

# Sinteza, izolacija izomera i spektroskopska karakterizacija 2- i 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena

---

Levačić, Marko

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:865120>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-21**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marko Levačić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marko Levačić

**SINTEZA, IZOLACIJA IZOMERA I SPEKTROSKOPSKA  
KARAKTERIZACIJA 2- I 3-[4-(2-VINILFENIL)BUTA-1,3-  
DIENIL]TIOFENA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Irena Škorić

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv. prof. dr. sc. Irena Škorić

Dr. sc. Ivana Šagud

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, srpanj 2015.

## **Zahvala**

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

*Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Ireni Škorić i poslijedoktorandici dr. sc. Ivani Šagud na susretljivosti i pomoći pri izradi mog završnog rada. Veliko hvala na ukazanom povjerenju, stručnim savjetima i sugestijama tokom izvođenja eksperimentalnog dijela koje će uvelike pripomoći u mome daljnjem školovanju.*

*Zahvaljujem se svim djelatnicima Zavoda za organsku kemiju na ugodnoj radnoj atmosferi i dobrodošlim savjetima.*

*Posebno hvala mojim roditeljima na omogućenoj prilici za nastavak školovanja i bezuvjetnoj podršci.*

*Hvala Anamariji P. na velikoj podršci i vjeri u moje sposobnosti.*

## SAŽETAK

U cilju nastavka proučavanja utjecaja heterocikličke jezgre na fotokemijsko ponašanje konjugiranih butadienskih sustava razvijena je sinteza novih butadienskih derivata s tiofenskom jezgrom. Wittigovom reakcijom sintetizirani su novi derivati, 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (**1**) i 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (**2**) kao smjese *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera. Za njihovu sintezu trebalo je pripremiti 3-(tiofen-2/3-il)akrilaldehyde (**3**, **4**) koji su sintetizirani na dva načina (Wittigova reakcija i reakcija kondenzacije) radi povećanja iskorištenja na produktima, u oba slučaja dobiveni su samo *trans*-izomeri akrilaldehida. Spojevi **1-4** okarakterizirani su modernim spektroskopskim metodama (jednodimenzionalni i dvodimenzionalni NMR, UV, IR).

**Ključne riječi:** Wittigova reakcija, tiofen, butadieni, spektroskopija.

## SUMMARY

In the purpose of further studying of impact of the heterocyclic rings on photochemical behavior of conjugated butadiene systems, synthesis of new butadiene derivatives with the thiophene nucleus is developed. New derivatives, 3-[4-(2-vinylphenyl)buta-1,3-dienyl]thiophene (**1**) and 2-[4-(2-vinylphenyl)buta-1,3-dienyl]thiophene (**2**), gained as a mixture of *cis,trans*- and *trans,trans*-isomers are synthesized with the Wittig reaction. For their synthesis we need to prepare 3-(thiophene-2/3-yl)acrylaldehydes (**3**, **4**). To increase the yield of the product these acrylaldehydes were synthesized in two ways (the Wittig reaction and condensation reaction). Only *trans*-isomers of acrylaldehydes were obtained in each case. Compounds **1-4** were characterized by modern spectroscopic methods (one-dimensional and two-dimensional NMR, UV, IR).

**Key words:** Wittig reaction, thiophene, butadiene, spectroscopy.

# SADRŽAJ

## SAŽETAK

## SUMMARY

1. UVOD	i
2. OPĆI DIO	
2.1. REAKCIJE NASTANKA NOVE DVOSTRUKE C=C VEZE	1
2.1.1. ALDOLNA KONDENZACIJA	1
2.1.2. WITTIGOVA REAKCIJA	2
2.1.2.1. KLASIČNA WITTIGOVA REAKCIJA	3
2.1.2.1.1. MEHANIZAM I STEREOSELEKTIVNOST	4
2.1.2.1.2. PRIRODA ILIDA I KARBONILNIH SKUPINA	4
2.1.2.1.3. REAGENSI I UVJETI REAKCIJE	6
2.1.2.2. HORNER-WADSWORTH-EMMONS (HWE) REAKCIJA	7
2.1.2.3. HORNER-WITTIG (HW) REAKCIJA	8
3. REZULTATI I RASPRAVA	
3.1. UVOD	10
3.2. SINTEZA 2/3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (1, 2)	12
3.2.1. SINTEZA 3-(tiofen-2/3-il)akrilaldehida (3, 4)	12
3.2.2. SINTEZA 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (1)	13
3.2.3. SINTEZA 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (2)	14
3.3. SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena	16
3.3.1. NMR SPEKTROSKOPIJA	16
3.3.2. IR, UV/VIS SPEKTROSKOPIJA, MS-ANALIZA	19
3.4. PRELIMINARNA FOTOKEMIJSKA ISTRAŽIVANJA	20
4. EKSPERIMENTALNI DIO	
4.1. SINTEZA 3-(tiofen-2/3-il)akrilaldehida (3/4)	23
4.2. SINTEZA 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (1)	24
4.3. POKUŠAJ PRIPRAVE 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (2)	26
5. ZAKLJUČAK	29
6. LITERATURA	30
ŽIVOTOPIS	

## **1.UVOD**



## 1. UVOD

Da bi se proširile studije ponašanja stilbena u pobuđenom stanju s raznim heterocikličkim jezgrama produžena je konjugacija i rađene su studije butadiena u pobuđenom stanju. Fotokemija mono- i nesupstituiranih butadiena te supstituiranih metilnom skupinom ili klorom<sup>27,28</sup> te furanskih derivata butadiena detaljno je proučena<sup>27</sup> i daje nove i zanimljive bicikličke derivate.

Da bi se dobilo produljenje konjugacije u sustav butadiena na čijem je jednom kraju heterociklički prsten, u našem slučaju tiofen, trebalo je razviti učinkovitu metodu za dobivanje tiofenakriladehida. Za ovo je korištena reakcija kondenzacije i Wittigova reakcija, koja je korištena i za dobivanje samih butadienskih derivata.

Wittigova reakcija kao reakcija fosfornog ilida s aldehidom ili ketonom je jedna od najviše korištenih metoda supstitucije u kojoj karbanionski ugljikov atom zamjenjuje karbonilni kisikov atom. Kod Wittigove reakcije jako je bitno da se s obzirom na ilid koji se koristi mogu dobiti alkeni s visokom *E*- ili *Z*-stereoselektivnosti, što se lijepo vidjelo u toku izrade ovog rada, gdje je jedna Wittigova reakcija sa stabilnim ilidom dala samo *trans*-izomere, dok je druga s manje stabilnim ilidom dala smjesu izomera.

## **2. OPĆI DIO**

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. REAKCIJE NASTANKA NOVE DVOSTRUKE C=C VEZE

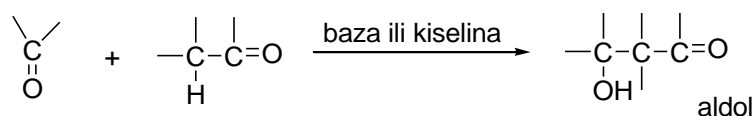
Reakcije nastanka nove dvostruke veze važna su vrsta reakcija u organskoj sintezi. Navedene reakcije razlikuju se po nukleofilima koji se upotrebljavaju u reakciji nukleofilne supstitucije.<sup>1-4</sup>

Neke od ovih reakcija su:

1. Aldolna kondenzacija
2. Wittigova reakcija
3. Peterson-ova olefinacija
4. Julia-Lythgoe olefinacija
5. Shapirove i srodne reakcije
6. Reakcija iz diola i epoksida
7. Reakcija iz acetilena
8. Reakcija iz drugih alkena

#### 2.1.1. ALDOLNA KONDENZACIJA<sup>5</sup>

Aldolna kondenzacija jedna je od najpoznatijih reakcija u nizu reakcija za dobivanje C=C veza (shema 1). Nastali aldol reakcijom dehidratacije daje nezasićenu ugljik-ugljik vezu.



**Shema 1.** Opća shema reakcije aldolne kondenzacije.

Kemiju aldehida i ketona određuje karbonilna skupina. Primarno, ona predstavlja mjesto za nukleofilnu adiciju, reakciju tipičnu za aldehide i ketone. Mi ćemo se fokusirati na to kako karbonilna skupina povećava kiselost vodikovih atoma vezanih na  $\alpha$ -ugljik i na taj način omogućuje čitav niz kemijskih reakcija. Ionizacijom  $\alpha$ -vodika nastaje karbanion koji je rezonantni hibrid dviju struktura. Ova rezonancija je moguća samo uz sudjelovanje karbonilne skupine te zbog toga nije moguća kod zasićenih karbonilnih spojeva gdje se otcjepljuju  $\beta$ -,  $\gamma$ - itd. vodikovi atoma.

Karbonilna skupina utječe na kiselost  $\alpha$ -vodika na način da preuzima dio negativnog naboja aniona, zahvaljujući sposobnosti kisika da primi na sebe negativan naboj. Utjecaj karbonilnih skupina na kiselost jedna je od najvažnijih strukturnih efekata u organskoj kemiji.  $\alpha$ -vodikovi atomi aldehida i ketona moraju biti kiseliji od bilo kojeg drugog vodikovog atoma u molekuli. Karbanioni predstavljaju jako bazične, vrlo reaktivne čestice koje se u reakcijama ponašaju kao nukleofili. Karbanioni mogu kao nukleofili napasti ugljik te stvoriti novu C-C vezu.

### 2.1.2. WITTIGOVA REAKCIJA

Reakciju fosfornog ilida s aldehydom ili ketonom prvi su opisali Wittig i Geissler<sup>6</sup> 1953. godine. Ona je jedna od najviše korištenih metoda supstitucije u kojoj karbanionski ugljikov atom zamjenjuje karbonilni kisikov atom. Od samog početka proučavanja, Wittigove i srodne reakcije razvijene su u pouzdane postupke za sintezu širokog raspona alkena često s visokom *E*- ili *Z*-stereoselektivnosti. Pouzdanosti i predvidljivosti toka Wittigove reakcije uvelike pridonose mnoga istraživanja mehanizma ove reakcije koja su detaljno opisana u literaturi. U ovom poglavlju bit će naveden pregled malog dijela literature vezane uz Wittigove reakcije, koji će jasno prikazati kako je moguće pametnim odabirom odgovarajuće vrste fosfornog reagensa, karbonilnog spoja i reakcijskih uvjeta (tablica 1), dobiti željeni spoj visoke *E*- ili *Z*-stereoselektivnosti.

**Tablica 1.** Faktori koji utječu na omjer *E/Z* produkata dobivenih u Wittigovoj reakciji

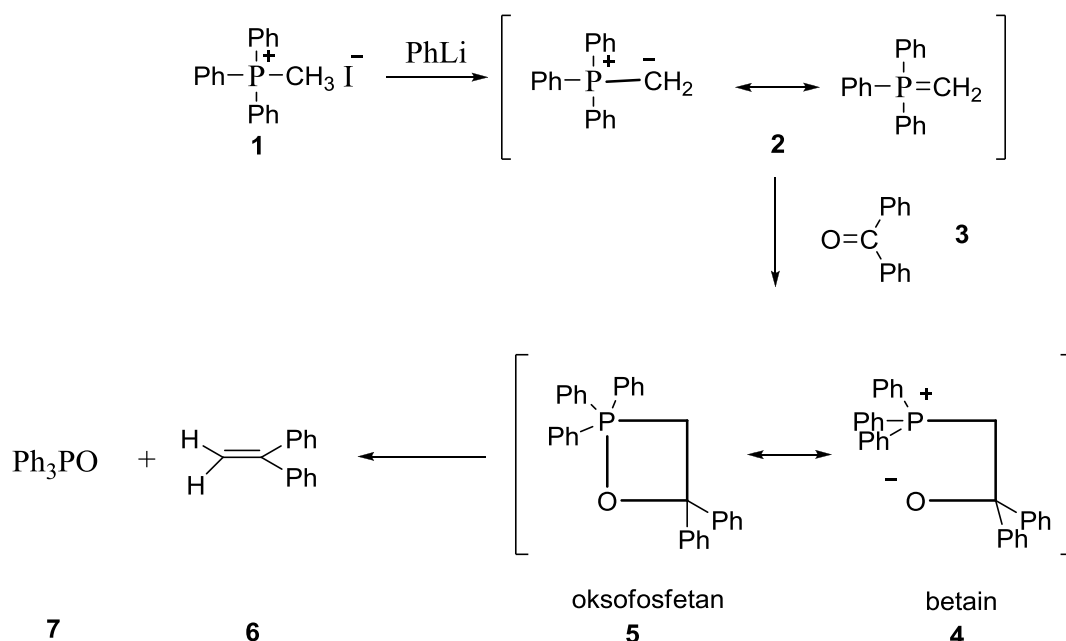
<b>Stabilizirajući ilidi</b>	
<b>Faktori koji preferiraju <i>E</i>-alkene</b>	<b>Faktori koji ne preferiraju <i>E</i>-alkene</b>
neprotonski uvjeti količina benzojeve kiseline	Li i Mg soli u DMF kao otapalu korištenje $\alpha$ -oksigeniranih aldehida ili metanola kao otapala
<b>Ne stabilizirajući ilidi</b>	
veliki i/ili alifatski aldehidi veliki fosforni ilidi, npr. fenilni ligandi uvjeti bez litija (lithium free condition)/niže temperature sterički ometani ilidi niske temperature	mali fosforni ligandi, cikloheksilni ligandi ciklički fosforni ilidi aromatski ili $\alpha,\beta$ -nezasićeni aldehidi upotreba Schlosserove modifikacije

Wittigova reakcija ima niz prednosti u odnosu na druge metode dobivanja nove C=C veze. Visoka selektivnost osigurava da alken uvijek izravno zamjenjuje karbonilnu skupinu za

razliku od ostalih metoda kod kojih postoji reorganizacija. Pažljivim izborom fosfornih reagensa i uvjeta reakcije može se utjecati na *E*- i *Z*-stereoselektivnost. Poznato je da širok raspon fosfornih reagensa sudjeluje u Wittigovim reakcijama i obzirom na njihovu prirodu, Wittigove reakcije moguće je podijeliti na tri glavne skupine: klasična Wittigova reakcija upotrebom fosfonijevih ilida, Horner-Wadsworth-Emmons-ova reakcija fosfonatnih aniona i Horner-Wittigova reakcija fosfinoksidnih aniona. Svaka od navedenih reakcija ima svoje prednosti i nedostatke što uvelike utječe kod odabira metode za određenu ciljanu sintezu.

