

Fotokemijske i termičke transformacije diklor-supstituiranog butadienskog derivata

Horvat, Iva

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:149:559272>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-16**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Iva Horvat

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Iva Horvat

**FOTOKEMIJSKE I TERMIČKE TRANSFORMACIJE
DIKLOR-SUPSTITUIRANOG BUTADIENSKOG DERIVATA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Dragana Vuk

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

Izv. prof. dr. sc. Irena Škorić

Izv. prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

Zagreb, rujan 2016.

SAŽETAK

FOTOKEMIJSKE I TERMIČKE TRANSFORMACIJE DIKLOR-SUPSTITUIRANOG BUTADIENSKOG DERIVATA

U cilju proučavanja utjecaja klora kao supstituenta na termičko i fotokemijsko ponašanje konjugiranih butadienskih sustava, Wittigovom reakcijom sintetiziran je novi diklor derivat butadiena **1**. Novosintetizirani spoj podvrgnut je termičkim i fotokemijskim reakcijama u smislu priprave novih neistraženih produkata. Očekivano je dobivanje novih složenih policikličkih struktura ovisno o elektronskom i steričkom utjecaju dva klorova atoma kao supstituenta u molekuli vezanih u *p*-položaju. Termičkom reakcijom početnog spoja **1** nastaje ciklobutanski produkt **2**. U fotokemijskoj reakciji spoj **1** podliježe intramolekularnoj [2+2] cikloadiciji dajući benzobicikličke strukture koje zbog svoje stabilnosti dalje teško reaguju. Polazni spoj **1** kao i njegov produkt **2** okarakterizirani su modernim spektroskopskim metodama (jednodimenzionalni ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV).

Ključne riječi: butadieni, fotokemija, klor, spektroskopija, termička reakcija

SUMMARY

THERMAL AND PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF DICHLORO-SUBSTITUED BUTADIENE DERIVATE

In order to study the influence of chlorine as a substituent on the thermal and photochemical behavior of conjugated butadiene systems, new dichloro derivative of butadiene **1** was synthesized by Wittig reaction. The new synthesized derivative **1** was exposed to thermal and photochemical reactions to prepare new unexplored thermal products. Getting the new complex polycyclic structures which depends on the electronic and steric effects of two chlorine atoms as substituent bounded on *p*-locations in the molecule was expected. Thermal reaction of the starting compound **1** leads to new product **2** in moderate-to-good yields. The starting compound **1** by photochemical reaction undergo intramolecular [2+2] cycloaddition giving benzobicyclic structures. These structures, because of its stability, cannot undergo further oxygenation reactions. The starting compound **1** as well as their product **2** were characterized by modern spectroscopic methods (one-dimensional ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR and HRMS).

Key words: butadienes, photochemistry, chlorine, spectroscopy, thermal reaction

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Fotokemijske transformacije klor-supstituiranih butadiena ⁶	2
1.2. Termičke transformacije klor-supstituiranih butadiena	7
2. REZULTATI I RASPRAVA	12
2.1. Uvod	12
2.2. Sintaza početnog spoja <i>trans,trans-1</i>	13
2.3. Termičke transformacije spoja <i>trans,trans-1</i>	14
2.4. Fotokemijske transformacije spoja <i>trans,trans-1</i>	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. Opće napomene	19
3.2. Priprava početnog spoja <i>trans,trans-1</i>	19
3.3. Termička reakcija spoja <i>trans,trans-1</i>	20
3.4. Fotokemijska reakcija spoja <i>trans,trans-1</i>	21
3.5. Fotokatalitička oksigenacija bicikličkog derivata 3	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.

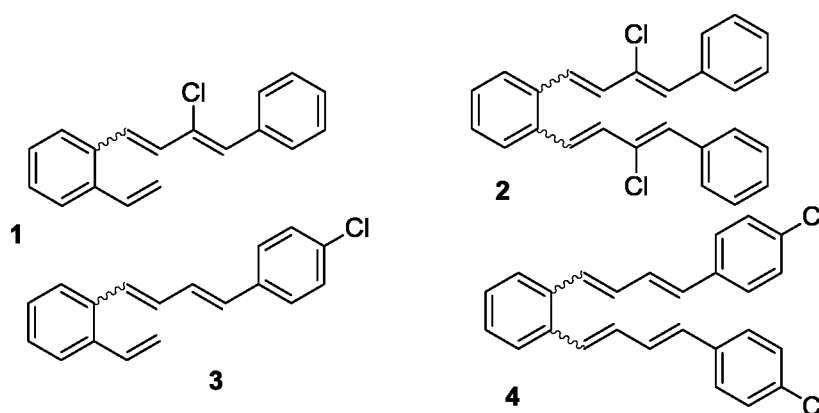
Zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Dragani Vuk na stručnom vodstvu, savjetima, pruženom povjerenju i strpljivosti tokom izrade ovog rada. Hvala na prenesenom znanju, prijateljskom odnosu i velikodušnoj pomoći tokom istraživačkog rada u laboratoriju. Također zahvaljujem i ostalim djelatnicima zavoda na susretljivosti i motivaciji, kao i svojim roditeljima koji su mi pružili podršku i utjehu kada je trebalo.

UVOD

1,3-butadieni i njihovi derivati predstavljaju vrlo istraživanu skupinu spojeva. Zanimanje za ove spojeve proširilo se iz proizvodnje sintetskih guma, latex boja i najlona za dizajn modernih lijekova. Zbog svog proširenog sustava pokazuju različitu fotoreaktivnost i formiranje različitih fotoprodukata s elektrokemijskim, optičkim, fizičkim i biološkim svojstvima.¹⁻⁵

Među najviše istraživanim reakcijama 1,3-butadienskih derivata su reakcije intra- i intermolekularne fotocikloadicije. Važni prekursori za ove reakcije su butadienski derivati *o*-divinilbenzena, koji sa svojim produženim konjugiranim sustavom mogu dati nove složene strukture, koje se teško dobivaju klasičnim sintetskim postupkom.

Među posebno istraživanim sustavima su butadienski derivati s klorom kao supstituentom.⁶ Kako bi se dobio uvid u fotokemijsko ponašanje klora kao supstituenta u konjugiranim sustavim butadiena, sintetizirani su Wittigovom reakcijom derivati **1–4** (shema 1.)⁷, čija je fotokemijska reaktivnost ispitana.



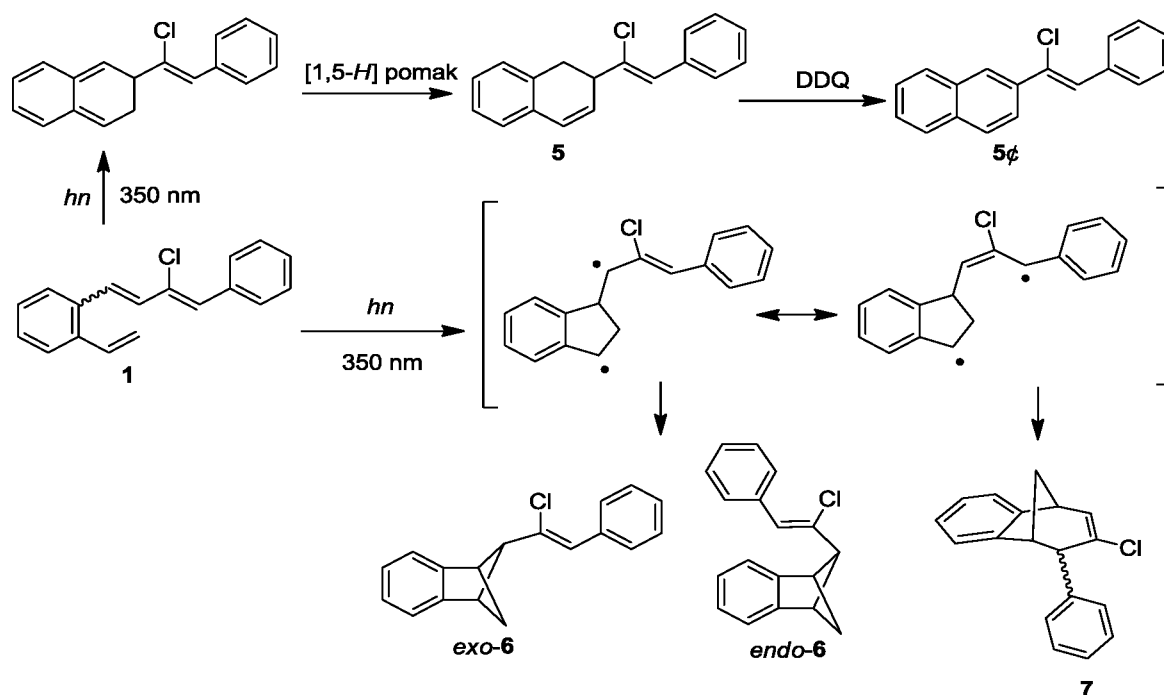
Shema 1.

U ovom radu ispitana je fotokemijska i termička reaktivnost klor-supstituiranih butadienskih derivata u cilju pripreme novih policikličkih struktura interesantnih za daljnja ispitivanja.

