# Sinteza, karakterizacija i fotokemijske transformacije 3- i 4-piridinskih derivata stilbena

**Jorgić, Sena**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:977243

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-24**

FKITMCMXIX

*Repository / Repozitorij:*

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

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

**Sena Jorgić**

# DIPLOMSKI RAD

**Zagreb, rujan 2017.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Sena Jorgić

# SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I FOTOKEMIJSKE TRANSFORMACIJE 3- I 4-PIRIDINSKIH DERIVATA STILBENA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Irena Škorić
Neposredni voditelj rada: dr. sc. Ivana Šagud

**Članovi ispitnog povjerenstva:**
prof. dr. sc. Irena Škorić
dr. sc. Ivana Šagud
izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Zagreb, rujan 2017.

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za organsku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom prof. dr. sc. Irene Škorić i predan kao diplomski rad u akademskoj godini 2016./2017.*

*Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Ireni Škorić što mi je omogućila izradu ovog rada svojim mentorstvom i stručnim vodstvom.*

*Posebno se želim zahvaliti poslijedoktorandici dr. sc. Ivani Šagud što mi je uvelike pomogla u izradi eksperimentalnog dijela i cijelog diplomskog rada vlastitim iskustvom i znanjem, te uvijek bila strpljiva i susretljiva.*

*Hvala svima na trećem katu Zavoda za organsku kemiju na ugodnoj radnoj okolini.*

*Zahvaljujem se prijateljima koji su mi uljepšali studentske dane u Zagrebu i Toulouseu!*

*Veliko hvala mojoj obitelji, posebice roditeljima koji su mi bili moralna i financijska podrška kroz cijelo studiranje i time me obogatili za stečena znanja koja ću maksimalno iskoristiti.*

# SAŽETAK

S ciljem proučavanja utjecaja piridinske jezgre na fotokemijske transformacije diheterostilbenskih derivata, Wittigovom reakcijom sintetizirani su novi spojevi 3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (**1**) i 4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (**2**) kao smjese geometrijskih izomera. Iz smjese izomera kolonskom i tankoslojnom kromatografijom uspješno su izolirani *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomeri te su u potpunosti spektroskopski opisani. U svrhu priprave novih bicikličkih struktura sintetizirani izomeri podvrgnuti su fotokemijskim osvjetljavanjima na 300 nm u različitim vremenskim periodima. Početni spojevi dali su, kao produkte, nestabilne intermedijere koji se brzo raspadaju te ih stoga nije bilo moguće izolirati. Svi izomeri polaznih spojeva **1** i **2** okarakterizirani su spektroskopskim metodama. Korištene su jednodimenzionalne i dvodimenzionalne $^{1}H$ i $^{13}C$ NMR tehnike, te UV/Vis spektrofotomerija.

**Ključne riječi:** piridin, fotokemija, Witigova reakcija, diheterostilbeni, spektroskopija

## SUMMARY

With the aim of studying the influence of a pyridine core on photochemical transformations of diheterostilbene derivates, new compounds of 3,3'-(*o*-phenylendivinilene)dipyridine (**1**) and 4,4'-(*o*-phenylendivinilene)dipyridine (**2**) were synthesized, by Wittig reaction, as mixtures of geometric isomers. *Cis,cis*-, *cis,trans*- and *trans,trans*-isomers were successfully isolated by column and thin-layer chromatography and were completely spectroscopically characterized. For the purpose of preparing the new bicyclic structures synthesized isomers were subjected to irradiations at 300 nm at different time periods. The starting compounds gave unstabile intermediates which rapidly disintegrated and therefore could not be isolated. Initial compounds **1** and **2** were characterized by various spectroscopic methods. One-dimensional and two-dimensional $^{1}H$ i $^{13}C$ NMR techniques, UV/Vis spectrophotometry were used.



**Key words:** pyridine, photochemistry, Wittig reaction, diheterostylbenes, spectroscopy

SADRŽAJ

1. UVOD ..... 1
2. OPĆI DIO ..... 3
2.1. Wittigova reakcija ..... 4
2.1.2. Svojstva fosfonijevih ilida ..... 5
2.2. Fotokemija heteropolicikličkih spojeva ..... 6
2.2.1. Fotokemija stilbena ..... 6
2.2.3. Pirolni derivati stilbena ..... 17
2.2.4. Sidnonski derivati *o*-divinilbenzena ..... 23
2.2.5. Fotokemija 2- i 3-tienil supstituiranih *o*-divinilbenzena ..... 23
2.2.6. Derivati oksazola ..... 28
3. REZULTATI I RASPRAVA ..... 31
3.2. Sinteza i spektroskopska svojstva 3,3'/4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina (1, 2) ..... 34
3.3. Fotokemija 3,3'/4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina (1,2) ..... 55
3.3.1. Preliminarna fotokemijska ispitivanja u UV kivetama ..... 55
3.3.2. Prepararativna fotokemijska ispitivanja ..... 57
4.EKSPERIMENTALNI DIO ..... 62
4.1. Opće napomene ..... 63
4.2. Sinteza 3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina Wittigovom reakcijom ..... 63
4.3. Sinteza 4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina Wittigovom reakcijom ..... 66
4.4. Fotokemija 3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina (1) ..... 68
4.5. Fotokemija 4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina (2) ..... 69
5. ZAKLJUČAK ..... 70
6. LITERATURA ..... 72
7. ŽIVOTOPIS ..... 75

# 1. UVOD

Fotokemija je grana kemije koja se bavi proučavanjem kemijskih reakcija i fizikalnog ponašanja materije u pobuđenom stanju, koje je uzrokovano apsorpcijom svjetlosnih valova nazvanih fotonima. Samo zračenja vidljivog ili ultraljubičastog dijela elektromagnetskog spektra mogu uzrokovati takve reakcije, a fotoni trebaju sadržavati dovoljnu količinu energije za pobudu elektrona iz osnovnog u pobuđeno stanje. Unutarnjom konverzijom i relaksacijom iz pobuđenog stanja početne molekule dolazi do intra- ili intermolekulskih transformacija te nastaje drugi spoj u osnovnom stanju. Kako se uvođenjem elektromagnetskog zračenja odgovarajuće energije u reakcijsku jednadžbu otvara niz novih mogućnosti provođenja reakcija, fotokemija se primjenjuje u sintezi organskih spojeva čime je omogućen jednostavan pristup kompliciranim strukturama, do kojih se klasičnim termičkim sintetskim putem vrlo često teško dolazi. Za izgradnju ključnih molekula korišteno je svjetlo kao čisti i dostupan izvor energije, a ono nije ništa drugo nego skup fotona.

Najproučavanije fotokemijske reakcije na području organske kemije jesu intra- i intermolekulske fotocikloadicije te reakcije elektrociklizacije. S ciljem priprave novih bicikličkih sustava ova je metodologija korištena tijekom proučavanja fotokemijskog ponašanja piridinskih derivata *o*-divinilbenzena.

U ovom radu sintetizirani su novi supstituirani *o*-divinilbenzeni s piridinskom jezgrom u položajima 3,3' i 4,4' u sustavu. Dobiveni spojevi identificirani su raznim spektroskopskim metodama. Korištene su jednodimenzionalne i dvodimenzionalne $^{1}H$ i $^{13}C$ NMR tehnike, te UV/Vis i IR spektrofotometrija. Spojevi su osvjetljavani na 300 nm u fotokemijskim reaktorima s ciljem prevođenja u biciklične produkte.

# 2. OPĆI DIO

## 2.1. Wittigova reakcija

Georg Wittig je 1954. godine razvio metodu za sintezu alkena iz aldehida ili ketona te fosfornih ilida, te je 1979. godine za svoj rad dobio Nobelovu nagradu za kemiju.

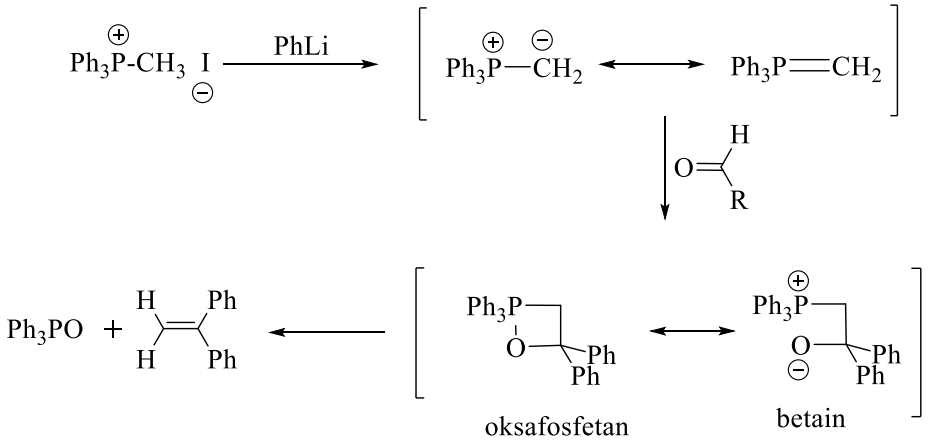
Wittigova reakcija ima široku primjenu u organskoj sintezi za pripremu alkena, reakcijom trifenilfosfonijevih ilida (tzv. Wittigov reagens) s aldehidom ili ketonom. Reakcija ima niz prednosti u odnosu na druge druge metode sinteze alkena, jer je u Wittigovoj reakciji položaj dvostruke veze nedvosmislen i točno određen, a visoka selektivnost osigurava da alken uvijek direktno zamjenjuje karbonilnu skupinu. Dodatno, pažljivim odabirom fosfornih reagensa i reakcijskim uvjetima može se utjecati na *cis*- i *trans*-stereoselektivnost. Primjenom stabilizirajućih ilida, poput $CO_2CH_3$, CN, u reakciji s aldehidima nastaju *trans*-alkenski produkti. Drugi način njihova dobivanja jest primjenom nestabilizirajućih ilida pomoću Schlosserove modifikacije Wittigove reakcije. Primjenom nestabilizirajućih ilida, poput alkilnih grupa, nastaju pretežito *cis*-alkenski produkti. Prema prirodi fosfornih ilida, Wittigove reakcije moguće je podijeliti na tri glavne skupine: klasična Wittigova reakcija upotrebom fosfonijevih ilida, Horner-Wadsworth-Emmons-ova (HWE) reakcija fosfonatnih aniona i Horner-Wittigova reakcija fosfinoksidnih aniona. Svaka od reakcija ima prednosti i nedostatke što utječe na odabir metode za određenu ciljanu sintezu. Fosfonati korišteni u HWE reakcijama reaktivniji su od klasičnih Wittigovih stabilizirajućih ilida, te reagiraju s aldehidima i ketonima. Još jedna prednost HWE reakcije nad klasičnom Wittigovom reakcijom je ta što su produkti fosfora topljivi u vodi i lako se odvajaju od željenih produkta.

U slučaju Horner-Wittigovih reakcija (HW), upotreba litijeve baze omogućuje izolaciju i odvajanje dijastereomernih intermedijera *β*-hidroksi-fosfinoksida. Svaki od oksida se potom zasebno tretira s bazom dajući odgovarajuće alkene visoke geometrijske čistoće. Poput HWE reakcije, produkti fosfinata dobiveni HW reakcijom topljivi su u vodi i time se lako odvajaju od produkta.[1]

### 2.1.1. Reakcijski mehanizam klasične Wittigove reakcije

Mehanizam Wittigove reakcije u kojoj fosfonijevi ilidi reagiraju s aldehidom i ketonom dajući odgovarajući alken ili fosfin-oksid prikazan je na shemi 1. U prvom koraku nastaje nova veza između nukelofila i elektrofila, gdje nukleofilni fosforni ilidi s elektrofilnim karbonilim ugljikom aldehida ili ketona daje dipolarni intermedijer betain. Potom se iz nastalog betaina

formira četveročlani oksofosfetanski prsten koji se raspada u zadnjem koraku i daje trifenilfosfin-oksid i alken.

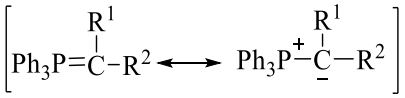



**Shema 1.** Mehanizam klasične Wittigove reakcije

Važnost navedenih intermedijera, oksafosfetana i betaina, te njihova uloga u steroselektivnosti i dalje su predmet rasprave i istraživanja. Stereoselektivnost Wittigove reakcije direktno je povezana s mehanizmom prikazanim na shemi 1. Reakcijom karbonilnih spojeva s ilidom nastaju *cis*- i *trans*-oksafosfetani koji podliježu stereospecifičnim *syn*-eliminacijama dajući odgovarajuće *cis*- i *trans*-alkene.[1]

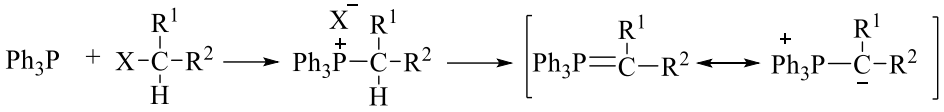
## 2.1.2. Svojstva fosfonijevih ilida

Fosfonijevi ilidi su rezonanti hibridi s negativnim nabojem na ugljiku i imaju karakter karbaniona koji je odgovoran za nukleofilni napad na karbonilni ugljik (shema 2).




**Shema 2.** Rezonantni hibrid fosfonijevog ilida

Fosfonijevi ilidi dobivaju se reakcijom fosfonijeve soli s bazom, a fosfonijeva sol se obično priprema iz fosfina i alkil-halogenida (shema 3). Nestabilizirajući ilidi zahtijevaju jaku bazu (poput BuLi) pod inertnim reakcijskim uvjetima, dok stabilizirajući ilidi zahtijevaju slabu bazu (poput hidroksida alkalnih metala u vodenoj otopini).[1]



**Shema 3.** Mehanizam priprave ilida

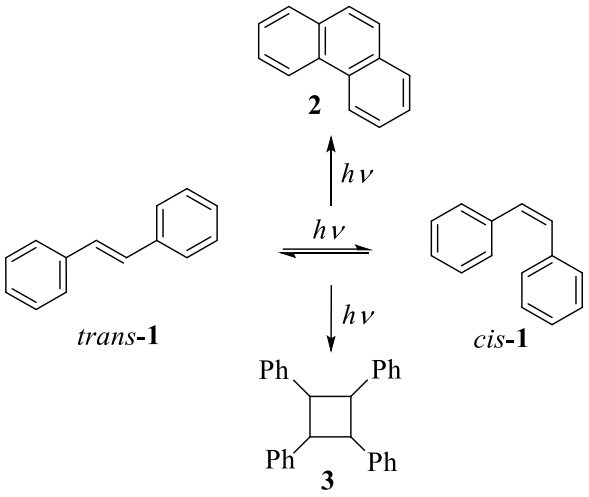
Stabilizirajući ilidi posjeduju anion stabilizirajuću, odnosno elektron-akceptorske skupinu, poput $CO_2CH_3$ ili CN). Takvi ilidi su manje reaktivni za razliku od drugih ilida i obično reagiraju s aldehidima dajući *trans*-alkene. Posljedično, manje steričkih smetnji i preferirani *trans*-oksafosfetan dovode do nastajanja *trans*-alkena. Suprotno, nestabilizirajući ilidi posjeduju anion-destabilizirajuće, tj. elektron-donorske skupine (poput alkilnih skupina). Reakcijom ovih ilida s aldehidom ili ketonom pod kinetičkom kontrolom nastaju *cis*-alkeni. Adicijom drugog ekvivalenta jake baze, obično alkil-litija, u reakciji s nestabilizirajućim ilidom preferirano nastajanju *trans*-alkeni.[1]

## 2.2. Fotokemija heteropolicikličkih spojeva

Heterociklički analozi stilbena, poput furanskih, benzofuranskih, naftofuranskih, pirolnih, sidnonskih i oksazolskih derivati *o*-divinilbenzena, korisni su supstrati za fotokemijske transformacije u jednom stupnju u heteropolicikličke komponente. Derivati furana i benzofurana daju intramolekulskom cikloadicijom i sudjelovanjem heterocikličkog prstena biciklo[3.2.1]oktadienske strukture. Analozi naftofurana daju ciklobutanske produkte, nastale [2+2] intermolekulskom cikloadicijom. Dušikovi analozi, s pirolnim prstenom kao supstituentom, daju dimerne produkte intermolekulskom adicijom pirola na dvostruku vezu, mehanizmom koji uključuje prijenos elektrona praćenog prijenosom protona i radikalskom rekombinacijom.[2]

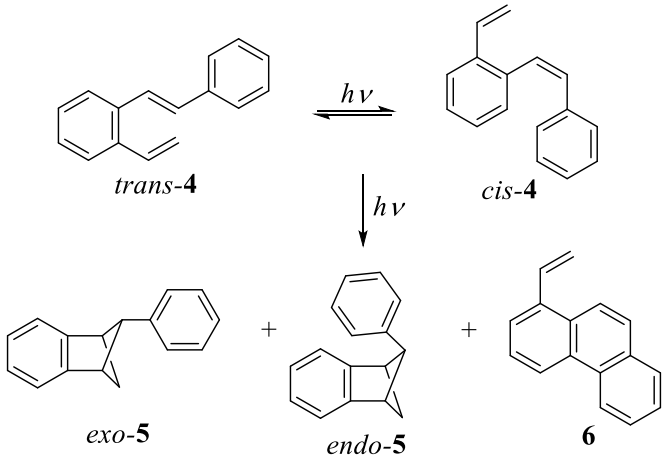
### 2.2.1. Fotokemija stilbena

Fotokemiju stilbena (**1**) (shema 4) karakteriziraju različiti tipovi reakcija. Od *cis*-*trans*-izomerizacije, konrotatornog elektrocikličkog zatvaranja prstena u fenantren (**2**) (preko oksidacije intermedijera dihidrofenantrena) do ciklodimerizacija u **3**.



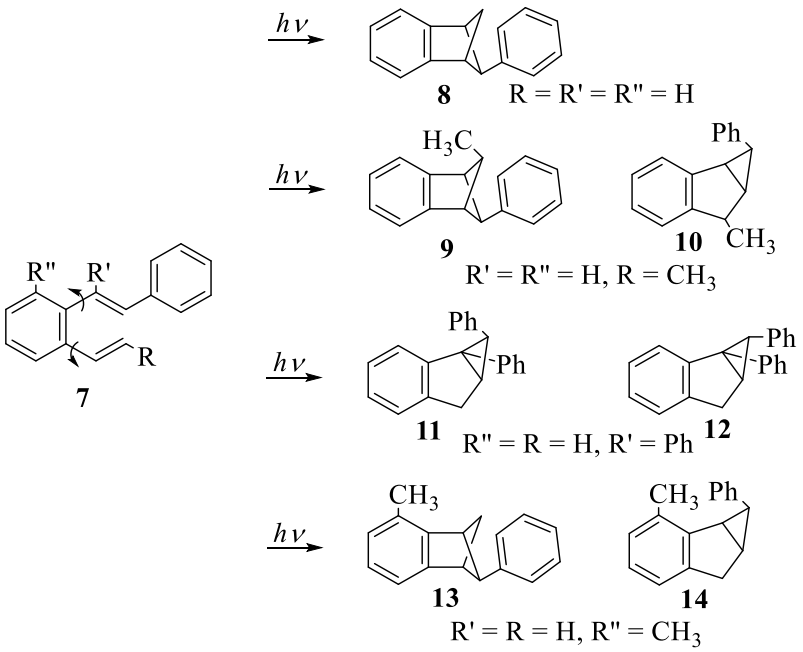

**Shema 4.** Fotokemija stilbena

Uvođenjem drugih supstituenta na jezgru stilbena, poput vinilne skupine, broj mogućih reakcija se povećava. Osvjetljavanjem 2-vinilstilbena (**4**) u anaerobnim i razrijeđenim otopinama (shema 6) nastaju *exo*- (*exo*-**5**) i *endo*-5-fenilbenzobiciklo[2.1.1]heksen (*endo*-**5**) kao rezultat [2+2] intramolekularne fotocikloadicije. Ujedno, dolazi i do *trans*-*cis*-izomerizacije kao primarnog fotokemijskog procesa, te elektrociklizacije *cis*-izomera u 1-vinilfenantren (**6**).




**Shema 5.** Fotokemija 2-vinilstilbena (**4**)

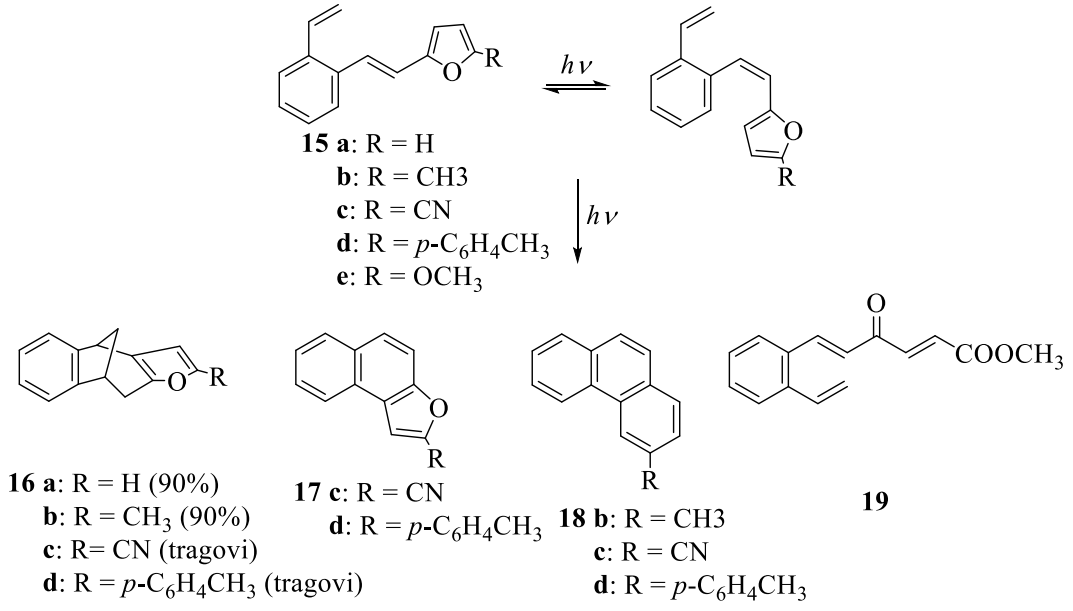
Uvođenjem supstituenta u *α*- ili *β*-položaj vinilne skupine, kao i u *ortho*-položaj benzenskog prstena (shema 6), smjer cikloadicije se mijenja od formiranja benzobiciklo[2.1.1]heksena (**8**, **9**, **11**, **13**) do nastajanja benzobiciklo[3.1.0]heksena (**10**, **12**, **14**) [2+2] cikloadicijom.[2]




**Shema 6.** Fotokemija 2-vinilstilbena (**7**) uvođenje supstituenata u *α*- ili *β*-položaj vinilne skupine i u *ortho*-položaj benzenskog prstena

## 2.2.2. Furanski derivati stilbena

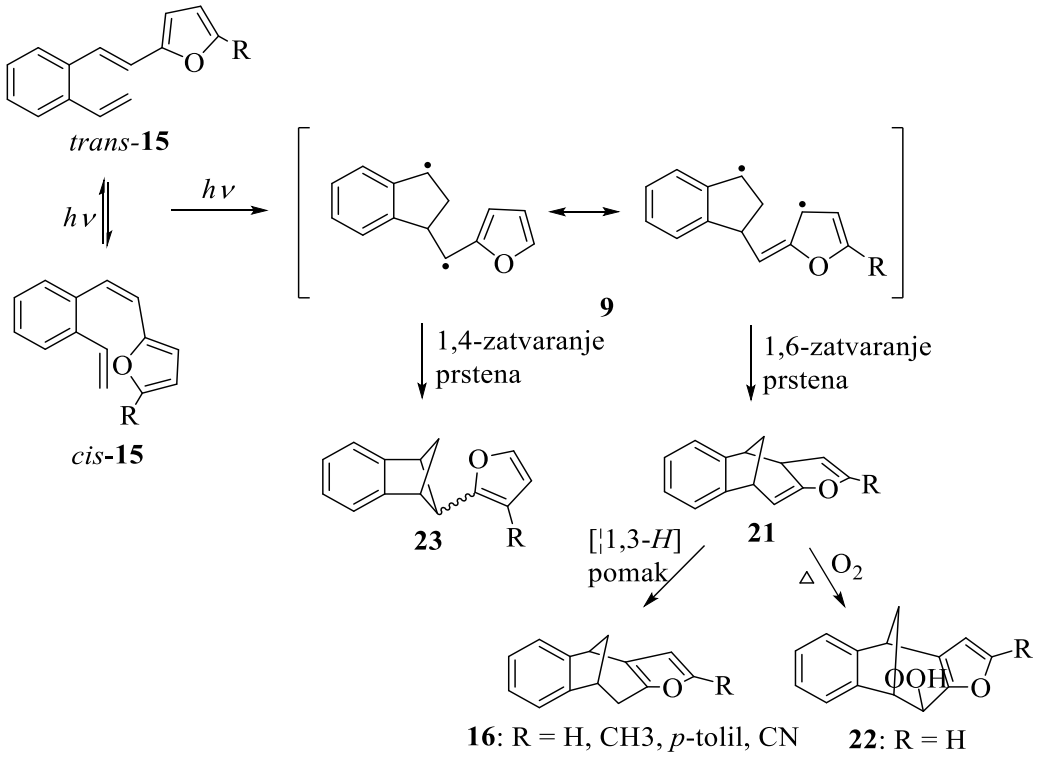
Za razliku od fotokemijskog ponašanja *β*-aril-*o*-divinilbenzena, koji podliježe [2+2] cikloadiciji dajući benzobiciklo[2.1.1]heksenski derivat, *β*-(2-furil)-*o*-divinilbenzen (**15a-e**)[3,4] jedini je sustav u kojem *β*-supstituent sudjeluje u mehanizmu intramolekulske cikloadicije dajući biciklo[3.2.1]oktadienski derivat (**16**) u jako dobrom iskorištenju (shema 7), uz manje količine vinilnaftofurana (**17**).




**Shema 7.** Fotokemija *β*-(2-furil)-*o*-divinilbenzena

Iz sheme 7 može se uočiti kako priroda supstituenta ima veliki utjecaj na intramolekularnu cikloadiciju. Dok u slučaju nesupstituiranog (**15a**) i metil-supstituiranog derivata furana (**15b**) reakcija ide u jako dobrom iskorištenju, osvjetljavanjem derivata furana **15c-e** sa cijano-, aril- (ili tolil-) i metoksi-skupinama dolazi do izomerizacije dvostruke veze pri čemu nastaju supstituirani fenantreni **18b-d** i bicikličke strukture **16c-d** u tragovima. Metoksi-derivat **15e** ne daje niti jedan od navedenih produkata, već izomer **19**, nastao kao rezultat cijepanja furanskog prstena.

