Fotokemijska ispitivanja β , β' -disupstituiranog 2-benzofuril-derivata *o*-divinilbenzena provedena su na način analogan prethodna dva slučaja, otapanjem smjese izomera u toluenu, uz dodatak joda u aerobnim uvjetima tijekom 1 h i 4 h. Međutim, analizom sirove reakcijske smjese niti u ovom slučaju nisu dobiveni rezultati slični osvjetljavanjem u kiselim uvjetima. Niti nakon 1h osvjetljavanja nije uočeno nastajanje novih produkata, uslijed propadanja i nestabilnosti početnog spoja **3**.

Ova ispitivanja pokazala su kako promjena eksperimentalnih uvjeta utječe na raspodjelu produkata i reakcijski mehanizam osvjetljavanjem vrlo sličnih struktura. Pokazalo se da su produkti formirani reakcijom uz prisutnost kiseline nastali isključivo reakcijom protoniranja, te ih nije moguće dobiti u neutralnom mediju. S druge strane, ciklizacijski derivati **1a** i **2a** nastaju klasičnom reakcijom ciklizacije uz prisutnost joda u aerobnim uvjetima.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opće napomene

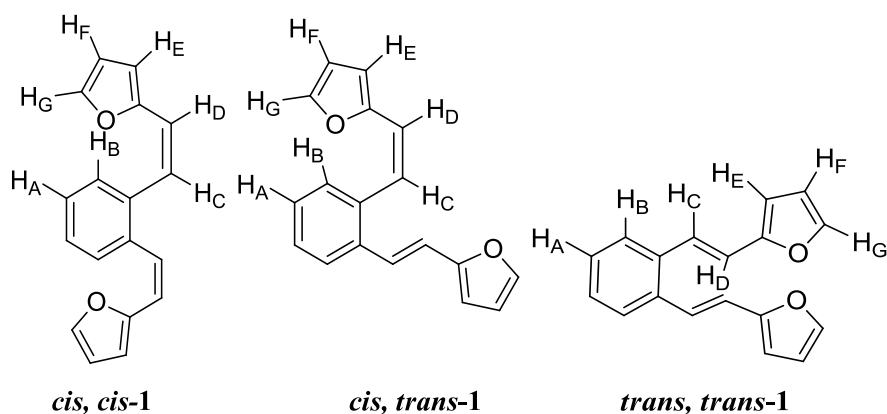
^1H i ^{13}C NMR spektri snimljeni su na instrumentima Bruker AV-600 odnosno AV-300 spektrometru, koji rade na frekvenciji od 600 MHz i 300 MHz za ^1H jezgre i frekvenciji od 150 MHz te 75 MHz za ^{13}C jezgre. NMR spektri snimani su u CDCl_3 kao otapalu koristeći tetrametilsilan kao referenciju. UV spektri snimljeni su na Varian CARY 50 UV / VIS spektrofotometru. Tališta su određena na Original Kofler Mikroheitz Tisch uređaju (Reichert, Wien). Eksperimenti osvjetljavanja provedeni su u fotokemijskom reaktoru Rayonet RPR 100, opremljenom sa 16 žarulja uskog spektra (RPR 300 nm i 350 nm). Kromatografska odjeljivanja provedena su na kolonama punjenima silikagelom (Kemika, Merck, Across 0,063 – 0,2 nm) i na pločama presvučenima tankim slojem silikagela (0,2 i 0,5 mm, Kieselgel 60 F₂₅₄, Merck).

Otapala su pročišćavana destilacijom. Spojevi furan-2-karbaldehid, 5-metilfuran-2-karbaldehid i benzofuran-2-karbaldehid su kupovne kemikalije. Difosfonijeva sol α,α' -*o*-ksilendibromida priređena je u našem laboratoriju.

3.2. Sinteza početnih spojeva 1-3

U okrugloj trogloj tikvici od 250 ml otopljeno je 3,94 g (0,005 mol) difosfonijeve soli α,α' -*o*-ksilendibromida u 100 ml apsolutnog etanola (sušen na molekulskim sitima). U nastalu bijelu suspenziju nakon pola sata miješanja dodano je 2,2 eq odgovarajućeg aldehida (0,011 mol) 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_4 . Nakon uparavanja toluena ostatak je pročišćen kromatografijom na koloni punjenoj silika-gelom uz petroleter kao eluens.