1. OPĆI DIO

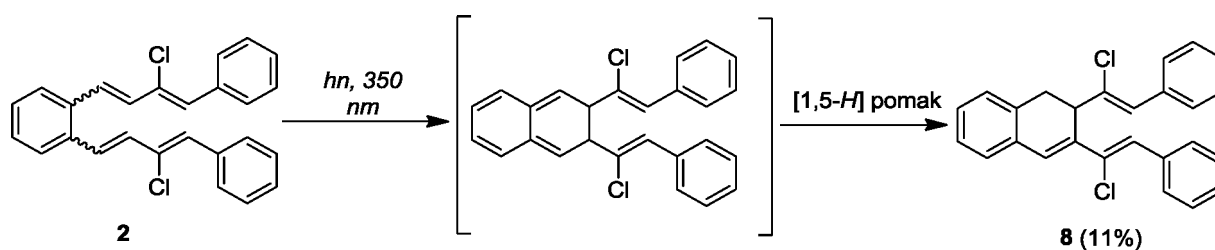
1.1. Fotokemijske transformacije klor-supstituiranih butadiena⁶

Osvjetljavanjem 2-klor-1-(*o*-vinilfenil)-4-fenilbutadienskog derivata **1** kod valne duljine od 350 nm, izoliran je cikloheksadienski derivat **5** kao glavni fotoprodukt. Ovaj produkt nastaje elektrocikličkim zatvaranjem prstena, procesom koji je karakterističan za 1,3,5-heksatriene. Reakcijski mehanizma *o*-butadienilstirena **1** uključuje zatvaranje šesteročlanog prstena koje je praćeno sigmatropskim 1,5–pomakom vodika i nastajanjem stabilnog fotoprodukta **5**. Budući da reakcija nije selektivna, osvjetljavanjem spoja **1** nastaje i nekoliko produkata u manjoj količini (*exo*-**6**, *endo*-**6**, **7**) što je prikazano na shemi 2. Fotoprodukti **5**, *exo*-**6**, *endo*-**6** odvojeni su kolonskom kromatografijom na silikagelu i njihova je struktura izvedena iz karakterističnih NMR podataka nakon reakcije dehidrogenacije s DDQ do aromatizirane strukture **5'**. Produkt **7** može se vidjeti jedino u obogaćenim kromatografskim frakcijama. Moglo se pretpostaviti da se zatvaranje 1,4-prstena do benzobiciklo[2.1.1] heksenskog derivat **6** može termičkim putem vratiti do spoja **1** i tako dati više stabilnog produkta **7**, no to se nije desilo. Manje stabilna benzobiciklo[3.1.0]heksenska struktura se formirala zbog elektronskog i steričkog utjecaja klora na dvostrukoj vezi sprječavajući rezonanciju alilnog sustava u intermedijeru.



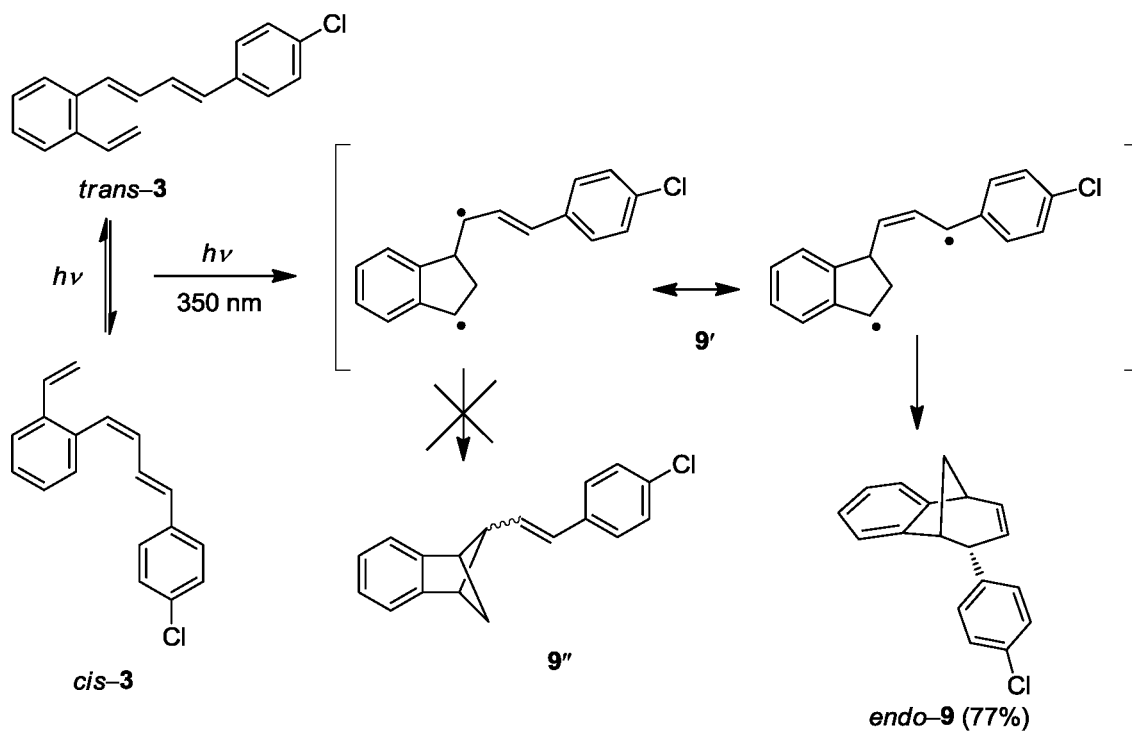
Shema 2.

U svrhu daljnjih istraživanja, kako bi se istražio utjecaj proširenih konjugacijskih sustava na tijek fotoreakcije, uvodi se drugi stilni substituent na β -položaju vinilne grupe i sintetizira se novi diklor-dibutadien derivat **2**. Analizom produkta pokazalo se da fotoliza ovih izomera pokazuje drugačije karakteristike u početnom periodu osvjetljavanja, ovisno o konfiguraciji početnog izomera. Samo je *trans,trans*-izomer favoriziran i konačni produkt **8** je dobiven u iskorištenju od 11% (shema 3), dok je preostala masa produkta onečišćena. Proces uključuje zatvaranje šesteročlanog prstena koje je praćeno sigmatropskim 1,5-pomakom vodika dajući stabilan fotoprodukt **8**. Fotoreakcija je selektivnija u odnosu na odgovarajući monosupstituirani derivat **1**.



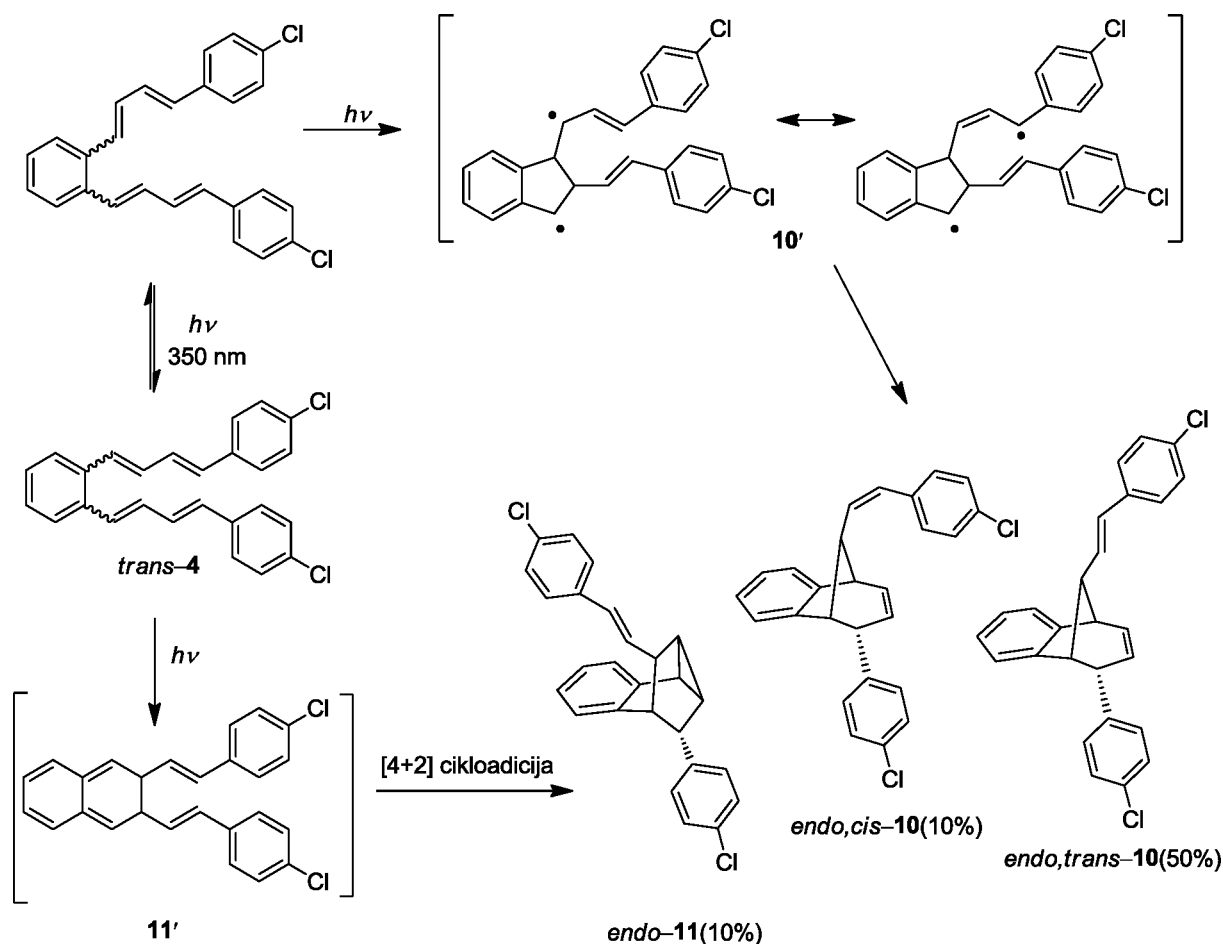
Shema 3.

Nadalje, osvjetljavanjem *p*-klor-fenilbutadien derivata **3** kod valne duljine od 350 nm dolazi do formiranja biciklo[3.2.1.]oktadienske strukture *endo*-**9** u iskorištenju od 77% (Shema 4). Nastajanje *endo*-benzobicikličke strukture može se objasniti prvotnom intramolekularnom cikloadicijom i formiranjem intermedijera **9'** koji je stabiliziran rezonancijom, nakon čega dolazi do 1,6-zatvaranja prstena. Ako i dođe do 1,4-zatvaranja prstena u benzobiciklo[2.1.1]heksenski derivat **9''**, nastali derivat se termički vraća u intermedijer **9'** i daje stabilniji produkt *endo*-**9**. Zatvaranje prstena pretežno daje *endo*-izomer što se može prepisati stabilizaciji prijelaznog stanja u *endo*-položaju jakim privlačnim intramolekularnim $\pi-\pi$ interakcijama benzo-*p*-klorfenil grupa.



Shema 4.

Uvođenjem u spoj **3** drugog *p*-klorstirilnog substituenta na β -položaju vinilne grupe, dobije se novi dibutadienski derivat **4**. Osvjetljavanjem smjese izomera spoja **4** izolirani su produkti *endo,cis*-**10** i *endo,trans*-**10**, dobiveni reakcijom fotocikloadicije te policiklički spoj **11**, dobiven 6π -elektrocikličkim zatvaranjem šesteročlanog prstena preko spoja **11'** (shema 5).