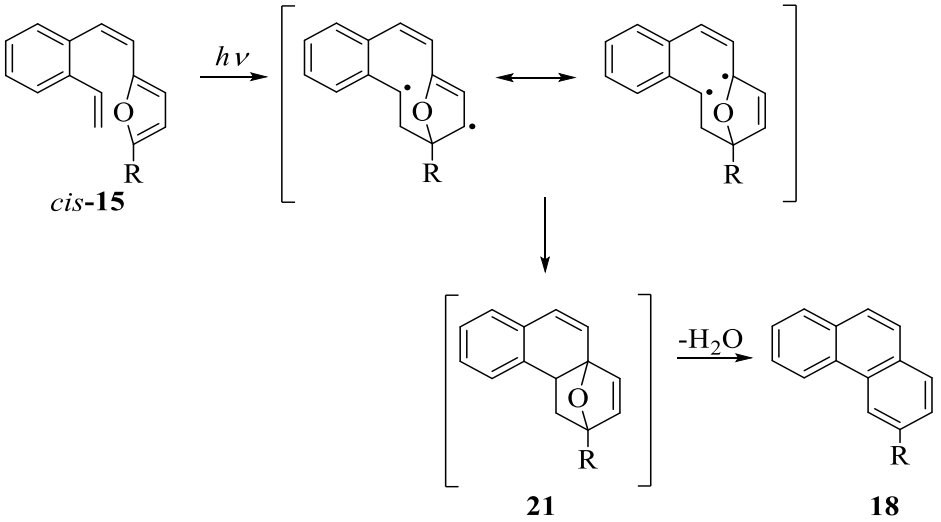
Nastajanje fotoprodukta biciklo[3.2.1]oktadiena **16** (shema 8) objašnjava se nastajanjem intermedijernog 1,4-biradikala **20**, iz *β*-(2-furil)-*o*divinilbenzena (**15),** koji 1,4- ili 1,6-zatvaranjem daje ciklobutanski prsten (**23**) ili cikloheksenski prsten (**21**), a [1,3-*H*] pomakom se pregrađuje u stabilniji spoj **16**.[5,6] Ukoliko je položaj 3 furanske jezgre vinilfurostilbena **15** supstituiran ne dolazi do zatvaranja u cikloheksenski prsten, nego nastaje napetiji benzobiciklo[2.1.1]heksenski derivat **23**. Prisutnost intermedijernog spoja **21** potvrđena je nastajanjem oksidacijskih derivata **22** pri izvođenju eksperimenta uz nepotpune anaerobne uvjete.[7]




**Shema 8.** Nastajanje fotoprodukta biciklo[3.2.1]oktadiena

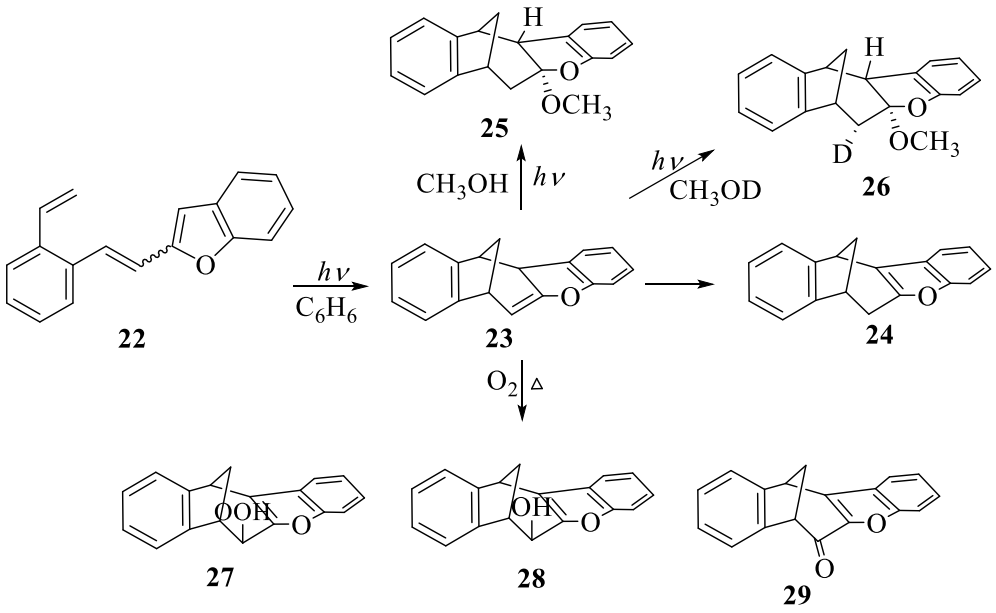
Uz [2+2] cikloadiciju, kao glavni fotokemijski proces, nastaju u tragovima i fenantrenski derivati **18**, [4+2]-fotoinduciranom cikloadicijom, kako je prikazano u shemi 9. Iz *cis*-

konfiguracije početnog spoja **15**, preko 1,4-biradikala, dolazi do zatvaranja prstena u epoksi derivat **21** koji potom gubi vodu i aromatizira se u produkt **18**.[2]



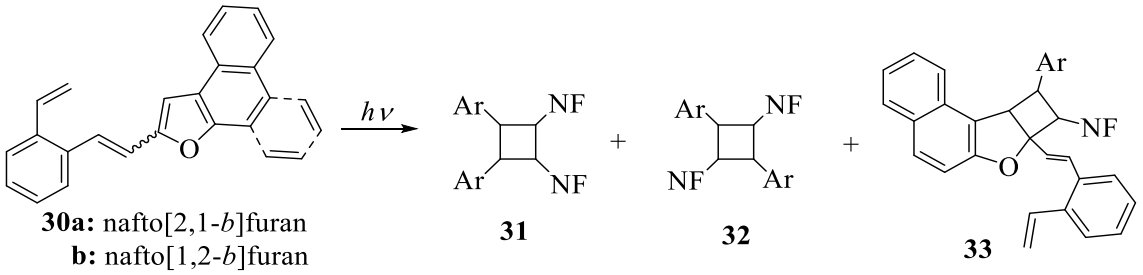

**Shema 9.** [4+2]-Fotoinducirana cikloadicija

Benzo[*b*]furanski derivat **22**, osvjetljavanjem u razrijeđenom benzenu ili petroleteru u anaerobnim uvjetima, se vrlo slično ponaša kao i nesupstituirani *o*-vinilfurostilben **15** dajući benzobiciklo[3.2.1]oktadiensku strukturu **24** (shema 10). Kada se osvjetljavanje provodi u metanolu ili u deuteriranom metanolu, preko intermedijera **23** nastaju metoksi-derivati **25** i **26**. Provođenjem eksperimenta propuhivanjem nepročišćenim dušikom nastaju hidroperoksid **27**, alkohol **28** i keton **29**.[2]




**Shema 10.** Fotokemija benzofuranskih derivata

Osvjetljavanjem nafto[2,1-*b*]- (**30a**) i nafto[1,2-*b*]furana (**30b**), u razrijeđenom benzenu, ne dolazi do intramolekularne fotocikloadicije i formiranja željenog bicikličkog produkta, već primarno dolazi do *cis-trans*- i *trans-cis*-izomerizacije. Jedini produkti u tim uvjetima su dimerni ciklobutanski derivati u tragovima, izomeri *glava-glava* (**31**) i *glava-rep* (**32**), odnosno [2+2] eten-eten- te [2+2] eten-furan-cikloadicijski produkt (**33**). Iz navedenih primjera vidi se da se povećanjem anelacije povećava mogućnost jačih intermolekulskih π-π interakcija i nastajanja kompleksa koji daje dimerne produkte (shema 11).[2,8]

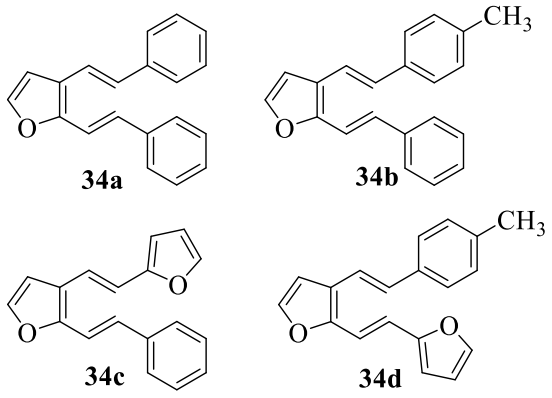



**30a:** nafto[2,1-*b*]furan
**b:** nafto[1,2-*b*]furan

**31** **32** **33**

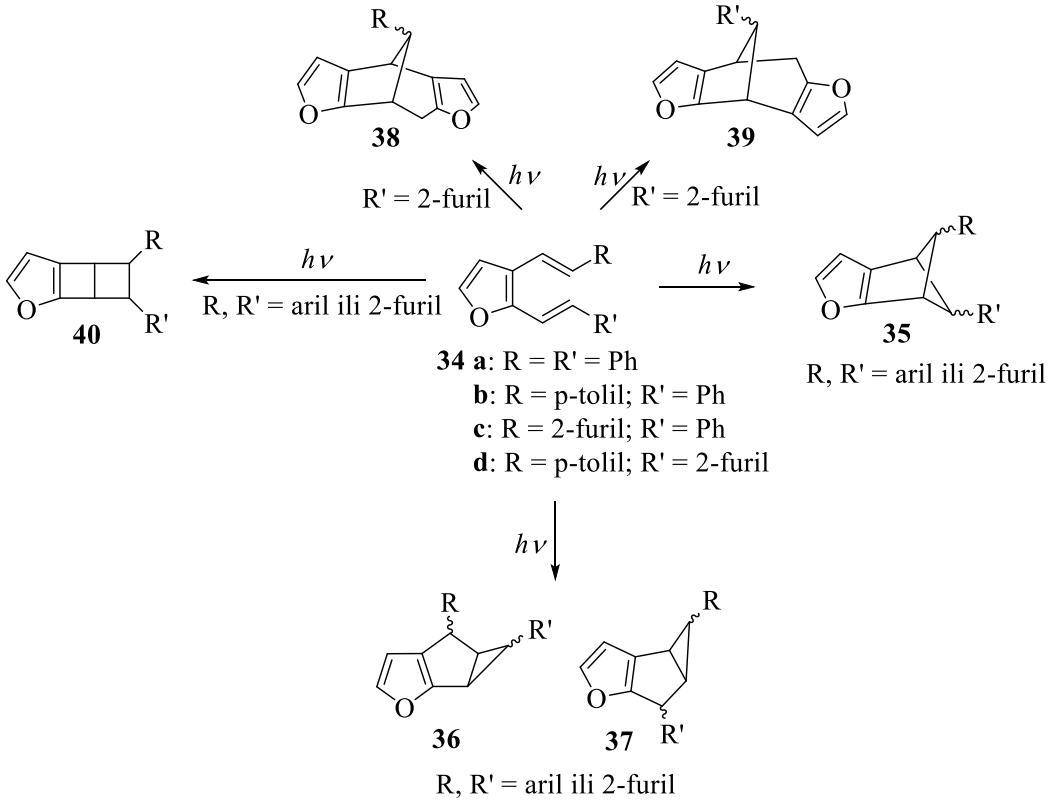
**Shema 11.** Fotokemija naftofuranskih derivata

Pod istim reakcijskim uvjetima, konjugirani heksatrienski sustavi s centralnom dvostrukom vezom u furanskom prstenu (**34a-d**, slika 1) ponašaju se potpuno drugačije od heksatrienskih sustava s centralnom dvostrukom vezom u benzenskom prstenu. U ovom sustavu primarni proces je *cis-trans*-izomerizacija u *trans,trans*-izomer. Zbog dienskog karaktera furanskog prstena i prevladavajuće konformacije furanske dvostruke veze, pobuda heksatriena uzrokuje [2+2] cikloadiciju unutar furanskog prstena praćenu pregrađivanjem, radnije nego [2+2] cikloadiciju etilenskih veza. Fotokemijski proces unutar furanskog prstena je kompetitivan s intermolekulskom cikloadicijom i vodi do stvaranja fototranspozicijskih i visokomolekulskih produkata.[8]

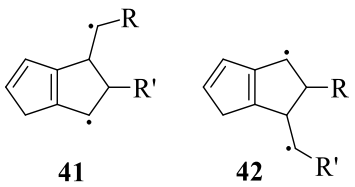



**Slika 1.** *β, β′*- aril/heteroaril 2,3-divinilfurani

Novi 2,3-distirilfuranski derivati **34a-d** intramolekularnim fotokemijskim reakcijama daju razne heteropolicikličke strukture. Biciklo[2.1.1.]heksenski (**35**) i biciklo[3.1.0]heksenski (**36**, **37**) derivati nastaju inicijalnom [2+2] cikloadicijom preko 1,4-biradikala **41** i/ili **42** (slika 2) praćenom zatvaranjem prstena. Prilikom formiranja spoja **35**, aromatski karakter furanskog prstena je izraženiji dok u slučaju spojeva **36**/**37** prevladava dienski karakter furanskog prstena. Ukoliko je jedan od *β*-supstituenata furanski prsten (**34c,d**), 1,6-biradikalnim zatvaranjem prstena nastaju biciklo[3.2.1]oktadienski derivati (**38**, **39**), dok u slučaju intermolekularne glava-glava [2+2] cikloadicijske fotopolimerizacije nastaju biciklo[2.2.0]hekseni **40** (shema 12).[8]




**Shema 12**. Mogući fotokemijski produkti intramolekularne [2+2]-cikloadicije etenskih veza

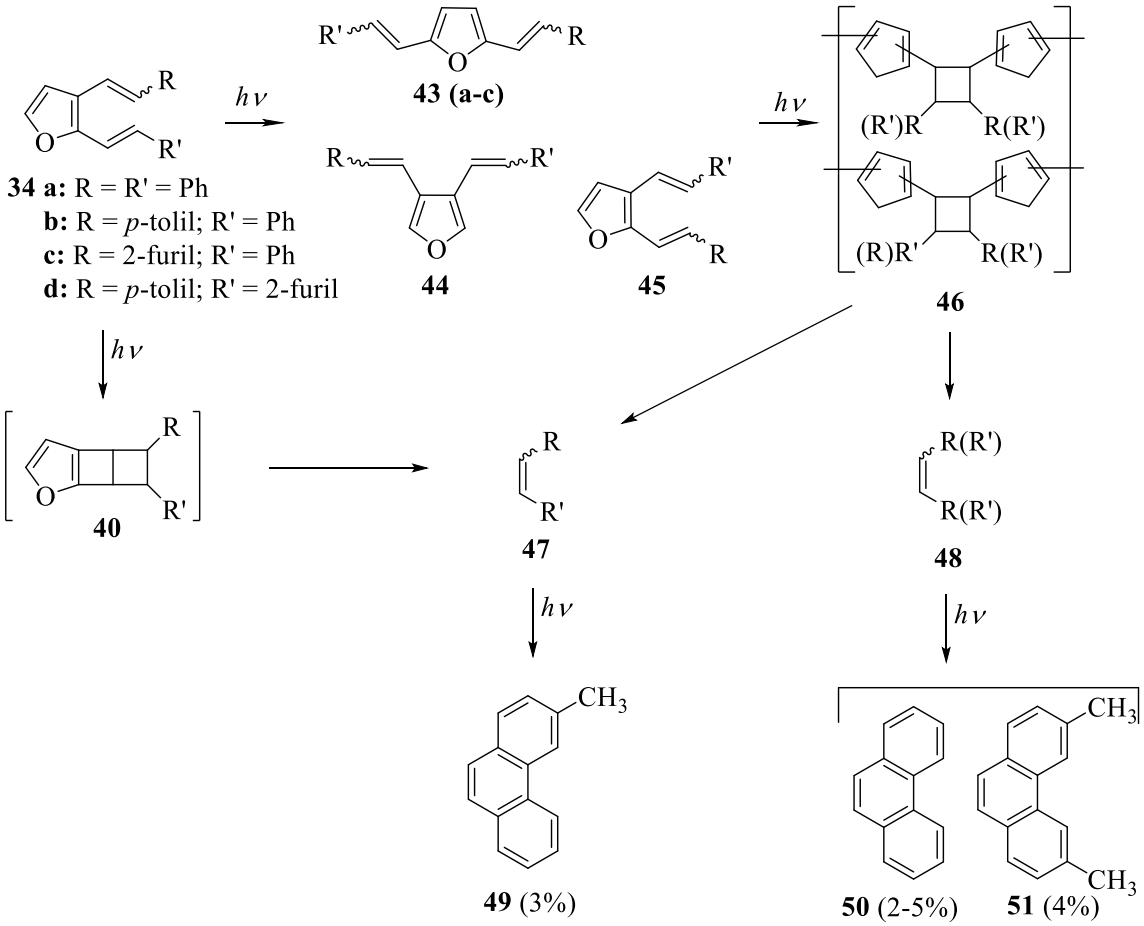



**Slika 2.** Mogući 1,4-biradikali

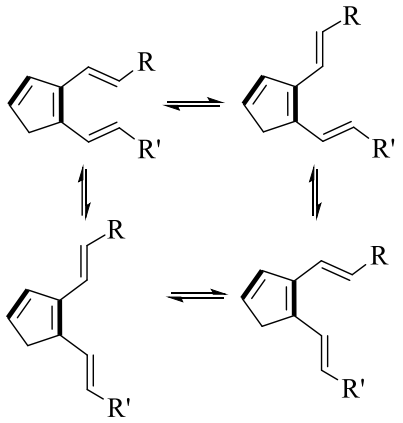
Pri osvjetljavanju smjese *cis,trans*- i *trans,trans*-2,3-distirilfuranskih derivata **34a-d** pri niskim koncentracijama zapaženo je nekoliko procesa. Primarna *cis-trans*-izomerizacija, intramolekularne reakcije fototranspozicije i intermolekularne glava-glava [2+2]-cikloadicijske fotopolimerizacije (shema 13).

Fototranspozicijski furanski derivati (**43-45**; shema 13) nastaju [2+2]-cikloadicijom dvostrukih veza te pregrađivanjem unutar centralne furanske jezgre gdje su dvostruke veze u povoljnijem prostornom odnosu nego etenske veze. Uslijed dienskog karaktera furanskog prstena jedna dvostruka veza furana, ujedno središnja veza pobuđenog heksatrienskog sustava, brže reagira s drugom dvostrukom vezom u prstenu. Etenske veze mogu zauzeti nekoliko konformacija od kojih nisu sve povoljne za intramolekularnu cikloadiciju (shema 14).

U kromatogramu smjesa također su nađeni nesimetrično supstituirani stilben **47** i simetrično supstituirani stirilfuran **48** kao i fenantreni **49**, **50** i **51**. Nastajanje spoja **47** osvjetljavanjem **34** razjašnjava se termičkim razlaganjem intra- (**40**) ili intermolekulskih cikloadukata (**46**), formiranih intra- ili intermolekulskom [2+2] cikloadicijom etilenske veze (shema 13). S obzirom da je u fotosmjesi iz nesimetrično supstituiranih 2,3-divinilfuranskih derivata **34a-d** dobiven i simetrični stilbenski derivat **48**, zaključuje se da su stilbenski derivati nastali iz intermolekularog cikloadukta **46** iako se nastajanje stilbena **47** preko nestabilne strukture **40** ne može isključiti. Osvjetljavanjem 2,5-divinilfuranskih derivata **43a-c** ne nastaju fototranspozicijski produkti, već se polimeriziraju intermolekularno cikloadicijom oko etilenskih veza (**46**). Fenantrenski derivati formirani su elektrociklizacijskim reakcijama stilbena oksidacijom dihidrofenantrena, kao rezultat nesavršenih anaerobnih reakcijskih uvjeta.[9,10]



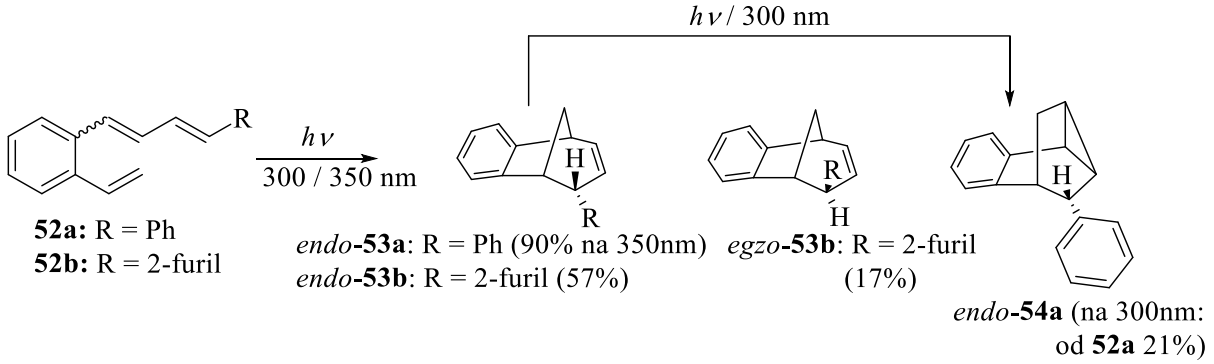

**Shema 13.** Fotokemija *β,β´*-aril/heteroaril-2,3-divinilfuranskih derivata (**34a-d**)



**Shema 14.** Moguće konformacije *trans,trans*-2,3-distirilfuranskih derivata

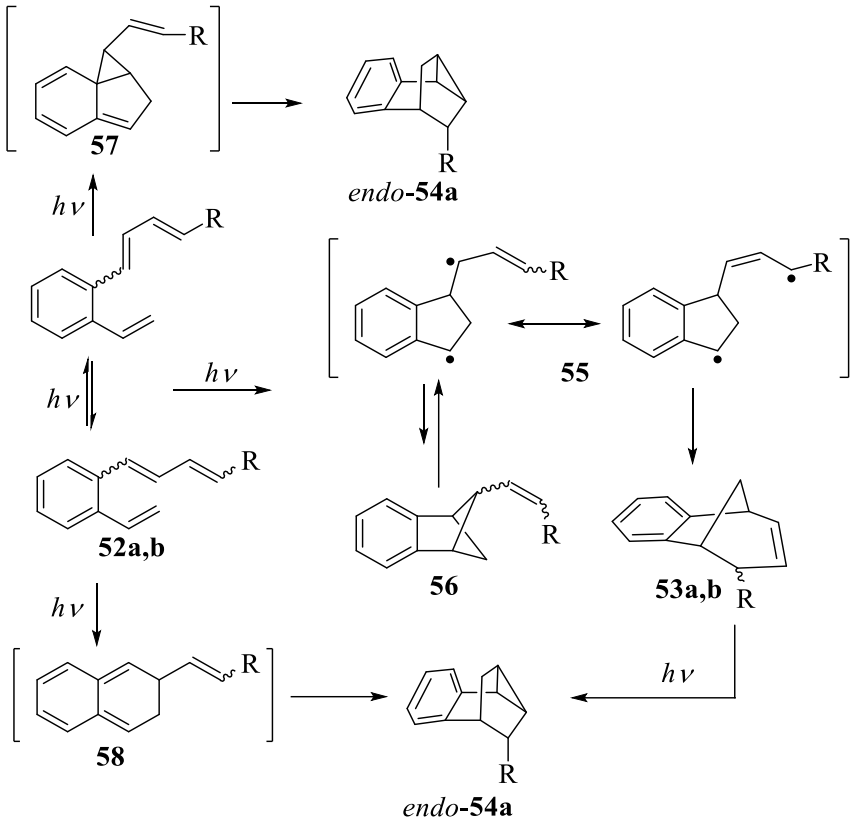
*ω*-(*o*-vinilfenil)-*ω´*-(fenil/2-furil)butadieni su lako dostupni supstrati prikladni za intramolekularne cikloadicije i formiranje policikličkih struktura u jednom koraku. Osvjetljavanjem 1-(*o*-vinilfenil)-4-(fenil/2-furil) butadiena (**52a**,**b**) u petroleteru pod anaerobnim uvjetima, nastaju *endo*-4-supstituirani benzobiciklo[3.2.1]oktadieni **53a** i **53b** (shema 15). U slučaju fenilnog derivata **52a** nastaje *endo*-6-fenil-6,9-dihidro-5*H*-5,9-metano-

benzocikloheptan **53a** te *endo*-7-fenil-2,3-benzotriciklo[3.2.1.0]okt-2-en **54a**, dok furilni derivat daje smjesu *endo*- i *exo*-2-(6,9-dihidro-5*H*-5,9-metano-benzociklohepten-6-il)furana **53b**.



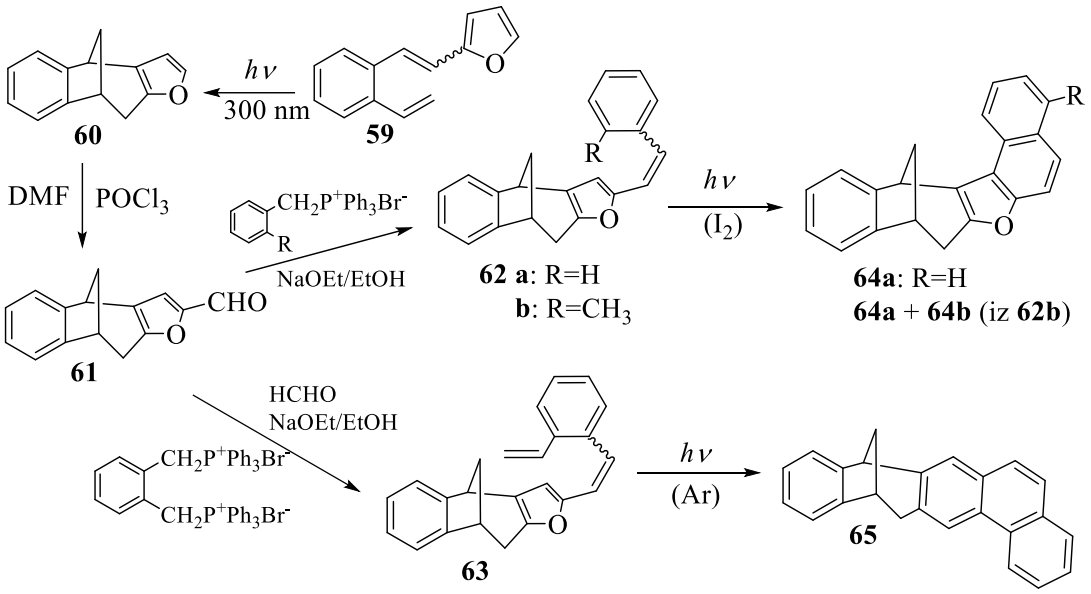

**Shema 15.** Osvjetljavanje *ω*-(*o*-vinilfenil)-*ω′*-(fenil/2-furil)butadiena

Benzobicikličke strukture **53a**,**b** nastaju intramolekularnom cikloadicijom i formiranjem rezonantno stabiliziranog intermedijera **55** što je praćeno 1,6-zatvaranjem prstena (shema 16). 1,4-zatvaranjem prstena nastaje benzobiciklo[2.1.1]heksenski derivat **56** koji se temički vraća u spoj **55** i daje više stabilniji produkt **52.** Benzotriciklički spoj *endo*-**54a** nastaje inicijalnim zatvaranjem peteročlanog prstena spoja **47**, praćenog re-aromatizacijom, ili zatvaranjem šesteročlanog prstena spoja **58**. Dodatno, može nastati i di-*π*-metanskim pregrađivanjem *endo*-**52a**.[11]




**Shema 16.** Nastajanje benzobicikličkih struktura **52a**,**b**

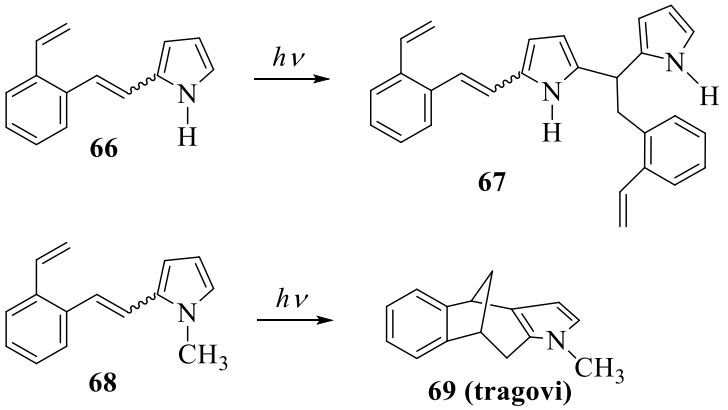
Osvjetljavanjem *β*-furil supstituiranog *o*-divinilbenzena **59** na 300 nm nastaje benzobiciklo[3.2.1]oktadienski derivat **60** koji preko formilnog derivata (**61**) Wittigovom reakcijom daje stirilne derivate **62a,b** i **63** (shema 17). Iz stiril-benzobiciklo-furanskog derivata **62** sintetizirani su naftofuranski derivati **64a** i **64b** 6$\pi$ elektrociklizacijom **62** pri čemu dolazi do aromatizacije te gubitka molekule vodika i metana. Benzobiciklo[3.2.1]oktadien **64a** nastaje osvjetljavanjem **62a**, dok osvjetljavanjem metilnog derivata **62b** nastaje smjesa naftofuranskih derivata **64a** i **64b**. Fuzirani fenantrenski biciklički derivat **65** nastaje fotocikloadicijskom reakcijom *o*-vinilstirilnog derivata **63**.[12]