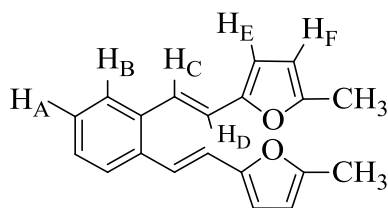
Prema ^1H NMR spektru sirove smjese sadrže *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomere (spoj 1- 1:1:2 ; spoj 2- 1:3:6 ; spoj 3- 3:4:4). Izomeri su prethodno izolirani i spektroskopski okarakterizirani.⁹



cis, cis-2,2'-(1,2-fenilendivinilen)difuran (cis, cis-1): žuto ulje, $R_f = 0,61$ (PE:CH₂Cl₂ = 9:1); UV (EtOH) λ_{max}/nm ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$): 284 (16595); ¹H NMR (CDCl₃; 600 MHz) δ/ppm : 7,47 (m, 1H, H_{A/B}), 7,26 (m, 1H, H_{A/B}), 7,22 (m, 1H, H_G), 6,45 (d, 1H, $J = 12,0$ Hz, H_D), 6,39 (d, 1H, $J = 12,0$ Hz, H_C), 6,23 (dd, $J = 1,8; 3,0$ Hz 1H, H_F), 6,07 (d, 1H, $J = 3,0$ Hz, H_E); ¹³C NMR (CDCl₃; 150 MHz) δ/ppm : 152,14 (s), 150,07 (s), 141,37 (d), 136,40 (s), 128,88 (d), 127,01 (d), 126,70 (d), 118,82 (d), 111,01 (d), 109,48 (d); MS m/z : 262 (M⁺, 10%), 233 (100), 181 (17).

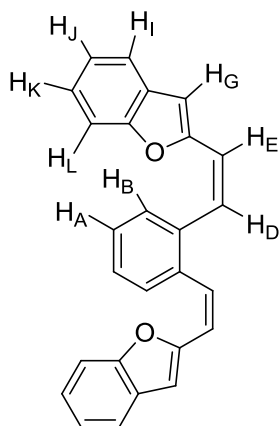
cis, trans-2,2'-(1,2-fenilendivinilen)difuran (cis, trans-1): žuto ulje, $R_f = 0,55$ (PE:CH₂Cl₂ = 9:1); UV (EtOH) λ_{max}/nm ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$): 324 (18620); ¹H NMR (CDCl₃; 600 MHz) δ/ppm : 7,62 (d, 1H, $J = 7,8$, H_{B/B'}), 7,37 (m, 1H, H_{G/G'}), 7,35 (d, 1H, $J = 7,2$ Hz, H_{B/B'}), 7,30 (t, 1H, $J = 7,8$ Hz, H_{A/A'}), 7,18-7,24 (m, 3H, H_{A/A'}, H_{G/G'}, H_{C'}), 6,84 (d, $J = 15,6$ Hz, 1H, H_{D'}), 6,62 (d, 1H, $J = 12,6$ Hz, H_C), 6,56 (d, 1H, $J = 12,6$ Hz, H_D), 6,39 (dd, 1H, $J = 1,8; 3,6$ Hz, H_F), 6,32 (d, 1H, $J = 3$ Hz, H_{E'}), 5,95 (d, 1H, $J = 3,6$ Hz, H₇); ¹³C NMR (CDCl₃; 150 MHz) δ/ppm : 152,98 (s), 151,68 (s), 141,65 (d), 141,05 (d), 136,15 (s), 134,72 (s), 129,11 (d), 127,21 (d), 126,79 (d), 126,28 (d), 124,56 (d), 119,39 (d), 117,37 (d), 111,09 (d), 110,76 (d), 109,15 (d), 108,15 (d); MS m/z : 262 (M⁺, 8%), 233 (100), 181 (15).

trans, trans-2,2'-(1,2-fenilendivinilen)difuran (trans, trans-1): žuto ulje, 179-180 °C $R_f = 0,51$ (PE:CH₂Cl₂ = 9:1); UV (EtOH) λ_{max}/nm ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$): 337 (16982), 298(22908); ¹H NMR (CDCl₃; 600 MHz) δ/ppm : 7,54 (m, 2H, H_{ar}), 7,43 (d, 2H, $J = 1,8$ Hz, H_G), 7,42 (d, 2H, $J = 16,2$ Hz, H_D), 7,25 (m, 2H, H_{ar}), 6,81 (d, 2H, $J = 16,2$ Hz, H_C), 6,44 (dd, 2H, $J = 1,8; 3,6$ Hz, H_F), 6,38 (d, 2H, $J = 3,6$ Hz, H_E); ¹³C NMR (CDCl₃; 150 MHz) δ/ppm : 153,30 (s), 142,14 (d), 135,44 (s), 127,56 (d), 124,53 (d), 118,69 (d), 111,53 (d), 108,73 (d); MS m/z : 262 (M⁺, 70%), 233 (100), 181 (13); Elementarna analiza, računano za C₁₈H₁₄O ($M_r = 262,3$): C 82,42; H 5,38 %, nađeno C 82,30; H 5,45 %.