### 2.1.2.1. KLASIČNA WITTIGOVA REAKCIJA<sup>6-9</sup>

Izvorni rad Wittiga i Geisslera<sup>6</sup> prikazan na shemi 2 daje dobar primjer klasične Wittigove reakcije u kojoj fosfonijev ilid reagira s aldehidom ili ketonom pri čemu dobivamo odgovarajući alken i fosfin-oksid.

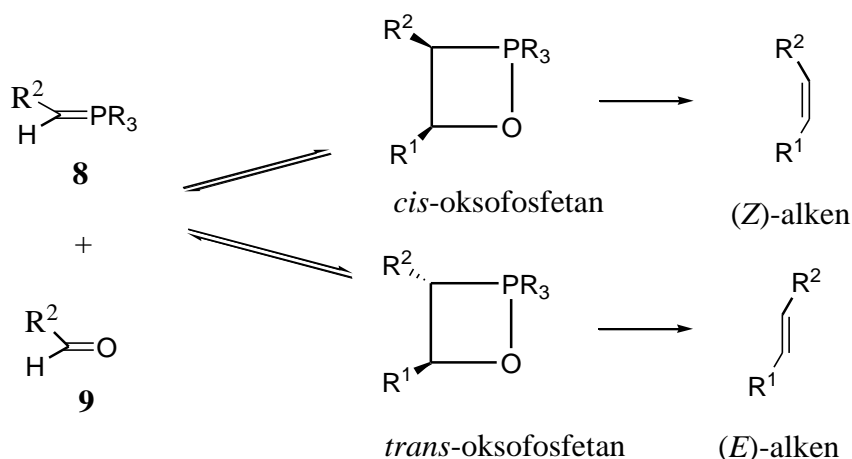


**Shema 2.** Mehanizam Wittigove reakcije.

Ova reakcija je općenita i prikladna za pripremu alkena uz dobru stereoselektivnost. Reakcija se odvija pri blagim uvjetima, a položaj nove dvostruke veze je točno određen. Početni fosfonijev ilid lako se priređuje dodatkom prikladne baze u otopinu odgovarajuće fosfonijeve soli.

### 2.1.2.1.1. MEHANIZAM I STEREOSELEKTIVNOST

Dugi niz godina vjerovalo se da Wittigova reakcija uključuje dva intermedijera (shema 2), oksofosfetan i di-ionski betain. Vjerovalo se da je betain zastupljeniji intermedijer, ali novija istraživanja pokazala su kako je oksofosfetan niže energije od betaina i reakcija se odvija prema shemi 3.<sup>10-13</sup>

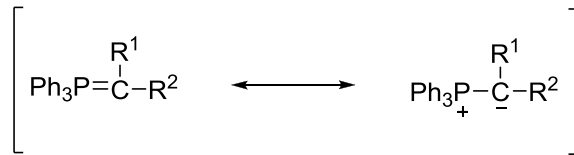


**Shema 3.** Intermedijeri u Wittigovoj reakciji.

Stereoselektivnost je izravno povezana s mehanizmom same reakcije. Prema mehanizmu reakcija karbonilnog spoja s ilidom stvara i *cis*- i *trans*-oksofosfetan koji u konačnici daju *Z*- i *E*-alkene. U kinetičkim uvjetima prevladava *Z*-alken što ukazuje na preferirani nastanak *cis*-oksofosfetan. U termodinamičkim uvjetima prevladava *E*-alken što ukazuje na preferirano nastajanje stabilnijeg *trans*-oksofosfetan. Preferirano nastajanje jednog od dva izomera alkena ovisi dakle o dva čimbenika, prirodi supstituenta i uvjetima reakcije. Da li će se Wittigova reakcija odvijati pod kinetički ili termodinamički kontroliranim uvjetima ovisi o mnogim parametrima od kojih je najvažniji pravilan izbor ilida.

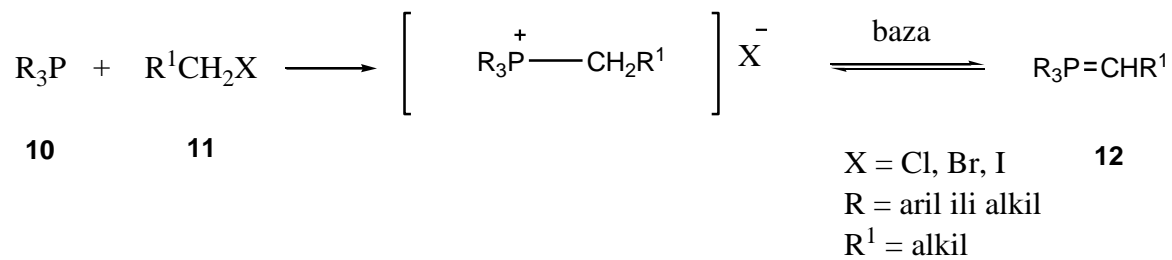
### 2.1.2.1.2. PRIRODA ILIDA I KARBONILNIH SKUPINA

Fosforni ilidi su rezonantni hibridi, a negativan naboj nalazi se na ugljiku. Prema tome ti spojevi imaju karakter karbaniona koji je odgovoran za njihove karakteristične reakcije: u ovom slučaju nukleofilni napad na karbonilni ugljik (shema 4).



**Shema 4.** Rezonantni hibrid fosfornog ilida.

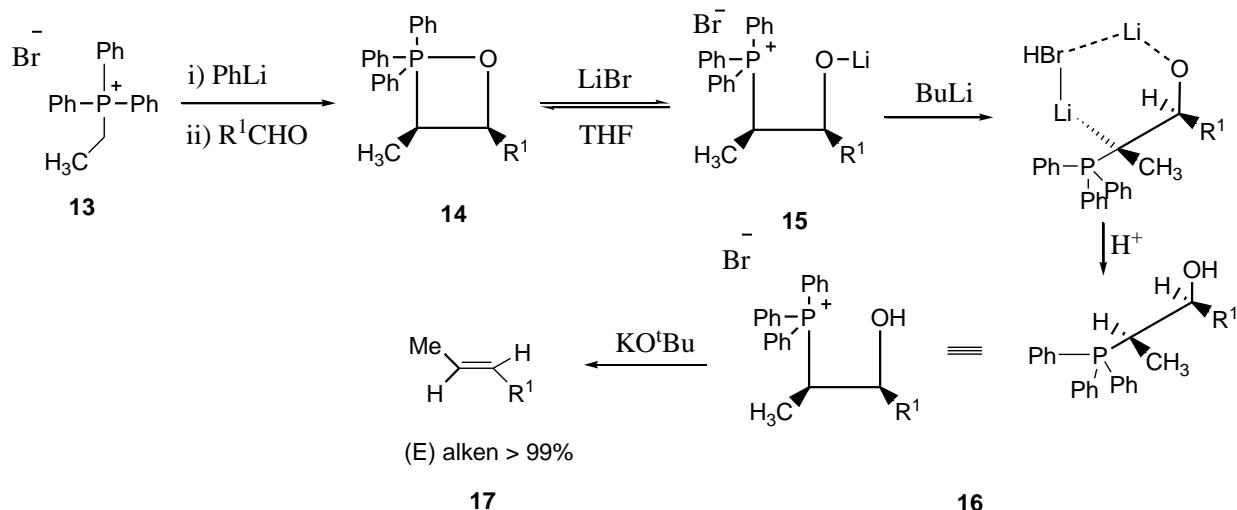
Sam ilid se pripravlja postupkom u dva stupnja: prvi je stupanj nukleofilni napad na alkilhalogenid, a u drugom se odcjepljuje proton pomoću baze (shema 5).



**Shema 5.** Mehanizam pripreve ilida.

Stabilizirani ilidi su oni koji posjeduju elektron-akceptorsku skupinu (npr. R = CN; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Takvi ilidi imaju tendenciju da budu manje reaktivni od drugih ilida i obično reagiraju samo s aldehydima dajući *E*-alkene. Ovakva *E*-selektivnost pripisuje se činjenici da stabilizirani ilidi reagiraju s aldehydima pod termodinamičkom kontrolom. Prema tome, manje steričkih smetnji i preferirani *trans*-oksofosfetan dovode do nastanka *E*-alkena. Ostali parametri koji utječu na omjer *E/Z* alkena u reakcijama ilida s aldehydima navedeni su u tablici 1.

Nasuprot stabiliziranim ilidima postoje i ne-stabilizirajući ilidi koji posjeduju elektron-donorsku skupinu (npr. alkilna skupina). Reakcijom ovih ilida s aldehydima ili ketonima pod kinetičkom kontrolom nastaju *Z*-alkeni. Dodavanjem drugog ekvivalenta jake baze, obično alkilitija, u reakcijama s nestabilizirajućim ilidima preferirano nastaju *E*-alkeni (shema 6).



**Shema 6.** Schlosserova modifikacija Wittigove reakcije.

Dobiveni  $\beta$ -oksido-ilid reagira s kiselinom u kinetičko kontroliranim uvjetima te nastaje *E*-alken. Ovakav slijed poznat je kao Schlosserova modifikacija Wittigove reakcije.<sup>13-15</sup> U ovom slučaju moraju se upotrebljavati litijeve baze, jer je prisutnost litijevih iona potrebna da se oksofosfetan **14** prevede u kiseliji betain **15**. Priroda reaktivne karbonilne skupine u supstratu također utječe na stereoselektivnost Wittigove reakcije. Na primjer, primarni alifatski aldehidi favoriziraju *Z*-alkene budući da aromatski ili  $\alpha,\beta$ -nezasićeni aldehidi imaju tendenciju smanjiti *Z*-selektivnost, osobito u polarnim aprotičkim otapalima. Osim toga, aril-alkil-ketoni obično posjeduju višu *Z*-selektivnost u odnosu na nesimetrične dialkil-ketone.

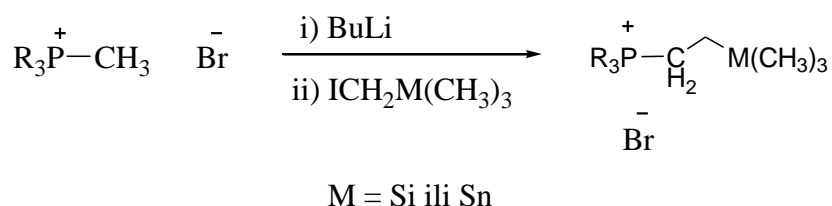
### 2.1.2.1.3. REAGENSI I UVJETI REAKCIJE

Fosfonijevi ilidi uobičajeno se pripremaju reakcijom fosfonijeve soli s bazom. Nestabilizirajući ilidi zahtijevaju jake baze (kao što je BuLi) u inertnim uvjetima, dok stabilizirajući ilidi zahtijevaju slabije baze (na primjer: alkalijski metalni hidroksidi u vodenim otopinama). Polazne fosfonijeve soli lako se dobivaju reakcijom triaril- ili trialkilfosfina s alkil halidom (shema 5).