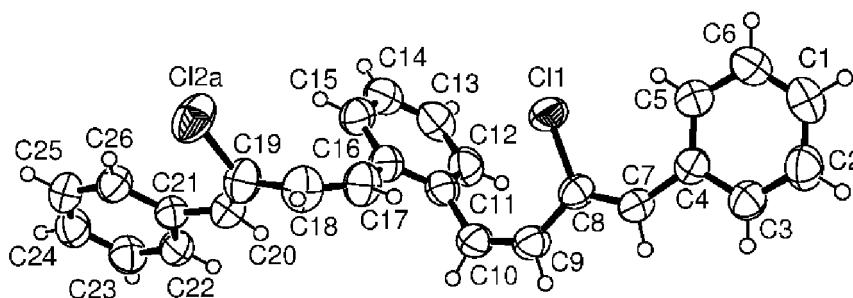
Shema 5.

Sva četiri početna derivata pokazala su drugačije fotokemijsko ponašanje. Kod α -klor derivata favorizirana je elektrociklizacija pri čemu nastaju šesteročlani fotoprodukti. *p*-klor supstituirani butadieni podliježu intramolekularnoj [2+2] cikloadiciji uz nastajanje benzobicikličkih struktura. Steričke smetnje klorovih atoma u α -položaju uzrokuju veće odstupanje od planarnosti, u odnosu na *p*-supstituirane derivate pomiču ravnotežu konformera i utječu na iskorištenje reakcije. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima dobivenim kristalografskom metodom X-zraka.

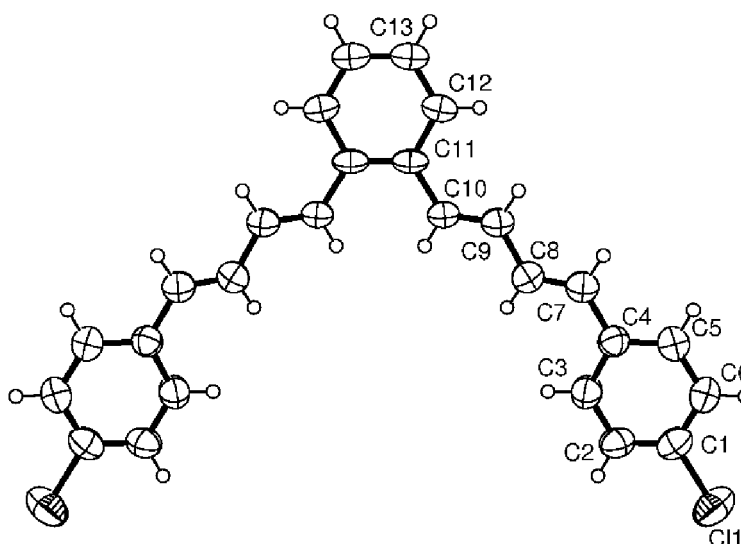
Konformacije molekula *trans,trans*-2 i *trans,trans*-4 su vrlo različite. Simetrija molekule *trans,trans*-4 je Cs (slika 1) s kristalografskom zrcalnom ravninom koja prolazi kroz sredinu centralnog fenilnog prstena. Molekula je relativno ravna (slika 1), a kut između krajnjih fenilnih grupa iznosi $28,8^\circ$. Molekula *trans,trans*-2 je izvijena i kiralna. Oba spoja sadrže konjugirani sustav kroz cijelu molekulu i stoga se mogu smatrati jednim delokaliziranim π elektronskim sustavom. C–C veze u butadienil fragmentu (C4–C7, C8–C9,

C10–C11) u *trans,trans*-2 su značajno kraće, što upućuje na delokalizaciju elektrona. Kristalnim pakiranjem spoja *trans,trans*-2 dominiraju slojevi vodikovih veza paralelni s ravninom (101), koji su stvoreni jednom simetrički neovisnom C—H...Cl vodikovom vezom (slika 2). Molekule se slažu u smjeru [010] kroz interakcije između svojih aromatskih skupina.

Slaganje u spojeve uzrokuje stvaranje 3D strukture. Kristalno pakiranje spoja *trans,trans*-2 je složenije od *trans,trans*-4. C—H...Cl vodikove veze stvaraju dvostruke lance koji se kreću u smjeru [010]. Zbog poremećaja klorovog atoma postoje dvije simetrički neovisne veze: C18—H18...Cl2b i C20—H20...Cl2a. Vodikova veza C1—H1...C12 vodi molekule u lance paralelnima s [001]. 3D pakiranje je postignuto kroz nekoliko C—H... π interakcija.



Slika 1. Kristalna struktura spoja *trans,trans*-4



Slika 2. Kristalna struktura spoja *trans,trans*-2

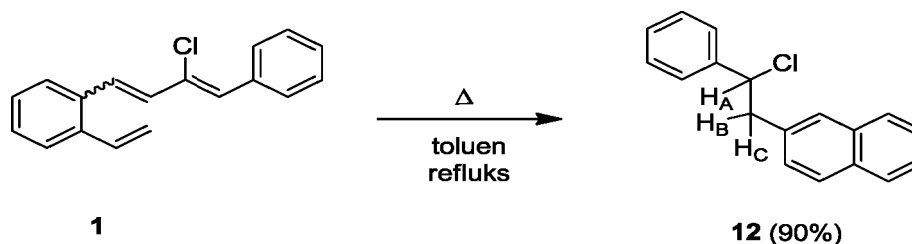
Klor na jedinice butadiena utječe mezomernim i induktivnim efektom, a to je i ujedno jedan od razloga zašto vrlo slične strukture mogu pokazati potpuno različito fotokemijsko ponašanje. Razumijevanje utjecaja klora na tijek fotokemijske reakcije i tumačenje samog mehanizma nastanka fotoprodukata od izrazite je važnosti za slične sustave, te omogućava njihovu daljnju transformaciju i funkcionalizaciju.

1.2. Termičke transformacije klor-supstituiranih butadiena

Karakteristične reakcije za konjugirane diene i poliene su reakcije elektrociklizacije od kojih su 6π -elektrociklizacije konjugiranih triena najčešće upotrebljavane u sintezama. Takve reakcije vode do konjugiranih cikloheksadienskih jedinica i obično zahtijevaju aktivaciju relativno visokom temperaturom. Cikloheksadienski produkti mogu sudjelovati u daljnjim reakcijama, kao što je Diels–Alderova cikloadicija, i stvarati izrazito kompleksne strukture. U svrhu daljnjeg proučavanja elektrociklizacijskih procesa konjugiranih poliena, ispitivanja su provedena na benzooktatetraenima i benzodekapentaenima.⁸

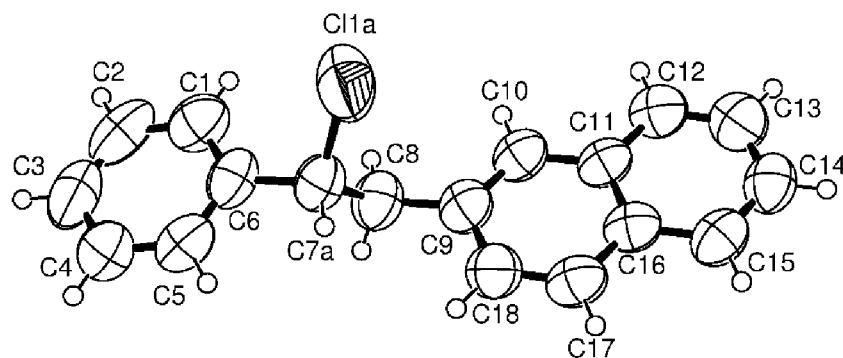
Termičke reakcije provedene su na tri različite temperature, na temperaturi refluksa benzena, ksilena i toluena da bi se usporedio tijek reakcije i nastanak produkata.

Spoj **1** zagrijavanjem na temperaturi toluena u periodu od 16 sati daje samo jedan produkt **12** u iskorištenju od 90%, dok u ksilenu dolazi do raspada produkata. Refluksom u benzenu i vremenu od 16 sati također nastaje produkt **12** u iskorištenju od 80% .



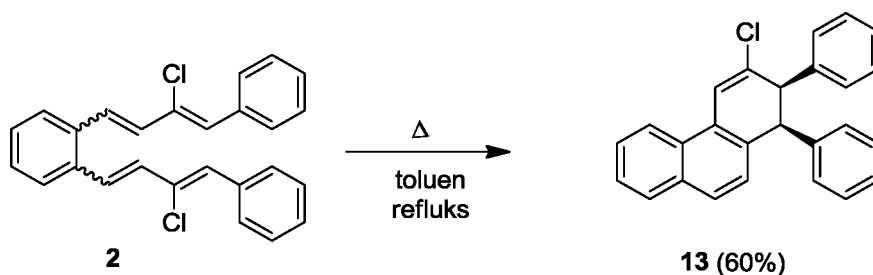
Shema 6.

Spoj **12** ima jedan stereogeni centar i kristalizira kao racemat. Budući da je geometrija njegovih izomera slična, enantiomerni poremećaj koji je prisutan u kristalu opisuje se dvama različitim položajima stereogene Cl–1–C7–H7 grupe: R (slika 3) i S konfiguracijom. Kristalno pakiranje je ostvareno jedino C–H $\cdots\pi$ interakcijama.