**Shema 17.** Fotokemija benzobiciklo[3.2.1]oktadienskog derivata (**60**)

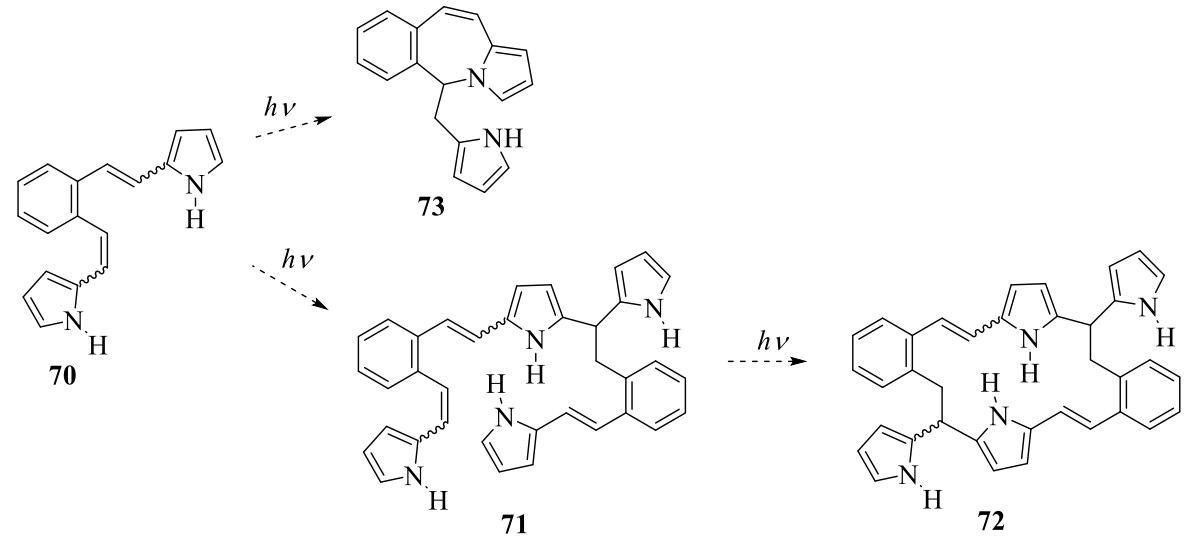
## 2.2.3. Pirolni derivati stilbena

Osvjetljavanjem pirolnog derivata (**66**), regioselektivnom intermolekulskom adicijom pirola na dvostruku vezu (shema 18), nastaju dimerni produkti (**67**). Za razliku od furanskih derivata, ne dolazi do formiranja bicikličkih produkata intramolekulskom adicijom, a *N*-metilpirolni derivat **68** osvjetljavanjem daje jedino tragove biciklo[3.2.1]oktadienskog produkta (**69**). Do nastajanja dimernog produkta (**67**) dolazi fotoinduciranim prijenosom elektrona[13], praćenog prijenosom protona i radikalskom kombinacijom, a mehanizam je istovjetan intermolekulskoj fotoadiciji pirola na stiren i stilben.[14]

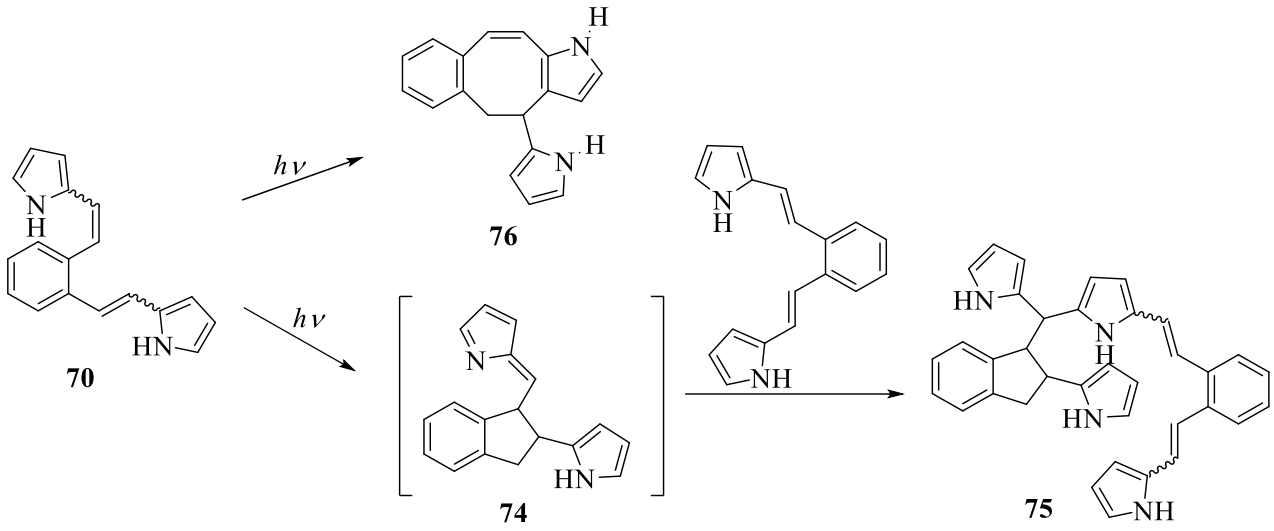



**Shema 18.** Intermolekulska adicija pirola

Dipirolni derivat **70** može dati intermolekulski adicijski produkt (**71**) koji zatvara aromatski pirolni sustav (**72**), a izgledom je sličan porfirinu. Intramolekulskim zatvaranjem prstena nastaje spoj s aneliranim azepinom (**73**) (shema 19). Osvjetljavanjem benzenske otopine dipirolnog spoja **70**, nastaje smjesa dimernih stereoizomera (**75**) uz intramolekulski produkt u tragovima (**76**) (shema 20).



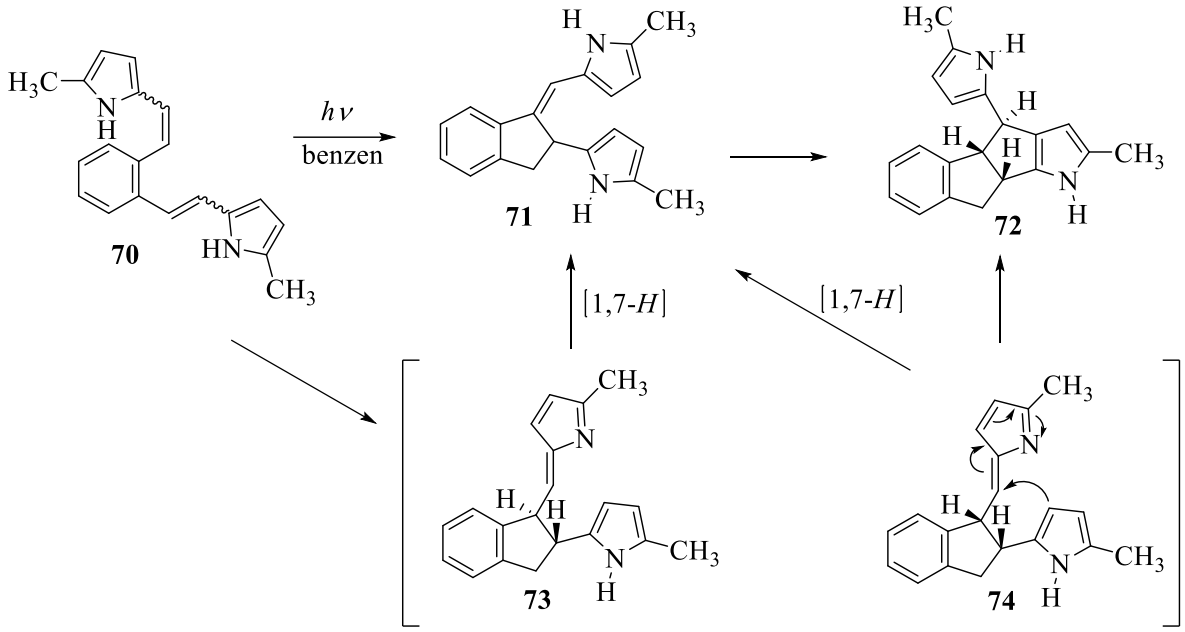

**Shema 19**. Fotokemija dipirolnog derivata **54**




**Shema 20.** Osvjetljavanje benzenske otopine dipirolnog derivata **70**

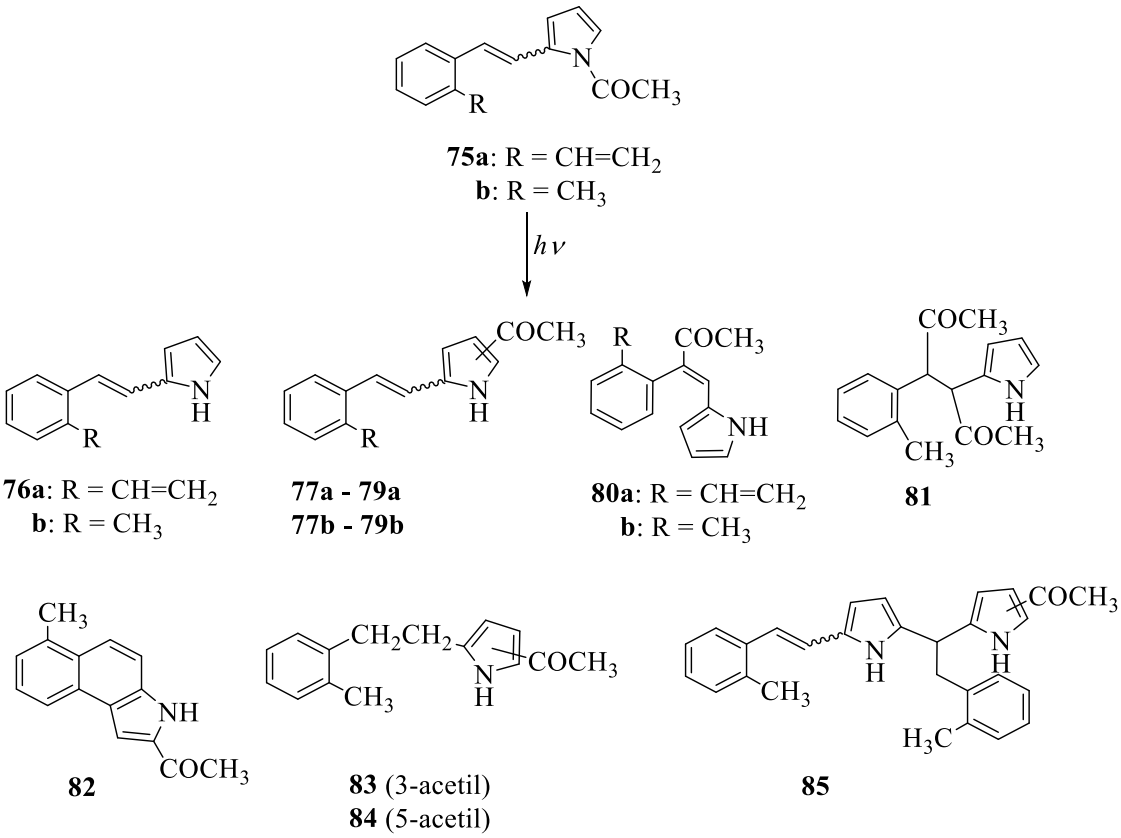
Osvjetljavanjem metil-supstituiranog derivata s „blokiranim“ položajem 5 (**70**) nastaju fotoprodukti **71** i **72** u omjeru 1:1. Prijenos vodika i regioselektivno zatvaranje prstena prati prijenos elektrona dajući intermedijere **73** i **74**. Oba intermedijera mogu preko [1,7-*H*]-pomaka

prijeći u više stabilne indalinske produkte **71**. Intermedijer **74** podliježe sekundarnoj intramolekulskoj adiciji pirola na položaj 3 dajući benzopentaleno-pirolni derivat **72** (shema 21).[2]



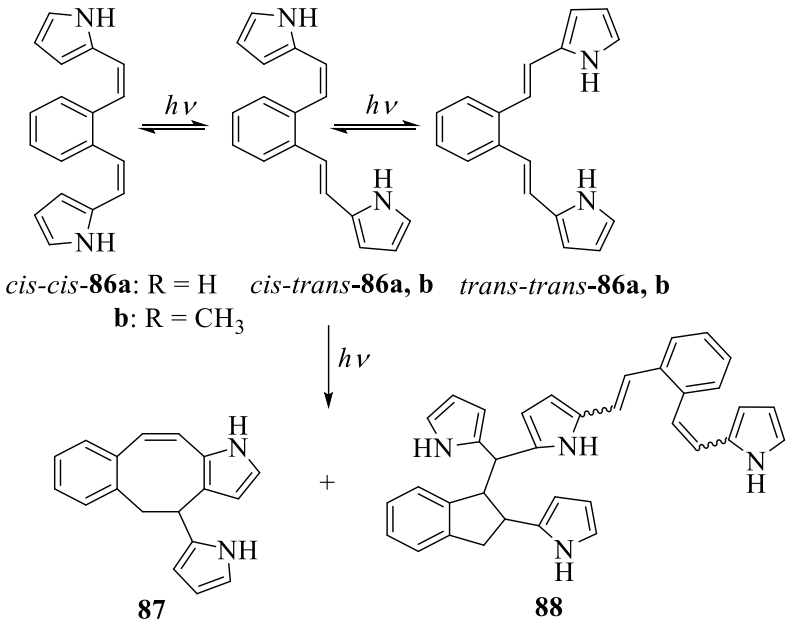

**Shema 21.** Fotokemija metil-supstituiranog dipirolnog derivata **70**

*N*-acetil-2-stirilpirol (**75a**,**b**) deacetiliranjem daje produkte 2-[2-(2-vinilfenil)etenil]pirol (**76a)** i 2-[2-(2-metilfenil)etenil]pirol (**76b**) te ne podliježe reakcijama intramolekulske cikloadicije. Fototranspozicijom acetilne grupe i *cis-trans*-izomerizacijom nastaju produkti **77**-**80a** i **b**, a 2-acetil-7-metilbenzo[*e*]indol (**82**) formira oksidativna elektrociklizacija. Adicijom na dvostruku vezu nastaju 2-[1,2-diacetil-2-(2-metilfenil)etenil]pirol (**81**), 2-[2-(2-metilfenil)etenil]-3-acetilpirol (**83**) i 2-[2-(2-metilfenil)etenil]-5-acetilpirol (**84**), dok se produkt **85** formira dimerizacijom (shema 22). [15]

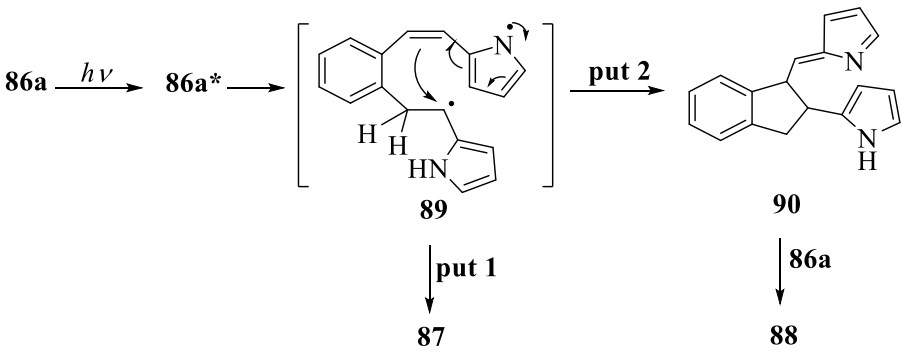



**Shema 22.** Fotokemija *N*-acetil-2-stirilpirola **75**

Izomeri dipirola **88** i 4,5-dihidro-4-(2-pirolil)benzo[5,6]ciklookta[1,2-*b*]pirol (**87**) u tragovima nastaju intra- i intermolekulskim reakcijama fotokemijski inducirane benzenske otopine **86a** (shema 23). Intermedijer **89** nastaje fotopobudom spoja **86a** pri čemu dolazi do prijenosa elektona praćenog prijenosom vodika. Nastali intermedijer **89** intramolekulskim zatvaranjem prstena može formirati spoj **87** (**put 1**), ili se zatvoriti (**put 2**) u indanski derivat **90** koji reagira s početnim spojem **86a** i daje dimerni produkt **88** (shema 24).

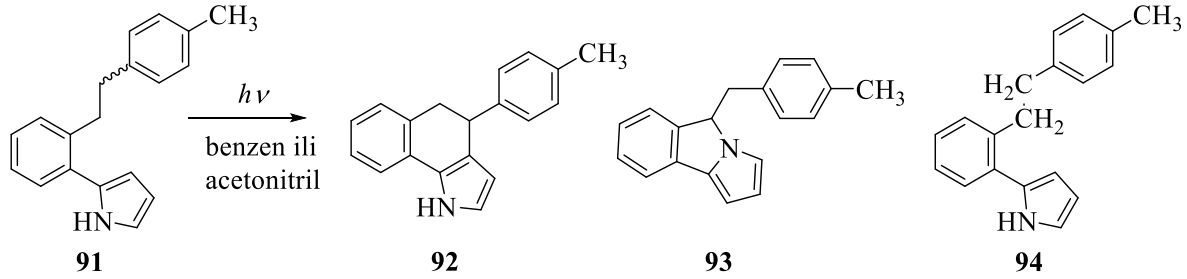



**Shema 23.** Fotokemija 2,2′-(1,2-fenilendivinilen)dipirola (**86**)



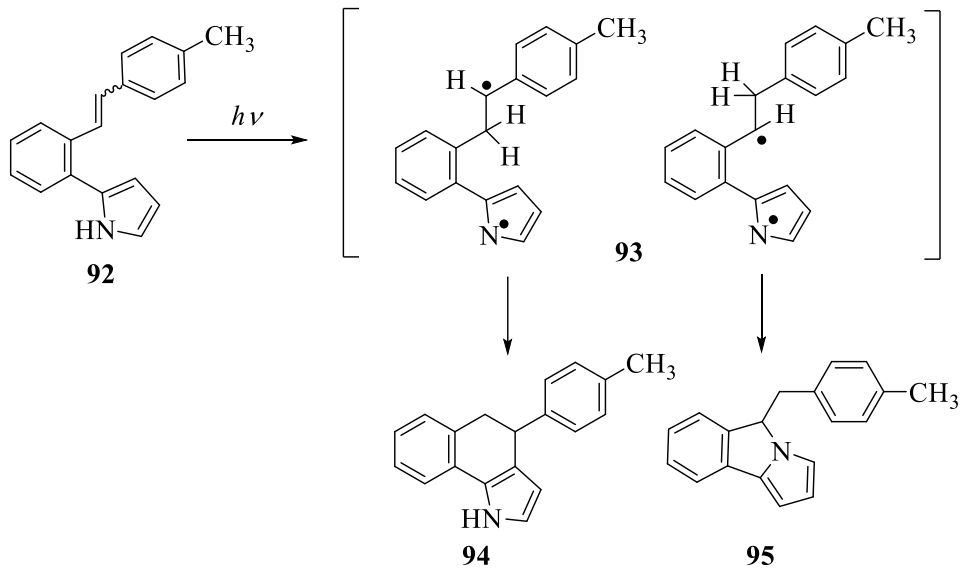

**Shema 24.** Nastajanje indanskog derivata **90**

Osvjetljavanjem stilbenilpirola 2-{2-[2-(4-metilfenil)etenil]fenil}pirola (**91**) u benzenu ili acetonitrilu nastaju tri produkta (shema 25): 4,5-dihidro-4-(*p*-metilfenil)benzo[*g*]indol (**92**), 4*H*-4-(*p*-metilbenzil)pirolo[2,1-*a*]izoindol (**93**) i 2-{2-[2-(4-metilfenil)etil]fenil}pirol (**94**).



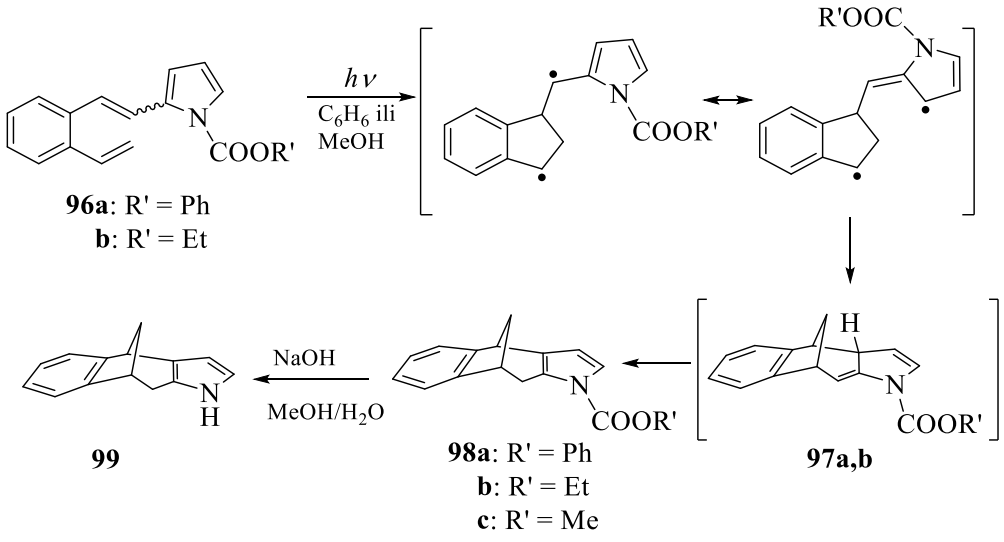

**Shema 25.** Osvjetljavanje stilbenilpirola **91**

Biradikali **93** nastaju intramolekularnim prijenosom elektrona praćenog intramolekularnim prijenosom pirolnog N-H protona, a rekombinacijom daju spojeve **94** i **95** (shema 26). [16,17]




**Shema 26.** Rekombinacija biradikala **93**

Supstituiranjem alkoksikarbonilne skupine na pirolni dušik nastaju *N*-fenoksikarbonil- (**96a**) i *N*-etoksikarbonil-2-[2-(2-vinilfenil)]piroli (**96b**). Osvjetljavanjem spojeva **96a** i **b** dolazi do intramolekulske fotocikloadicije koja daje 1,4-indanski derivat praćene cikloheksanskim zatvaranjem prstena u spoj **97** i 1,3-pomakom vodika u biciklo[3.2.1]oktadienske derivate *N*-fenoksikarbonil-1,4,9,10-tetrahidro-4,9-metanobenzo[4,5]ciklohepta[1,2-*b*]pirola (**98a** i **98b**) (shema 27). Nastali pirol-kondenzirani biciklički derivati **98a,b** lako se transformiraju u 1,4,9,10-tetrahidro-4,9-metanobenzo[4,5]ciklohepta[1,2-*b*]pirol (**99**).[18]

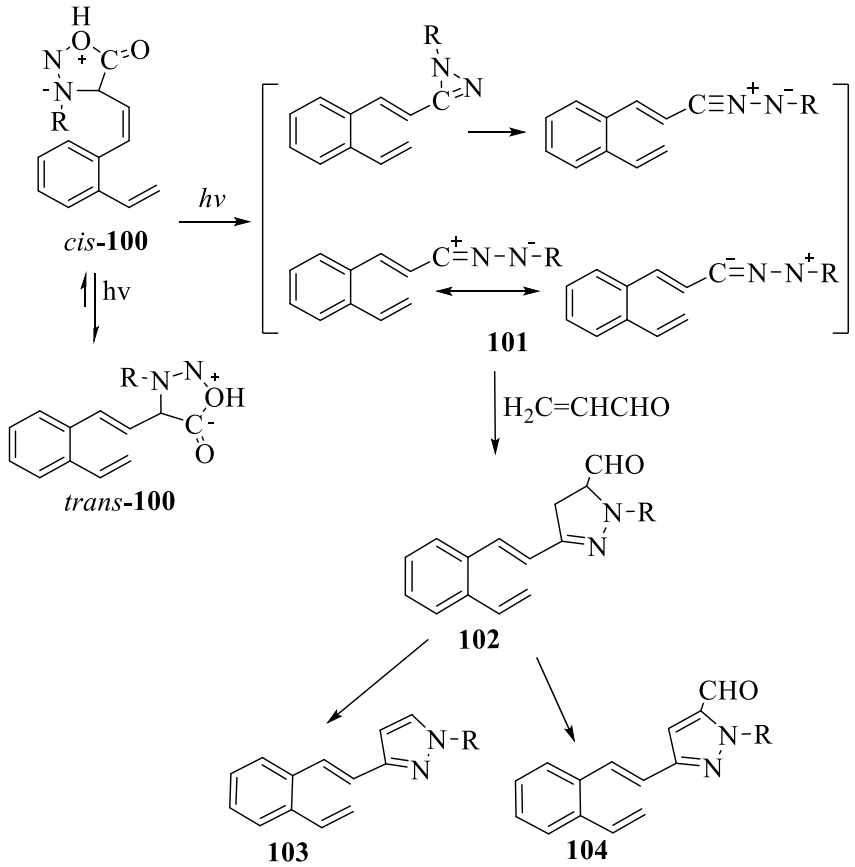



**Shema 27.** Osvjetljavanje *N*-fenoksikarbonil- i *N*-etoksikarbonil-2-[2-(2-vinilfenil)]pirola

### 2.2.4. Sidnonski derivati *o*-divinilbenzena

Fotolizom sidnonskih derivata *o*-divinilbenzena nastaju nitril-iminski intermedijeri koji vode do pirazolina i pirazola, a dokazani su intermolekulskim [3+2] cikloadicijskim reakcijama s alkenskim i alkinskim derivatima.