Općenito, primarni alkil-jodidi i benzil-bromidi prevode se u odgovarajuće fosfonijeve soli zagrijavanjem s trifenilfosfinom na 50 °C u THF ili CHCl<sub>3</sub>, dok primarni alkil-bromidi, kloridi i razgranati halidi obično zahtijevaju snažnije uvjete (na primjer grijanje na 150 °C). Ove reakcije mogu se provesti bez otapala ili u octenoj kiselini, etil-acetatu, acetonitrilu ili DMF-u kao otapalu. Fosfonijeve soli mogu se također prirediti alkiliranjem već postojećih fosfonijevih soli. Ova metoda može se iskoristiti za uvođenje određenih funkcionalnih



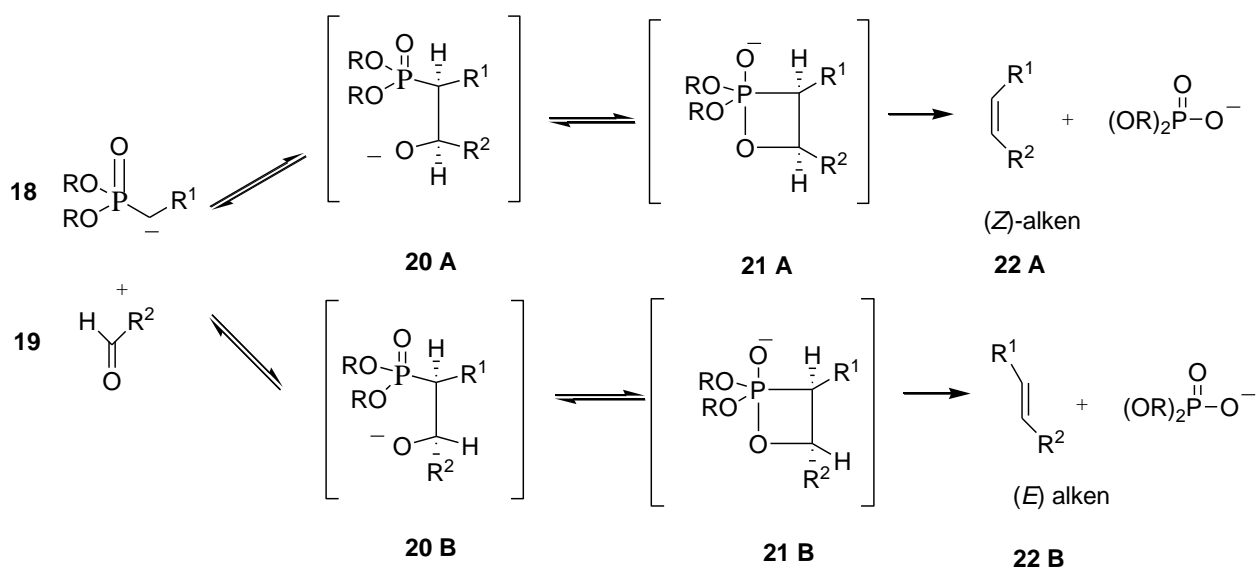
skupina, kao što su sililna i stanilna<sup>16,17</sup> (shema 7), u fosfonijeve soli. Takve soli, reakcijom s bazom i aldehydom daju sintetski korisne alil-silane i -stanane.



**Shema 7.** Alkiliranje fosfonijevih soli.

### 2.1.2.2. HORNER-WADSWORTH-EMMONSOVA (HWE) REAKCIJA<sup>7,8,18</sup>

Reakcija karbaniona stabiliziranog fosfatom s karbonilnim spojem naziva se Horner-Wadsworth-Emmons reakcijom (HWE) (shema 8).

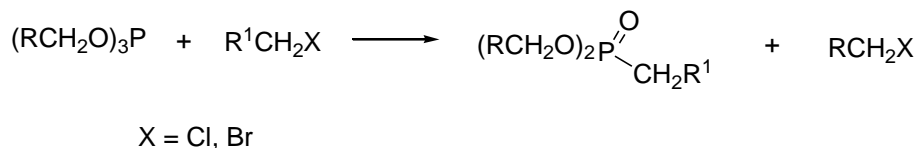


**Shema 8.** Mehanizam Horner-Wadsworth-Emmonsove reakcije.

Fosfonati su u HWE znatno reaktivniji od klasične Wittigove reakcije gdje su stabilizirani ilidima, i zato reagiraju s ketonima i aldehydima. Još jedna prednost HWE reakcije u odnosu na klasičnu Wittigovu reakciju je ta što su produkti fosfora topljivi u vodi i s toga se lako odvajaju od željenog produkta.

Fosfonati koji nemaju stabilizirajući  $\alpha$ -supstituent na  $\text{R}^2$  (na primjer,  $\text{COO}^-$ ,  $\text{COOR}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$ , vinil, aril  $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ ,  $\text{OR}$  ili  $\text{NR}_2$ ) općenito rezultiraju niskim iskorištenjem reakcije

dobivanja alkena. Polazni fosfonati lako se dobivaju pomoću Arbuzove reakcije trialkil-fosfita s organskim halidima (Shema 9).



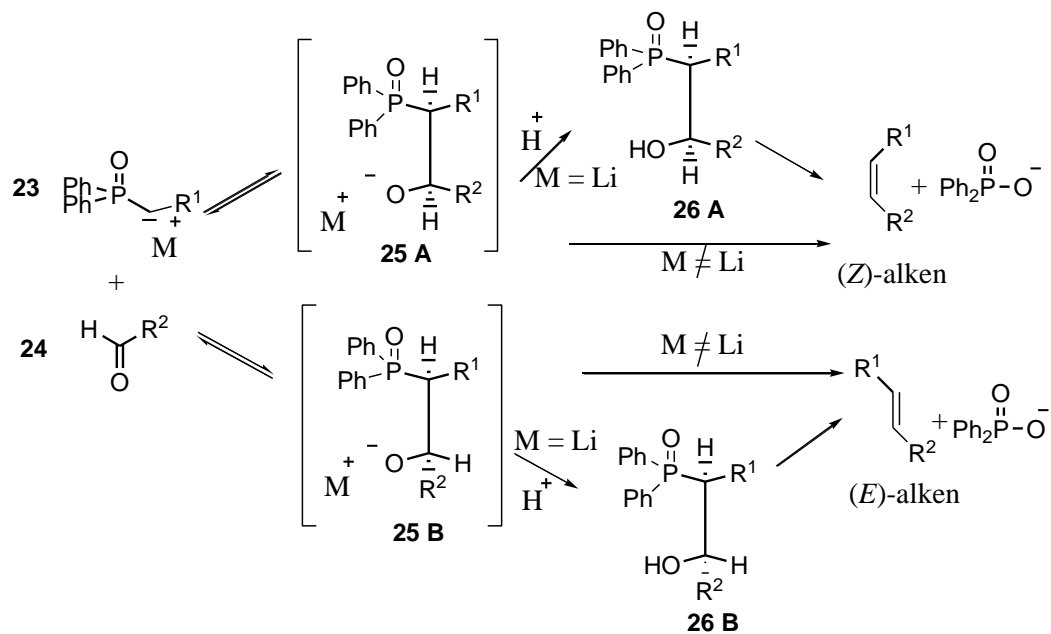
**Shema 9.** Michael-Arbuzova reakcija.

**Tablica 2.** Faktori koji utječu na omjer *E/Z* produkata dobivenih u Horner-Wadsworth-Emmonsovoj reakciji

Faktori koji preferiraju <i>E</i> -alkene	Faktori koji ne preferiraju <i>E</i> -alkene
velike R skupine na fosfonatima npr. $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{-CH}(-)\text{-R}$	upotreba bis(2,2,2-trifluoretil) fosfonata (Still-Gennari modifikacija)
velike R` skupine u blizini carbaniona npr. $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{-CH}(-)\text{-R}'$	upotreba cikličkih fosfonata
upotreba $\alpha$ -fluoro fosfonata	upotreba (diarilfosfona) acetata (Ando metoda) višak $\text{Na}^+$ iona

### 2.1.2.3. HORNER WITTIG (HW) REAKCIJA<sup>7,8,19</sup>

Horner i suradnici bili su prvi koji su opisali dobivanje alkena reakcijom fosfin-oksida s bazom uz dodavanje aldehida (shema 10).<sup>20-22</sup>



**Shema 10.** Mehanizam Horner-Wittigove reakcije.

Dok su se u prvotnim eksperimentima upotrebljavale baze kao što su kalijev *tert*-butoksid u izravnom dobivanju alkena, ubrzo se shvatilo da upotreba litijeve baze omogućava izoliranje i odvajanje dijastereomernih intermedijera  $\beta$ -hidroksi-fosfinoksida. Svaki dijastereomer se tada može posebno tretirati bazom da bi se dobio odgovarajući alken visoke geometrijske čistoće (Shema 10). HW reakcija, kao i HWE reakcije, dovodi do nusprodukta fosfinata koji je topiv u vodi i time se lako odvaja od željenog/ciljanog alkena.

**Tablica 3.** Faktori koji utječu na omjer *E/Z* produkata dobivenih u Horner-Wittigovoj reakciji

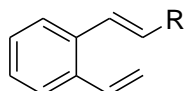
Faktori koji preferiraju <i>E</i> -alkene	Faktori koji ne preferiraju <i>E</i> -alkene
jedan korak HW reakcije (R skupina Ph <sub>2</sub> POR je stabilizirajuća; umjerena temperature, bez Li baza)	dva koraka HW reakcije (izolacija i odjeljivanje pretežno eritro $\beta$ -hidroksi fosfin oksida, zatim razgradnje s bazom) najbolje ako R skupina u Ph <sub>2</sub> POR nije anion-destabilizirajući
oksidacija međuprodukta $\beta$ -hidroksi fosfin oksida, nakon čega slijedi redukcija sa NaBH <sub>4</sub> i razgradnje s bazom	oksidacija međuprodukta $\beta$ -hidroksi fosfin oksida, zatim reduciran s NaBH <sub>4</sub> / CeCl <sub>3</sub> , a zatim razgradnja s bazom (Luche redukcija) najbolje ako je R skupina u Ph <sub>2</sub> POR velika i razgranata

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. UVOD

Šindler i suradnici bavili su se proučavanjem sustava heterostilbena<sup>1</sup> u pobuđenom stanju već dugi niz godina.<sup>25,26</sup> Unutar ovoga sustava s jednim heteroatomom ispitivane su heterocikličke jezgre furan, tiofen i pirol. 2-/3-(*o*-vinilstiliril)-furani, -(benzo)furani i -tiofeni, heterociklički analozi 2-vinilstilbena (slika 1), ne daju iste produkte već osvjetljavanjem nastaju različiti fuzionirani biciklo-spojevi<sup>25</sup> s potencijalnom biološkom aktivnošću.

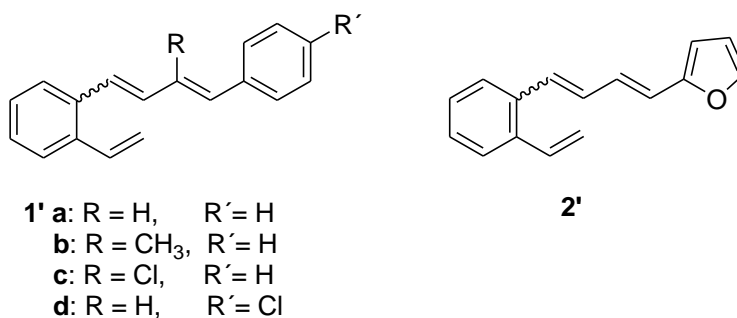


R= 2-furil  
R= 2-pirolil  
R= 2-(3-X)furil  
R= 2-tienil  
R= 3-tienil  
R= 3-furil  
R= fenil

X=O  
X=NCOOR

**Slika 1.** Heterociklički analozi 2-vinilstilbena.

Kao nastavak na studije stilbena rađene su studije butadiena. Fotokemija mono- i nesupstituiranih butadiena (**1'a**) te supstituiranih metilnom skupinom ili klorom (**1'b-d**) (slika 2)<sup>27,28</sup> te furanskih derivata butadiena detaljno je proučena<sup>27</sup> i daje nove i zanimljive bicikličke derivate.

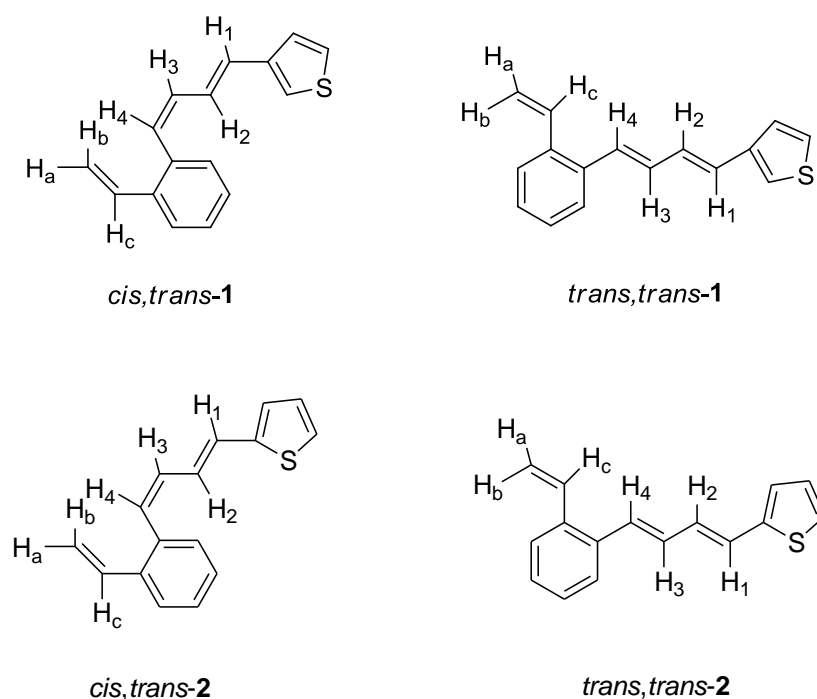


**Slika 2.** Strukturni prikaz prethodno proučavanih derivata butadiena **1'** i **2'**.

<sup>1</sup> Pod imenom „heterostilben“ podrazumijeva se stilben u kojem je jedna benzenska jezgra zamijenjena heterocikličkom jezgrom.

Proučavan je utjecaj metilne skupine kao supstituenta na dvostrukoj vezi ovih visoko konjugiranih kromofora na reakciju intramolekulske [2+2] fotocikloadicije i nastajanje benzobiciklo[3.2.1]oktadienskih produkata. Metilna skupina na butadienskom dijelu molekule sterički jako utječe na mogućnosti fotokemijskih reakcija zbog smanjenja polarnosti i konjugacije sustava. Općenito govoreći, priroda i položaj supstituenata utječu na reakcijske mehanizme što se može iskoristiti za usmjeravanje reakcija prema raznim zanimljivim strukturama fotoprodukata.