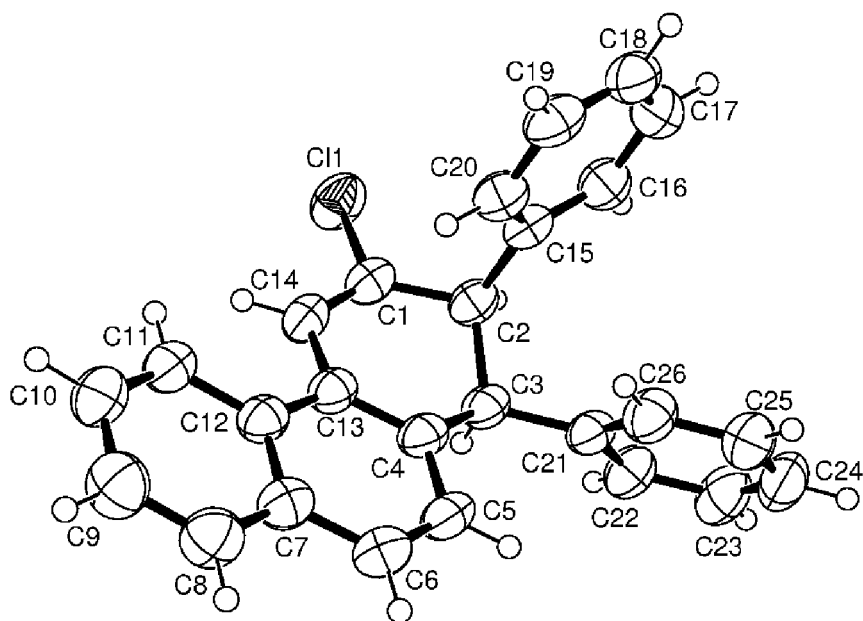
Slika 3. Kristalno pakiranje spoja **12**

Spoj **2** dao je vrlo slične rezultate kao i spoj **1**. Refluksiranje smjese izomera spoja **2** u benzenu nije pokazalo nikakvu reakciju nakon 8 sati, dok je u ksilenu došlo do cijepanja. Kao i u prethodnom slučaju, toluen se pokazao najpovoljnijim otapalom u kojem dolazi do izolacije produkta **13** u iskorištenju od 60% (shema 7).



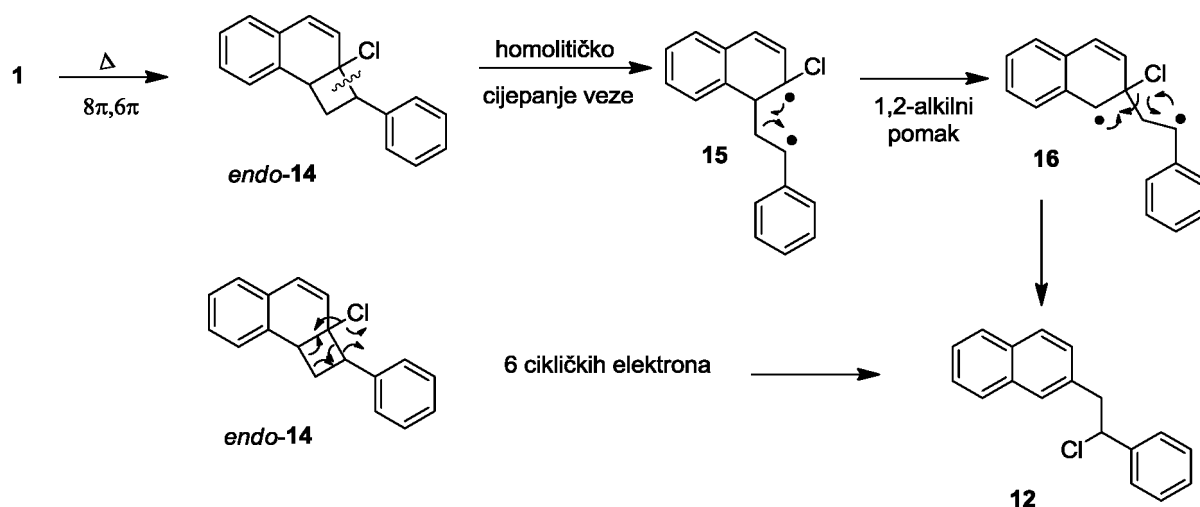
Shema 7.

Molekularna struktura spoja **13** prikazana je na slici 4. Konformacija centralnog prstena, C1—C4 je između stolice i čamca, a 3D pakiranje je postignuto isključivo kroz C—H $\cdots$ π interakcije.



Slika 4. Kristalna struktura spoja **13**

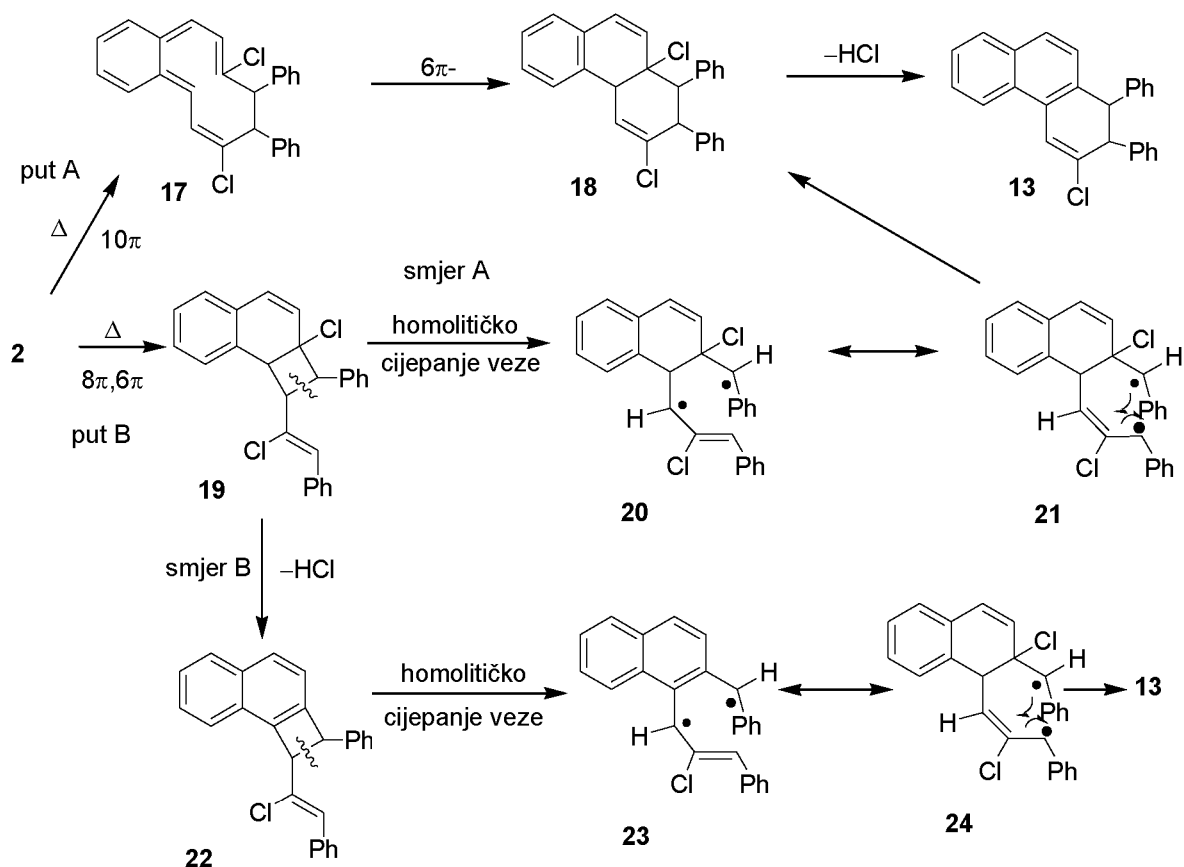
Spoju **1** i **2** zajedničko je što daju ciklobutanski prsten, dolazi do zatvaranja pri čemu spoj **1** kao konačni produkt daje spoj **12**, a spoj **2** daje produkt **13**. Reakcijski mehanizam nastajanja produkta **12** prikazan je na shemi 8 i obuhvaća $8\pi,6\pi$ -elektrociklizaciju spoja **1** pri čemu nastaje *endo*-**14**. Slijedi homolitičko cijepanje prstena kojim nastaje biradikalni intermedijer **15** koji podliježe 1,2-alkilnom pomaku dajući biradikal **16**. Konačni produkt **12** može se dobiti i direktno pomakom 6 cikličkih elektrona u spoju *endo*-**14**.



Shema 8.

Nastajanje produkta **13** može se objasniti s nekoliko reakcijskih puteva prikazanih na shemi 9. Zagrijavanje spoja **2** aktivira 10π -elektrociklizaciju i nastajanje cikličkog intermedijera **17**. Zatim 6π -elektrociklizacija dovodi do nastanka spoja **18**, koji nakon eliminacije klorovodične kiseline aromatizira u 1,2-dihidrofenantren **13**. Niža aktivacijska barijera 8π -elektrociklizacije čini ovaj proces više preferiranim od 6π - ili 10π -elektrociklizacije. U $8\pi,6\pi$ -elektrociklizaciji nastaje produkt **19**, iz kojeg se konačni produkt može dobiti na dva načina, ovisno o vremenu eliminacije klorovodične kiseline (shema 9). Ako prvo dolazi do cijepanja veze ciklobutana spoja **19**, formira se biradikal **20**. U drugom slučaju dolazi prvo do eliminacije klorovodične kiseline i aromatizacije spoja **22**, a zatim se rekombinacijom dolazi do konačnog produkta **13**.

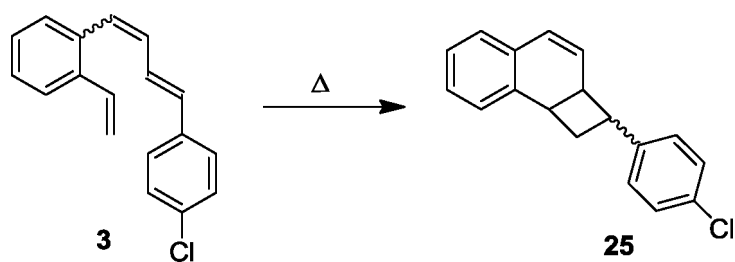
Više je favoriziran drugi slučaj (B) u kojem aromatizacija spoja **19** daje više termodinamički stabilnog produkta **22** i u kojem se uvodi dodatno naprezanje prstena u ciklobutanski prsten, što potiče otvaranje prstena.



Shema 9.

Rađena je i termička reakcija mono-klor derivata **3** (shema 10) koja je također pokazala da su najoptimalniji rezultati dobiveni u toluenu kao otapalu. Kao glavni produkt

izoliran je ciklobutanski derivat **25** u iskorištenju od 90%. Pretpostavlja se da je produkt nastao mehanizmom $8\pi,6\pi$ -elektrociklizacije.⁹



Shema 10.