3-tolil-4-[2-(2-vinilfenil)etenil]sidnon (**100**) podliježe fotolizi i brzim izomerizacijama u *trans*-izomere dajući nitril-imine **101** koji ne reagiraju intramolekulski, ali osvjetljavanjem regioselektivno daju *trans*-stirilpirazolinski derivat (**102**). Nastali derivat **102** dalje se aromatizira u pirazolne derivate *trans*-1-tolil-3-[2-(2-vinilfenil)etenil]pirazol (**103**) i *trans*-5-formil-1-tolil-3-[2-(2-vinilfenil)etenil]pirazol[10] (**104**) (shema 28). [19]

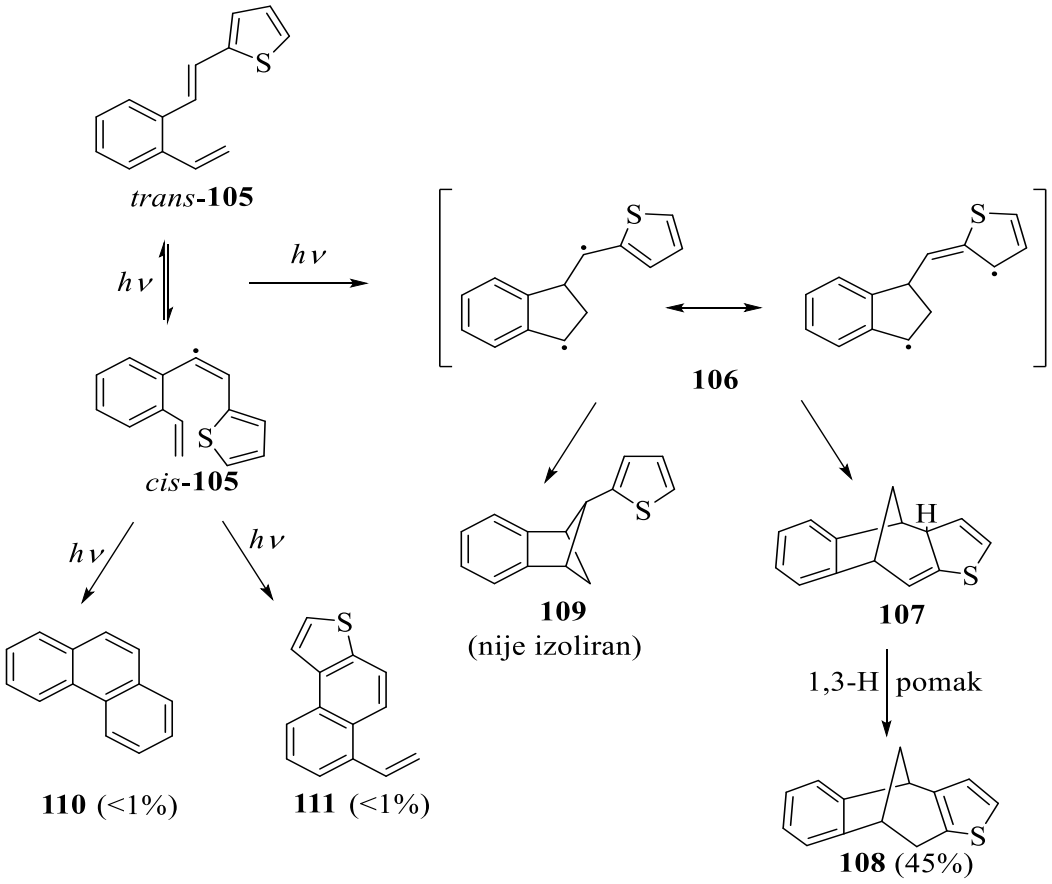



**Shema 28.** Fotokemija 3-tolil-4-[2-(2-vinilfenil)etenil]sidnona (**100**) (R = $CH_3$)

### 2.2.5. Fotokemija 2- i 3-tienil supstituiranih *o*-divinilbenzena

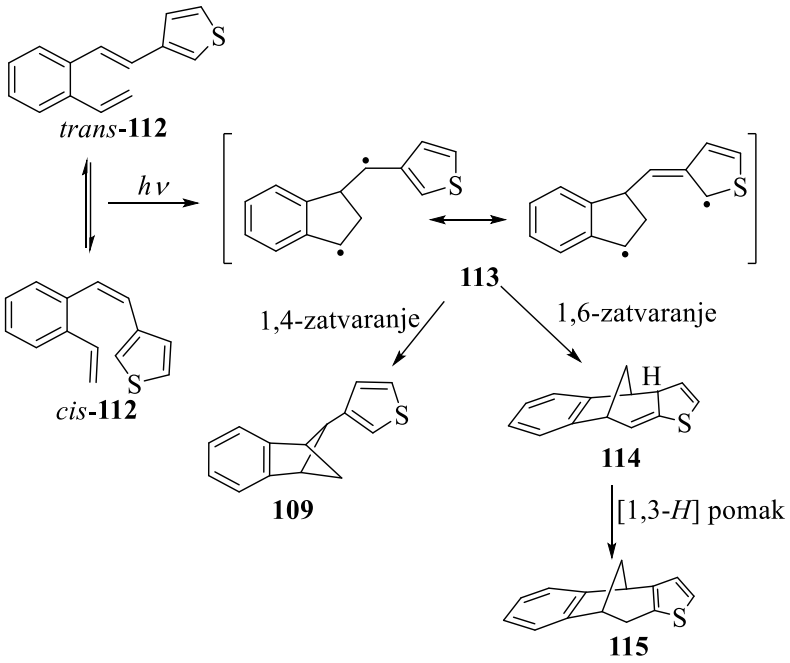
Uvođenjem sumpora kao heteroatoma nastaju novi *o*-vinil-tienostilbeni **105**. Temeljeno isključivo na aromatičnosti heterocikla, za očekivati je kako će novonastali derivati fotokemijskim ponašanjem nalikovati na roditeljski benzenski derivat sa supstituiranim furanom koji se osvjetljavanjem zatvara u biciklo[2.1.1]heksen.

Osvjetljavanjem 2-tienil supstituiranog *o*-divinilbenzena **105** (shema 29) nastaje tieno-fuzionirani benzobiciklo[3.2.1]oktadien 2,3-[3,2-*b*-tieno]-6,7-benzobiciklo[3.2.1]okta-2,6-dien (**108**) u 45%-tnom iskorištenju. Detektirane su i male količine fenantrena (**110**) i 6-vinilnafto[2,1-*b*]tiofena (**111**) nastalih intramolekularnom fotoinduciranom [2+2] cikloadicijom praćenom eliminacijom $H_2S$ (**110**) te fotokemijskom elektrociklizacijom (**111**). Mehanizam formiranja biciklo[3.2.1]oktadienskog derivata **108**, kao i u slučaju furanskih derivata, uključuje intramolekulsku cikloadiciju preko biradikalnog intermedijara **106** praćenu 1,6-zatvaranjem prstena u **107** i [1,3-*H*] pomakom.[20]



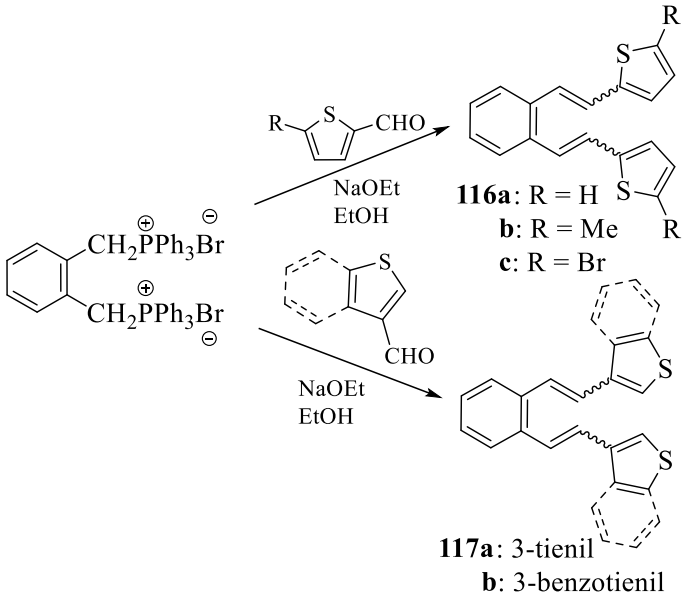

**Shema 29.** Fotokemija 2-tienil supstituiranog *o*-divinilbenzena **105**

Osvjetljavanjem 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofena **112** pod istim reakcijskim uvjetima kao i 2-tienil derivat **105**, nastaje ne samo očekivani biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **99**, već i biciklo[2.1.1]heksenski derivat *exo*-5-(3-tienil)benzobiciklo[2.1.1]heks-2-en **100**. Oba biciklička sustava nastaju preko istog intermedijera, biradikala **113**, praćenog 1,6- i 1,4-zatvaranjem prstena (shema 30).[20]

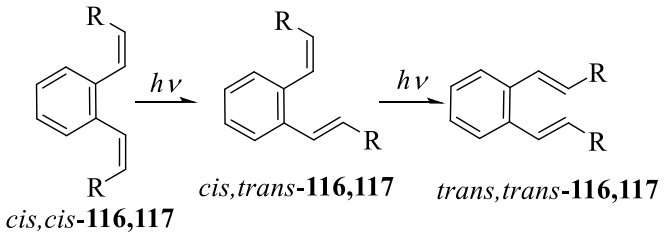



**Shema 30.** Osvjetljavanje 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofena

2,2'-(*o*-fenilendivinilen)ditiofeni (**116a-c**), 3,3'-(*o*-fenilendivinilen)ditiofen (**117a**) i 3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dibenzotiofen (**117b**) sintetizirani su Wittigovom reakcijom (shema 31), a primarna fotokemijska reakcija im je *cis-trans*-izomerizacija (shema 32).[21]

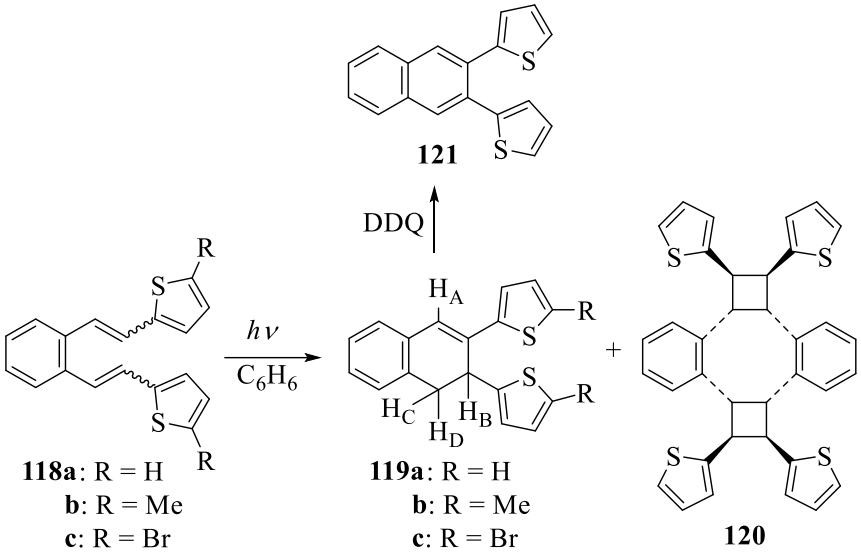



**Shema 31.** Sinteza ditiofenskih derivata Wittigovom reakcijom



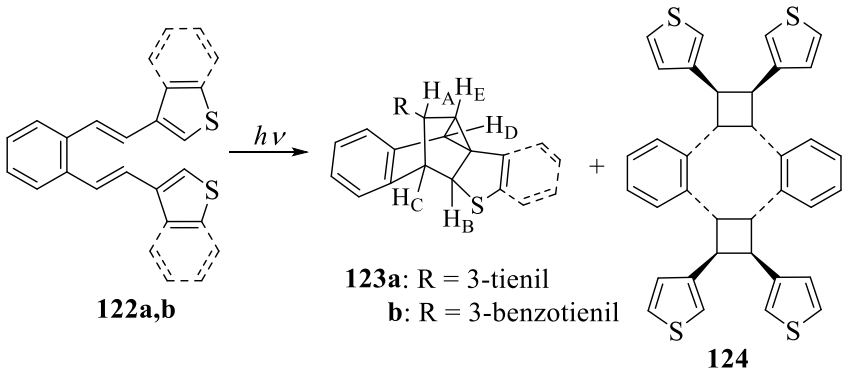

**Shema 32**. *Cis-trans*-izomerizacija

Osvjetljavanjem 2-tiofenskih derivata **118a-c** u benzenu, nastaju dihidronaftaleni **119a-b** kao intramolekularni fotokemijski produkti (shema 33), a za razliku od difuranskih derivata ne daju biciklo[3.2.1]oktadienske strukture. Pod istim reakcijskim uvjetima nesupstituirani 2,2'-(1,2-fenilendivinilen)ditiofen **118a** daje dimerni cikloadukt **120**.



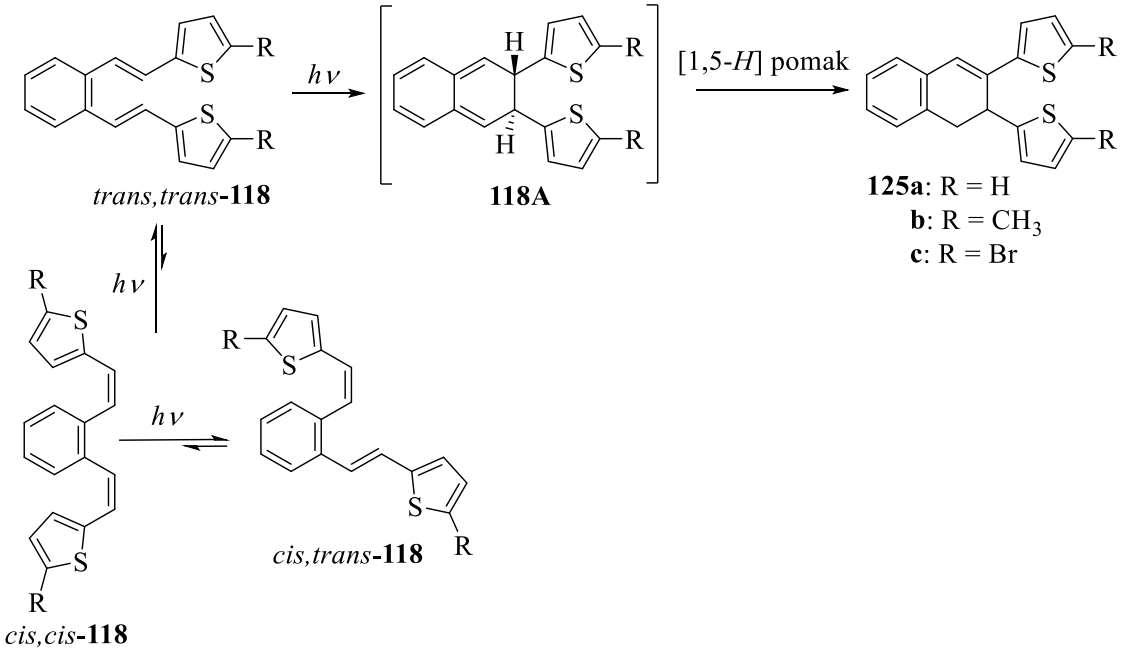

**Shema 33.** Fotokemija 2-tiofenskih derivata **118a-c**

Za razliku od 2-tiofenskih derivata, 3-tiofenski derivati **122a-c** osvjetljavanjem pod istim reakcijskim uvjetima ne daju dihidronaftalenske produkte, već nastaju policikličke strukture **123a** i **123b** (shema 34). Poput spoja **118a**, i 3-tiofenski derivat 3,3'-(1,2-fenilendivinilen)dibenzo[*b*]tiofen **122a** daje dimerni cikloadukt **124**.

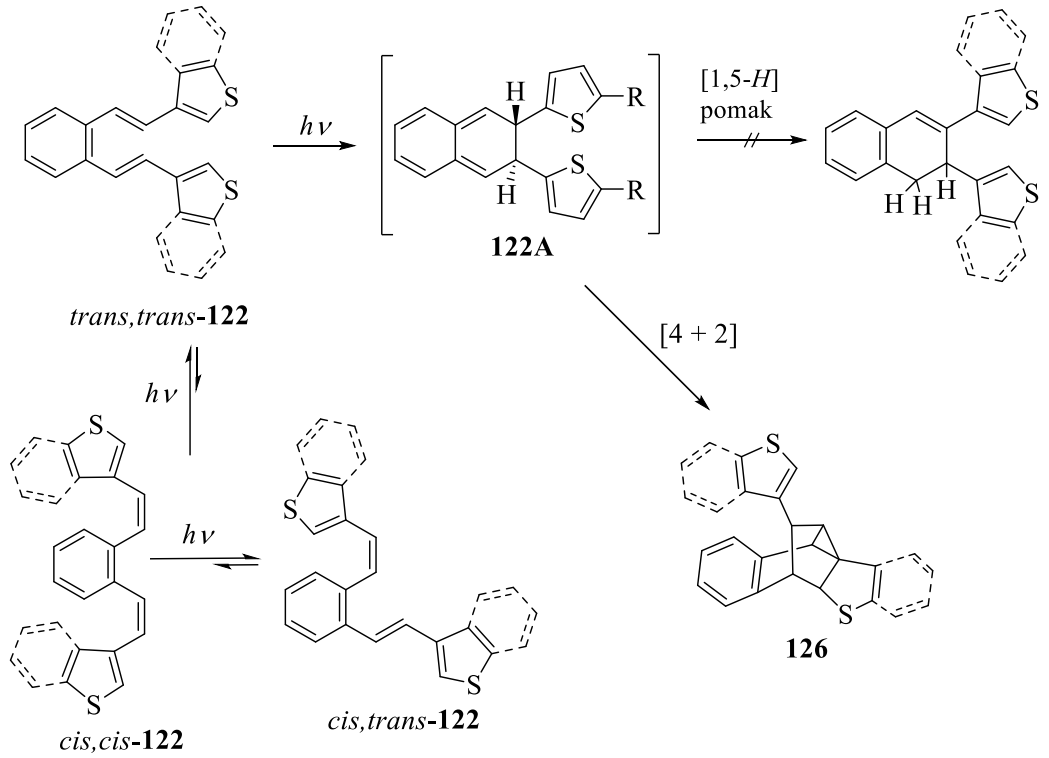



**Shema 34.** Fotokemija 3-tiofenskih derivata **122a,b**

Ditiofenski derivati **118** i **122** ne podliježu intramolekularnoj cikloadiciji već fotoreakcijom elektrociklizacije formiraju 2,3-dihidronaftalenske intermedijere **118A** i **122A** (sheme 35 i 36). Nestabilni 2-tiofenski dihidronaftalenski intermedijer **118A** podliježe [1,5-*H*] pomaku i daje 1,2-dihidronaftalenske derivate **125a-c** (shema 34), dok 3-tiofenski dihidronaftalenski intermedijer **122A** intramolekularnom [4+2] fotocikloadicijom daje policikličke spojeve **126** (shema 36).[21]



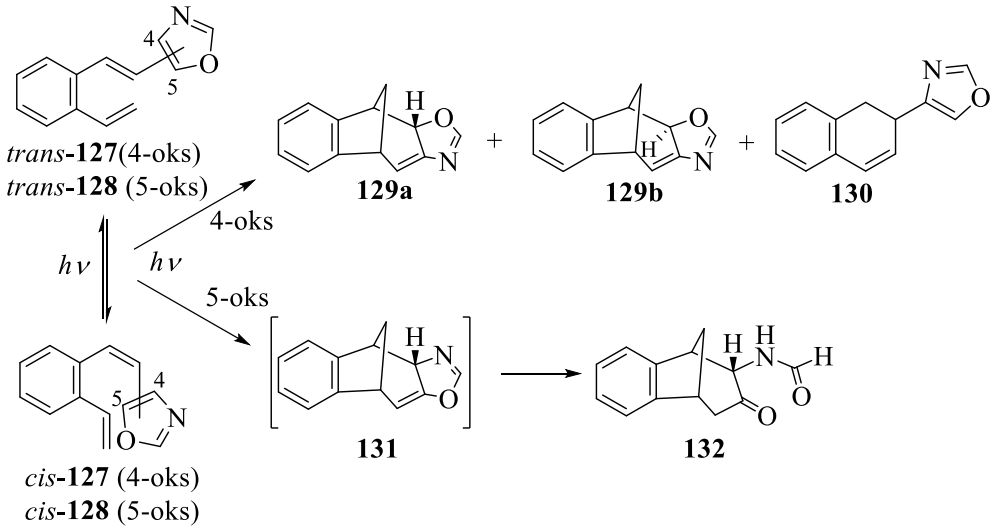

**Shema 35.** Nastajanje 1,2-dihidronaftalenskih derivata **125a-c**




**Shema 36.** Nastajanje policikličkog spoja **126**

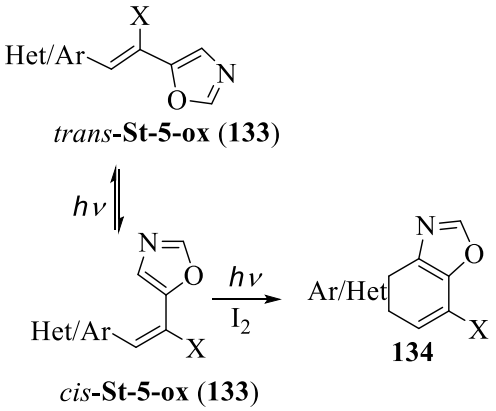
## 2.2.6. Derivati oksazola

Fotokemijski fuzionirani oksazolinski benzobiciklo[3.2.1]oktadienski produkti **129** i **115** nastaju fotokemijskom intramolekularnom cikloadicijom 4- (**127**) i 5-(2-vinilstiril)oksazola (**128**). U slučaju *cis/trans*-4-(2-vinilstiril)oksazola **127** nastaju dva glavna produkta **129a** i **129b** te male količine spoja **130** (shema 37). Dok u slučaju *cis/trans*-5-(2-vinilstiril)oksazola **128** nastaju dva produkta **131** i **132** uz puno malih količina neidentificiranih sporednih spojeva. Produkt **131** spontano podliježe otvaranju oksazolinskog prstena i formiranju benzobiciklo[3.2.1]oktenonskog derivata **132** (shema 37).[22]



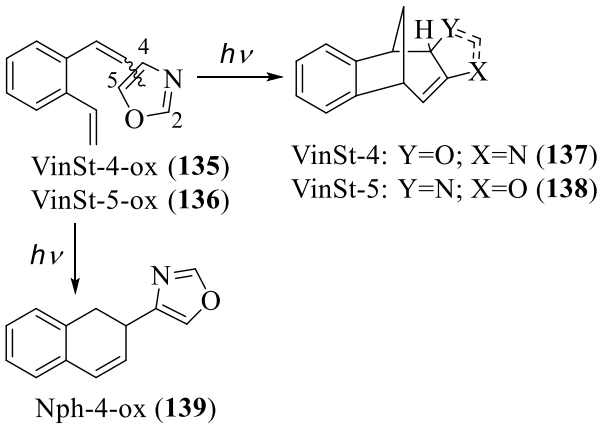

**Shema 37.** Osvjetljavanje 4- (**127**) i 5-(2-vinilstiril)oksazola (**128**)

Benzo[*f*]kinolini (nafto[2,1-*b*]piridini) su strukturni izomeri azafenantrena[23], a najjednostavnije se sintetiziraju oksidativnom fotociklizacijom 2-stiripiridinskih derivata[24,25], odnosno stiril-/heteroariletenil-5-oksazola (**133**) (shema 38).[26]



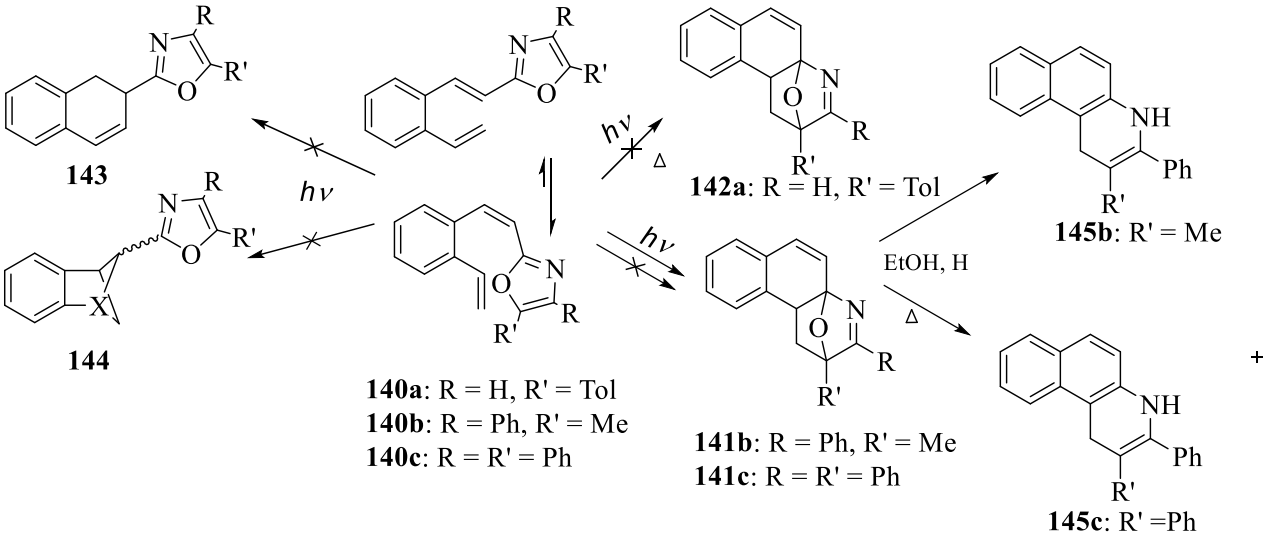

**Shema 38.** Fotokemijska elektrociklizacija stirileten-/heteroariletenil-5-oksazola (**133**)

Stiril-4- (**135**) i stiril-5-oksazoli (**136**) s vinilnom skupinom u *ortho* položaju, u prisutnosti kisika daju fuzionirane tetracikličke okazolinske spojeve (shema 39) koji se spontano hidroliziraju u benzobiciklo[3.2.1.]oktenonske spojeve.[22] Nastajanje fuzioniranih oksazolina objašnjava se inicijalom [2+2]cikloadicijom praćenom 1,6-zatvaranjem prstena rezonanto-stabiliziranog intermedijera. Dodatno, 4-(2-vinilstiril)-oksazol (VinSt-4-ox, **135**) daje 4-(1,2-dihidronaftalen-2-il)oksazol (Nph-4-ox, **139**), nastao elektrociklizacijom heksatrienskog sustava divinilbenzenske skupine (shema 39).




**Shema 39.** Fotokemijska reakcija *o*-vinilstiril-5-/5-oksazola (**135/136**)

Osvjetljavanje 5-metil-4-fenil-[2-(2-vinilfenil)etenil]oksazola (**140b**) i 4,5-difenil-2[2-(2-vinilfenil)etenil]oksazola (**140c**) rezultira potpuno neočekivanom fotokemijskom reakcijom (shema 40): intramolekularnom [4+2] fotocikloadicijom dajući okso-premoštene kinolinske derivate 12-metil-13-fenil- i 12,13-difenil-15-oksa-14-azatetraciklo[10.2.1.0.0]pentadeka-2,4,6,8,13-pentaene kao glavne produkte. Iz sheme 40 se vidi kako fenilni supstituent na oksazolnom prstenu **141b,c** ima veliki utjecaj na fotociklizacijski proces pri čemu daje nove okso-premoštene derivate **143b,c** za razliku od derivatima s fenilnim supstituentom u poziciji 4 na oksazolu **140b,c**.[27]



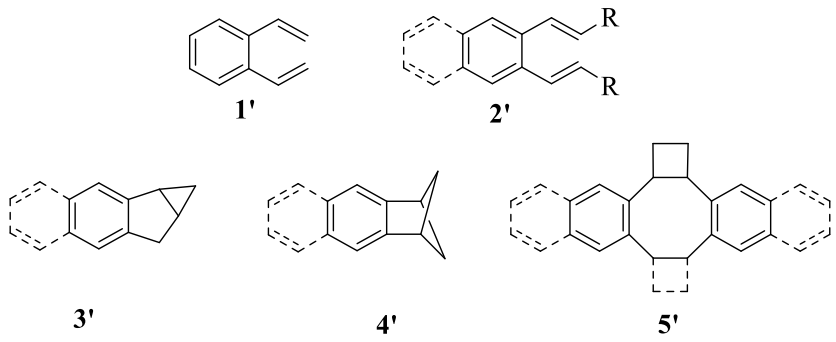

**Shema 40.** Fotokemija 2-(2-vinilstiril)oksazola **140a-c**

# 3. REZULTATI I RASPRAVA

## 3.1. Uvod

Fotokemijske [2+2] cikloadicije dobri su sintetski putevi za formiranje ciklobutanskih i oksetanskih derivata koji semogu koristiti kao supstrati u daljnjim totalnim sintezama biološki aktivnih spojeva izoliranih izprirodnih produkata. Sa stajališta mehanističke i preparativne fotokemije među najistraživanijim od svih organskih kromofora su stilbeni i stilbenoidni spojevi, koji se lako sintetiziraju, a pokazuju vrlo zanimljiva fotofizikalna i fotokemijska svojstva. Stilbeni imaju široku primjenu, od optičkih sjenila, laserskih boja, optičke pohrane podataka, fotokonduktora do fotokemijski umreženih polimera, itd.[2] Osvjetljavanjem različitih heteroaril-supstituiranih *o*-divinilbenzena dolazi do intramolekulske fotocikloadicije i intermolekulske [2+2] fotoadicije kojom nastaju biciklo[3.2.1]oktadienski derivati.[2]

Prve fotokemijske reakcije *o*-divinilbenzena (**1'**, slika 3) objavljene su prije četrdeset godina, a izvedene su s ciljem proučavanja heksatrienskih sustava i sinteze policikličkih struktura. Intramolekulskom fotokemijskom ciklizacijom spoja **1'** kao i srodnih alkilnih derivata **2'** a zatim vinilciklopropan-ciklopentenskim pregrađivanjem dobivene su benzobiciklo[3.1.0]heksenske strukture tipa **3'**. U tom mehanizmu nastajanja bicikličke strukture participiraju dva benzenska $\pi$-elektrona analogno fotoreakcijama 1,3,5-heksatrienskog sustava.[8]

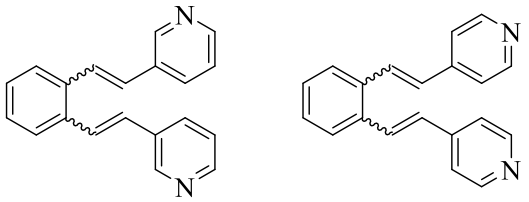



**Slika 3**. Fotokemijske reakcije *o*-divinilbenzena.

Daljnjim studiranjem *o*-divinilnaftalena nađeno je da 1,2-divinilnaftalen također daje strukturu tipa **3'**, dok 2,3-divinilnaftalen (**2**; R = R' = H) daje i biciklo[2.1.1]heksensku strukturu tipa **4'** uz strukturu tipa **3** kao glavnog produkta. Mono- i disupstituirani derivati *o*-divinilbenzena **2'** daju policikličke spojeve strukture tipa **3'**–**5'**, a reagiraju u smislu intra- i/ili intermolekulske fotocikloadicije. Priroda samog supstituenta kao i njegov položaj u mono- i disupstituiranim

derivatima *o*-divinilbenzena pokazali su znatan utjecaj na tijek fotokemijske reakcije i formiranje različitih policikličkih spojeva sa strukturama **3'**–**5'** (Slika 3).[8]

U ovom radu sintetizirani su spojevi s dvije piridinske jezgre vezane u položajima 3,3' (**1**) i 4,4' (**2**) na stilbenski sustav te je opisano njihovo ponašanje u pobuđenom stanju.