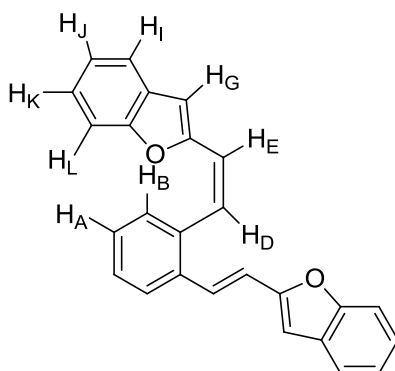


trans,trans-2

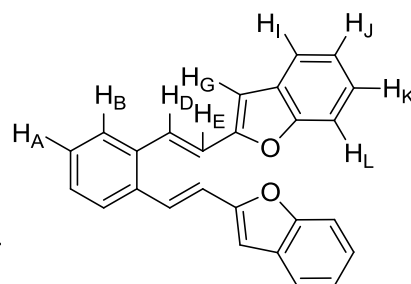
***trans,trans-2*-metil-5-[(E)-2-{2-[(E)-2-(5-metilfuran-2-il)etenil]fenil}etenil]furan (*trans,trans-2*):** žuti kristali; t.t. 60-65 °C; $R_f = 0,42$ (PE:CH₂Cl₂ = 9:1); UV (96% EtOH) λ_{max}/nm ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$): 298 (9069); ¹H NMR (CDCl₃; 600 MHz) δ /ppm: 7,48-7,52 (m, 2H, H – H_B), 7,32 (d, $J_{C,D} = 16,1$ Hz, 2H, H – H_D), 7,19-7,23 (m, 2H, H – H_A), 6,73 (d, $J_{C,D} = 16,1$ Hz, 2H, H – H_C), 6,25 (d, $J_{E,F} = 3,3$ Hz, 2H, H – H_E), 6,02 (d, $J_{E,F} = 3,3$ Hz, 2H, H – H_F), 2,32 (s, 3H, H - CH₃), 2,19 (s, 3H, H - CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃; 150 MHz) δ /ppm: 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).



cis, cis-3



cis, trans-3



trans,trans-3

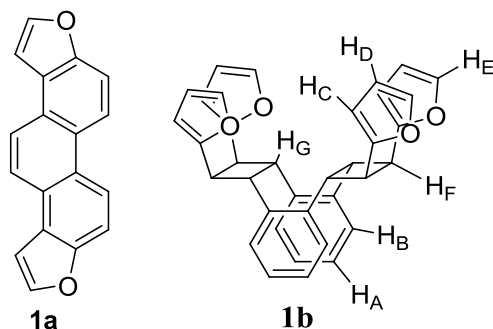
2-[(E)-2-{2-[(E)-2-(1-benzofuran-2-il)etenil]fenil}etenil]-1-benzofuran (*cis,cis-3*): žućkasto ulje; $R_f = 0,40$ (petroleter/diklormetan 4:1); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ /ppm: 7,57 (dd, $J = 3,6; 5,4$ Hz, 2H, H_{-A/B}), 7,39 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, H_{-I/L}), 7,38 (dd, $J = 3,6; 5,4$ Hz, 2H, H_{-A/B}), 7,33 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, H_{-I/L}), 7,21 (dd, $J = 7,2; 8,1$ Hz, 2H, H_{-J/K}), 7,15 (dd, $J = 7,2; 8,1$ Hz, 2H, H_{-J/K}), 6,74 (d, $J = 12,3$ Hz, 2H, H_{-D/E}), 6,54 (d, $J = 12,3$ Hz, 2H, H_{-D/E}), 6,44 (s, 2H, H_{-G}); ¹³C NMR (CDCl₃; 150 MHz) δ /ppm: 154,01 (s), 153,66 (s), 136,09 (s), 130,34 (d), 129,04 (d), 128,46 (s), 127,44 (d), 124,26 (d), 122,54 (d), 120,64 (d), 119,23 (d), 110,80 (d), 105,91 (d); UV (EtOH) λ_{max}/nm ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$): 307 (4,46); MS (EI): m/z : 362 (M⁺, 100%), 231 (20), 131 (8).