2. REZULTATI I RASPRAVA

2.1. Uvod

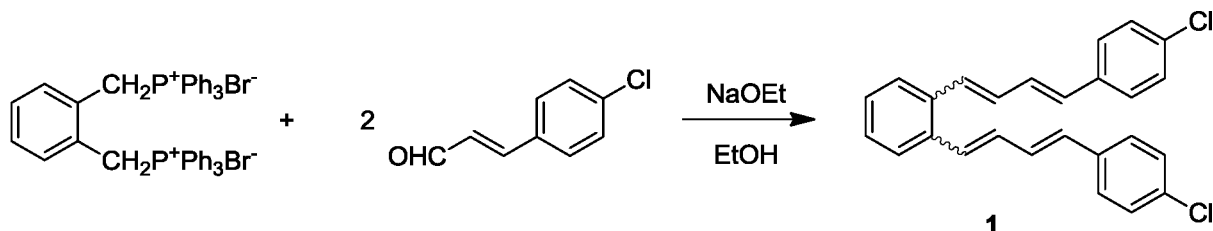
U prijašnjim istraživanjima fotokemija i termičke reakcije butadienskih derivata supstituiranih klorovom skupinom detaljno su proučavane.⁶ Atomi klora mogli bi imati bitan elektronski i/ili sterički utjecaj na tijek termičke, kao i fotokemijske reakcije i time utjecati na iskorištenja na produktima i na mehanizam samih reakcija.

Dominantan proces α -klor derivata je elektrociklizacija pri kojem nastaju šesteročlani fotoprodukti. Uvođenjem drugog klorovog atoma u α -položaj favorizirano je nastajanje samo jednog produkta (**8**). Kako bi se ispitao utjecaj položaja supstituenata na tijek reakcijskog mehanizma, klorov atom uvodi se u *p*-položaj. *p*-klor supstituirani butadieni podliježu intramolekularnoj [2+2] cikloadiciji te dolazi do formiranja benzobicikličkih struktura. Polazeći od istih početnih derivata, termičke reakcije daju policikličke spojeve koji se bitno razlikuju od fotokemijskih produkata, najčešće dajući ciklobutanske derivate.

U svrhu daljnjih istraživanja u ovom je radu nastavljeno proučavanje fotokemijskih i termičkih reakcija kada su dva klorova atoma smještena u *p*-položaj aromatskog prstena.

2.2. Sinteza početnog spoja *trans,trans*-1

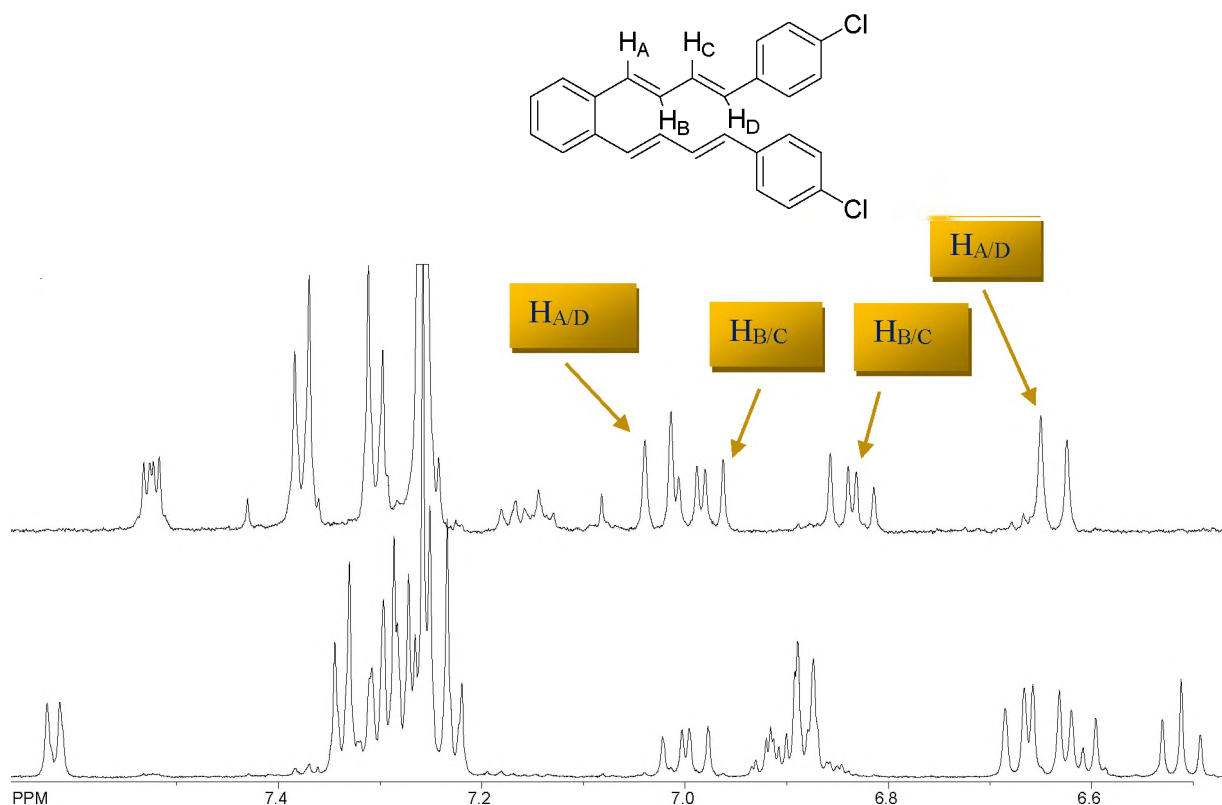
Po uzoru na prethodna istraživanja odlučili smo provesti termička ispitivanja na dibutadienskom derivatu **4**. Spoj je dobiven po prethodno opisanom postupku Wittigovom reakcijom iz 4-klor-*trans*-cimetaldhida i jednog ekvivalenta difosfonijeve soli.⁸



Shema 1.

Tako pripremljeni spoj dobiven je u obliku smjese tri izomera: *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-**1** u omjerima 2 : 4 : 5. *Cis,trans*- i *trans,trans*-izomeri su razdvojeni i potpuno okarakterizirani spektroskopskim metodama.

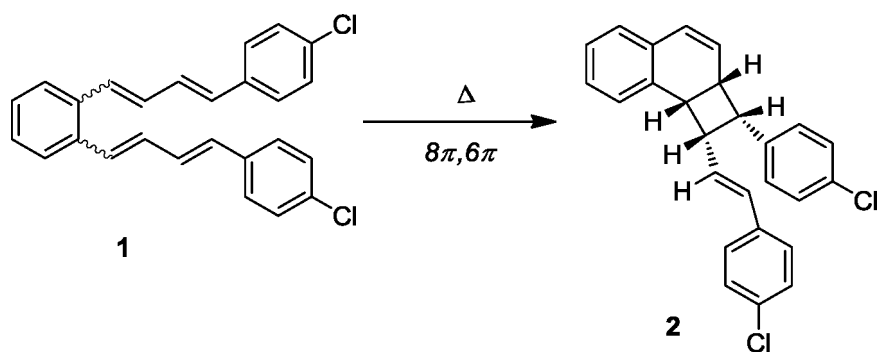
Na slici 1 prikazani su ¹H NMR spektri početnih *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera s karakterističnim signalima. *Trans,trans*-izomer zbog svoje simetričnosti ima duplo manje signala u odnosu na *cis,trans*-izomer te su svi etenski protoni rasprostranjeni u području od 6,50 do 7,00 ppm. U odnosu na *cis,trans*-izomer etenski protoni blago su pomaknuti u niže magnetsko polje zbog planarnosti *trans,trans*-izomera. Protoni H_A i H_D u sprezi su samo sa susjednim protonima H_B odnosno H_C s konstantom sprege od 15,30 Hz dajući tako dublete na 6,64 odnosno 7,03 ppm. H_C i H_B su u sprezi i međusobno s manjom konstantom sprege od 10,50 Hz pa su zato njihovi signali dubleti dubleta i nalaze se na 6,84 te 6,98 ppm.



Slika 1. ^1H NMR spektri *trans,trans*- i *cis,trans*-1 izomera

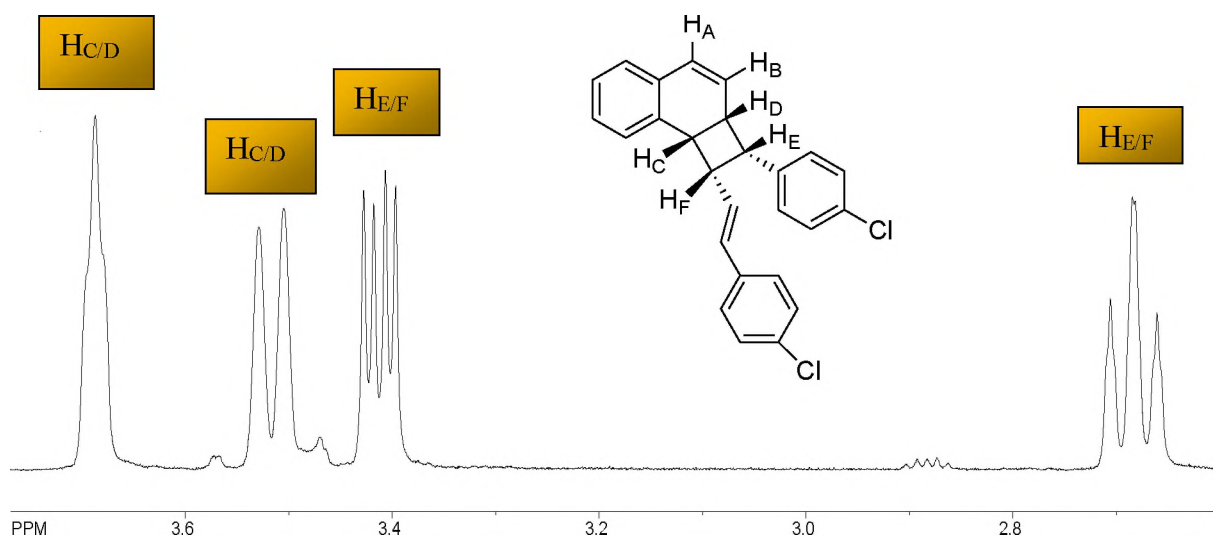
2.3. Termičke transformacije spoja *trans,trans*-1

Smjesa izomera spoja **1** podvrgnuta je termičkim reakcijama. Smjesa je zagrijavana u toluenu na temperaturi refluksa 8 sati. Nakon obrade reakcijske smjese i pročišćavanja kolonskom kromatografijom izoliran je kao glavni produkt ciklobutanski derivat **2** (shema 2). Pretpostavlja se da je produkt **2** nastao prethodno opisanim mehanizmom $8\pi,6\pi$ -elektrociklizacije početnog spoja **1**.