S obzirom da su i butadienski spojevi ove vrste dali zanimljive rezultate u reakcijama u pobuđenom stanju studija se proširila na dalje heterocikličke jezgre. U ovom radu sintetizirani su spojevi s tiofenskom jezgrom vezanom u položaju 2 i 3, odnosno spojevi 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (**1**) i 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (**2**) (slika 3).

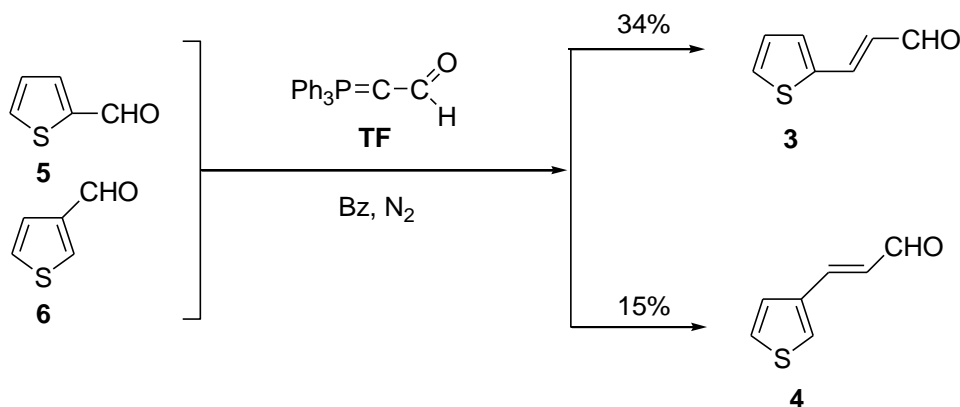


**Slika 3.** Konfiguracijski izomeri 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**1**) i 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**2**).

### 3. 2. SINTEZA 2/3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**1**, **2**)

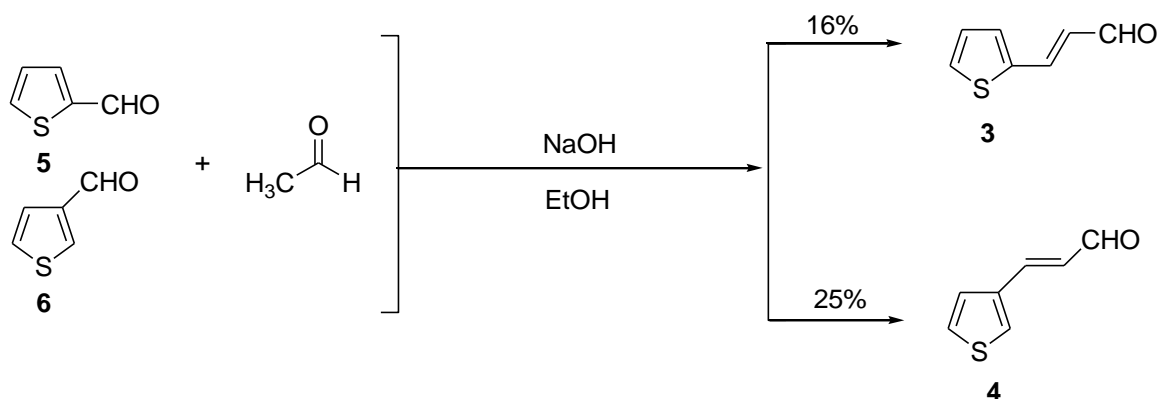
#### 3.2.1. SINTEZA 3-(tiofen-2/3-il)akrilaldehida (**3**, **4**)

Reakcije koje smo koristili su kondenzacija i Wittigova reakcija. Wittigova reakcija detaljno je opisana u teorijskom dijelu, a to je zapravo reakcija između aldehida ili ketona i trifenilfosfonijevog ilida, kojom nastaje dvostruka veza odnosno alken i kao drugi produkt trifenilfosfin oksid.<sup>5</sup> Spojevi 3-(tiofen-2/3-il)akrilaldehidi (**3**, **4**) sintetizirani su iz odgovarajućih aldehida (**5**, **6**) te (trifenilfosforaniliden)acetaldehida (**TF**) po sintezi opisanoj u radu Haegedorna iz 1975.<sup>24</sup> i dobivena u iskorištenju od 34% (**3**) odnosno 15% (**4**) (shema 1).



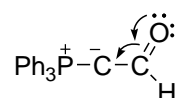
**Shema 1.** Wittigova reakcija dobivanja 3-(tiofen-2/3-il)akrilaldehida (**3**, **4**).

Da bi povećali iskorištenja na produktima korištena je i druga vrsta sinteze za dobivanje spojeva **3** i **4** i to kondenzacijom tiofen-(2/3)-karbaldehida (**5**, **6**) s acetaldehidom u etanolu uz NaOH kao bazu (shema 2). Pri tome su dobivena iskorištenja od 16% (**3**) odnosno 25% (**4**).



**Shema 2.** Reakcije kondenzacije za dobivanje 3-(tiofen-2/3-il)akrilaldehida (**3**, **4**).

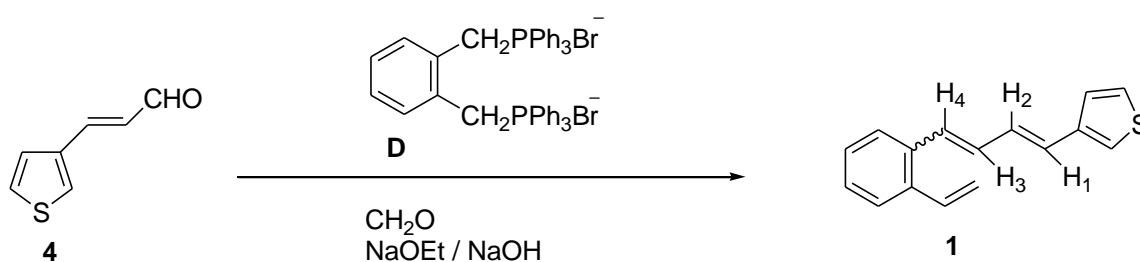
Ovakvom kondenzacijom dobiveni su akrilaldehidi (**3**, **4**) u *trans*-konfiguraciji što je jasno vidljivo iz *trans*-konstante etenskih protona u spektrima  $^1\text{H}$  NMR ( $J_{et} = 15,80$  Hz). Ovo je posljedica stabilnog ilida koji je stabiliziran C=O skupinom pri čemu u ovoj Wittigovoj reakciji nastaje termodinamički stabilniji produkt. Vrtanja oko jednostruke veze kod stabilnih ilida daje vremena za konformaciju iz koje će nastati upravo termodinamički stabilniji (*trans*) produkt. *Trans*-produkt u odnosu na *cis*-produkt posjeduje manje steričke smetnje koje pridonose njegovom lakšem nastanku. Preferirano nastajanje jednog od dva produkta ovisi dakle o dva čimbenika, prirodi supstituenta i uvjetima reakcije. S obzirom da ilid (**TF**) korišten u ovoj reakciji ima karbonilnu skupinu (slika 4) koja ga dodatno stabilizira, ima dovoljno vremena za vrtanju oko jednostruke veze te daje samo termodinamički produkt u reakciji, odnosno *trans*-3-(tiofen-2/3-il)akrilaldehid (**3/4**).



**Slika 4.** Strukturni prikaz (trifenilfosforaniliden)acetaldehida (**TF**).

### 3.2.2. SINTEZA 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**1**)

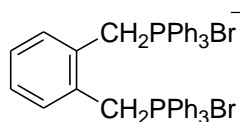
Za sintezu novog butadienskog derivata 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**1**) korištena je „one-pot“ Wittigova reakcija s difosfonijevom soli (**D**) (shema 3).<sup>25c</sup> Iz 5,688 g difosfonijeve soli  $\alpha'$ -*o*-ksilendibromida (**D**), 0,9873 g *trans*-3-(tiofen-3-il)akrilaldehida (**4**) i 1,54 g depolimeriziranog paraformaldehida uz natrijev etoksid kao bazu (shema 3).



**Shema 3.** „One-pot“ Wittigova reakcija dobivanja spoja **1**.

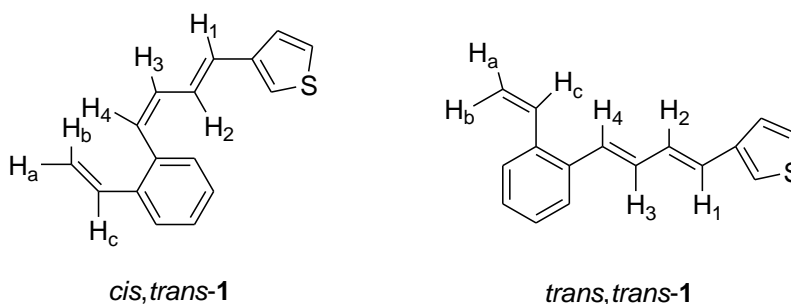
Spoj 3-(tiofen-3-il)akrilaldehid (**4**) prilikom reakcije zadržava *trans*-konfiguraciju pa je ovom novom Wittigovom reakcijom dobivena smjesa *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera (shema 3), s obzirom na relativnu stabilnost ilida (slika 5).





**Slika 5.** Struktura  $\alpha'$ -*o*-ksilendibromida (**D**).

Relativno stabilizirani ilid kao što je difosfonijeva sol (**D**) u reakcijama s aldehidima daje smjesu *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera (slika 6) što znači da nastaje i termodinamički i kinetički produkt reakcije.

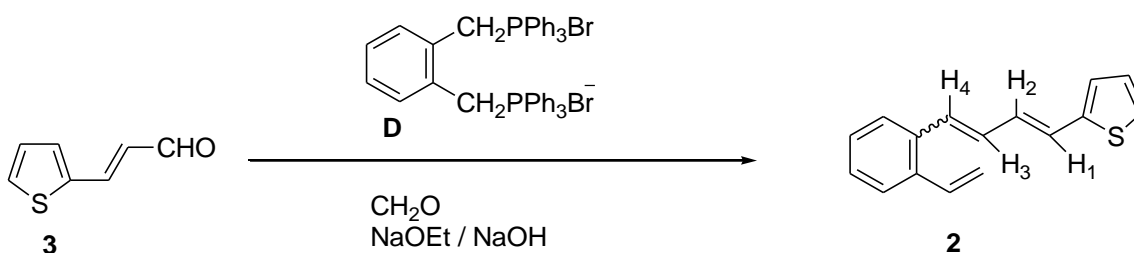


**Slika 6.** Strukturni prikaz *cis,trans*-1 i *trans,trans*-1 izomera.

Dobiveno je 0,834 g (49%) spoja **1** kao smjese izomera. Prema  $^1\text{H}$  NMR spektru u reakcijskoj smjesi omjer dobivenih *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera iznosio je približno 1:1. Izomeri su odvajani uzastopnom kolonskom kromatografijom na silikagelu uz petroleter/eter kao eluens. Struktura izomera potvrđena je spektroskopskim metodama.

### 3.2.3. SINTEZA 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**2**)

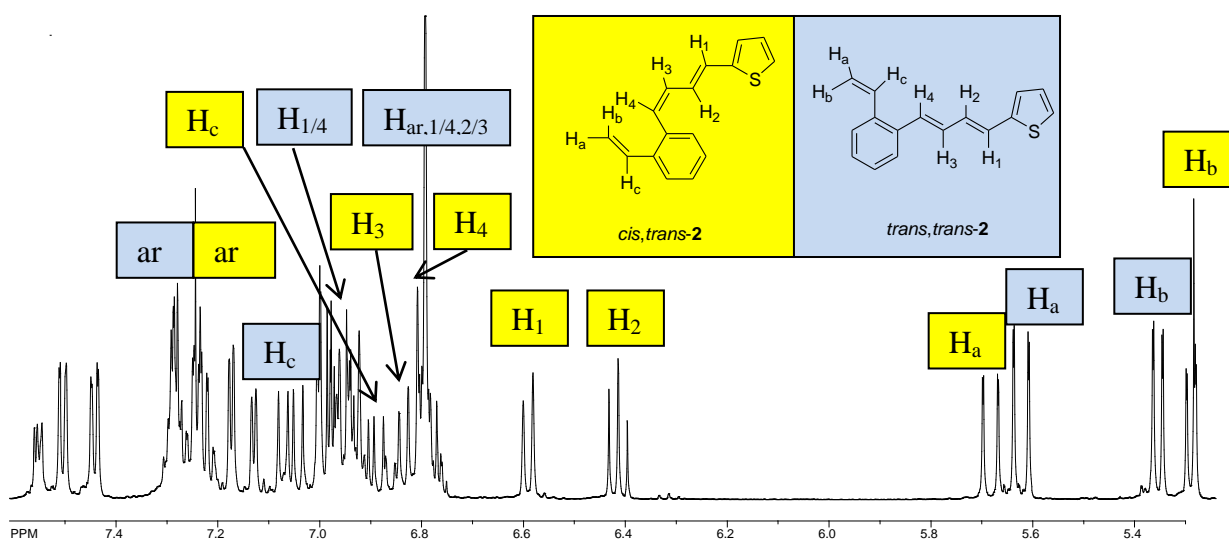
Za sintezu novog butadienskog derivata **2** također je korištena „one-pot“ Wittigova reakcija s difosfonijevom soli (**D**) (shema 4).<sup>25c</sup>



**Shema 4.** „One-pot“ Wittigova reakcija dobivanja spoja **2**.

Reakcija dobivanja spoja **2** provedena Wittigovom reakcijom (shema 4), iz 7,121 g difosfonijeve soli  $\alpha'$ -o-ksilendibromida (**D**), 1,2450 g *trans*-3-(tiofen-2-il)akrilaldehida (**3**) i 1,84 g depolimeriziranog paraformaldehida uz natrijev etoksid kao bazu dala je uz željeni spoj **2** veliki broj nusprodukata koje nije bilo moguće u potpunosti odvojiti od glavna dva produkta (*cis,trans*-**2** i *trans,trans*-**2**). S obzirom da ova reakcija nije dala zadovoljavajuće rezultate napravljane su neke njene modifikacije.