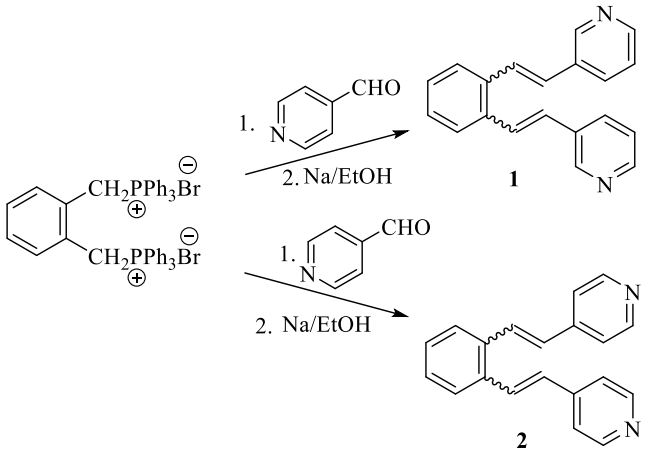



**1** **2**

**Slika 4.** Sintetizirani spojevi **1** i **2** s dvije piridinske jezgre

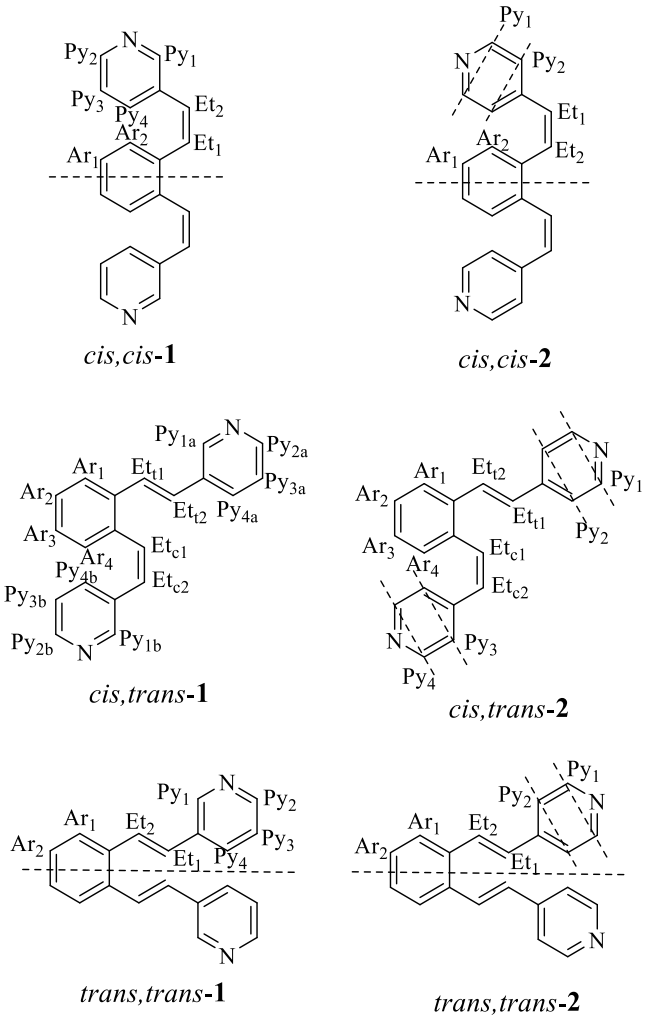
## 3.2. Sinteza i spektroskopska svojstva 3,3'/4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina (1, 2)

Spojevi 3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (**1**) i 4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (**2**) sintetizirani su Wittigovom reakcijom opisanom u teorijskom dijelu (poglavlje 2.1.1., shema 1) iz jednog ekvivalenta difosfonijeve soli *α,α′-o*-ksilendibromida, dva ekvivalenta 3/4-piridinkarbaldehida te 2,1 ekvivalenta otopine natrijeva etoksida (shema 41).




**Shema 41.** Sinteza 3,3'/4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina (**1**,**2**)

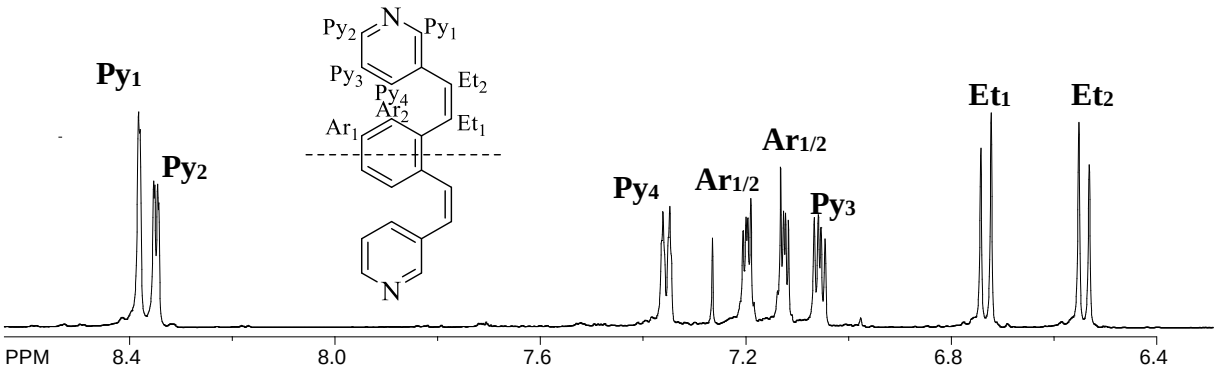
S obzirom na relativnu stabilnost ilida, iz prikazane Wittigove reakcije nastaje smjesa *cis*- i *trans*-izomera (slika 5).



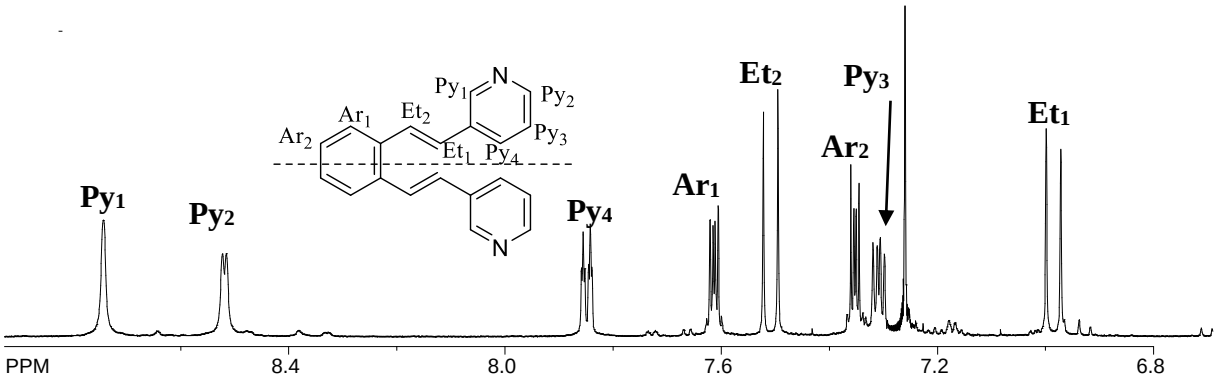

**Slika 5.** Konfiguracijski izomeri 3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina (**1**) i 4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina (**2**)

U oba slučaja dobivene su smjese geometrijskih izomera pojedinih spojeva. Izomeri su odijeljeni kromatografijom na koloni punjenoj silikagelom uz eluens petroleter/dietil-eter promjenjiva omjera i tankoslojnom kromatografijom sa silikagelom kao stacionarnom fazom, te petroleter/etanolom kao otapalom. Struktura izomera potvrđena je spektroskopskim metodama. Snimljeni su $^{1}$H i $^{13}$C NMR spektri čistih izomera spojeva *cis,cis*-, *trans,trans*- i *cis,trans*-**1**,**2** te su korištene i dodatne tehnike za asignaciju signala: 2D-CH korelacija (HETCOR), 2D-HH-COSY i NOESY.

Na slikama 6 i 7 prikazani su dijelovi $^{1}$H NMR spektra u kojem se nalaze karakteristični signali za etenske, piridinske i aromatske protone *cis,cis*- i *trans,trans*-izomere spoja **1**. Za *cis,trans*-izomer $^{1}$H NMR spektar s karakterističnim signalima nalazi se na slici 12.



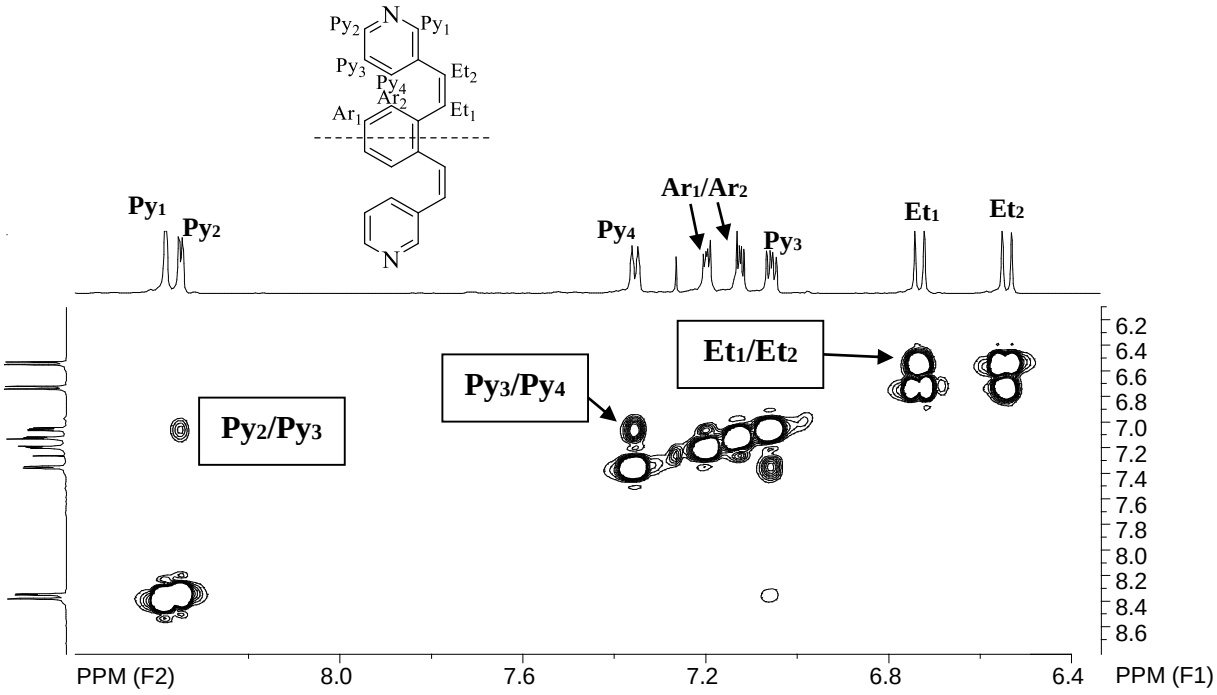

**Slika 6.** $^{1}$H NMR spektar *cis,cis*-**1**



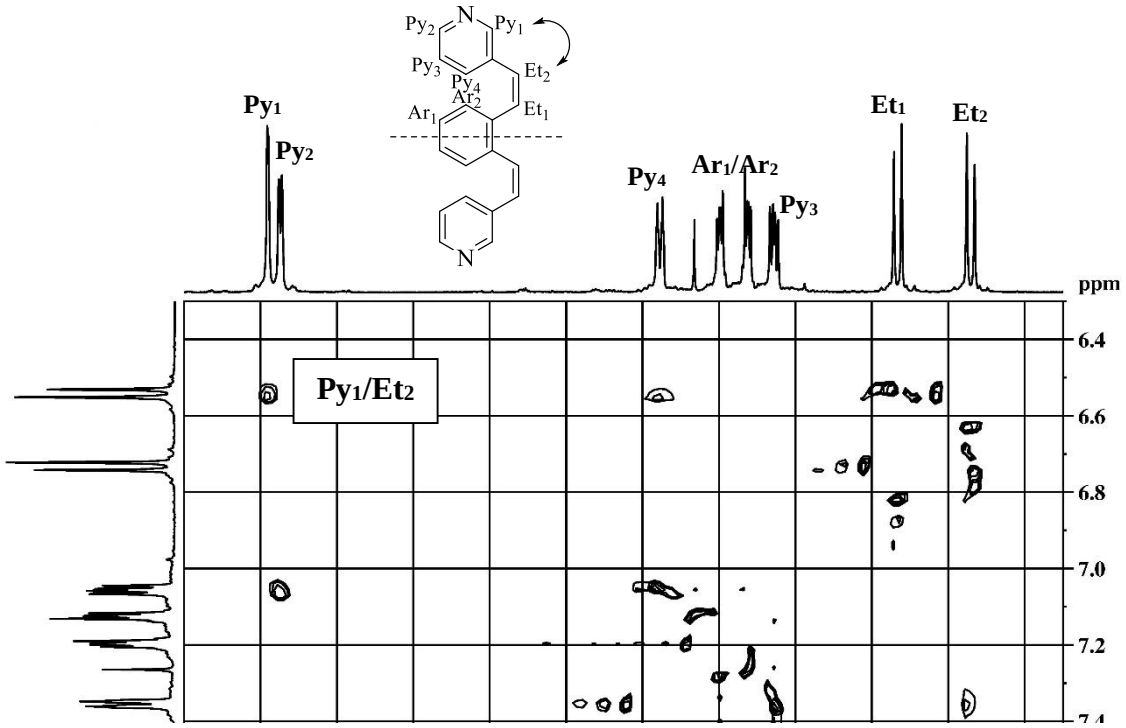

**Slika 7.** $^{1}$H NMR spektar *trans,trans*-**1**

Kod oba izomera, piridinski protoni u okolini dušika odsjenjeni su u niža polja. Kod *cis,cis*-**1** piridinski proton $Py_1$ daje singlet na 8,38 ppm, a dublet na 8,35 pripisuje se $Py_2$ sa spregom od 5,6 Hz (slika 6). Kod *trans,trans*-**1** isti protoni nalaze se na 8,74 ppm (singlet), odnosno dublet na 8,52 ppm sa spregom od 4,4, Hz (slika 7). Navedeni protoni identificirani su i NOESY spektrom gdje se vide sprege piridinskih i etenskih protona. Tako se kod *cis,cis*-**1** $Py_1$ spreže s etenskim protonom $Et_2$ na 6,54 ppm sa spregom od 12,1 Hz (slika 9). Konstanta sprege od ~ 12 Hz karakterističa je za *cis*-konfiguraciju što je ujedno bila i potvrda da je dobiven *cis,cis*-izomer. Kod *trans,trans*-**1** u NOESY spektru (slika 11) vidi se sprega $Py_1$ sa etenskim protonima $Et_1$ na 6,99 ppm sa spregom od 16,2 Hz te $Et_2$ na 7,51 ppm sa istim iznosom sprege. Konstanta sprege od ~ 16 Hz potvrda je da je dobiven *trans,trans*-izomer. Dublet na 7,35 ppm sa spregom od 7,9 Hz kod *cis,cis*-**1** pripisuje se piridinskom protonu $Py_4$, odnosno kod *trans,trans*-**1** $Py_4$ daje multiplet od 7,62 do 7,61 ppm koji se u NOESY spektru spreže s već spomenutim etenskim protonom $Et_1$. Multipleti od 7,21 do 7,18 te 7,14 do 7,12 ppm kod *cis,cis*-**1** pripadaju aromatskim protonima $Ar_1$ i $Ar_2$ gdje se ne može sa točnošću odrediti kojem protonu pripada koji signal. Preostalom piridinskom protonu $Py_3$ odgovara multiplet od 7,07 do 7,05 ppm.

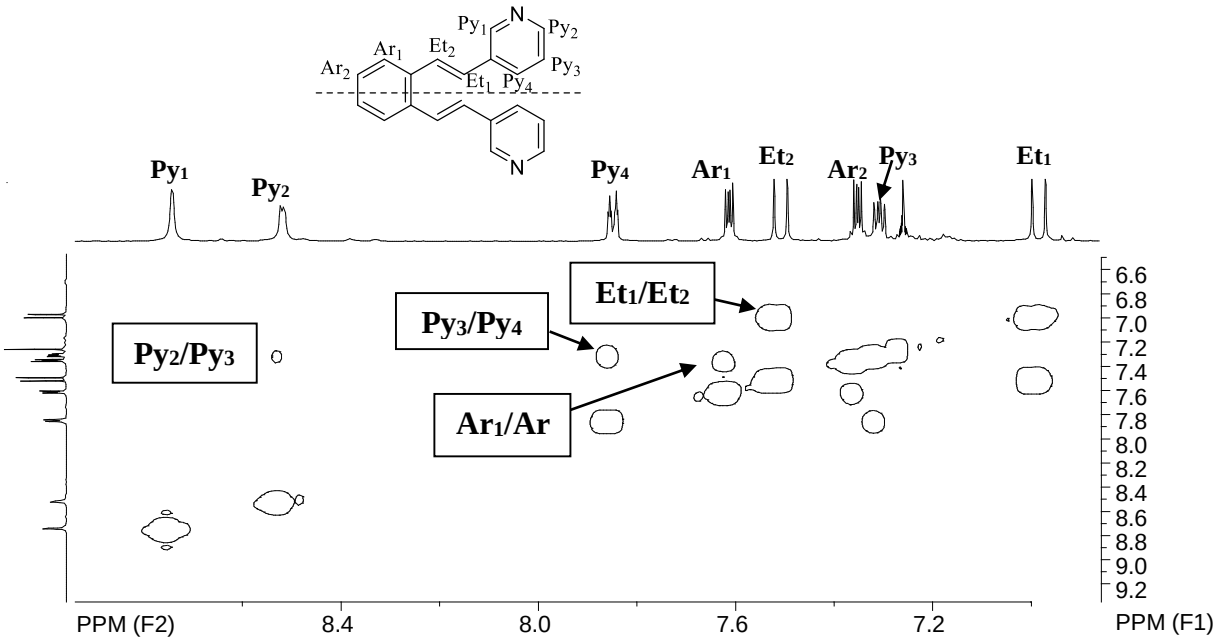
Etenskom protonu $Et_1$ pripada dublet na 6,73 ppm sa spregom od 12,1 Hz. Kod *trans,trans*-**1** multiplet od 7,62 do 7,61 ppm pripada $Ar_1$, odnosno multiplet od 7,36 do 7,35 ppm pripada $Ar_2$. Treći multiplet od 7,32 do 7,30 ppm odgovara piridnskom protonu $Py_3$. Dodatno, iz COSY spektara (slike 8 i 10) vide se sprege na susjednim atomima, pa se tako kod oba izomera vide sprege protona Py2 sa Py3, $Py_4$ sa $Py_3$ te etenskih protona $Et_1$ i $Et_2$, dok se kod *trans,trans*-**1** dodatno vidi i sprega aromata $Ar_1$ i $Ar_2$. Uspoređujući spektre na slikama 6 i 7 vidi se pomak protona kod *trans,trans*-**1** u niže magnetsko polje što se objašnjava većom planarnošću tog sustava.



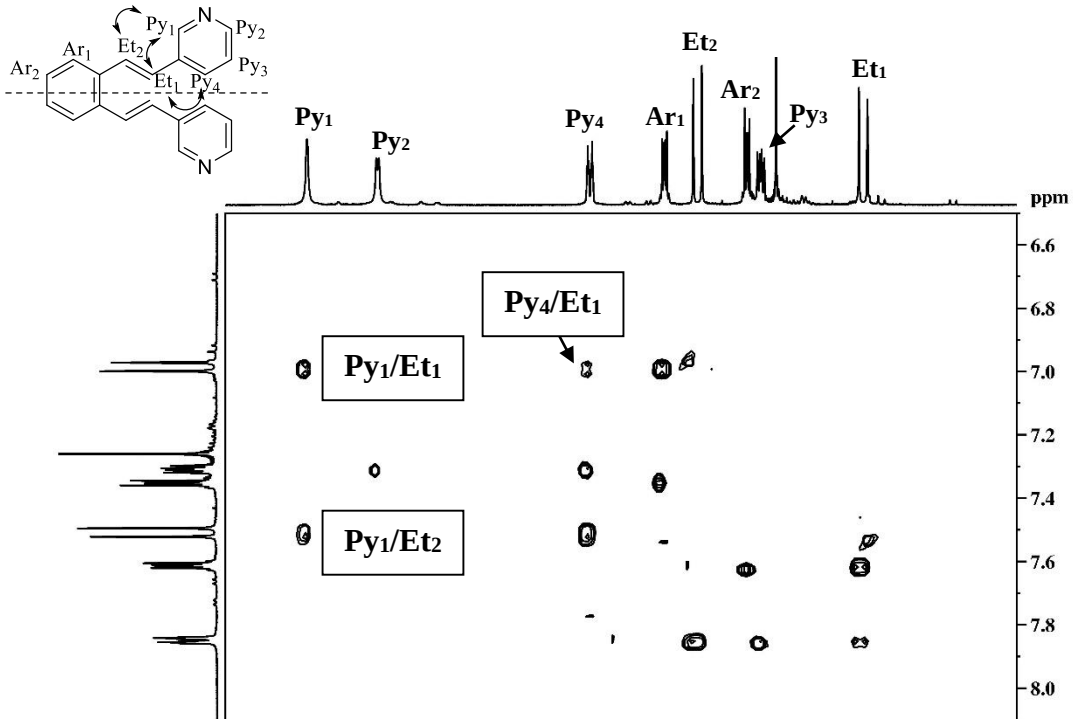

**Slika 8.** COSY spektar spoja *cis,cis* -**1**



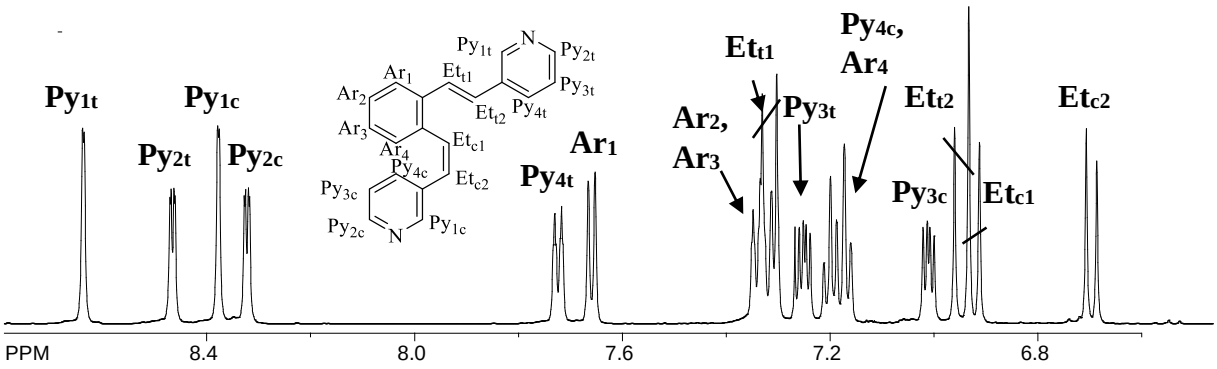

**Slika 9.** NOESY spektar spoja *cis*,*cis*-**1**




**Slika 10.** COSY spektar spoja *trans*,*trans*-**1**



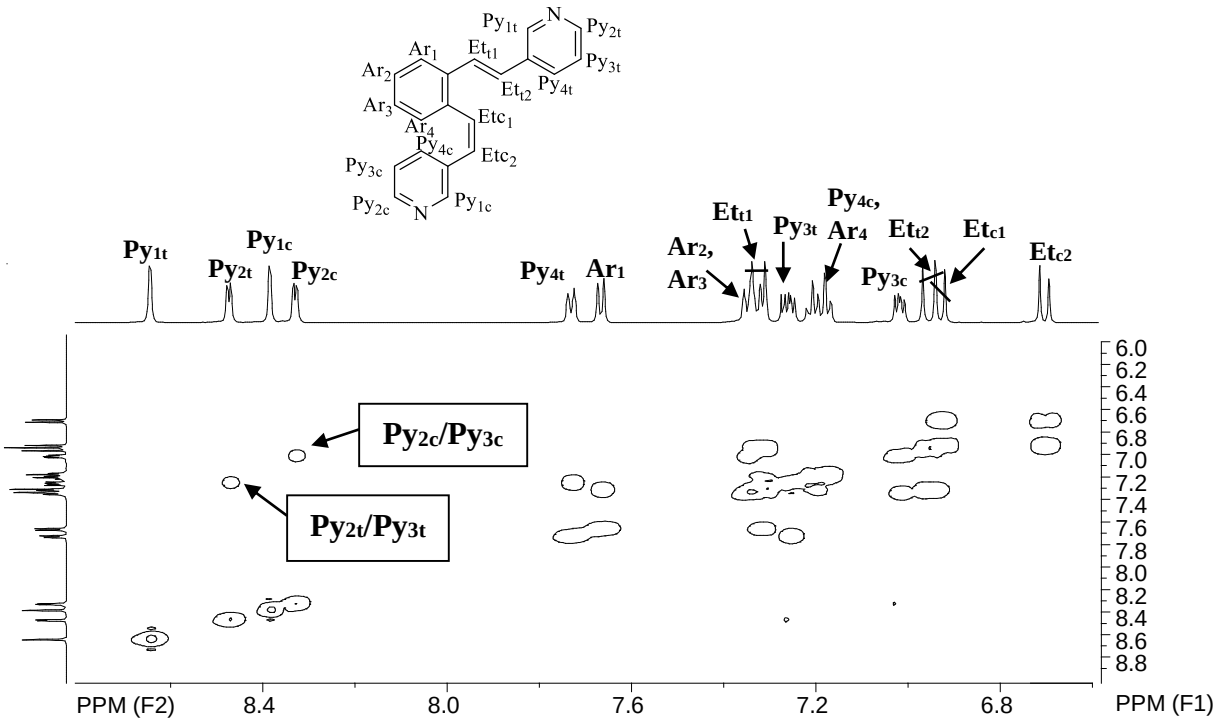

**Slika 11.** NOESY spektar spoja *trans,trans*-**1**



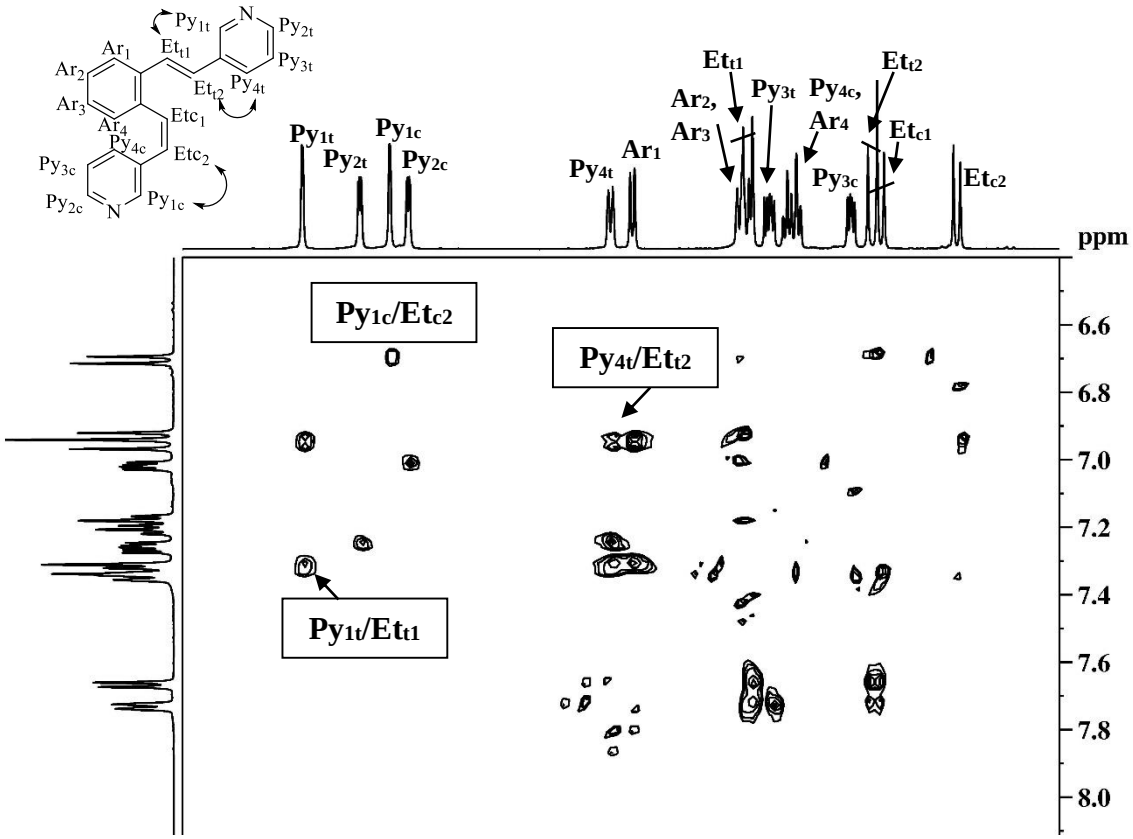

**Slika 12.** $^{1}$H NMR spektar *cis,trans*-**1**

Za *cis,trans*-**1** izomer (slika 12) vidljiva su četiri signala pomaknuta u niža polja od kojih su dva singleta te dva dubleta, a pripadaju piridinskim protonima $Py_1$ i $Py_2$ u susjedstvu dušika. Pomak protona $Py_{1t}$ u niže magnetsko polje (na 8,68 ppm) u odnosu na singlet $Py_{1c}$ (na 8,38 ppm) objašnjava se većom planarnošću sustava kod *trans*-konfiguracije. Dodatno, iz NOESY spektra (slika 14) vidi se sprega protona $Py_{1t}$ s etenskim protonom $Et_{t1}$ koji se nalazi na 7,32 ppm sa spregom od 16,6 Hz karakterističnom za *trans*-konfiguraciju, odnosno sprega $Py_{1c}$ s etenskim protonom $Et_{c2}$ na 6,69 ppm s konstantom sprege od 12,1 Hz što odgovara *cis*-