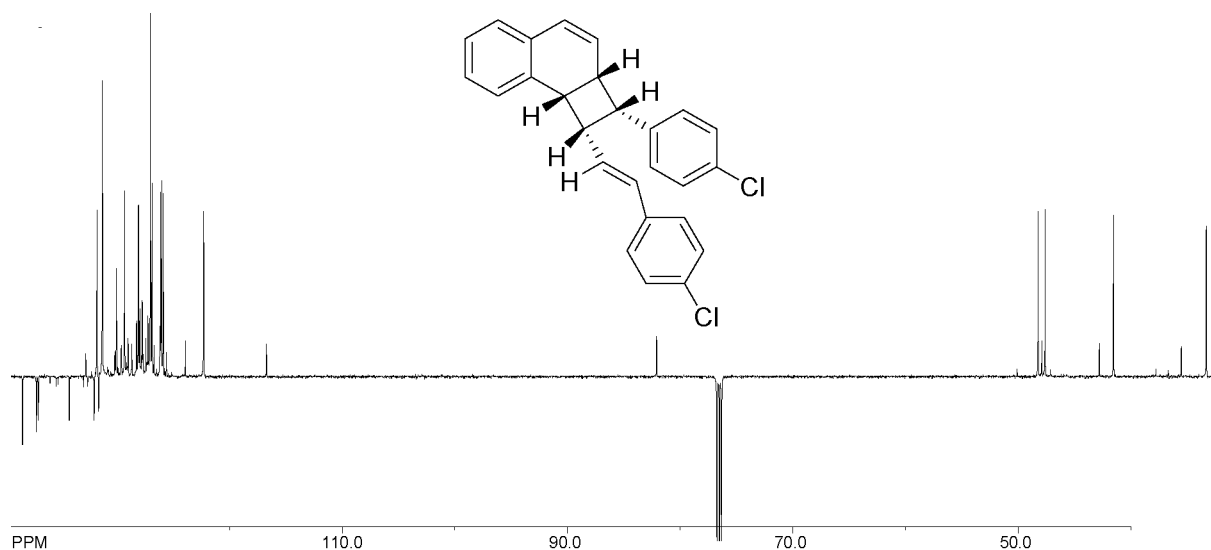
Shema 2.

Ciklobutanski produkt **2** u potpunosti je okarakteriziran spektroskopskim metodama. Slika 2 prikazuje ^1H NMR spektar. Ciklobutanski protoni nalaze se od 2,60 do 3,80 ppm, dok se ostali signali nalaze u aromatskom dijelu spektra.



Slika 2. Dio ^1H NMR spektra produkta **2**

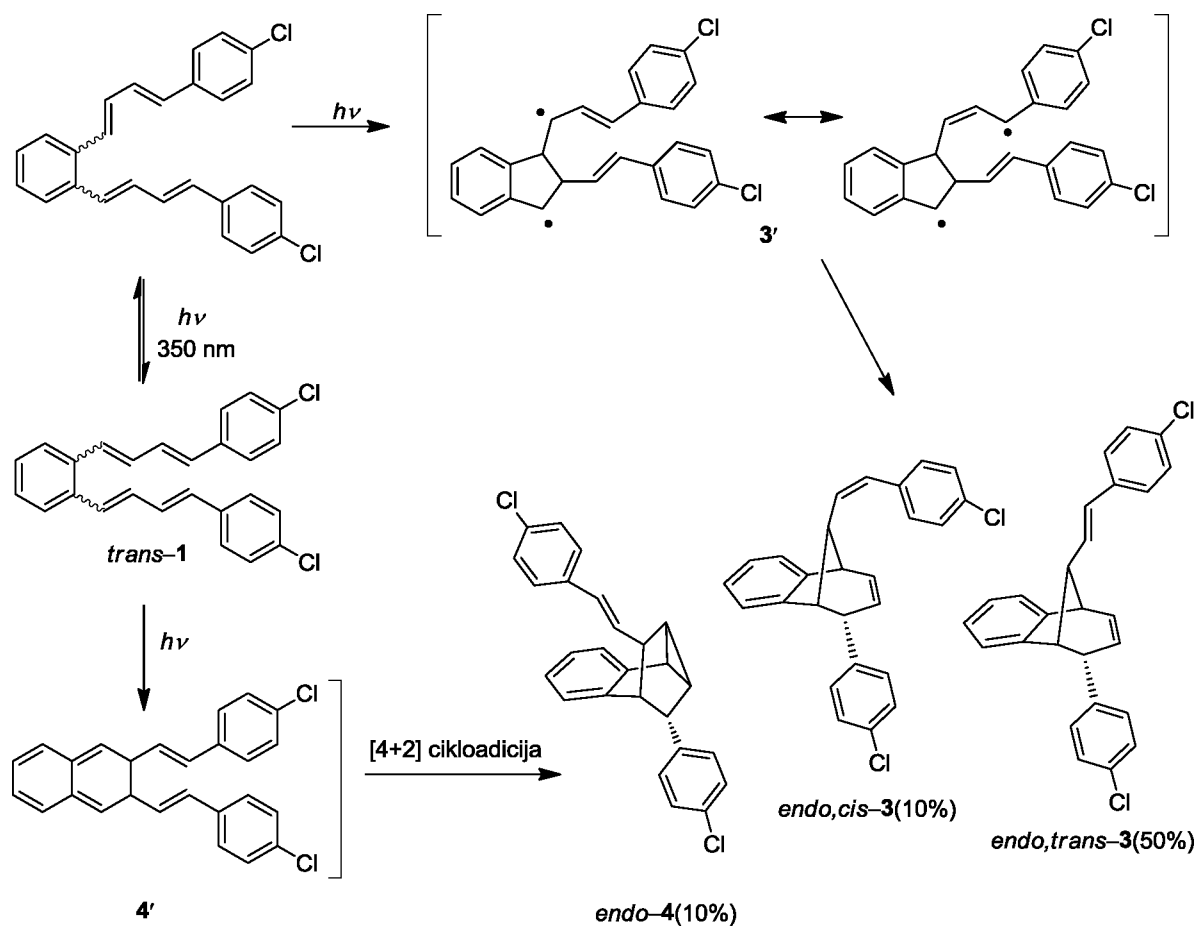
Slika 3 prikazuje ^{13}C spektar produkta **2** s odgovarajućim brojem signala.



Slika 3. ^{13}C NMR spektar produkta **2**

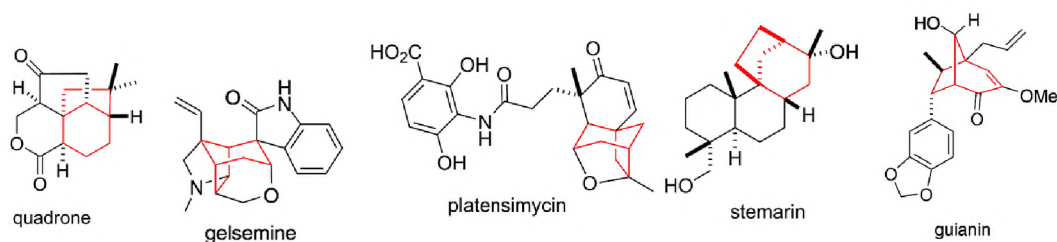
2.4. Fotokemijske transformacije spoja *trans,trans*-1

Spoj **1** osim termičkim transformacijama podvrgnut je i fotokemijskoj reakciji. Reakcija se provodila osvijetljavanjem na valnoj duljini od 350 nm 65 sati. Kao glavni produkt izoliran je biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **3**. Osim bicikličkog spoja u reakcijskoj smjesi nastaje i policiklički produkt **4**. Biciklički derivat **3** formiran je dobro poznatim mehanizmom iz 1,6-biradikalskog intermedijera, dok je produkt **4** dobiven reakcijom 6π -elektrociklizacije nakon čega slijedi [4+2] cikloadicija.



Shema 3.

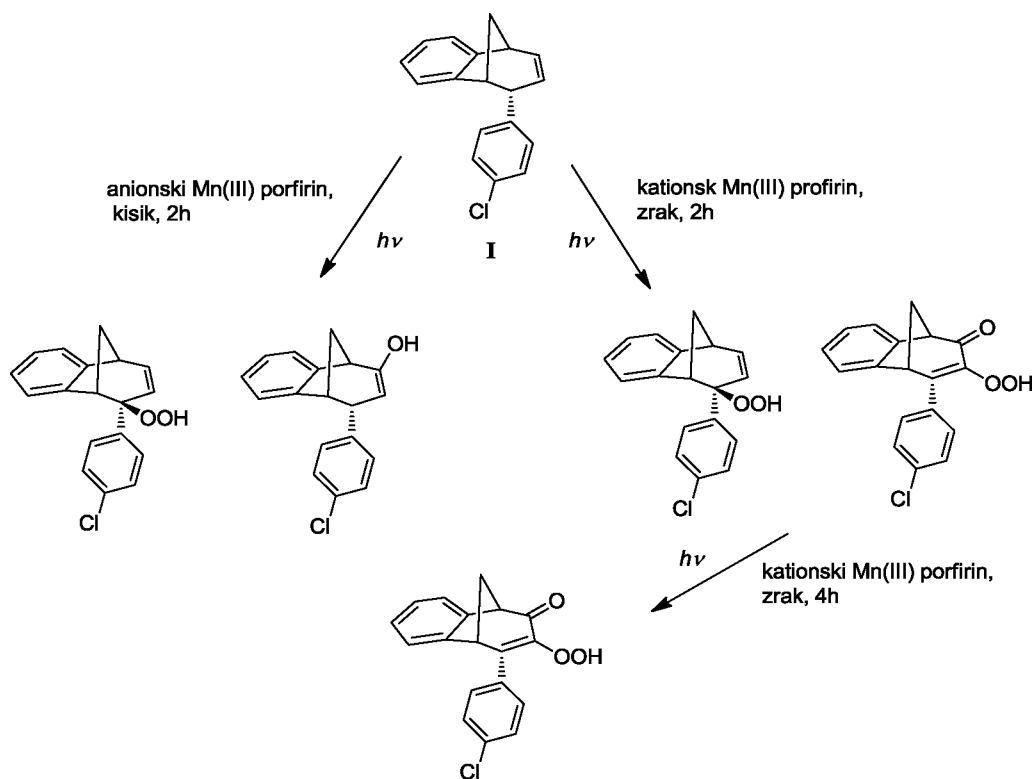
Biciklo[3.2.1.]oktadienski kostur sveprisutan je u brojnim obiteljima biološki aktivnih prirodnih proizvoda (slika 4) i zbog svoje reaktivnosti je važan (building block) u modernim organskim sintezama.¹⁰



Slika 4. Prirodni produkti koji sadrže biciklo[3.2.1.]oktadienski kostur

Od izrazite je važnosti provesti funkcionalizaciju biciklo jezgre koja se vrlo teško može provesti klasičnim sintetskim postupkom, a jedan od načina je fotokatalitička reakcija (fotokemijska reakcija koja se provodi u aerobnim uvjetima uz prisutnost katalizatora).