Prva modifikacija „one-pot“ Wittigove reakcije s difosfonijevom soli (**D**) bazirala se na zagrijavanju reakcijske smjese nakon dokapavanja natrijevog etoksida u vremenskom intervalu od 15 min od 30-50 °C. Druga modifikacija bazirala se na upotrebi benzena kao otapala umjesto etanola te natrijeva metoksida u praškastom obliku umjesto „in situ“ pripremljenog natrijeva etoksida. Reakcijska smjesa nakon dokapavanja natrijeva metoksida također se zagrijavala do temperature refluxa benzena i to u vremenskom intervalu od sat i pol. Ove modifikacije nisu dale znatnije poboljšanje u vidu povećanja iskorištenja reakcije te se istraživanja na optimizaciji Wittigove reakcije u slučaju tiofen-2-karbaldehida i dalje provode. Iz raznih smjesa dobivenih do sad višestrukim kolonama i tankoslojnim kromatografijama uspjeli smo izolirati smjesu *cis,trans*-**2** i *trans,trans*-**2** izomera u omjeru 4:5 (slika 7).



Slika 7.  $^1\text{H}$  NMR spektar smjese *cis,trans*-**2** i *trans,trans*-**2** izomera.

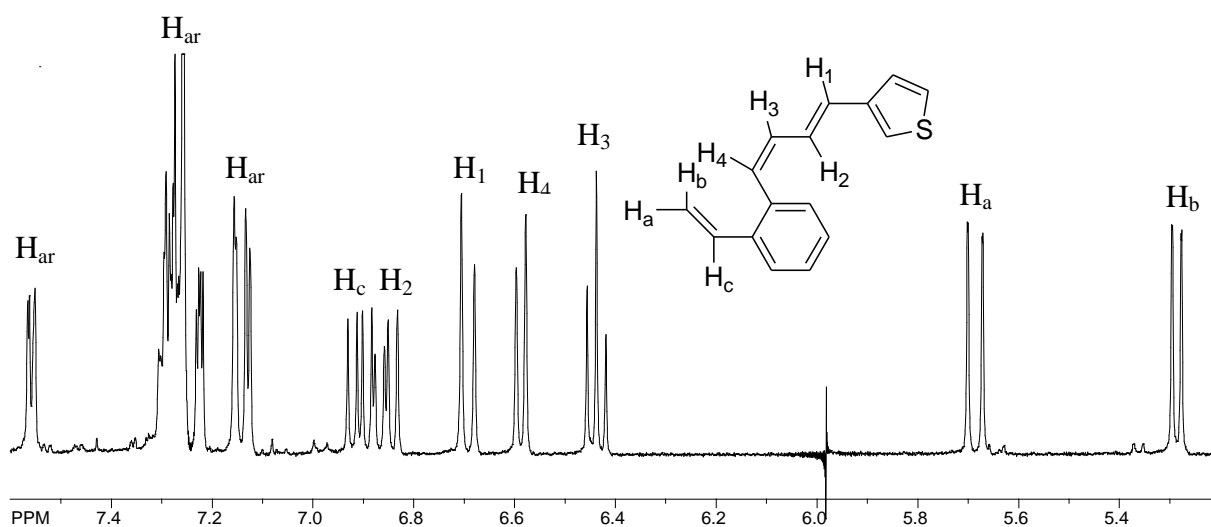
Očitane su konstante sprega i kemijski pomaci u  $^1\text{H}$  NMR spektru iz dobivene smjese.

U tijeku daljnjeg istraživanja ova Wittigova reakcija biti će optimirana da bi se postiglo veće iskorištenje na produktu **2**.

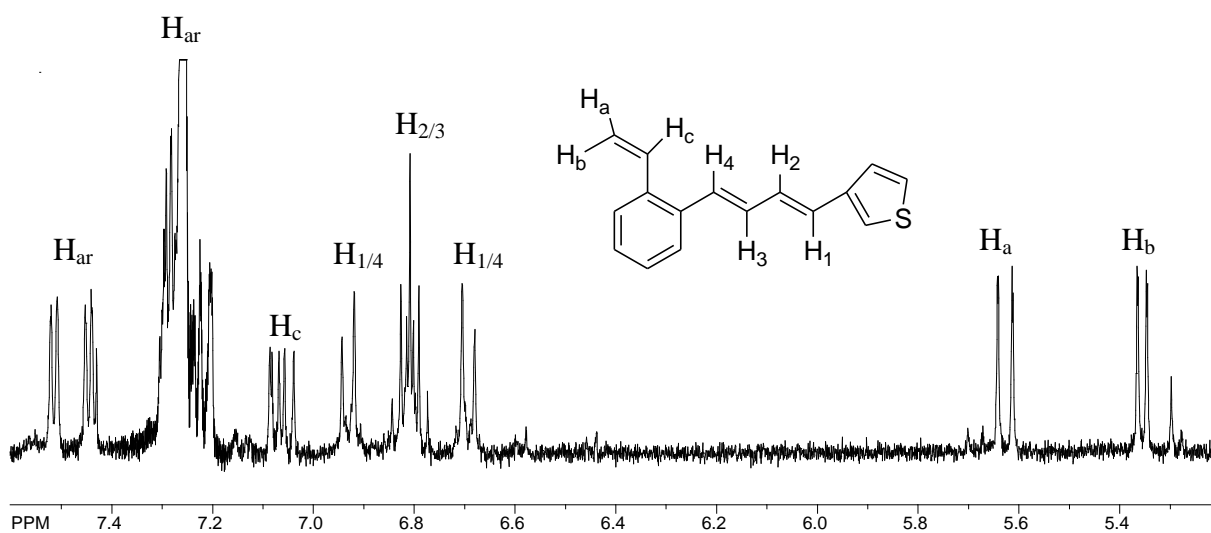
### 3.3. SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena

#### 3.3.1. NMR SPEKTROSKOPIJA

Snimljeni su  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektri čistih izomera spojeva *cis,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (*cis,trans*-**1**) i *trans,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (*trans,trans*-**1**), te njihovi 2D spektri.



Slika 8.  $^1\text{H}$  NMR spektar *cis,trans*-**1** izomera.



Slika 9.  $^1\text{H}$  NMR spektar *trans,trans*-**1** izomera.

Na slici 8 prikazan je  $^1\text{H}$  NMR spektar u kojem se nalaze karakteristični signali za etenske i vinilne protone *cis,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (*cis,trans*-**1**) na 6,91 ppm vidljiv je dublet dubleta, koji se pripisuje  $\text{H}_c$  protonu. Na 6,85 ppm vidljiv je dublet, koji se pripisuje  $\text{H}_2$  protonu etenske skupine. Dublet vidljiv na 6,69 ppm pripada  $\text{H}_1$  protonu, dublet na 6,59 ppm  $\text{H}_1$  protonu, a dublet na 6,44 ppm  $\text{H}_3$  protonu etenske skupine. Dublet dubleta na 5,69 ppm pripisuje se  $\text{H}_a$  protonu vinilne skupine koji je u sprezi sa  $\text{H}_b$  protonom vinilne skupine vidljiv kao dublet dubleta na 5,29 ppm.

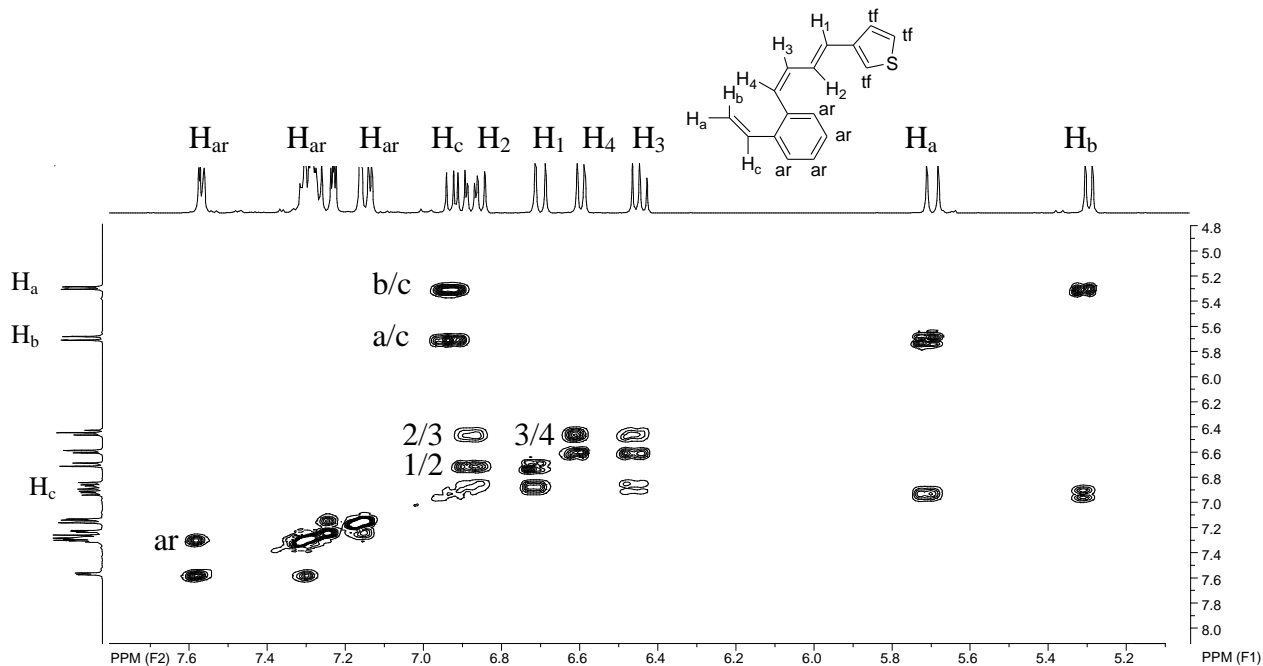
Pomaci etenskih protona butadienskog derivata, 4-fenil-1-(2-vinilfenil)-1,3-butadiena (**1'a**), i pomaci derivata s furanom, 2-[4-(*o*-vinilfenil)buta-1,3-dienil]furana (**2'**) za *cis,trans*-izomere prikazani su u tablici 1.

**Tablica 1.** Pomaci *cis,trans*-izomera za spojeve **1'a**, **2'** i *cis,trans*-**1**.

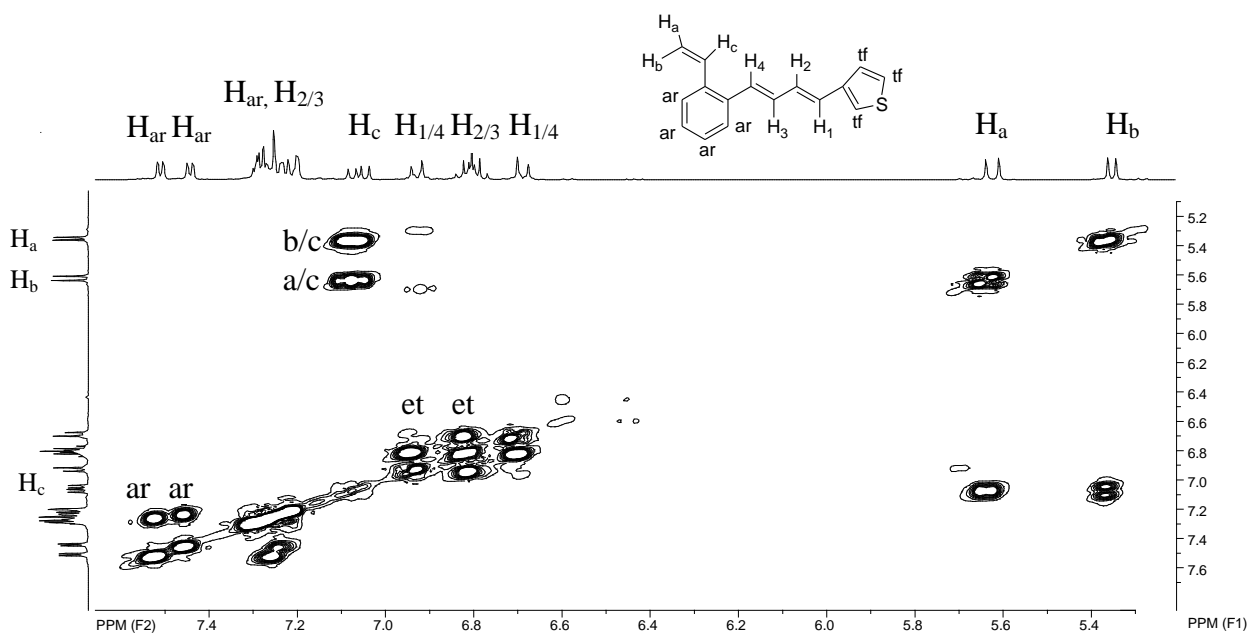
$\delta/\text{ppm}$	$\text{H}_4$	$\text{H}_3$	$\text{H}_2$	$\text{H}_1$
4-fenil-1-(2-vinilfenil)-1,3-butadien ( <b>1'a</b> )	6,69	7,03	6,50	6,62
2-[4-( <i>o</i> -vinilfenil)buta-1,3-dienil]furan ( <b>2'</b> )	6,47	6,95	6,42	6,60
<i>cis,trans</i> -3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen ( <i>cis,trans</i> - <b>1</b> )	6,59	6,44	6,85	6,69

Vrijednost kemijskog pomaka  $\text{H}_4$  protona za uzorke *cis,trans*-4-fenil-1-(2-vinilfenil)-1,3-butadiena (**1'a**) i *cis,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (*cis,trans*-**1**) malo se razlikuje dok je najmanja za uzorak *cis,trans*-2-[4-(*o*-vinilfenil)buta-1,3-dienil]furana (**2'**). Kod  $\text{H}_3$  protona etenske skupine vrijednosti kemijskih pomaka uzoraka **1'a** i **2'** približno su jednake dok je kod *cis,trans*-**1** vrijednost kemijskog pomaka znatno niža. Kod  $\text{H}_2$  protona situacija je obrnuta i vrijednost kemijskog pomak za uzorak *cis,trans*-**1** je najviša dok je za preostala dva uzorka niža i približno jednaka. Vrijednost kemijskog pomaka  $\text{H}_1$  protona približno je jednak za sva tri uzorka uz nešto višu vrijednost uzorka *cis,trans*-**1**.