2-[(E)-2-{2-[(E)-2-(1-benzofuran-2-il)etenil]fenil}etenil]-1-benzofuran (cis,trans-3): žuti kristali; t.t. 82-85 °C; $R_f = 0,36$ (petroleter/diklormetan 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm : 7,74 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,05-7,58 (m, 12H), 7,00 (d, $J = 15,9$ Hz, 1H, $\text{H}_{-D/E}$), 6,95 (d, $J = 12,3$ Hz, 1H, $\text{H}_{-D'/E'}$), 6,76 (d, $J = 12,3$ Hz, 1H, $\text{H}_{-D'/E'}$), 6,67 (s, 1H, H_{-G}), 6,36 (s, 1H, H_{-G}); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 ; 150 MHz) δ/ppm : 154,92 (s), 153,66 (s), 154,61 (s), 154,03 (s), 153,64 (s), 136,46 (s), 134,74 (s), 130,44 (d), 129,63 (d), 128,00 (d), 127,76 (d), 127,71 (d), 125,33 (d), 124,55 (d), 124,34 (d), 122,73 (d), 122,61 (d), 120,76 (d), 120,69 (d), 120,13 (d), 117,94 (d), 110,87 (d), 110,84 (d), 105,92 (d), 105,40 (d); UV (EtOH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 342 (4,52); MS (EI): m/z : 362 (M^+ , 100%), 231 (27), 131 (12).

2-[(E)-2-{2-[(E)-2-(1-benzofuran-2-il)etenil]fenil}etenil]-1-benzofuran (trans,trans-3): žuti kristali; t.t. 164 °C; $R_f = 0,35$ (petroleter/diklormetan 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm : 7,68 (d, $J = 15,9$ Hz, 2H, $\text{H}_{-D/E}$), 7,55 (dd, $J = 3,3; 5,7$ Hz, 2H, $\text{H}_{-A/B}$), 7,48 (d, $J = 7,2$ Hz, 2H, $\text{H}_{-H/L}$), 7,46 (d, $J = 7,1$ Hz, 2H, $\text{H}_{-H/L}$), 7,20-7,29 (m, 4H, $\text{H}_{-J/K}$ i $\text{H}_{-A/B}$), 7,16 (dd, $J = 6,3; 8,5$ Hz, 2H, $\text{H}_{-J/K}$), 6,88 (d, $J = 15,9$ Hz, 2H, $\text{H}_{-D/E}$), 6,66 (s, 2H, H_{-G}); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 ; 150 MHz) δ/ppm : 155,52 (s), 155,42 (s), 135,89 (s), 129,53 (s), 128,64 (d), 128,06 (d), 126,98 (d), 125,20 (d), 123,37 (d), 121,34 (d), 119,50 (d), 11,50 (d), 106,06 (d); UV (EtOH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 356 (4,55); MS (EI): m/z : 362 (M^+ , 100%), 231 (30), 131 (10). Elementarna analiza, računano za $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ($M_r = 362,4$): C 86,16, H 5,01; nađeno C 86,00, H 5,05.

3.3. Fotokemijska ispitivanja početnih spojeva 1-3

Smjesa izomera početnih spojeva **1 - 3** otopljena je u 50 mL toluena uz dodatak 1-2 mg joda te osvjetljavana u kvarcnoj kiveti u fotokemijskom reaktoru s 16 lampi tijekom 1, 5 i 16 h. Osvjetljavanjem nesupstituiranog furanskog derivata **1** nakon 1 h dobiveni su ciklizacijski derivat **1a** i dimerni produkt **1b**, dok je ciklizacijski produkt **1a** dobiven kao glavni nakon produženog osvjetljavanja od 16 h. Osvjetljavanjem metil supstituiranog derivata **2** prema $^1\text{H NMR}$ spektru sirove reakcijske smjese nakon 1 h primijećeno je nastajanje ciklizacijskog produkta **2a** (Shema 7., Rezultati i rasprava), dok u slučaju benzofuranskog spoja **3** nisu dobiveni produkti.