konfiguraciji. Dublet na 8,46 ppm sa spregom od 4,7 Hz pripada protonu $Py_{2t}$, dok dublet na 8,32 ppm sa istom spregom pripada $Py_{2c}$. Na 7,73 ppm sa spregom od 7,9 Hz nalazi se dublet protona $Py_{4t}$, što se potvrđuje NOESY spektrom u kojem se navedeni proton spreže s etenskim $Et_{t2}$ iz dubleta na 6,95 ppm sa spregom od 16,4 Hz karakterističnom za *trans*-konfiguraciju. Iz COSY spektra (slika 13) vidi se sprega protona $Py_{2c}$ sa $Py_{3c}$ koji se nalazi na 7,01 ppm. Preostali etenski proton *cis*-konfiguracije $Et_{c1}$ nalazi se na 6,72 ppm sa spregom od 12,2 Hz. Multiplet od 7,27 do 7,24 ppm odgovara protonu $Py_{3t}$, a multiplet od 7,12 do 7,16 ppm odgovara $Py_{4c}$ protonu preklopljenom s aromatom $Ar_4$. Dublet na 7,65 ppm sa spregom od 7,9 Hz pripada aromatu $Ar_1$, dok su se aromati $Ar_2$ i $Ar_3$ preklopili u multiplet od 7,35 do 7,30 ppm.

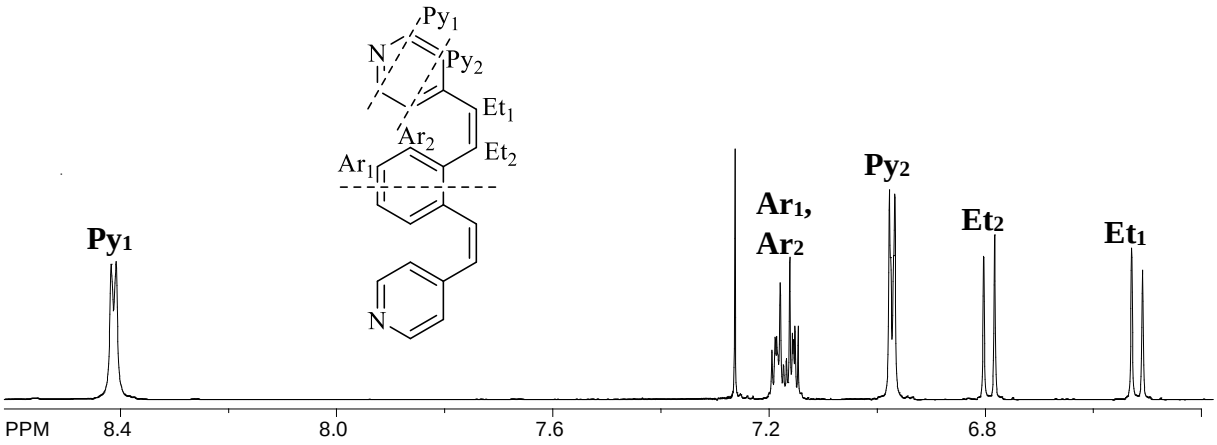



**Slika 13.** COSY spektar spoja *cis*,*trans*-**1**

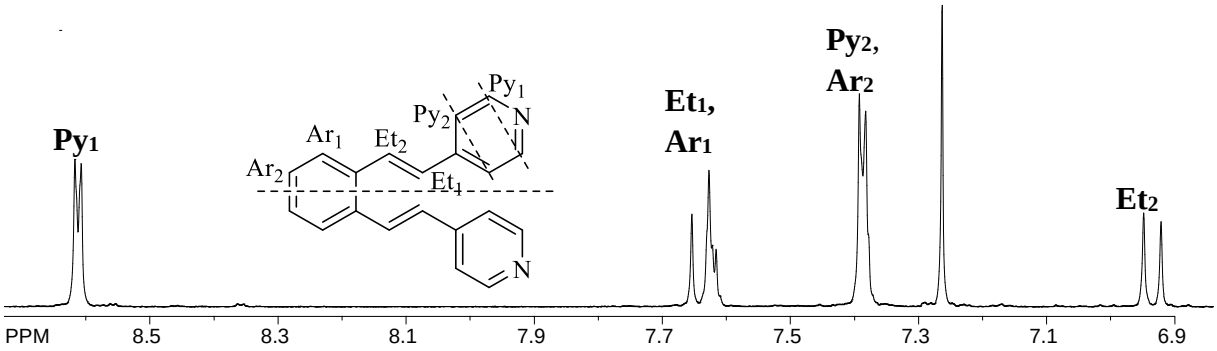



**Slika 14.** NOESY spektar spoja *cis,trans*-**1**

Na slikama 15 i 16 prikazani su dijelovi $^{1}$H NMR spektra u kojem se nalaze karakteristični signali za etenske, piridinske i aromatske protone *cis,cis*- i *trans,trans*-izomere spoja **2**. Za *cis,trans*-izomer spoja **2** $^{1}$H NMR spektar s karakterističnim signalima nalazi se na na slici 18.

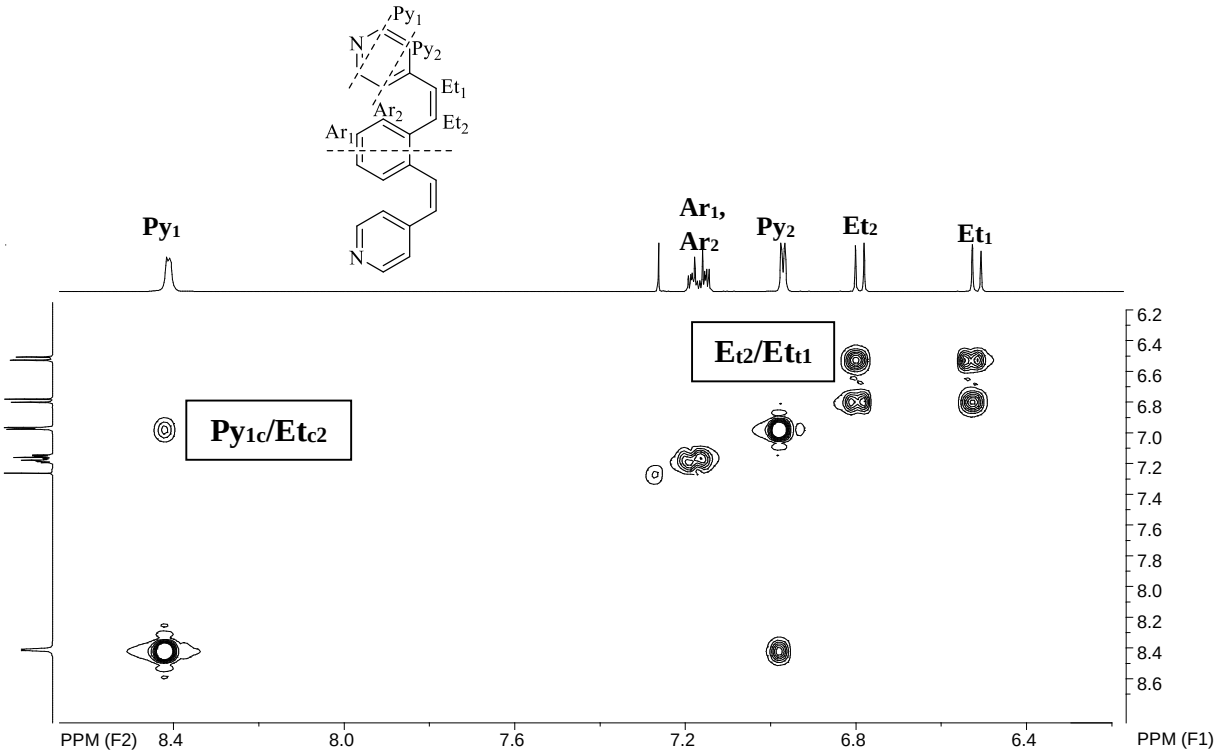



**Slika 15.** $^{1}$H NMR spektar spoja *cis,cis*-**2**

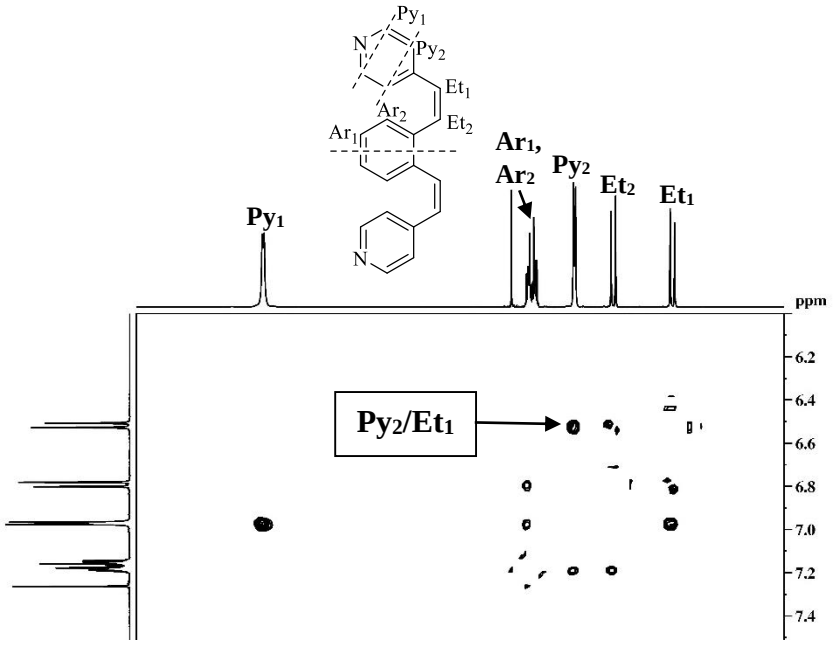



**Slika 16.** $^{1}$H NMR spektar spoja *trans,trans*-**2**

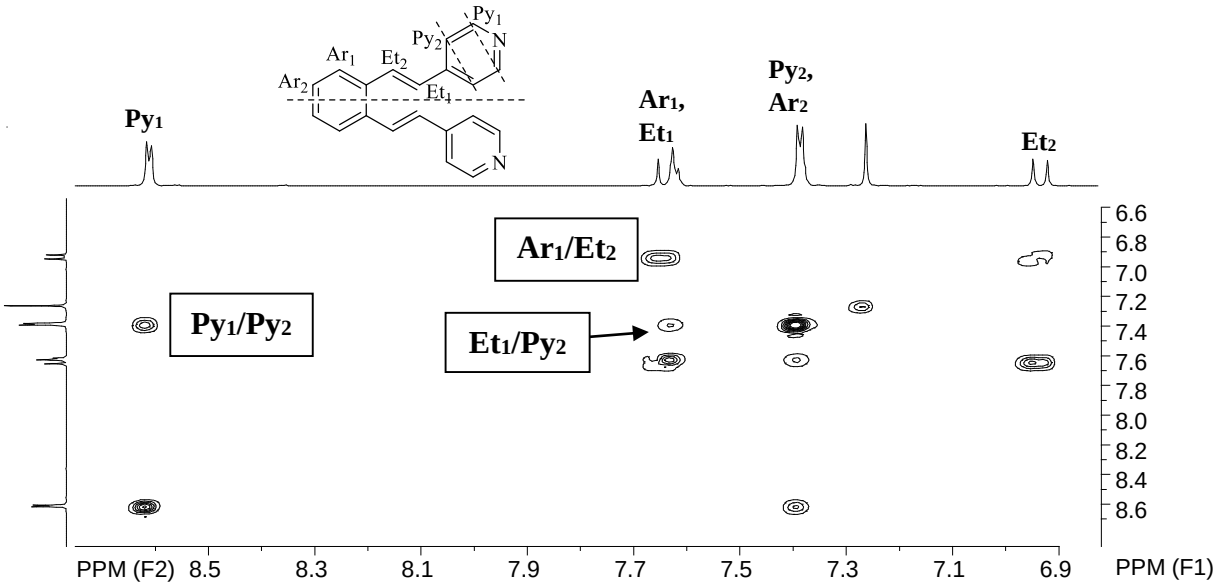
Kod *cis,cis*-**2** (slika 15) dublet na 8,41 ppm sa spregom od 5 Hz pripisuje se ekvivalentim protonima $Py_1$, dok se isti dublet kod *trans,trans*-**2** (slika 16) nalazi na 8,61 ppm sa spregom od 5,9 Hz. Etenski dubleti $Et_2$ na 6,78 ppm, odnosno $Et_1$ na 6,50 ppm (slika 16) sa spregom od 12,1 Hz potvrda su da je dobiven *cis,cis*-izomer, s obzirom da je konstanta sprege od ~ 12 Hz karakteristična za *cis*-konfiguraciju. Etenski dubleti kod *cis,cis*-**2** određeni su NOESY spektrom (slika 18) gdje se $Et_1$ spreže s protonom $Py_2$ kojem se pripisuje dublet na 6,66 ppm sa spregom od 5,9 Hz. Dublet na 6,93 ppm (slika 16) sa spregom od 16,1 Hz ukazuje na *trans,trans*-izomer te se pripisuje etenskom protonu $Et_2$. Ti se protoni u COSY spektru (slika 19) sprežu s aromatom $Ar_1$ iz multipleta od 7,65 do 7,62 ppm. U navedenom multipletu s aromatom je preklopljen etenski proton $Et_1$ koji se u COSY spektru spreže s $Py_2$ iz dubleta na 7,39 ppm sa spregom od 5,88 Hz. Preostali aromat $Ar_2$ kod *trans,trans*-**2** u spektru je preklopljen s piridinskim protonom $Py_2$ u dublet. Multiplet od 7,19 do 7,14 ppm kod *cis,cis*-izomera pripisuje se aromatima $Ar_1$ i $Ar_2$. Dodatno, u COSY spektru *cis,cis*-**2** vidi se sprega piridinskih protona $Py_1$ i $Py_2$ te etenskih protona $Et_1$ i $Et_2$, dok se kod *trans,trans*-**2** uz spregu $Py_1$ i $Py_2$, vide sprege aromatskog $Ar_1$ sa etenskim $Et_2$ te piridinskog $Py_2$ sa etenskim protonom $Et_1$.



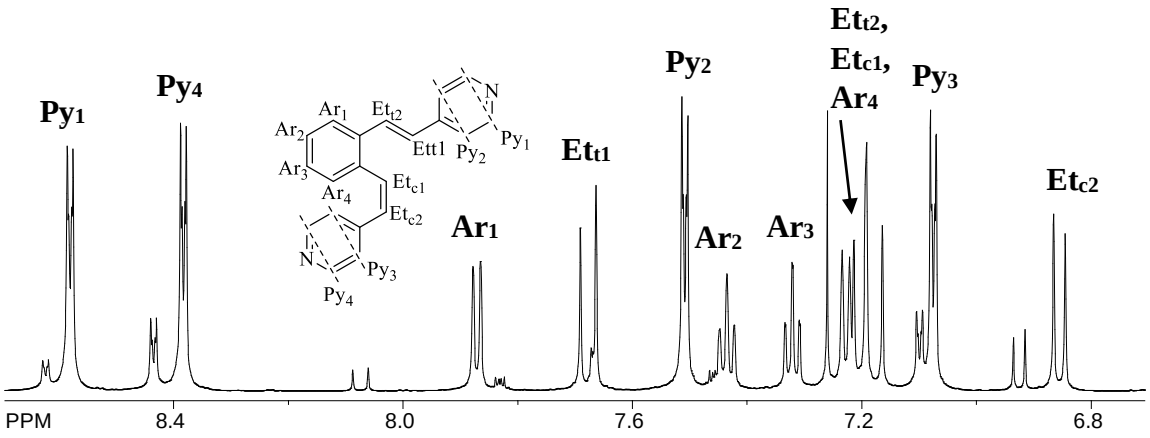

**Slika 17.** COSY spektar spoja *cis*,*cis*-**2**




**Slika 18.** NOESY spektar spoja *cis*,*cis*-**2**




**Slika 19.** COSY spektar spoja *trans,trans*-**2**

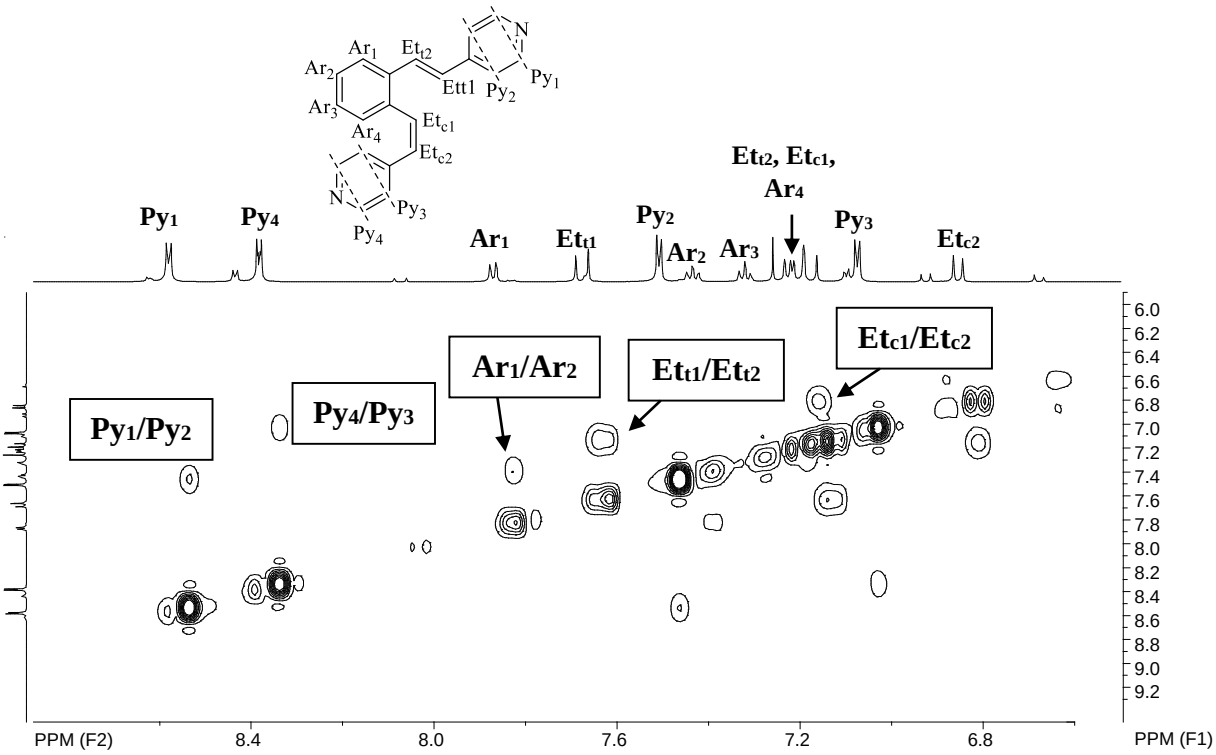



**Slika 20.** $^{1}$H NMR spektar spoja *cis,trans*-**2**

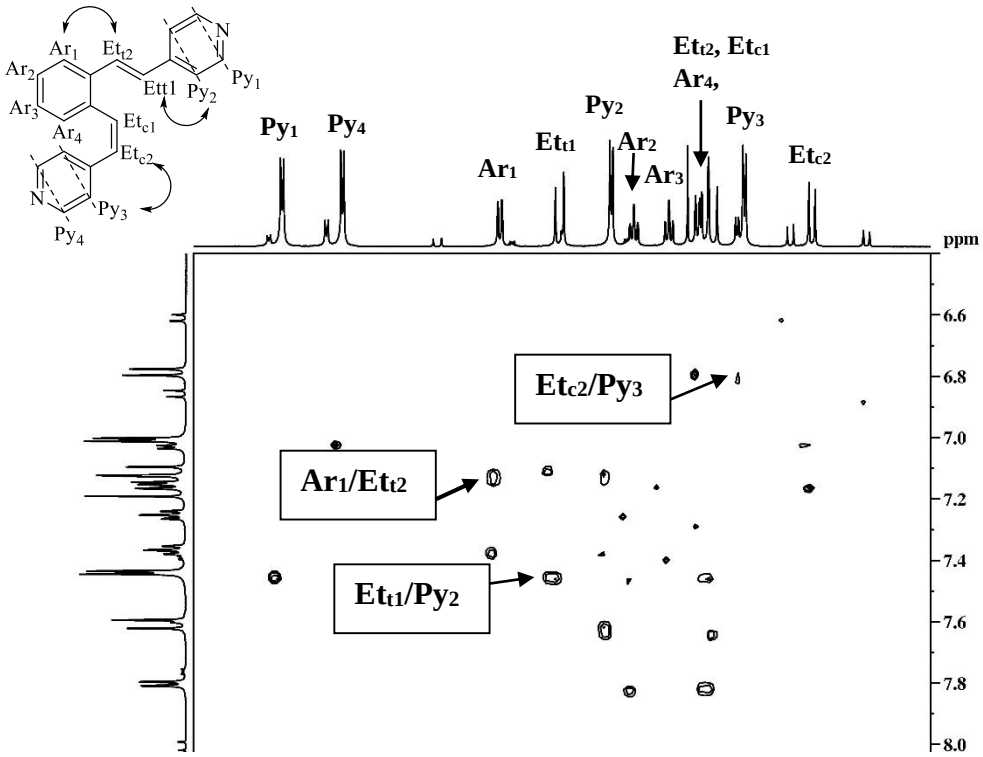
Za *cis,trans*-**2** izomer vidljiva su dva signala pomaknuta u niža polja, a pripadaju piridinskim protonima $Py_1$ i $Py_4$ koji se nalaze u susjedstvu dušika. Protoni su određeni COSY spektrom (slika 21) gdje se vidi sprega $Py_4$ i $Py_3$ protona te sprega $Py_1$ i $Py_2$ protona. Stoga, dublet na 8,58 ppm pripada protonu $Py_1$, a dublet na 8,38 ppm protonu $Py_4$ te oba imaju spregu od 6,1 Hz.

Iz NOESYspektra određuje se konformacija dobivenog spoja s obzirom na sprezanje dubleta piridinskih protona $Py_2$ i $Py_3$, pa se tako dublet $Py_2$ na 7,51 ppm sa spregom od 6,2 Hz spreže s etenskim protonom $Et_{t1}$ na 7,68 ppm sa spregom od 16,3 Hz, dok se dublet protona $Py_3$ na 7,07 ppm sa spregom od 6,1 Hz spreže s etenskim $Et_{c2}$ kojem odgovara dublet na 6,85 ppm sa

spregom od 12,1 Hz. U multipletu od 7,23 do 7,17 s $Et_{t2}$ preklopljeni su $Et_{c1}$ i $Ar_4$. Aromatski proton $Ar_1$ odgovara dubletu na 7,87 ppm sa spregom od 7,8 Hz, a u NOESY spektru spreže se s etenskim $Et_{t2}$, odnosno u COSY spektru s aromatskim $Ar_2$ protonom kojem se pripisuje triplet na 7,43 ppm sa spregom od 7,6 Hz. Drugi triplet u $^1$H NMR spektru na 7,32 ppm sa spregom od 7,5 Hz odgovara aromatskom protonu $Ar_3$.