Da bi točno asignirali protone i C atome koristili smo 2D NMR spektroskopiju (COSY i HETCOR). Da bi odredili koji se protoni međusobno sprežu koristili smo COSY 2D NMR spektre koji nam daju  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  sprege (slika 10 i 11).

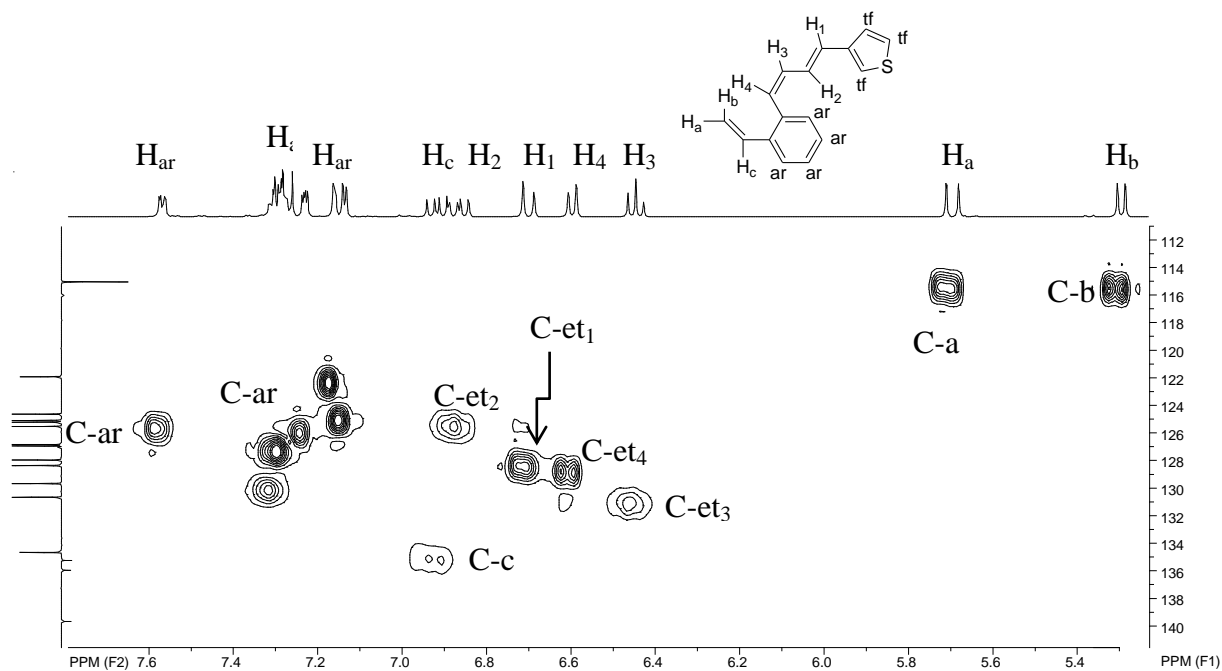


Slika 10. COSY spekter *cis,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (*cis,trans*-1).



Slika 11. COSY *trans,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (*trans,trans*-1).

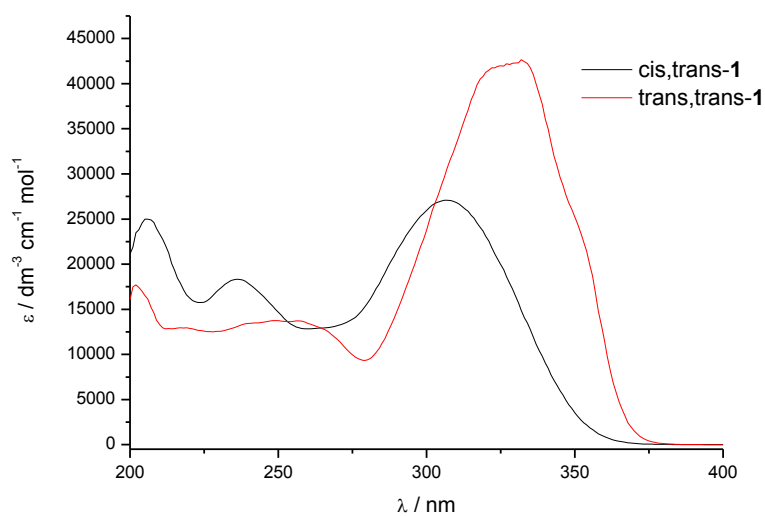
Da bi odredili na kojem C atomu leži koji H proton koristili smo heteronuklearnu tehniku  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  NMR (HETCOR) prikazanu na slici 12 za *cis,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (*cis,trans*-1).



**Slika 12.** HETCOR *cis,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (*cis,trans*-**1**).

### 3.3.2. IR, UV/VIS SPEKTROSKOPIJA I MS-ANALIZA

Snimljeni su UV spektri pojedinih izomera koji su pokazali da spojevi apsorbiraju UV zračenje s maksimumima valnih duljina na 206, 237 i 307 nm za *cis,trans*-**1** izomer i na 255, 332 i 352 nm za *trans,trans*-**1** izomer (slika 13).

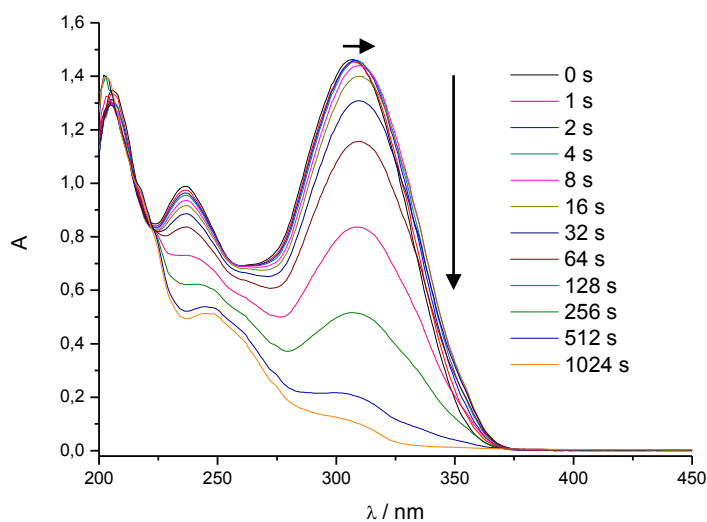


**Slika 13.** Usporedba UV spektara *cis,trans*-**1** i *trans,trans*-**1**.

U UV spektrima čistih izomera spoja **1** (slika 13) vidljivo je da se radi o konjugiranom  $\pi$  sustavu u kojem *trans*-izomer ima veći molarni apsorpcijski koeficijent i batokromni pomak maksimuma kao posljedica veće planarnosti molekule te time veće delokalizacije elektrona odnosno vjerojatnosti prijelaza.

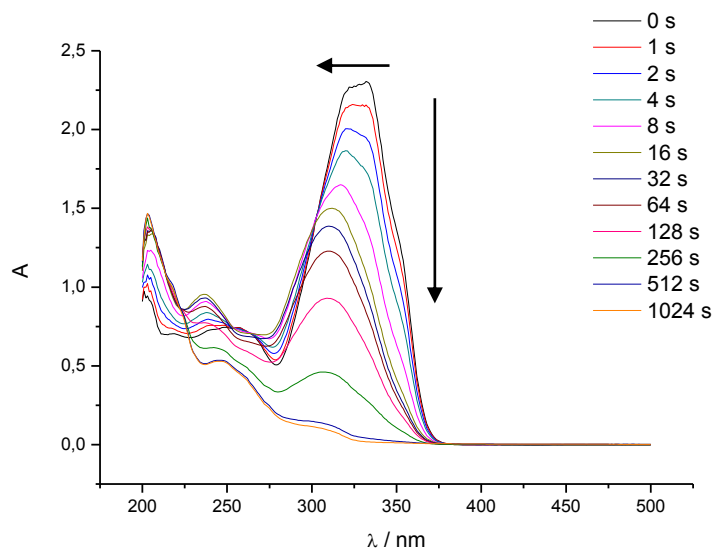
### 3.4. PRELIMINARNA FOTOKEMIJSKA ISTRAŽIVANJA

S obzirom da će sintetizirani spojevi biti korišteni za reakcije u pobuđenom stanju napravljena su preliminarna fotokemijska osvjetljavanja u UV kivetama na 350 nm tijekom kojih je praćen UV/Vis spektroskopijom, a rezultati su prikazani na slikama 14 i 15.



**Slika 14.** UV spektar preliminarnog fotokemijskog istraživanja *cis,trans*-1.

Kod spoja *cis,trans*-1 vidi se da prvo dolazi to *cis-trans* i *trans-cis* izomerizacije sve dok nakon 8 s ukupna apsorpcija ne počne opadati.



**Slika 15.** UV spektar preliminarnog fotokemijskog istraživanja *trans,trans*-1.

Kod *trans*-izomera (*trans,trans*-1) izražen je proces *trans-cis* izomerizacije već od prve sekunde osvjetljavanja.

S obzirom da je spoj **1** dobiven u dobrom iskorištenju (49%) s njim će se raditi daljnje fotokemijske reakcije. On ima maksimume apsorpcije u UV spektrima (250-350 nm), a preliminarna fotokemijska ispitivanja obavljena na 350 nm pokazala su kako spoj **1** reagira relativno brzo prilikom osvjetljavanja te će daljnje reakcije u pobuđenom stanju biti rađene na 300 i 350 nm.



## **4. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

### OPĆE NAPOMENE

Kromatografska odjeljivanja provedena su na kolonama punjenim silikagelom (Fluka 0,063-0,2 nm i Fluka 60 Å, tehnički) i na pločama presvučenim tankim slojem silikagela (0,2 mm, 0,5 mm, 1,0 mm, 60 F<sub>254</sub>, Merck).

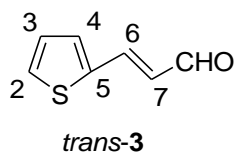
Za identifikaciju sintetiziranih spojeva i određivanje njihove čistoće korištene su: nuklearna magnetska rezonancija (<sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR), infracrvena spektroskopija (IR), ultraljubičasta spektrofotometrija (UV), masena spektrometrija (MS). Spektri <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR snimljeni su na instrumentima Varian Gemini 300 na 300 MHz (<sup>1</sup>H NMR) odnosno 75 MHz (<sup>13</sup>C NMR) te 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 unutarnji standard. Za asignaciju signala korištene su dodatne tehnike: 2D-CH korelacija (HSQC), 2D-HH-COSY i NOESY. IR spektri snimljeni su na Spectrum One FTIR spektrofotometru u području od 4000 do 450 cm<sup>-1</sup>. UV spektri snimljeni su na Varian Cary 50 UV/VIS spektrofotometru u etanolu. Maseni spektri snimljeni su Varian Saturn 2200 opremljenim s Factor Four Cappilary kolonom, VF-5ms (duljina kolone 50 m x 0,2 mm u.d.; plin nositelj: helij; protok plina nositelja: 1 mL min<sup>-1</sup>), na vezanom sustavu plinska kromatografija/spektrometrija masa (GC/MS). Otapala su pročišćena destilacijom. Skraćenica PE/E odnosi se na smjesu petroletera i etera.

#### 4.1. SINTEZA 3-(tiofen-2/3-il)akrilaldehida (3/4)

##### PUT A

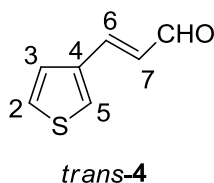
Spojevi **3** i **4** pripremljeni su iz odgovarajućih aldehida i formilmetiltrifenilfosforana ( $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CHO}$ ) Wittigovom reakcijom opisanom u literaturi za (*E*)-3-(pirid-2/3/4-il)akrilaldehide.<sup>24</sup> Formilmetiltrifenilfosforan (0,018 mol) i aldehyd (0,018 mol) pomiješaju se u suhom benzenu i griju na temperaturi refluksa 48 h pod strujom dušika. Nakon što se otapalo otpari kruti ostatak ekstrahira se hladnim eterom ( $5 \times 15 \text{ mL}$ ). Spojeni eterski ekstrakti suše se nad bezvodnim magnezijevim sulfatom. Eter se ukloni destilacijom pri reduciranom tlaku. Sirova smjesa pročišćena je kolonskom kromatografijom na silikagelu uz smjesu petroleter/eter kao eluens. Odgovarajuće mase i iskorištenja dana su za svaki spoj zasebno.