Do sada se metodom fotokatalitičke oksigenacije uspješno provela funkcionalizacija na mono-klor derivatu **I**, gdje su dobiveni različiti produkti, interesantni za daljnja ispitivanja (shema 4).¹¹



Shema 4.

Po uzoru na prethodna istraživanja, fotokatalitičke reakcije pokušale su se provesti i na izoliranom bicikličkom produktu **3**. Reakcije su se provodile uz manganov kationski i anionski porfirin kao katalizator s različitim koncentracijama kisika tijekom 8 sati i 16 sati.

¹H NMR spektar sirove reakcijske smjese pri svim uvjetima prikazuje samo početnu bicikličku strukturu **3**. Pretpostavlja se da je uvođenje dodatnog stirilnog supstituenta u sustav, kao i djelovanje još jednog klorovog atoma, dodatno stabiliziralo strukturu, te je daljnja funkcionalizacija bila onemogućena.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

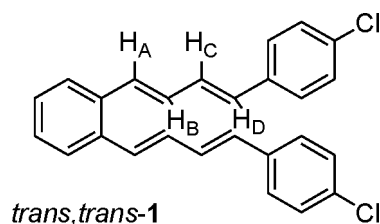
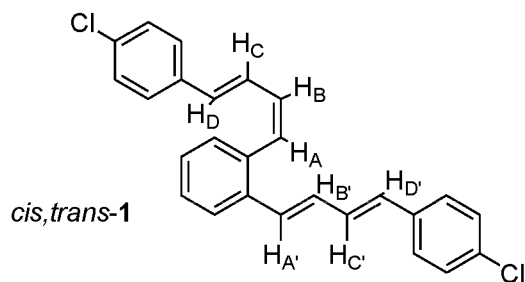
3.1. Opće napomene

^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. IR spektri snimljeni su na Perkin Elmer Spectrum One. HRMS spektri dobiveni su na MALDI-TOF/TOF masenom spektrometru (4800 Plus MALDI-TOF/TOF analyzer, Applied Biosystems Inc., Foster City, CA, USA). Tališta su određena na Original Kofler Mikroheitzstisch 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).

Otapala su pročišćavana destilacijom. Spoj *trans*-4-kloro-cinamaldehyd (Aldrich) je kupovna kemikalija, dok je difosfonijeva sol α,α' -*o*-ksilendibromida priređena u našem laboratoriju.

3.2. Priprava početnog spoja *trans,trans*-1

U troglu tikvicu od 100 ml stavi se 1,97 g (0,005 mola) difosfonijeve soli i 50 ml apsolutnog etanola sušenog na molekulskim sitima te se stavi miješati iznad magnetske mješalice. Zatim se doda 0,9185 g (0,011 mola) *trans*-4-klor-cinamaldehyda i tikvica se zatvori klorkalcijском cijevi. Otopina natrijevog etoksida pripravljena od 0,1265 g (0,005 mola) natrija otopljenog u 7 ml apsolutnog etanola iz lijevka za dokapavanje dokapa se u suspenziju soli. Brzina dokapavanja određuje se ovisno o brzini konverzije nastalog ilida što se prati promjenom boje reakcijske smjese, koja je prvo bila blijedo-žute boje. Nastala tamno narančasta otopina ostavi se miješati preko noći. Nakon toga otpari se etanol, dodaje se voda i produkt se ekstrahira toluenom (3 x 30 ml). Toluenu se otpari nakon sušenja na MgSO_4 pri čemu se dobiva uljasti žućkasti produkt. Dobivena smjesa izomera razdvaja se kolonskom kromatografijom na silikagelu uz smjesu petroleter/diklormetan (9 : 1) kao eluensom. U posljednjim frakcijama izolirani su čisti *trans,trans*-1 i *cis,trans*-1 izomer u iskorištenju od 45%. *Trans,trans*-1 prethodno je opisan u literaturi ⁶.



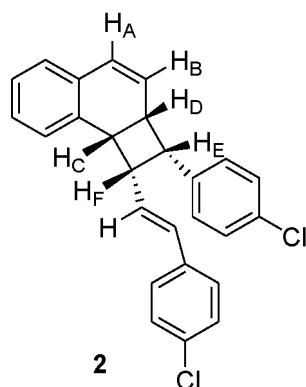
trans,trans-1: 20%; žuti kristali; $R_f = 0,88$ (petroleter/diklormetan = 1:1); mp 262°C; UV (96% EtOH) λ_{max}/nm ($\epsilon/dm^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 355 (4,17), 319 (4,27); 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm : 7,52 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H), 7,38 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,31 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,28 – 7,24 (m, 1H), 7,03 (d, $J = 15,3$ Hz, 1H), 6,98 (dd, $J = 15,5$; 10,5 Hz, 1H), 6,84 (dd, $J = 15,3$; 10,5 Hz, 1H), 6,64 (d, $J = 15,5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ/ppm : 135,3 (s), 135,0 (s), 132,7 (s), 131,2 (d), 130,8 (d), 130,3 (d), 129,5 (d), 128,4 (2d), 127,3 (d), 127,0 (2d), 125,8 (d); IR ν_{max}/cm^{-1} : 3040, 1742, 1488, 1089, 974; HRMS: $M^+_{\text{rač.}}$ 403,1015; $M^+_{\text{nađeno}}$ 403,1019.

cis,trans-1: 15%; žuti kristali; 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm : 7,62 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,34 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,28 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,25 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,25 – 7,32 (m, 3H), 7,23 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,00 (dd, $J = 15,4$; 11,4 Hz, 1H, H_{et}), 6,84 – 6,93 (m, 3H, H_{et}), 6,58 – 6,70 (m, 3H, H_{et}), 6,51 (t, $J = 11,4$ Hz, 1H, H_{et}); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ/ppm : 135,3 (s), 135,3 (s), 135,2 (s), 135,2 (s), 132,6 (s), 132,7 (d), 131,1 (d), 130,8 (d), 130,6 (d), 130,1 (d), 130,0 (d), 129,5 (d), 129,4 (d), 128,3 (d), 128,2 (d), 127,2 (d), 127,2 (d), 127,0 (d), 126,8 (d), 125,4 (d), 125,1 (d).

3.3. Termička reakcija spoja *trans,trans-1*

Smjesa *cis,trans-1* i *trans,trans-1* (50 mg, 0,12 mmol) otopljena je u 25 ml toluena i ostavljena da refluksira 8 sati. Iz otopine ohlađene na sobnu temperaturu upari se otapalo na

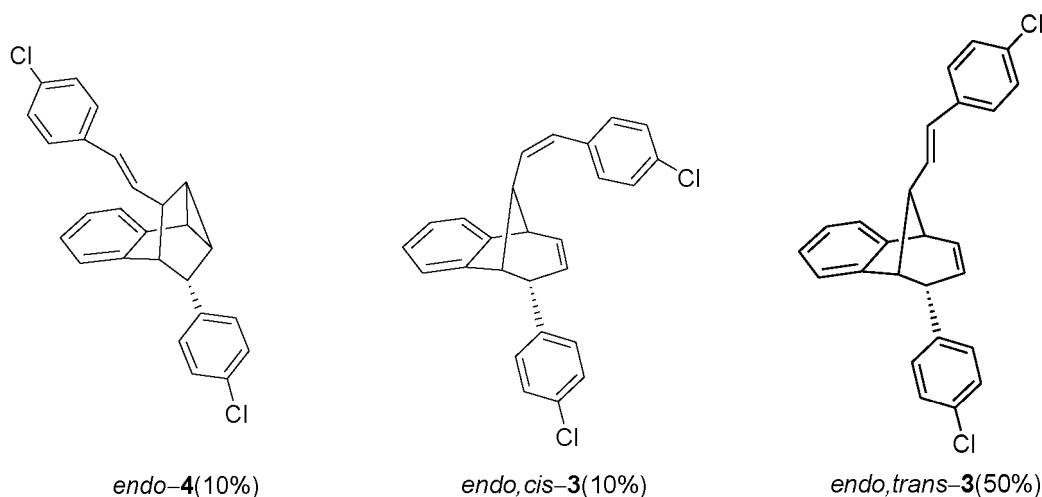
rotavaporu. Kolonskom kromatografijom na silikagelu uz petroleter i diklormetan kao eluens izoliran je termički produkt **2** u iskorištenju od 20%.