6,17-dioksapentaciklo[11.7.0.0^{2,10}.0^{5,9}.0^{14,18}]ikoza-1,3,5(9),7,10,12,14(18),15,19-nonaen

(1a): ¹H NMR (CDCl₃; 600 MHz) δ /ppm: 8,65 (d, 1H, $J = 8,9$ Hz, H_{ar}), 8,23 (s, 1H, H_{ar}), 7,84 (d, 1H, $J = 8,9$ Hz, H_{ar}), 7,81 (d, 1H, $J = 2,2$ Hz, H_f), 7,34 (d, 1H, $J = 2,2$ Hz, H_f)

3,4,13,14-tetra(2-furil)pentaciklo[14.4.0.0^{2,5}.0^{6,11}.0^{12,15}]eikoza-1(20),6,8,10,16,18-heksaen

(1b): bezbojni kristali; 242-243 °C; $R_f = 0,12$ (PE:CH₂Cl₂ = 4:1); UV (EtOH) λ_{max}/nm ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$): 216 (25118); ¹H NMR (CDCl₃; 600 MHz) δ /ppm: 7,36 (d, 4H, $J = 2,1$ Hz, H_E), 7,18 (m, 4H, H_{A/B}), 7,08 (m, 4H, H_{A/B}), 6,32 (dd, 4H, $J = 2,1; 3,0$ Hz, H_D), 6,12 (d, 4H, $J = 3,0$ Hz, H_C), 4,61 (d, $J = 6,0$ Hz 4H, H_G), 4,44 (d, 4H, $J = 6,0$ Hz, H_F); ¹³C NMR (CDCl₃; 150 MHz) δ /ppm: 154,58 (s), 141,41 (s), 137,87 (s), 126,32 (d), 124,81 (d), 110,14 (d, C_D), 106,50 (d, C_C), 45,43 (d, C_G), 38,51 (d, C_F); MS m/z : 524 (M⁺, 10%), 262 (M⁺/2, 50), 233 (100), 181 (15); Elementarna analiza, računano za C₃₆H₂₈O₂ ($M_r = 524,6$): C 82,42; H 5,38 %, našeno C 82,47; H 5,28 %

4. ZAKLJUČAK

Wittigovom reakcijom iz difosfonijeve soli α,α' -*o*-ksilendibromida i odgovarajućeg aldehida sintetizirana su tri β,β' -disupstituirana derivata *o*-divinilbenzena **1-3**. Pripravljene spojevi podvrgnuti su reakciji fotokemijske ciklizacije uz prisutnost joda tijekom 1, 5 i 16 h. Nesupstituirani furanski derivat **1** i metil-supstituirani spoj **2** uspješni su dali ciklizacijski produkt **1a**, odnosno **2a**. Osvjetljavanjem spoja **3** nisu dobiveni produkti, uslijed propadanja početnog supstrata.

S obzirom da je prethodnim fotokemijskim ispitivanjima u kiselom mediju također došlo do reakcije ciklizacije, provedene studije su stavljene u korelaciju. Međutim, u oba slučaja nastaju različiti ciklizacijski derivati, s različitim reakcijskim mehanizmom.

5. LITERATURA

1. Pine, S. H., *Organska kemija*, 3. izmjenjeno izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
2. Mallory, F. B., Mallory C. W., *Photocyclisation of stilbenes and related molecules*, 1984.
3. Wardle, B., *Principles and Applications of Photochemistry*, John Wiley and Sons, Manchester, 2009.
4. Mallory, F. B., Mallory C. W., Gordon, J. T., *Photocyclisation of stilbenes III. Some ASPECTS OF the Mechaism of Photocyclisation to Phenanthrenes*, 1964.
5. Jorgensen, K. B., *Photochemical Oxidative Cyclisation of Stilbenes and Stilbenoids- The Mallory Reaction*, Department of Mathematics and Natural Science, Faculty of Science and Technology, University of Stavanger, Norway, 2010.
6. Škorić, I., Šindler-Kulyk M., *Svjetlom do heterocikličkih spojeva; Reakcije supstituiranih furostilbena*, . *Ind.*, **56** (3) (2007) 135 – 143.
7. Edmonds, M., Abell, A., The Wittig reaction, u: Takeda, T., *Modern Carbonyl Olefination*, Weinheim, WILEY-VCH Verlag, (2004) 1-16.
8. Kuzmić, Ž., *Diplomski rad*, „Sinteza i fotokemija β,β' -disupstituiranog 5-metil -2-furilnog derivata *o*-divinilbenzena’’, Zagreb, 2017.
9. Škorić, I., Basarić, N., Marinić, Ž., Višnjevac, A., Kojić-Prodić, B., Šindler-Kulyk M., *Sinteza i fotokemija β,β' -disupstituiranih *o*-divinilbenzena: Intra- i/ili intermolekularna cikloadicija kao posljedica anelatacije*, *Chem. Eur. J.* 2005., 11, 543-551.