*trans*-3-(tiofen-2-il)akrilaldehyd<sup>23a-c</sup> (*trans*-**3**)



(0,845 g, 34%), ulje:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ /ppm: 9,68 (d,  $J_{\text{CHO},7} = 7,69 \text{ Hz}$ , 1H,  $\underline{\text{CHO}}$ ), 7,58 (d,  $J_{6,7} = 15,60 \text{ Hz}$ , 1H, H-6), 7,50 (d,  $J_{2,3} = 5,01 \text{ Hz}$ , 1H, H-2), 7,36 (d,  $J_{3,4} = 3,60 \text{ Hz}$ , 1H, H-4), 7,11 (dd,  $J_{2,3} = 5,01 \text{ Hz}$ ,  $J_{3,4} = 3,60 \text{ Hz}$ , 1H, H-3), 6,51 (dd,  $J_{6,7} = 15,60 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{CHO},7} = 7,69 \text{ Hz}$ , 1H, H-7).

*trans*-3-(tiofen-3-il)akrilaldehyd<sup>23b,d</sup> (*trans*-**4**)



(0,378 g, 15%), ulje:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ /ppm: 9,66 (d,  $J_{\text{CHO},7} = 7,77 \text{ Hz}$ , 1H,  $\underline{\text{CHO}}$ ), 7,62 (d,  $J_{3,5} = 2,95 \text{ Hz}$ , 1H, H-5), 7,47 (d,  $J_{6,7} = 15,79 \text{ Hz}$ , 1H, H-6), 7,39 (dd,  $J_{2,3} = 4,99 \text{ Hz}$ ,  $J_{3,5} = 2,95 \text{ Hz}$ , 1H, H-3), 7,33 (d,  $J_{2,3} = 4,99 \text{ Hz}$ , 1H, H-2), 6,54 (dd,  $J_{6,7} = 15,79 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{CHO},7} = 7,77 \text{ Hz}$ , 1H, H-7).

PUT B<sup>23a</sup>

*trans-3-(tiofen-2-il)akrilaldehid (trans-3)*

Tikvica s okruglim dnom (100 mL) postavi se na aparaturu i u nju se doda 2,131 g tiofen-2-karbaldehida, 0,5 g NaOH i 8 mL etanola. Uključi se miješanje te se u razdoblju od pola sata, pomoću šprice, dodaje 5 mL acetaldehida (reakcijska smjesa nešto svjetlije boje). Nakon dodanog acetaldehida smjesa je ostavljena da se promiješa pola sata. Miješanje se prekida i reakcijska smjesa se neutralizira sa 4 mL octene kiseline (w = 20%, indikator: lakmus papir). Zatim se ekstrahira benzenom (4 x 10 mL) i benzenski sloj ispire sa 10 mL natrijeva-hidrogenkaronata i 10 mL destilirane vode. Nakon sušenja benzenskog sloja nad MgSO<sub>4</sub> (30 min) otopina se profiltrira kroz lijevak pomoću vate i iz produkta se ukloni benzen destilacijom pri reduciranom tlaku. Produkt je potom pročišćen kromatografijom na koloni punjenoj silikagelom uz petroleter/eter kao eluens. Dobiveno je 0,40 g (16%).

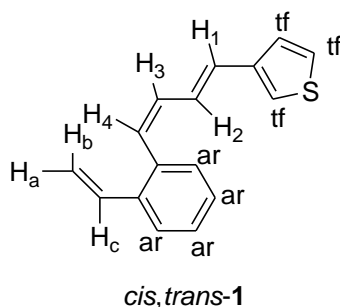
*trans-3-(tiofen-3-il)akrilaldehid (trans-4)*

Tikvica s okruglim dnom (100 mL) postavi se na aparaturu i u nju se doda 2,151 g tiofen-3-karbaldehida, 0,5 g NaOH i 8 mL etanola. Uključi se miješanje te se u razdoblju od pola sata, pomoću šprice, dodaje 5 ml acetaldehida (reakcijska smjesa nešto svjetlije boje). Nakon dodanog acetaldehida smjesa je ostavljena da se promiješa pola sata. Miješanje se prekida i reakcijska smjesa se neutralizira sa 4 mL octene kiseline (w = 20%, indikator: lakmus papir). Zatim se ekstrahira benzenom (4 x 10 mL) i benzenski sloj ispire sa 10 mL natrijeva-hidrogenkaronata i 10 mL destilirane vode. Nakon sušenja benzenskog sloja nad MgSO<sub>4</sub> ( 30 min ) otopina se profiltrira kroz lijevak pomoću vate i iz produkta se ukloni benzen destilacijom pri reduciranom tlaku. Produkt je potom pročišćen kromatografijom na koloni punjenoj silikagelom uz petroleter/eter kao eluens. Dobiveno je 0,61 g (24%).

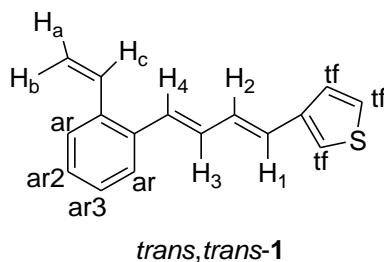
#### 4.2. SINTEZA 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena WITTIGOVOM REAKCIJOM

U okruglu trogrlu tikvicu od 500 mL doda se 5,688 g (0,0072 mol) difosfonijeve soli  $\alpha\alpha'$ -oksilendibromida u 30 mL apsolutnog etanola te se doda 0,9873 g (0,0072 mola) *trans-3-(tiofen-3-il)akrilaldehida* na način da se tikvice isperu sa još 20 mL apsolutnog etanola prethodno sušenog na molekulskim sitima (3Å). Tikvica se spaja na aparaturu i propuhuje dušikom. Nakon što se smjesa miješa 20 minuta dokapa se polovica prethodno pripremljene otopine natrijevog etoksida iz 0,3709 g (0,0079 mol) natrija i 40 mL etanola. Nakon

dokapavanja reakcijska smjesa miješa se 1 h na sobnoj temperaturi, nakon čega se uvodi plinoviti formaldehid (1,54 g) uz istovremeno dokapavanje drugog dijela otopine natrijevog etoksida. Reakcijska smjesa miješa se preko noći bez daljnjeg propuhivanja dušika. Obrada reakcijske smjese sastoji se od uklanjanja etanola pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Ostatku se doda 100 mL vode. Vodeni sloj ekstrahira se benzenom (4 x 40 mL) i suši nad bezvodnim magnezijevim sulfatom, filtrira i upari pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Dobiveno je 0,834 g (49%) spoja **1** kao smjese izomera. Dobiveni produkt pročišćava se kromatografijom na kratkoj koloni punjenoj silikagelom uz petroleter/eter kao eluens. Omjer dobivenih *cis,trans-1* i *trans,trans-1* izomera iznosio je 1:1.



***Cis,trans-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen* (*cis,trans-1*)**, ulje: UV (EtOH)  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ): 206 (24942), 237 (18305), 307 (27047); IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  (NaCl): 3049, 1624, 1474, 1246, 984;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,56-7,55 (m, 1H, H-tf), 7,29-7,28 (m, 3H, H-ar), 7,23-7,22 (m, 1H, H-tf), 7,15-7,12 (m, 2H, H-ar,tf), 6,91 (dd,  $J_{a,c} = 17,55$  Hz,  $J_{b,c} = 10,97$  Hz, 1H, H-c), 6,85 (dd,  $J_{1,2} = 15,48$  Hz,  $J_{2,3} = 11,30$  Hz, 1H, H-et<sub>2</sub>), 6,69 (d,  $J_{1,2} = 15,48$  Hz, 1H, H-et<sub>1</sub>), 6,59 (d,  $J_{3,4} = 11,30$  Hz, 1H, H-et<sub>4</sub>), 6,44 (t,  $J_{2,3} = J_{3,4} = 11,30$  Hz, 1H, H-et<sub>3</sub>), 5,69 (dd,  $J_{a,c} = 17,55$  Hz,  $J_{a,b} = 1,10$  Hz, 1H, H-a), 5,29 (dd,  $J_{b,c} = 10,97$  Hz,  $J_{a,b} = 1,10$  Hz, 1H, H-b);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 139,67 (s), 135,96 (s), 135,25 (s), 134,66 (d,C-c), 130,66 (d, C-et<sub>3</sub>), 129,67 (d, C-ar), 128,36 (d, C-et<sub>4</sub>), 127,96 (d, C-et<sub>1</sub>), 126,94 (d, C-ar), 126,84 (d, C-ar), 125,52 (d, C-ar), 125,21 (d, C-ar), 125,09 (d, C-et<sub>2</sub>), 124,63 (d, C-ar), 121,92 (d, C-ar), 115,04 (C-a,b); MS  $m/z$  (% , fragment) (ED): 238 (100%,  $\text{M}^+$ ), 123 (30%);



**Trans,trans-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen** (*trans,trans-1*), ulje; UV (EtOH)  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ): 255 (13678), 332 (42554), 352 (Sh, 23834);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,51 (d,  $J_{\text{ar}} = 7,61$  Hz, 1H, H-ar $_{2/3}$ ), 7,44 (d,  $J_{\text{ar}} = 7,61$  Hz, 1H, H-ar $_{2/3}$ ), 7,30-7,22 (m, 5H, H-ar), 7,20 (dd,  $J_{\text{a,c}} = 17,63$  Hz,  $J_{\text{b,c}} = 10,94$  Hz, 1H, H-c), 6,93 (d,  $J_{\text{et}} = 14,50$  Hz, 1H, H-et $_{1/4}$ ), 6,82-6,79 (m, 2H, H-et $_{2/3}$ ), 6,69 (d,  $J_{\text{et}} = 14,50$  Hz, 1H, H-et $_{1/4}$ ), 5,63 (dd,  $J_{\text{a,c}} = 17,63$  Hz,  $J_{\text{a,b}} = 1,10$  Hz, 1H, H-a), 5,36 (dd,  $J_{\text{b,c}} = 10,94$  Hz,  $J_{\text{a,b}} = 1,10$  Hz, 1H, H-b);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 139,67 (s), 135,78 (s), 134,92 (s), 134,48 (d, C-c), 130,81 (d, C-et $_{2/3}$ ), 129,27 (d, C-et $_{2/3}$ ), 129,04 (d, C-et $_{1/4}$ ), 127,27 (d, C-ar), 126,99 (d, C-ar), 126,56 (d, C-et $_{1/4}$ ), 126,18 (d, C-ar), 125,62 (d, C-ar), 125,33 (d, C-ar), 124,42 (d, C-ar), 121,68 (d, C-ar), 116,0 (t, C-a,b).

#### 4.3. POKUŠAJ PRIPRAVE 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena

##### NAČIN A

U okruglu trogrlu tikvicu od 500 mL doda se 7,121 g (0,009 mol) difosfonijeve soli  $\alpha\alpha\alpha'$ -*o*-ksilendibromida u 30 mL apsolutnog etanola te se doda 1,245 g (0,009 mola) *trans*-3-(tiofen-2-il)akrilaldehida na način da se tikvice isperu sa još 20 mL apsolutnog etera prethodno sušenog na molekulskim sitima (3Å). Tikvica se spaja na aparaturu i propuhuje dušikom. Nakon što se smjesa miješa 20 minuta dokapa se polovica prethodno pripremljene otopine natrijevog etoksida iz 0,513 g (0,0099 mol) natrija i 40 mL etanola. Nakon dokapavanja reakcijska smjesa miješa se 1 h na sobnoj temperaturi, nakon čega se uvodi plinoviti formaldehid (1,84 g) uz istovremeno dokapavanje drugog dijela otopine natrijevog etoksida. Reakcijska smjesa miješa se preko noći bez daljnjeg propuhivanja dušika. Obrada reakcijske smjese sastoji se od uklanjanja etanola pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Ostatku se doda 100 mL vode. Vodeni sloj ekstrahira se benzenom (4 x 40 mL) i suši nad bezvodnim magnezijevim sulfatom, filtrira i upari pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Dobiveni produkt pročišćava se kromatografijom na kratkoj koloni punjenoj silikagelom uz petroleter/eter kao eluens.

##### NAČIN B

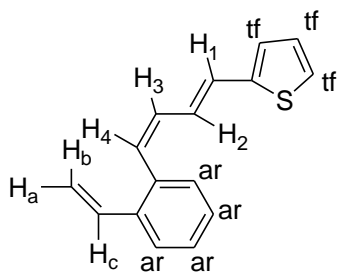
U okruglu trogrlu tikvicu od 500 mL doda se 3,444 g (0,0042 mol) difosfonijeve soli  $\alpha\alpha\alpha'$ -*o*-ksilendibromida u 100 mL apsolutnog etanola te se doda 0,581 g (0,0042 mola) *trans*-3-(tiofen-2-il)akrilaldehida na način da se tikvice isperu sa još 20 mL apsolutnog etera prethodno sušenog na molekulskim sitima (3Å) Tikvica se spaja na aparaturu i propuhuje

dušikom. Nakon što se smjesa miješa 20 minuta dokapa se polovica prethodno pripremljene otopine natrijevog etoksida iz 0,218 g (0,0046 mol) natrija i cca 20 mL etanola. Nakon dokapavanja reakcijska smjesa zagrijava se 15 min (od 30-50 °C) i miješa 1 h na sobnoj temperaturi, nakon čega se uvodi plinoviti formaldehid (0,701 g) uz istovremeno dokapavanje drugog dijela otopine natrijevog etoksida. Reakcijska smjesa miješa se 2 do 3 h bez daljnjeg propuhivanja dušika. Obrada reakcijske smjese sastoji se od uklanjanja etanola pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Ostatku se doda 100 mL vode. Vodeni sloj ekstrahira se benzenom (3 x 50 mL) i suši nad bezvodnim magnezijevim sulfatom, filtrira i upari pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Dobiveni produkt pročišćava se kromatografijom na kratkoj koloni punjenoj silikagelom uz petroleter/eter kao eluens.