2: 20%; bijeli kristali; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 7,53 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H), 7,33 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H), 7,24 – 7,29 (m, 3H), 7,14 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H), 7,00 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 6,67 (d, $J = 10,3$, 1H), 6,61 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H), 6,46 (dd, $J = 9,6$; 2,5 Hz, 1H, H-A), 5,98 – 6,02 (m, 1H), 5,64 (dd, $J = 9,6$; 1,1 Hz, 1H), 3,68 (t, $J = 5,1$ Hz, 1H, H-C/H-D), 3,52 (d, $J = 14,3$ Hz, 1H, H-C/H-D), 3,41 (dd, $J = 12,5$; 5,9 Hz, 1H, H-E/H-F), 2,68 (ddd, $J = 14,3$; 12,5; 4,1 Hz, 1H, H-E/H-F); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ/ppm : 138,4 (s), 137,1 (s), 136,9 (s), 134,2 (s), 131,9 (s), 131,7 (d), 131,6 (s), 131,3 (d), 130,0 (d), 129,3 (d), 128,1 (d), 127,0 (d), 126,9 (d), 126,1 (d), 126,0 (d), 125,9 (d).

3.4. Fotokemijska reakcija spoja *trans,trans*-1

Smjesa izomera **1** ($3,7 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}) i kationskog ili anionskog katalizatora u smjesi aceton-voda, 20-ak minuta propuhivana argonom i osvjetljavana u kvarcnoj kiveri u fotokemijskom reaktoru Rayonetu sa 16 lampi. Osvjetljavanje je provedeno na $\lambda_{\text{max}} = 350$ nm u vremenu od 65 sati. Nakon provedenog eksperimenta otapalo je otpareno, a sirova fotokemijska smjesa odvajana je kolonskom kromatografijom te tankoslojnom kromatografijom na silikagelu koristeći smjesu petroleter/diklormetan (4 : 1) kao eluens. U prvim vrpama tankoslojne kromatografije dobiveni su produkti *endo,cis*-**3**, zatim *endo,trans*-**3** kao produkt s najvećim iskorištenjem te spoj *endo*-**4**. Ostatak sirove smjese zaostao je na koloni. Spoj **1** prethodno je opisan u literaturi ⁷.



endo,cis-**3**: 10%; bijeli kristali; $R_f = 0,87$ (petroleter/diklormetan = 1:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 7,37 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 7,27 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 7,24 – 7,28 (m, 1H), 7,14 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,08 (td, $J = 7,4$; 0,9 Hz, 1H), 6,88 (td, $J = 7,4$; 0,9 Hz, 1H), 6,65 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 6,61 – 6,67 (m, 1H), 6,42 – 6,46 (m, 1H), 6,28 (d, $J = 11,8$ Hz, 1H), 6,24 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H), 5,44 (dd, $J = 11,8$; 9,8 Hz, 1H), 5,29 – 5,31 (m, 1H), 3,95 – 3,98 (m, 1H), 3,70 (d, $J = 9,8$ Hz, 1H), 3,20 (d, $J = 5,9$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ/ppm : 150,0 (s), 139,6 (s), 139,3 (s), 135,5 (s), 134,7 (d), 134,5 (d), 132,1 (s), 131,6 (s), 129,5 (d), 129,5 (d), 129,3 (2d), 128,0 (d), 127,8 (d), 127,4 (2d), 127,4 (d), 126,7 (d), 126,2 (d), 125,9 (d), 125,1 (d), 120,9 (d), 54,1 (d), 53,7 (d), 46,2 (d), 45,8 (d); IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3022, 1670, 1490, 1092, 1014, 735; HRMS: $M^+_{\text{rač.}}$ 402,0937; $M^+_{\text{nađeno}}$ 402,0921.

endo,trans-**3**: 50%; bijeli kristali; $R_f = 0,87$ (petroleter/diklormetan = 1:1); mp 151 °C; UV (96% EtOH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\varepsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 262 (4,35), 291 (3,42), 302 (3,14); ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 7,10 – 7,20 (m, 7H), 7,07 (td, $J = 7,4$; 0,8 Hz, 1H), 6,87 (td, $J = 7,4$; 0,87 Hz, 1H), 6,65 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 6,44 (d, $J = 15,9$ Hz, 1H), 6,42 – 6,46 (m, 1H, H-A), 6,22 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H), 5,31 (ddd, $J = 9,4$; 3,5; 1,7 Hz, 1H, H-B), 4,00 – 4,03 (m, 1H), 3,39 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 3,25 (d, $J = 4,7$ Hz, 1H), 3,22 (d, $J = 6,7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ/ppm : 149,9 (s), 139,8 (s), 139,0 (s), 135,4 (s), 134,7 (d), 132,3 (d), 132,2 (s), 131,6 (s), 129,3 (2d), 128,8 (d), 128,0 (2d), 127,4 (2d), 126,8 (2d), 126,6 (d), 126,6 (d), 126,2 (d), 125,7 (d), 125,1 (d), 120,8 (d), 58,4 (d), 53,8 (d), 46,1 (d), 45,9 (d); IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3024, 1648, 1490, 1091, 1014, 730; HRMS: $M^+_{\text{rač.}}$ 401,0869; $M^+_{\text{nađeno}}$ 401,0860.

endo-4: 10%; bijeli kristali; $R_f = 0,81$ (petroleter/diklormetan = 1:1); UV (96% EtOH) λ_{max}/nm ($\epsilon/dm^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 262 (4,38), 291 (3,45), 302 (3,18); 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm : 7,27 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,12 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,07 (dt, $J = 7,6$; 0,8 Hz, 1H), 6,98 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 6,97 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 6,89 (dt, $J = 7,6$; 0,8 Hz, 1H), 6,83 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 6,59 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 6,31 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H), 5,38 (dd, $J = 15,8$; 8,0 Hz, 1H), 3,55 (dd, $J = 4,6$; 2,1 Hz, 1H), 3,23 (t, $J = 4,6$ Hz, 1H), 3,14 – 3,18 (m, 1H), 2,43 (t, $J = 7,0$ Hz, 1H), 1,97 (dt, $J = 7,0$; 2,1 Hz, 1H), 1,85 (dt, $J = 7,0$; 2,1 Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ/ppm : 138,7 (s), 136,0 (s), 135,9 (s), 132,6 (s), 132,5 (d), 131,5 (s), 130,5 (d), 129,1 (d), 128,9 (2d), 128,4 (2d), 127,7 (2d), 127,2 (2d), 126,5 (d), 126,3 (d), 125,2 (d), 124,8 (d), 48,2 (d), 44,1 (d), 44,0 (d), 21,8 (d), 21,1 (d), 18,0 (d); IR ν_{max}/cm^{-1} : 2920, 1640, 1488, 1091, 751; HRMS: $M^{+}_{ra\check{c}}$. 401,0869; $M^{+}_{na\check{d}eno}$ 401,0851.

3.5. Fotokatalitička oksigenacija bicikličkog derivata 3

Otopina fotoproducta **3** i kationskog/anionskog porfirina u smjesi aceton-voda (50:50) osvjetljavana je pomoću volframove halogene lampe (70 W, Philips, $\lambda > 380$ nm) u termostatiranom cilindričnom fotoreaktoru ($V = 50$ ml). Otopina je propuhivana zrakom ili kisikom uz snažno miješanje tokom 2, 4, 6, 8 sati osvjetljavanja. Nakon završetka reakcije aceton se otpari, a produkt se ekstrahira pomoću diklormetana (3×10 ml). Nakon sušenja na $MgSO_4$ i otparavanja diklormetana snimljen je 1H NMR sirove reakcijske smjese. Utvrđeno je da zbog svoje stabilnosti biciklička struktura nije dalje reagirala.

4. ZAKLJUČAK

p-klor supstituirani derivat **1** dobiven je Wittigovom reakcijom kao smjesa *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera, koja je zatim podvrgnuta termičkim i fotokemijskim reakcijama. Termičkim reakcijama u toluenu dobiven je ciklobutanski derivat **2** u iskorištenju od 20% čije se nastajanje objašnjava $8\pi,6\pi$ -elektrociklizacijom. Fotokemijske reakcije provedene su na valnoj duljini od 350 nm. Osvjetljavanjem smjese izomera dolazi do formiranja bicikličkih struktura koje zbog svoje izrazite stabilnosti dalje ne reagiraju.

5. POPIS LITERATURE

- ¹⁾ J.W. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, second ed., J. Wiley & Sons, Chichester, U.K., 2009.
- ²⁾ G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, *Springer*, 1991.
- ³⁾ G.R. Desiraju (Ed.), *Crystal design, Structure and Function, Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Wiley, 2003.
- ⁴⁾ T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 48-76.
- ⁵⁾ G.R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1991) 2311-2327.
- ⁶⁾ D. Vuk, D. Potroško, M. Šindler-Kulyk, Ž. Marinić, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, I. Škorić: Synthesis and photochemical transformations of new butadiene chromophores: The influence of the nature and position of chlorine substituent on the photoinduced behaviour, *Journal of Molecular Structure*, **1051** (2013) 1-14.
- ⁷⁾ D. Vuk, K. Molčanov, I. Škorić: Novel arylated chloro- and methoxy-1,3-dibutadienes: Influence of substituents on molecular conformation and crystal packing, *Journal of Molecular Structure*, **1068** (2014) 124-129.
- ⁸⁾ D. Vuk, Ž. Marinić, K. Molčanov, D. Margetić, I. Škorić: Thermal electrocyclization reactions II: benzoctatetraenes and benzodecapentaenes, *Tetrahedron*, **70** (2014) 886-891.
- ⁹⁾ A. Zelenika, *Završni rad*, „Termičke elektrociklizacije metoksi- i klor- derivata benzo-oktatetraena“, Zagreb, 2013.
- ¹⁰⁾ M. Presset, Y. Coquerel, J. Rodriguez: Syntheses and Applications of Functionalized Bicyclo[3.2.1]octanes: Thirteen Years of Progress, *Chemical Reviews*, **113** (2013) 525-595.
- ¹¹⁾ D. Vuk, O. Horváth, Ž. Marinić, I. Škorić: Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton possessing one isolated double bond via photocatalytic oxygenation, *Journal of Molecular Structure*, **1107** (2016) 70-76.

6. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 20. listopada 1994. godine u Zagrebu, gdje sam završila osnovnu školu 2009. godine „Augusta Cesarca“. Iste godine nastavljam školovanje u X.gimnaziji „Ivan Supek“ (opći smjer). Nakon završene srednje škole, 2013. godine upisujem se na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Primijenjena kemija. Stručnu praksu odradila sam u INA d.d. u trajanju od mjesec dana.