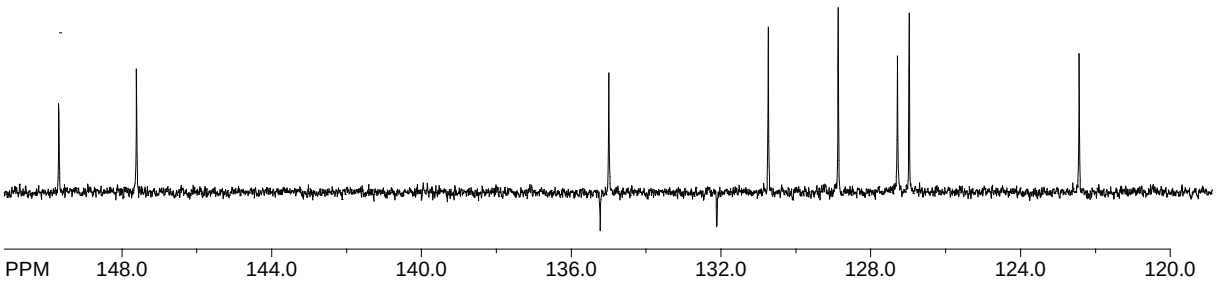



**Slika 21.** COSY spektar spoja *cis*,*trans*-**2**

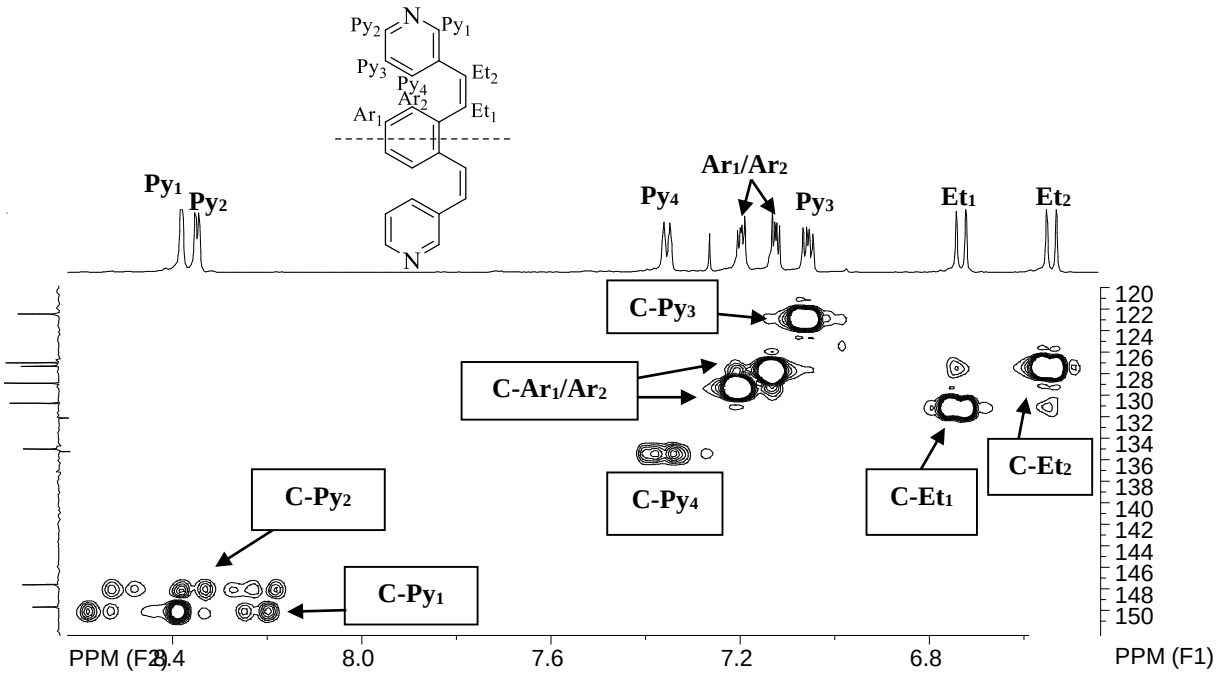



**Slika 22.** NOESY spektar spoja *cis,trans*-**2**

Na slikama od 23-34 prikazani su dijelovi $^{13}$C NMR spektara spojeva **1** i **2** s odgovarajućim 2D HETCOR spektrima na kojima je prikazana korelacija C i H atoma u navedenim spojevima.

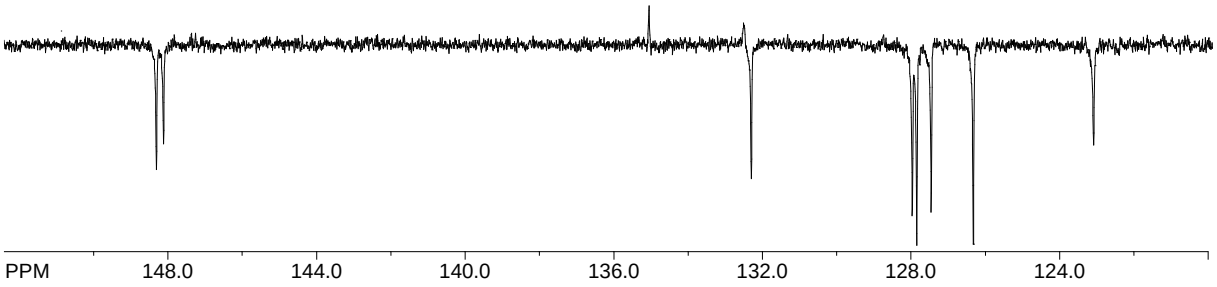



**Slika 23.** $^{13}$C NMR (APT) spektar spoja *cis,cis*-**1**

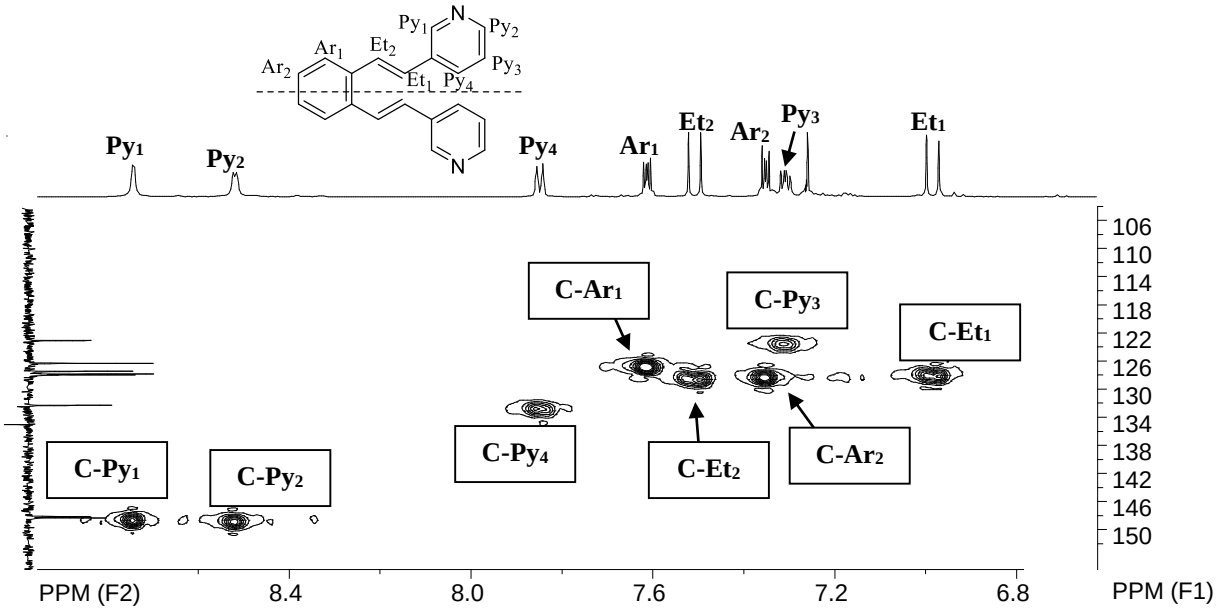



**Slika 24.** 2D-HETCOR spektar spoja *cis,cis*-**1**

U $^{13}$C NMR spektru *cis,cis*-**1** (slika 23) vidi se deset signala, od kojih dva pripadaju singletima, a preostalih osam dubletima. Signali za najodsjenjenije C atome pripadaju C-$Py_1$ i C-$Py_2$ na 149,7 ppm i 147,6 ppm. C atomu C-$Py_4$ na kojem leži $Py_4$ H-atom pripisuje se signal na 135,0 ppm, a najzasjenjenijem C-$Py_3$ odgovara signal na 122,4 ppm. Etenski C-atom C-$Et_1$ nalazi se na 130,7 ppm, a C-$Et_2$ na 127,0 ppm. Aromatima C-$Ar_1$ i C-$Ar_2$ pripadaju signali na 128,9 ppm i 127,3 ppm gdje se ne može sa sigurnošću odrediti kojem signalu pripada koji aromat. Singleti daju signale na 135,2 ppm i 132,1 ppm.

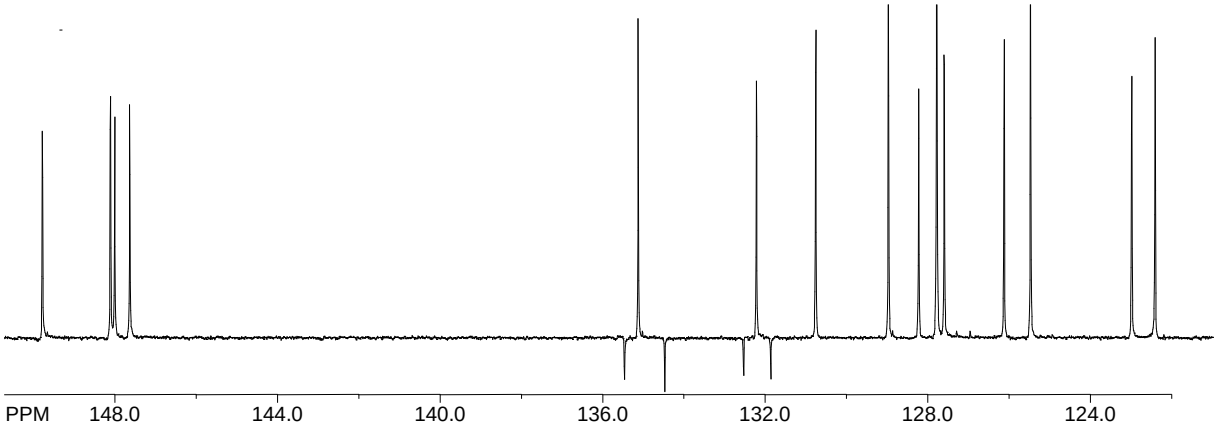



**Slika 25.** $^{13}$C NMR (APT) spektar spoja *trans,trans*-**1**

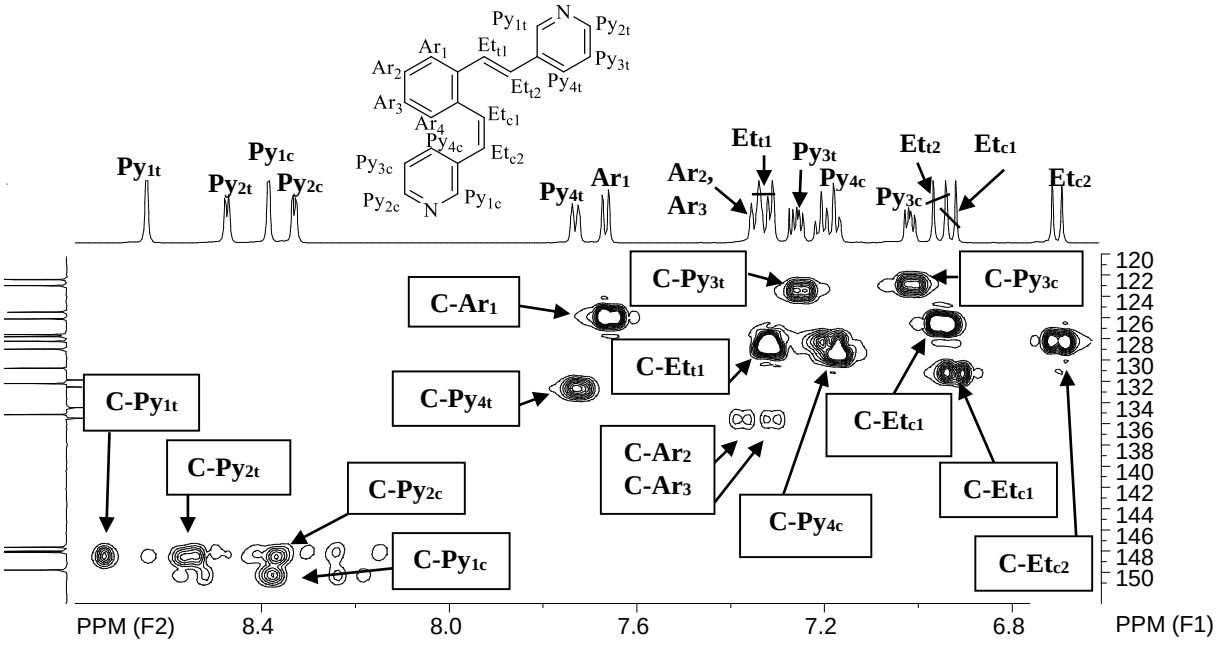



**Slika 26.** 2D-HETCOR spektar *trans,trans*-**1**

Kod *trans,trans*-**1** (slika 25) piridinski C-atomi C-$Py_1$ i C-$Py_2$ odsjenjeni su u niža polja i daju signale koji se vide na 148,3 ppm i 148,1 ppm. Piridinski C-atom C-$Py_4$ daje signal na 132,3 ppm, a kao i kod *cis,cis*-**1** najzasjenjeniji je C-atom C-$Py_3$ kojem odgovara signal na 123,1 ppm. Od aromata odsjenjeniji je C-$Ar_2$ na 127,8 ppm, a C-$Ar_1$ nalazi se na 126,3 ppm. Etenskim C-atomima C-$Et_2$ i C-$Et_1$ pripadaju signali na 128,0 ppm i 127,5 ppm. Singleti daju signale na 135,1 ppm i 132,5 ppm. Usporedbom signala *trans,trans*-**1** sa signalima *cis,cis*-**1** (slika 23) vidi se kako C-atomi *cis,cis*-izomera jače osjećaju magnetsko polje, pa su pomaknutiji u niža polja za razliku od C-atoma *trans,trans*-izomera (Slika 25).

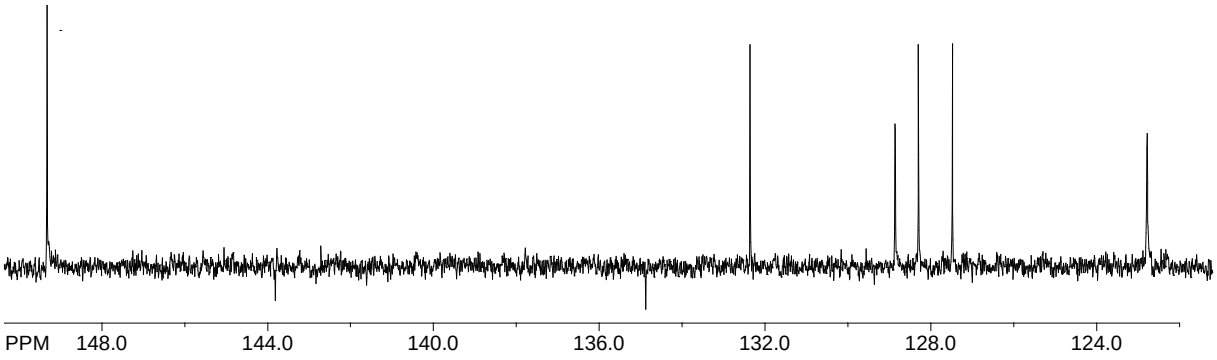



**Slika 27.** $^{13}$C NMR (APT) spektar spoja *cis,trans*-**1**

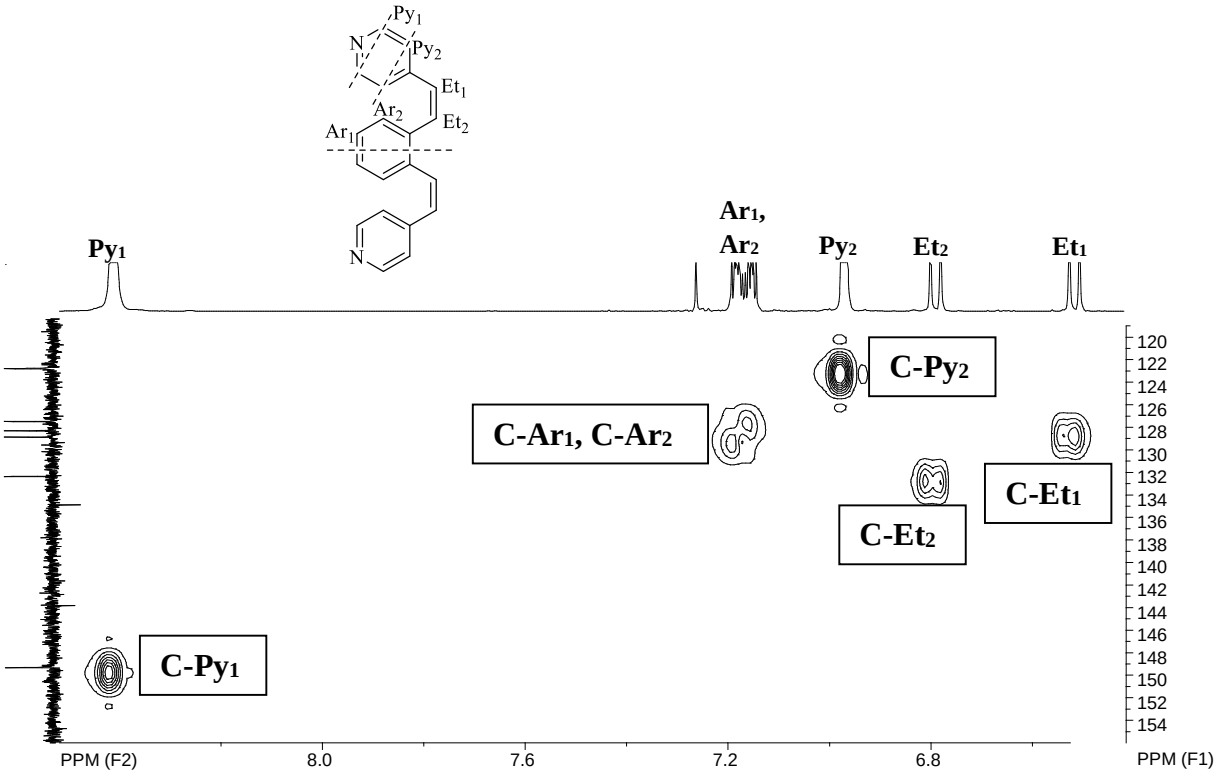



**Slika 28.** 2D-HETCOR spektar spoja *cis,trans*-**1**

Kod *cis,trans*-**1** u $^{13}$C NMR spektru (slika 27) vide se četiri signala jezgri C-atoma odsjenjenih u niža polja, a pripadaju jezgrama piridinskih ugljika C-$Py_1$ i C-$Py_2$ u *cis*- i *trans*-konfiguraciji. Jezgre ugljika C-$Py_{1c}$ i C-$Py_{2c}$ pomaknutije su na 149,8 ppm i 148,2 ppm, za razliku od jezgara ugljika C-$Py_{1t}$ i C-$Py_{2t}$ u *trans*-konfiguraciji koje se nalaze na 148,0 ppm odnosno 147,6 ppm. Aromati C-$Ar_2$ i C-$Ar_3$ preklopljeni su na 135,1 ppm dok se C-$Ar_4$ nalazi na 127,6 ppm, a C-$Ar_1$ na 125,5 ppm. Signalu na 132,2 ppm odgovara C-$Py_{4t}$ u *trans*-konfiguraciji, a signalu na 129,0 ppm pripisuje se C-$Py_{4c}$ u *cis*-konfiguraciji. Najzasjenjenije su jezgre ugljika C-$Py_{3t}$ i C-$Py_{3c}$ čiji se signali nalaze na 123,0 ppm i 122,4 ppm. Od etenskih C-atoma odsjenjeniji su oni u *cis*- od onih u *trans*-konfiguraciji. Prema tome, signal na 130,8 ppm pripisuje se C-$Et_{c1}$, a na 127,8 ppm odgovara C-$Et_{c2}$. Signali na 128,2 ppm i 126,1 ppm odgovaraju C-$Et_{t1}$ i C-$Et_{t2}$. Četiri singleta, dva piridinska i dva aromatska, nalaze se na 135,5 ppm, 134,5 ppm, 132,5 ppm te 131,9 ppm.

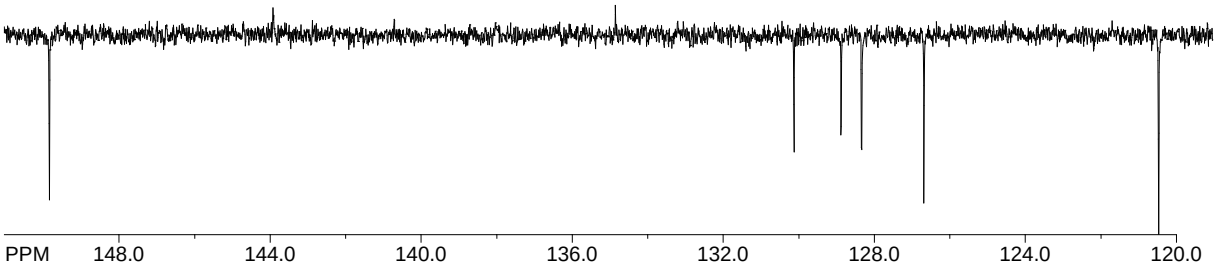



**Slika 29.** $^{13}$C NMR (APT) spektar spoja *cis,cis*-**2**

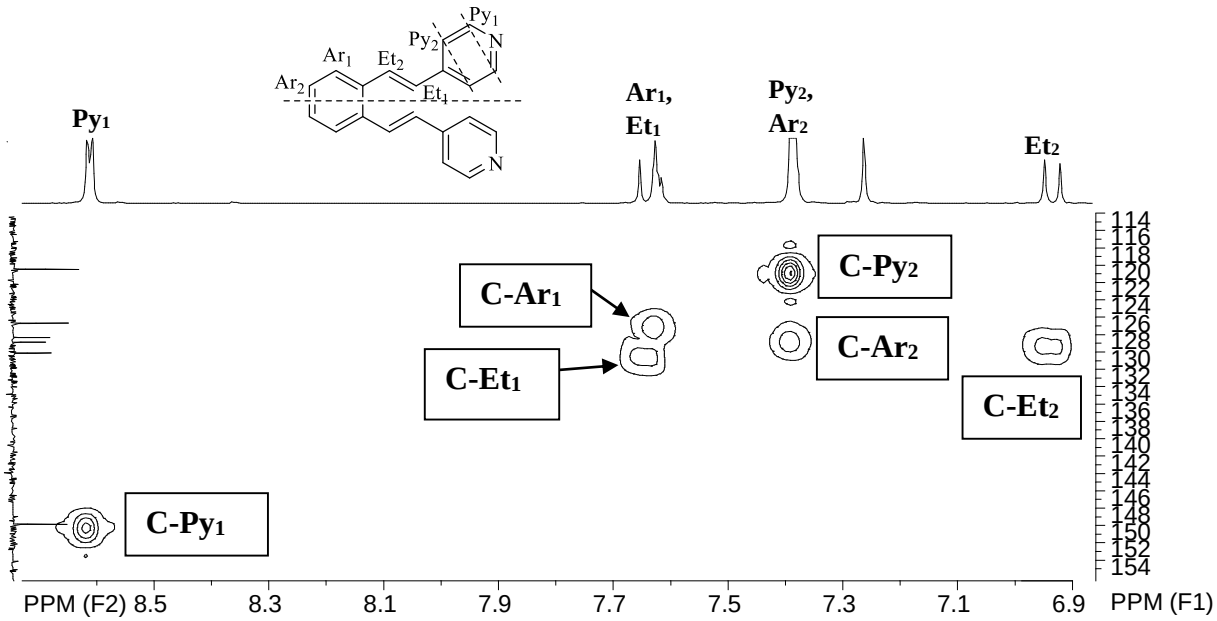



**Slika 30.** 2D-HETCOR spektar spoja *cis,cis*-**2**

Iz $^{13}$C NMR spektra *cis,cis*-**2** izomera (slika 29) vidi se osam signala, dva singleta te šest dubleta od kojih najodsjenjeniji na 149,3 ppm pripada jezgri C-$Py_1$ ugljika. Jezgre etenskih ugljika C-$Et_2$ i C-$Et_1$ daju signale na se na 132,4 ppm i 128,3 ppm. Signalima na 128,9 ppm i 127,5 ppm pripadaju aromatski C-atomi C-$Ar_1$ i C-$Ar_2$ gdje se ne može sa sigurnošću odrediti kojem pripada koji signal. Najzasjenjeniji signal na 122,8 ppm odgovara C-$Py_2$. Dva singleta daju signale na 143,8 ppm i 134,9 ppm.

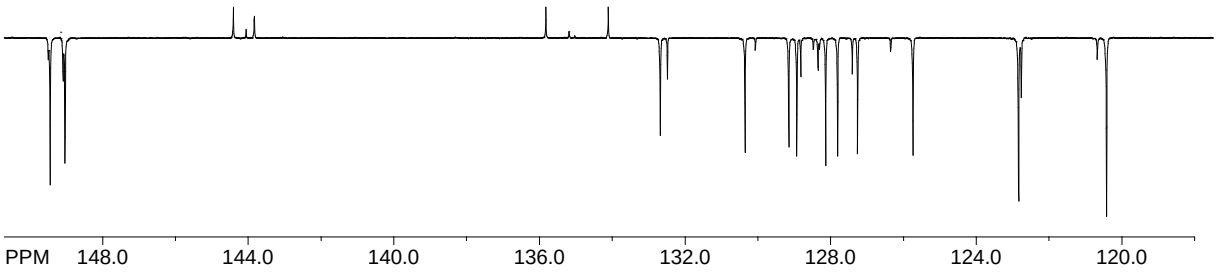



**Slika 31.** $^{13}$C NMR (APT) spektar spoja *trans,trans*-**2**

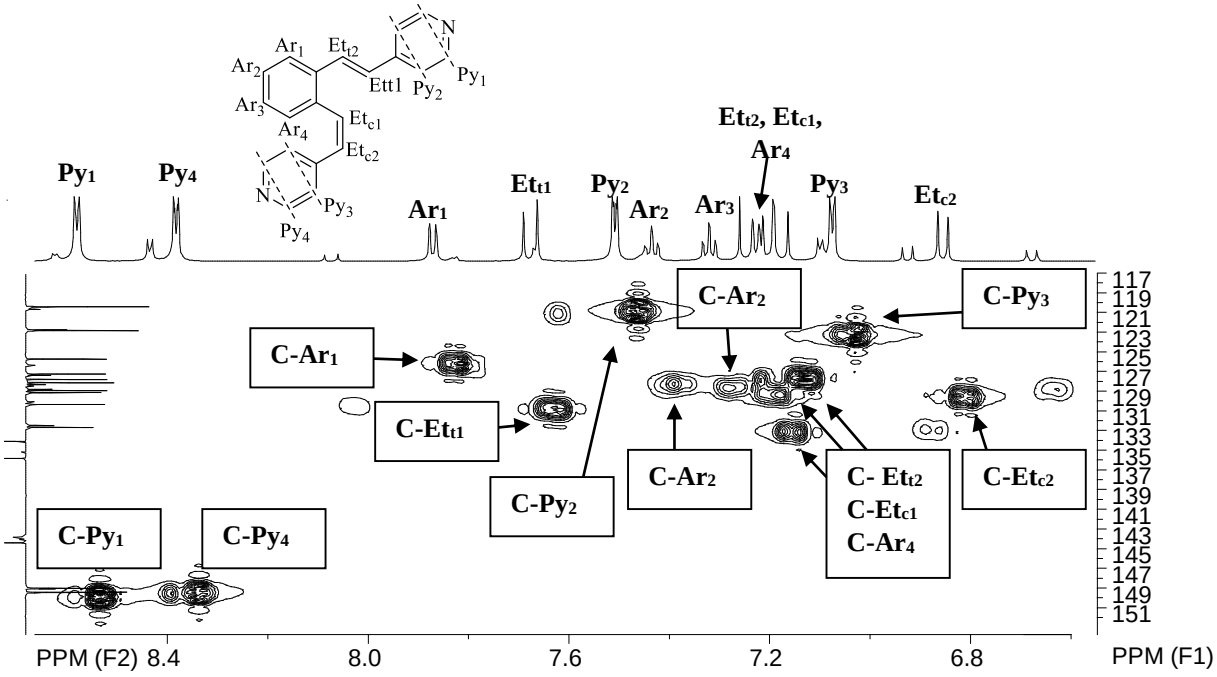



**Slika 32.** 2D-HETCOR spektar *trans,trans*-**2**

Kod *trans,trans*-**2** (slika 31) piridinski C-atomi C-$Py_1$ i C-$Py_2$ nalaze se na 149,8 ppm i 120,5 ppm. Jezgre aromatskih ugljika C-$Ar_2$ i C-$Ar_1$ pripisuju se signalima na 128,3 ppm i 126,7 ppm. Etenski C-atomi C-$Et_1$ i C-$Et_2$ su odsjenjeniji te se nalaze na 130,1 ppm i 128,9 ppm. Singleti se vide na 143,9 ppm i 134,8 ppm. Kemijski pomaci signala u $^{13}$C NMR spektru *trans,trans*-**2** ne razlikuju se značajno od onih u $^{13}$C NMR spektru *cis,cis*-**2** (slika 29).