### NAČIN C

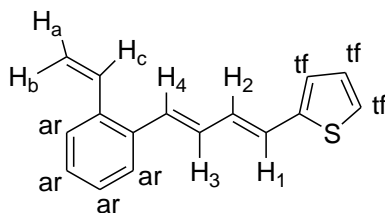
U okrugu troglu tikvicu od 250 mL doda se 3,10 g (0,0037 mol) difosfonijeve soli  $\alpha\alpha'$ -ksilendibromida te se doda polovina od 1,033 g (0,0037 mola) *trans*-3-(tiofen-2-il)akrilaldehida na način da se u tikvicu doda 30 mL benzena i potom se kapaljkom izvadi 15 mL otopine. Menzura se ispere sa 20 mL benzena i također doda u reakcijsku smjesu sa dodatnih 20 mL benzena. Tikvica se spaja na aparaturu i propuhuje dušikom. Nakon što se smjesa miješa 20 minuta doda se prva količina (0,244 g) NaOMet i zagrijava sat i pol do temperature od 90 °C. Nakon toga se uvodi plinoviti formaldehid (0,592 g) uz istovremeno dodavanje druge količine (0,248 g) NaOMet. Reakcijska smjesa miješa se preko noći bez daljnjeg propuhivanja dušika. Obrada reakcijske smjese sastoji se od dodatka 3 obroka po 30 mL vode. Vodeni sloj ekstrahira se benzenom i suši nad bezvodnim magnezijevim sulfatom, filtrira i upari pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Dobiveni produkt pročišćava se kromatografijom na kratkoj koloni punjenoj silikagelom uz petroleter/eter kao eluens.

Pročišćavanjem višestrukim kolonskim i tankoslojnim kromatografijama smjese dobivene put A, dobiveno je u 25 mg smjese *cis,trans*-**2** i *trans,trans*-**2** izomera u omjeru *cis,trans:trans,trans* = 1:1.



*cis,trans-2*

***Cis,trans-2*-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (*cis,trans-2*)**, (Očitano iz  $^1\text{H}$  NMR spektra smjese izmera)  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,56-7,55 (m, 1H, H-ar), 7,30-7,26 (m, 2H, H-ar), 7,23 (t,  $J_{\text{ar}} = 3,6$  Hz, 1H, H-ar), 7,22-7,20 (m, 1H, H-ar), 7,13 (d,  $J_{\text{ar}} = 4,94$  Hz, 1H, H-ar), 6,98-6,96 (m, 1H, H-ar), 6,95-6,92 (m, 1H, H-ar), 6,90 (dd,  $J_{\text{a,c}} = 17,45$  Hz,  $J_{\text{b,c}} = 10,94$  Hz, 1H, H-c), 6,82 (dd,  $J_{2,3} = 10,73$  Hz,  $J_{3,4} = 15,00$  Hz, 1H, H-et<sub>3</sub>), 6,81-6,78 (m, 1H, H-et<sub>4</sub>), 6,59 (d,  $J_{1,2} = 11,46$  Hz, 1H, H-et<sub>1</sub>), 6,41 (dd,  $J_{2,3} = 10,73$  Hz,  $J_{1,2} = 11,46$  Hz, 1H, H-et<sub>2</sub>), 5,68 (dd, 1H,  $J_{\text{a,c}} = 17,45$  Hz,  $J_{\text{a,b}} = 1,15$  Hz, H-a), 5,29 (dd, 1H,  $J_{\text{b,c}} = 10,94$  Hz,  $J_{\text{a,b}} = 1,15$  Hz, H-b)



*trans,trans-2*

***Trans,trans-2*-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (*trans,trans-2*)**, ulje; (Očitano iz  $^1\text{H}$  NMR spektra smjese izmera)  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,50 (dd,  $J_{\text{ar}} = 7,40$  Hz,  $J_{\text{ar}} = 1,53$  Hz, 1H H-ar), 7,44 (dd,  $J_{\text{ar}} = 7,27$  Hz,  $J_{\text{ar}} = 1,53$  Hz, 1H, H-ar), 7,25-7,24 (m, 1H, H-ar), 7,17 (d,  $J_{\text{ar}} = 4,67$  Hz, 1H, H-ar), 7,06 (dd,  $J_{\text{a,c}} = 17,35$  Hz,  $J_{\text{b,c}} = 10,84$  Hz, 1H, H-c), 7,01-6,99 (m, 1H, H-ar), 6,98-6,96 (m, 1H, H-ar), 6,93 (d,  $J_{\text{et}} = 15,00$  Hz, 1H, H-et<sub>1/4</sub>), 6,80-6,77 (m, 3H, H-ar, 1/4, 2/3), 5,62 (dd,  $J_{\text{a,c}} = 17,35$  Hz,  $J_{\text{a,b}} = 1,15$  Hz, 1H, H-a), 5,35 (dd,  $J_{\text{b,c}} = 10,84$  Hz;  $J_{\text{a,b}} = 1,15$  Hz, 1H, H-b)



## **5. ZAKLJUČAK**

## 5. ZAKLJUČAK

1. Sintetizirani su novi butadienski derivati 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (**2**) i 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (**1**).
2. 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (**1**) dobiven je u dobrom iskorištenju od 49%. Dok se sinteza 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (**2**) pokazala zahtjevnijom te su dobivene male količine samo za NMR analizu, a reakcije će se dalje optimirati u smislu povećanja iskorištenja.
3. S obzirom na stabilnost korištenog ilida u Wittigovoj reakciji, spojevi **1** i **2** dobiveni su kao smjese *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera.
4. Potrebni akrilaldehidi (**3** i **4**) također su sintetizirani Wittigovom reakcijom, međutim s obzirom na stabilnost ilida dobiveni su samo kao *trans*-izomeri.
5. Akrilaldehidi (**3** i **4**) sintetizirani su i reakcijom kondenzacije radi povećanja ukupnog iskorištenja na produktima.
6. Svi novi sintetizirani spojevi okarakterizirani su modernim spektroskopskim metodama (jedno- i dvodimenzionalna NMR, UV, IR spektroskopija).
7. S obzirom da su spojevi sintetizirani u svrhu budućeg proučavanja ponašanja u pobuđenom stanju obavljena su i preliminarna fotokemijska ispitivanja u UV kivetama. Ona su pokazala kako spoj 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (**1**) reagira relativno brzo na 350 nm.

## **6. LITERATURA**

## 6. LITERATURA

1. Pine S. H., *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, **1994**, 398.
2. Morrison R.T., Boyd R.N., *Organska kemija*, Liber, Zagreb, New Jersey, **1979**, 701.
3. Smith M. B., March J., *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2001**, 954.
4. Solomons T. W. G., Fryhle C. B., Snyder S. A., *Organic Chemistry* (11.izdanje), John Wiley & Sons, **2014**, 858.
5. Edmonds M., Abell A., The Wittig reaction u *Modern Carbonyl Olefination*, WILEY-VCH Verlag, **2004**
6. Wittig G., Geissler G., *Liebigs Ann.*, **1953**, 44.
7. Maercker A., *Org. React.*, **14** (1965) 270.
8. Maryanoff B. E., Reitz A. B., *Chem. Rev.*, **89** (1989) 863.
9. Vedejs E., Peterson M. J., *Top. Stereochem.*, **21** (1994) 1.
10. Vedejs E., Snoble K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 5778.
11. Vedejs E., Meier G. P., Snoble K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 2826.
12. Ramirez F., Smith C. P., Pilot J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 6722.
13. Schlosser M., Christmann K. F., *Liebigs Ann.*, **708** (1967) 1.
14. Schlosser M., Christmann K. F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **5** (1966) 126.
15. Khiar N., Singh K., Garcia M., Martin-Lomas M., *Tetrahedron*, **40** (1999) 5779.
16. Lawrence N. J., A Practical Approach u *Preparation of Alkenes*, **1996**, 19-58.
17. Seyferth D., Wurthorn K. R., Mammarella R.E., *J. Org. Chem.*, **42** (1977) 3104.
18. Walker B. J., *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1979**, 155.
19. Clayden J., Warren S., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35** (1996) 241.
20. Horner L., Hoffmann H., Wippel H. G., Klahre G., *Chem. Ber.*, **92** (1959) 2499.
21. Horner L., Hoffmann H., Klink W., Ertel H., Toscano V. G., *Chem. Ber.*, **95** (1962) 581.
22. Horner L., *Pure Appl. Chem.*, **9** (1964) 225.
23. a) Klemm L. H., Gopinath K. W., *J. Heterocycl. Chem.*, **2** (1965) 225.; b) Spangler C. W., McCoy R. K., *Synth. Commun.*, **18** (1988) 51.; c) Reid M., Rowe D. J., Taylor J. K., *Chem. Commun.*, **18** (2003) 2284.; d) Duhamel L., Ple G., Contreras B., *Org. Prep. Proced. Int.*, **18** (1986) 219.
24. Hagedorn I., Hohler W., *Angew. Chem.*, **87** (1975) 486.

25. a) Šindler-Kulyk M., Špoljarić L., Marinić Ž., *Heterocycles*, **29** (1989) 679.; b) Šindler-Kulyk M., Metelko B., Stiplošek Z., *Croat. Chem. Acta*, **62** (1989) 81.; c) Šindler-Kulyk M., Stiplošek Z., Vojnović D., Metelko B., Marinić Ž., *Heterocycles*, **32** (1991) 2357.; d) Šindler-Kulyk M., Kragol G., Piantanida I., Tomšić S., Vuković-Cvijin I., Marinić Ž., Metelko B., *Croat. Chem. Acta*, **69** (1996) 1593.; e) Vuković-Cvijin I., Marinić Ž., Šindler-Kulyk M., *Spectrosc. Lett.*, **31** (1998) 989.; f) Šindler-Kulyk M., Škorić I., Tomšić S., Marinić Ž., Mrvoš-Sermek D., *Heterocycles*, **51** (1999) 1355.; g) Škorić I., Marinić Ž., Šindler-Kulyk M., *Heterocycles*, **53** (2000) 55.; h) Škorić I., Basarić N., Marinić Ž., Šindler-Kulyk M., *Heterocycles*, **55** (2001) 1889.; i) Škorić I., Hutinec A., Marinić Ž., Šindler-Kulyk M., *ARCIVOC*, **14** (2003) 87.; j) Škorić I., Marinić Ž., Šindler-Kulyk M., *Croat. Chem. Acta*, **77** (2004) 161.; k) Vidaković D., Škorić I., Horvat M., Marinić Ž., Šindler-Kulyk M.; *Tetrahedron*, **64** (2008) 3928.
26. a) Šindler-Kulyk M., Tomšić S., Marinić Ž., Metelko B., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **114** (1995) 476.; b) Basarić N., Tomšić S., Marinić Ž., Šindler-Kulyk M., *Tetrahedron*, **56** (2000) 1587.; c) Basarić N., Marinić Ž., Šindler-Kulyk M., *Tetrahedron Lett.*, **42** (2001) 3641.; d) Višnjevac A., Basarić N., Kojić-Prodić B., Šindler-Kulyk M., *Acta Crystallogr. E*, **57** (2001) 1252.; e) Rademacher P., Basarić N., Kowski K., Šindler-Kulyk M., *Eur. J. Org. Chem.*, (2002) 551.; f) Basarić N., Višnjevac A., Kojić-Prodić B., Griesback A., Šindler-Kulyk M., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1** (2002) 1017.; g) Basarić N., Iveković D., Zimmermann B., Marinić Ž., Kowski K., Rademacher P., Šindler-Kulyk M., *J. Photochem. Photobiol. A*, **154** (2003) 123.; h) Basarić N., Marinić Ž., Šindler-Kulyk M., *J. Org. Chem.*, **68** (2003) 7524.
27. Škorić I., Šmehil M., Marinić Ž., Molčanov K., Kojić-Prodić B., Šindler-Kulyk M., *J. Photochem. Photobiol. A*, **207** (2009) 190.
28. Vuk D., Marinić Ž., Škorić I., *Croat. Chem. Acta*, **87** (2014) 465.

## **ŽIVOTOPIS**

**Marko Levačić** rođen je 4. kolovoza 1992. godine u Čakovcu. Osnovnoškolsko obrazovanje završio je 2007. godine u Osnovnoj školi Štrigova. Tokom osnovnoškolskog obrazovanja pohađao je glazbenu školu Suita u kojoj je završio 6. stupanj na synthesizeru i 1. stupanj na harmonici. Maturirao je 2011. godine u Gimnaziji Josipa Slavenskog Čakovec, program opće gimnazije. Iste je godine upisao Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemija i inženjerstvo materijala. Tokom preddiplomskog studija stručnu praksu odradio je u proizvodnom pogonu Wachem, gdje je usvojio nova znanja u području proizvodnje kozmetičkih i higijenskih proizvoda i sudjelovao u rješavanju problema korozije na spremnicima za sirovinu.