**Slika 33**. $^{13}$C NMR (APT) spektar spoja *cis,trans*-**2**



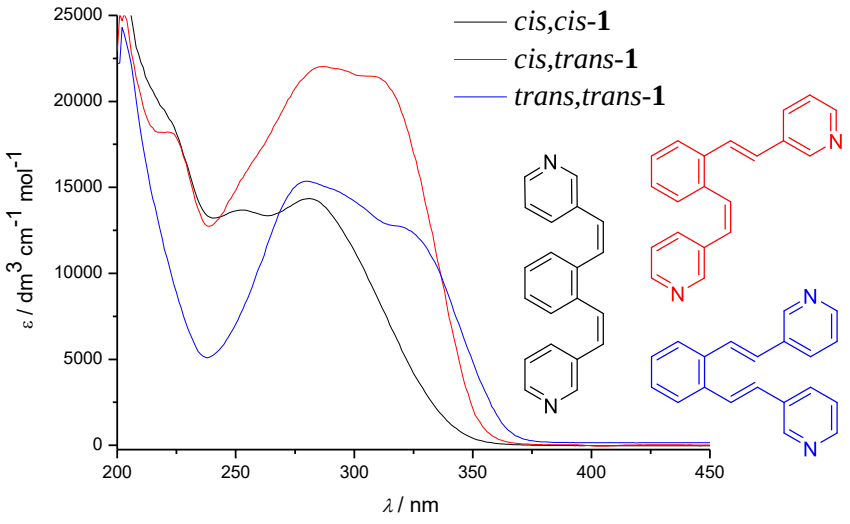

**Slika 34.** 2D-HETCOR spektar spoja *cis,trans*-**2**

U $^{13}$C NMR spektru *cis,trans*-**2** (slika 33) vide se dva signala pomaknuta u niža polja, a odgovaraju jezgrama piridinskih ugljika C-Py$_1$ i C-Py$_4$ u *cis*- i *trans*-konfiguraciji. Pomaknutiji je ugljik *trans*-konfiguracije C-Py$_1$ dajući signal na 149,4 ppm, za razliku od C-Py$_4$ *cis*-konfiguracije čiji se signal nalazi na 149,0 ppm. Etenski C-atomi daju dublete čiji se signali javljaju u području od 133,0 ppm do 128,0 ppm, gdje su jezgre etenskih ugljika *trans*-konfiguracije odsjenjenije u niža polja. Prema tome, signali na 132,7 ppm i 130,4 ppm odgovaraju C-Et$_{t2}$ i C-Et$_{t1}$, dok se signali na 129,1 ppm i 128,9 ppm pripisuju C-Et$_{c2}$ i C-Et$_{c1}$. Signali na 128,1 ppm i 127,8 ppm pripisuju se C-atomima C-Ar$_3$ i C-Ar$_2$, dok C-Ar$_4$ i C-Ar$_1$ daju signale na 127,2 ppm i 125,7 ppm. Najzasjenjenije su jezgre ugljika C-Py$_3$ i C-Py$_2$ čiji se signali nalaze na 122,8 ppm i 120,4 ppm. Signali četiri singleta nalaze se na 144,4 ppm, 143,8 ppm, 135,8 ppm i 134,1 ppm.

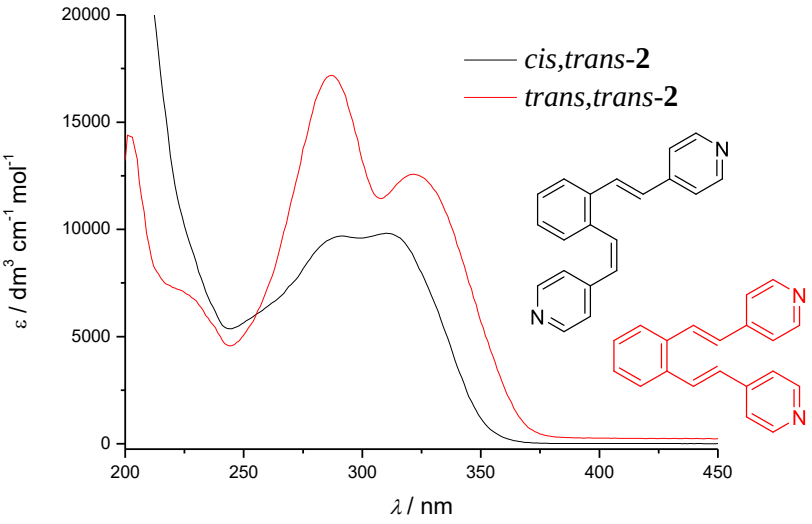
Sintetiziranim čistim izomerima 3,3'-i 4,4'-disupstituiranih derivata piridina (**1** i **2**) snimljeni su UV spektri. Iz rezultata prikazanih na slikama 35 i 36 vidljivo je da izomeri apsorbiraju UV zračenje u području valnih duljina od ~ 240 nm do 280 nm za *cis,cis*-izomer **1**, od 225 nm do 325 nm za *cis,trans*-izomer **1**, odnosno od 245 nm do 325 nm za *cis,trans*-izomer **2**, te od 240 do 340 nm za *trans,trans*-izomer **1**, odnosno od 220 do 340 nm za *trans,trans*-izomer **2**.

Usporedbom UV spektara (slika 35) izomera spoja **1** vidljivo je da *cis,trans*-**1** ima najveći apsorpcijski koeficijent, a potom *trans,trans*-**1** što je posljedica prisutnosti konjugiranog π sustava u navedenim izomerima. Ujedno, izomeri pokazuju batokromni i hiperkromni pomak maksimuma u odnosu na *cis,cis*-**1**, kao posljedicu veće planarnosti molekula u slučaju *trans,trans*-**1** izomera, te kao posljedicu veće delokalizacije elektrona odnosno vjerojatnosti elektronskih prijelaza.

Na slici 36 uspoređeni su UV spektri izomera spoja **2**. *Trans,trans*-izomer ima veći molarni apsorpcijski koeficijent u odnosu na *cis,trans*-**2** te pokazuje značajan batokromni i hiperkromni pomak maksimuma kao posljedicu veće planarnosti molekule, te veće delokalizacije elektrona i vjerojatnosti elektronskih prijelaza.

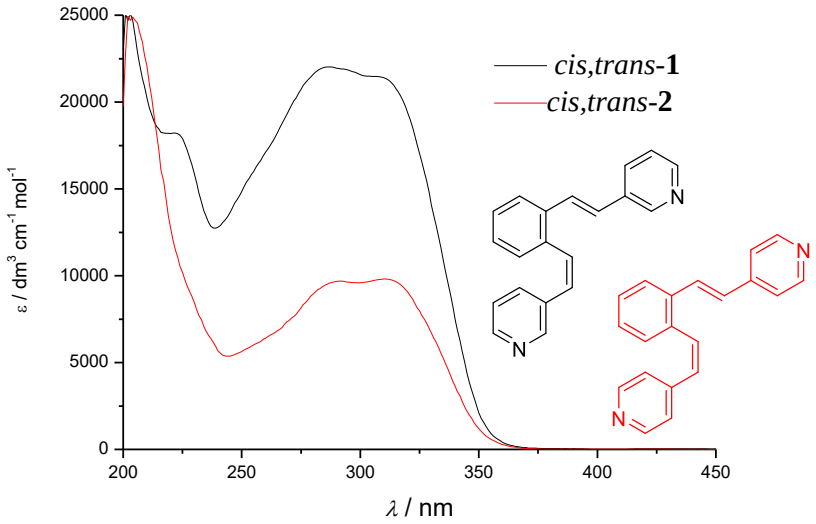



**Slika 35.** Usporedba UV spektara *cis,cis*-, *cis,trans*- *i trans,trans*-**1** izomera u 96%-tnom etanolu



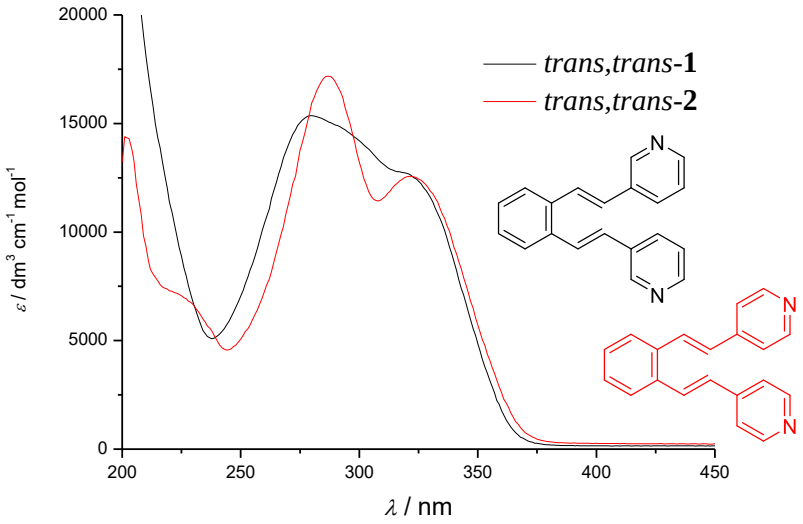

**Slika 36.** Usporedba UV spektara *cis,trans-* i *trans,trans*-**2** izomera u 96%-tnom etanolu

Usporedbom *cis,trans*-izomera spojeva **1** i **2** vidi se značajan hiperkromni pomak apsorpcije 3,3'-disupstituiranog izomera **1** u odnosu na 4,4'-disupstituirni izomer **2**. (slika 37).




**Slika 37.** Usporedba UV spektara *cis,trans-* izomera **1** i **2** u 96-tnom etanolu

Usporedbom *trans,trans*-izomera spojeva **1** i **2** vidljiv je manji hiperkromni pomak apsorpcije 4,4'-disupstituiranog izomera **2** u odnosu na 3,3'-disupstituirni izomer **1** (slika 38).

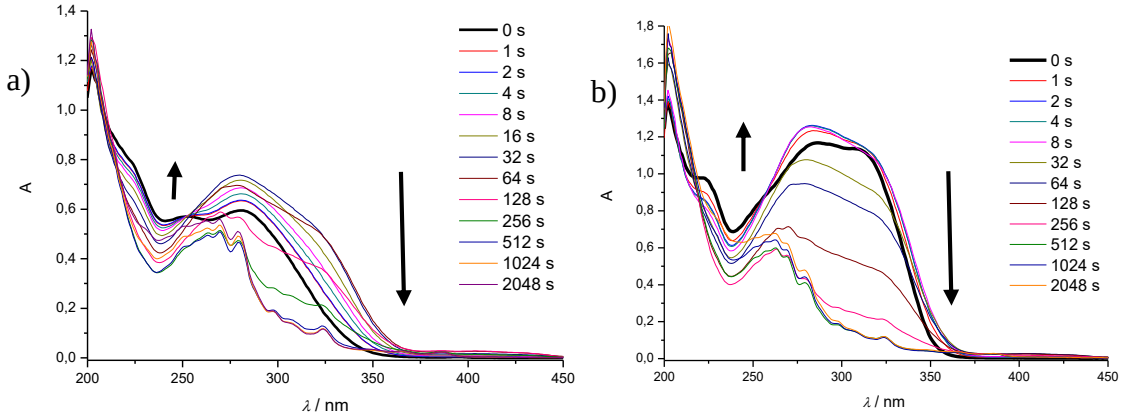



**Slika 38.** Usporedba UV spektara *trans*,*trans*-izomera **1** i **2** u 96-tnom etanolu

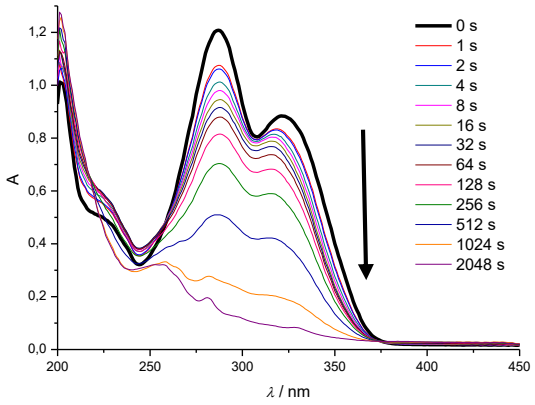
## 3.3. Fotokemija 3,3'/4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina (1,2)

### 3.3.1. Preliminarna fotokemijska ispitivanja u UV kivetama

Čisti izomeri spojeva **1** i **2** osvjetljavani su u UV kivetama na 300 nm u kratkim vremenskim periodima, a promjene su praćene UV/Vis spektroskopijom što je prikazano na slikama 39 i 40.

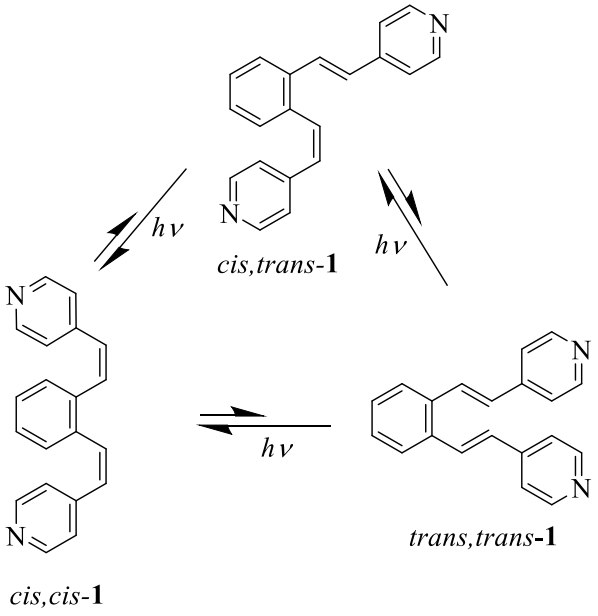



**Slika 39.** Fotoliza izomera a) *cis*,*cis*-**1** i b) *cis*,*trans*-**1**




**Slika 40.** Fotoliza izomera *trans,trans*-**2**

Fotolizom *cis,cis*-**1** dolazi do batokomnog pomaka te pomaknuća reakcije prema *trans,trans*-izomeru, pri čemu do pada ukupnog apsorpcijskog maksimuma dolazi nakon 32 s osvjetljavanja (slika 39). Nakon 128 s (2 min i 8 s) dolazi do pada apospcijskog makisimuma što može ukazivati na to da nastaju specije koje nemaju kromofore u svojoj strukturi. Kod *cis,trans*-**1** dolazi do blagog batokromnog pomaka te rasta apsorpcijskog maksimuma već nakon 4 s osvjetljavanja, što ukazuje da se ravnoteža pomiče prema *trans,trans*-izomeru (slika 39). Potpuni pad apsorpcije dolazi nakon 128 s (2 min i 8 s). Kod *trans,trans*-izomera **2** primarno dolazi do procesa izomerizacije (shema 42) što se vidi iz značajnog pada apsorpcijskog maksimuma već od prve sekunde osvjetljavanja (slika 40). U fotostacionarnoj ravnoteži favoriziran je *cis*-izomer, a time i proces *trans*-*cis*-izomerizacije.

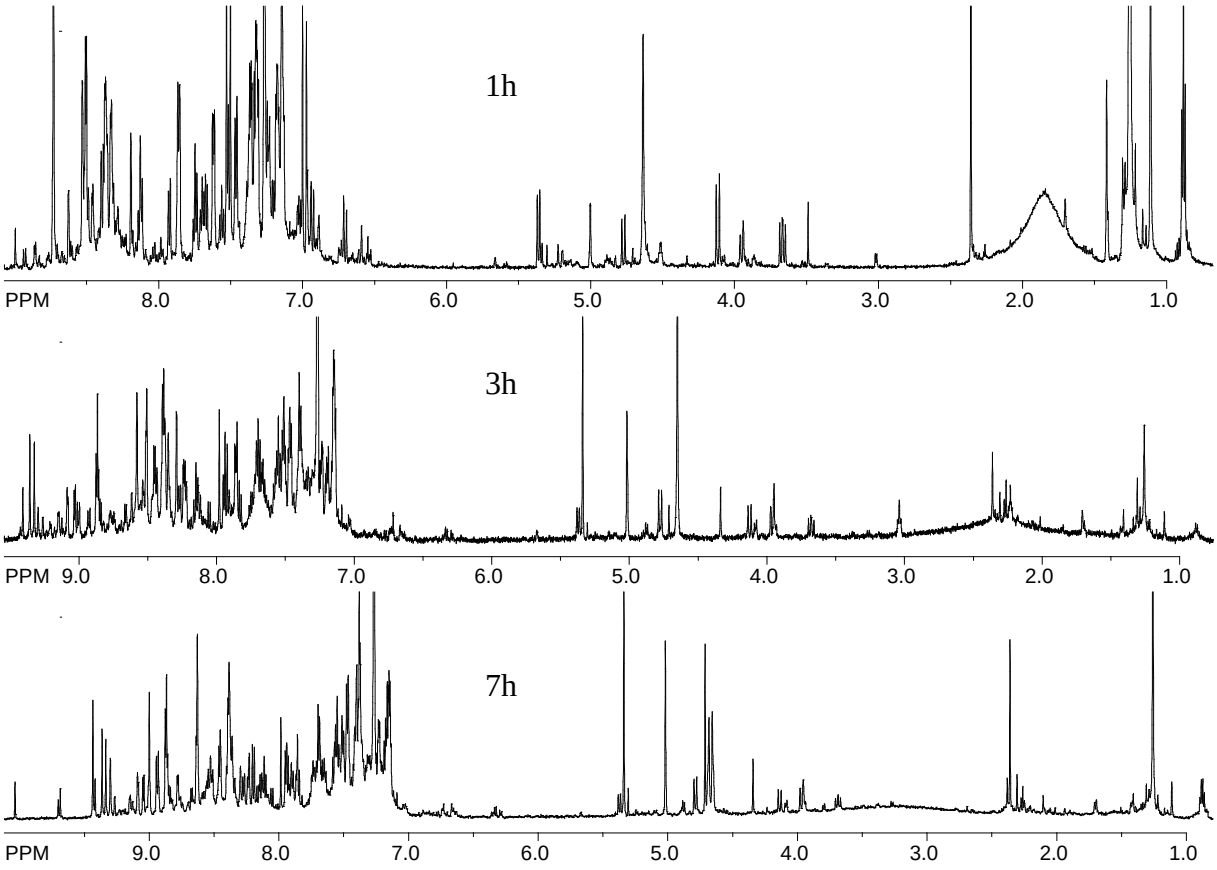



**Shema 42.** *Trans*-*cis*-izomerizacija

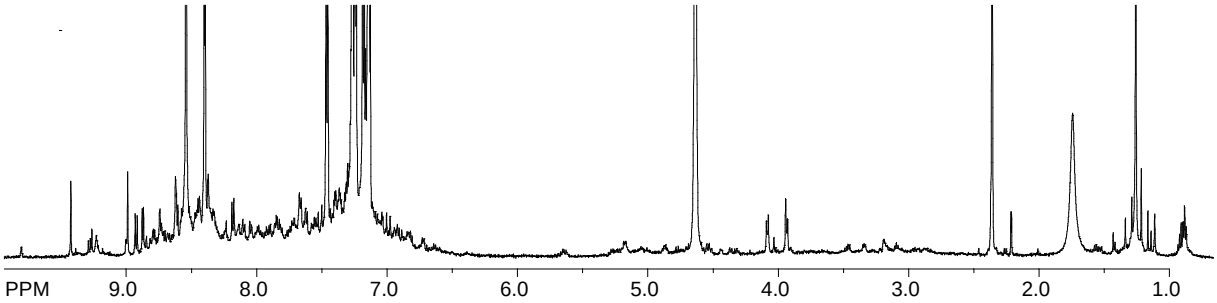
## 3.3.2. Prepararativna fotokemijska ispitivanja

Osvjetljavanje određene količine uzoraka *cis,trans*-**1** izomera provedeno je u svrhu određivanja optimalnih uvjeta za reakcije u pobuđenom stanju. Najprije su provedena osvjetljavanja u dva fotoreaktora, Luzchem i Rayonet, u različitim vremenskim uvjetima kako bi se utvrdilo koji fotoreaktor daje bolje rezultate. Uzorci su propuhani argonom, i osvjetljavani u kivetama od 9 mL na 300 nm u Luzchem reaktoru kroz 1, 3 i 7h, odnosno u kiveti od 17 mL na 300 nm u Rayonet reaktoru kroz 3h. Iz dobivenih $^{1}$H NMR spektara osvjetljavanih uzoraka može se zaključiti kako se bolje rezultati dobiju osvjetljavanjem u Rayonet fotokemijskom reaktoru, te su daljnje reakcije provođene u njemu. Na slici 41 prikazani su spektari uzorka nakon osvjetljavanja na 300 nm u Luzchem fotoreaktoru kroz 1, 3 i 7h, a na slici 40 nakon osvjetljavanja na 300 nm u Rayonet fotoreaktoru kroz 3h.

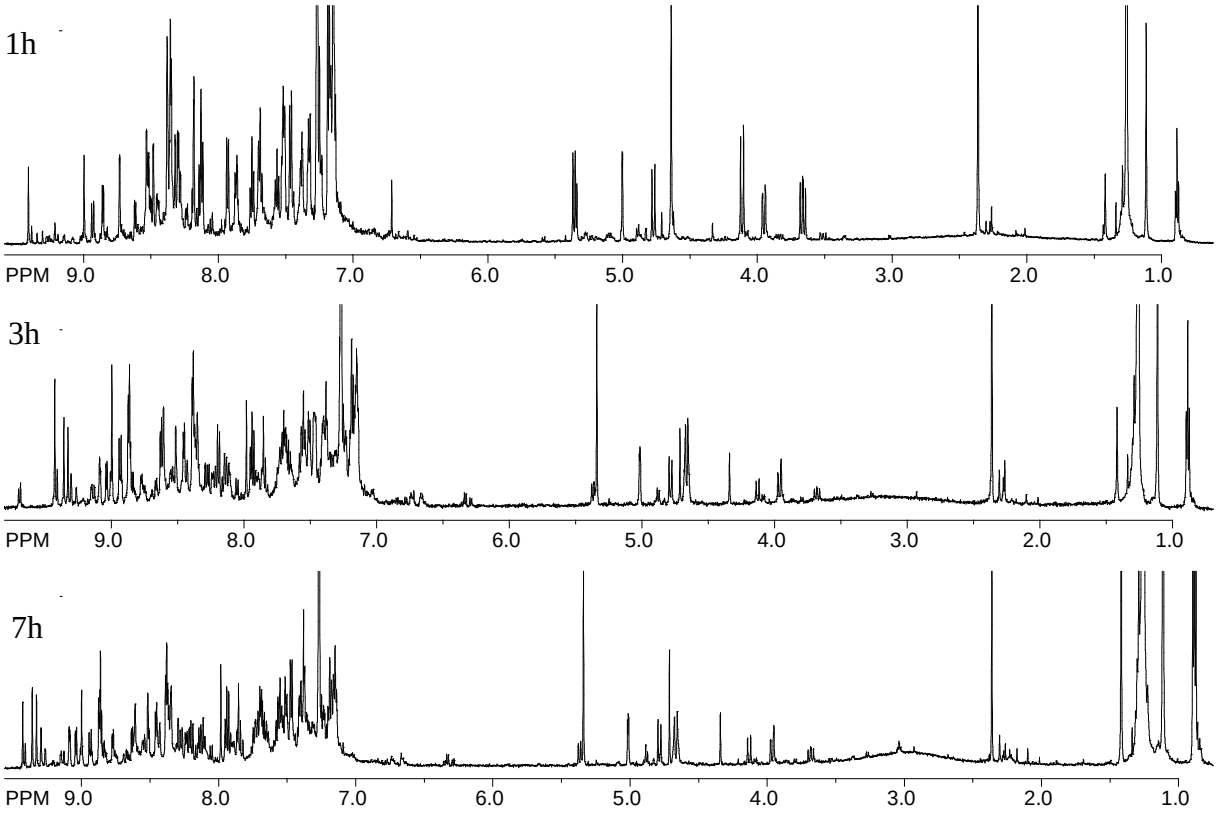
S istim uzorkom *cis,trans*-**1** izomera ponovljena su osvjetljavanja na 300 nm u Rayonet fotoreaktoru kroz 1, 3 i 7h kako bi se utvrdio optimalni vremenski period osvjetljavanja. Na slici 43 prikazani su spektri osvjetljavanog uzorka.




**Slika 41.** $^{1}$H NMR spektri uzorka *cis,trans*-**1** izomera nakon osvjetljavanja u Luzchem fotoreaktoru kroz 1, 3 i 7h

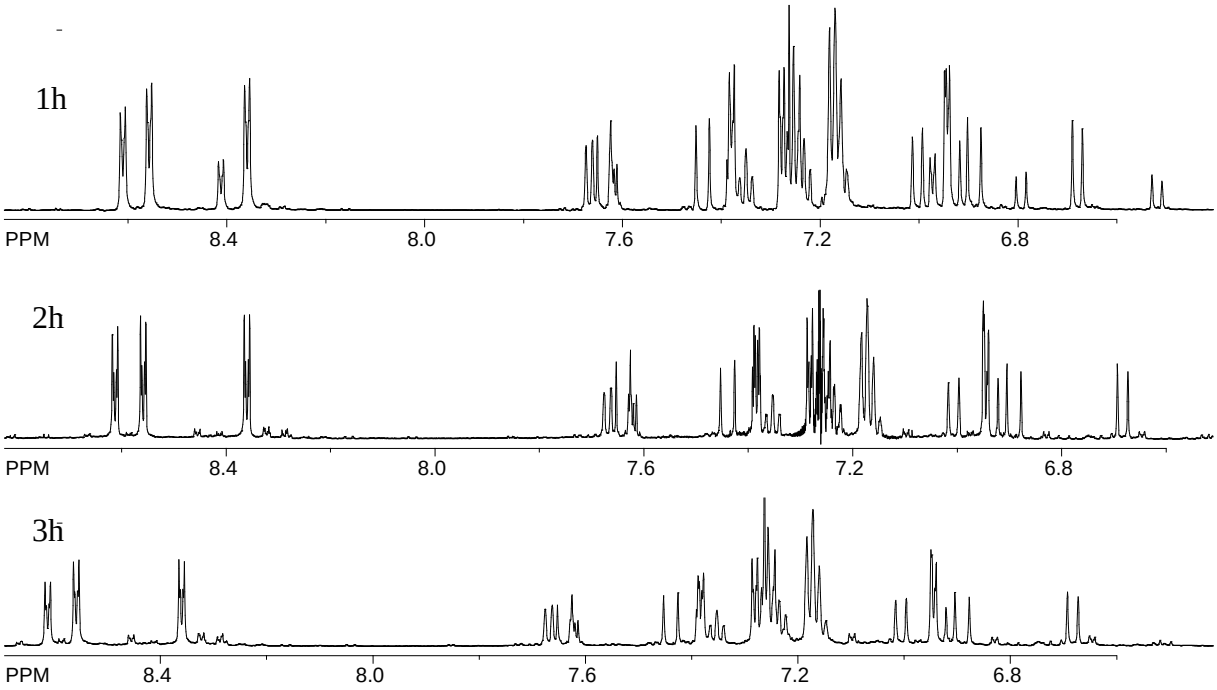



**Slika 42.** $^{1}$H NMR spektar uzorka *cis,trans*-**1** izomera nakon osvjetljavanja u Rayonet fotoreaktoru kroz 3h



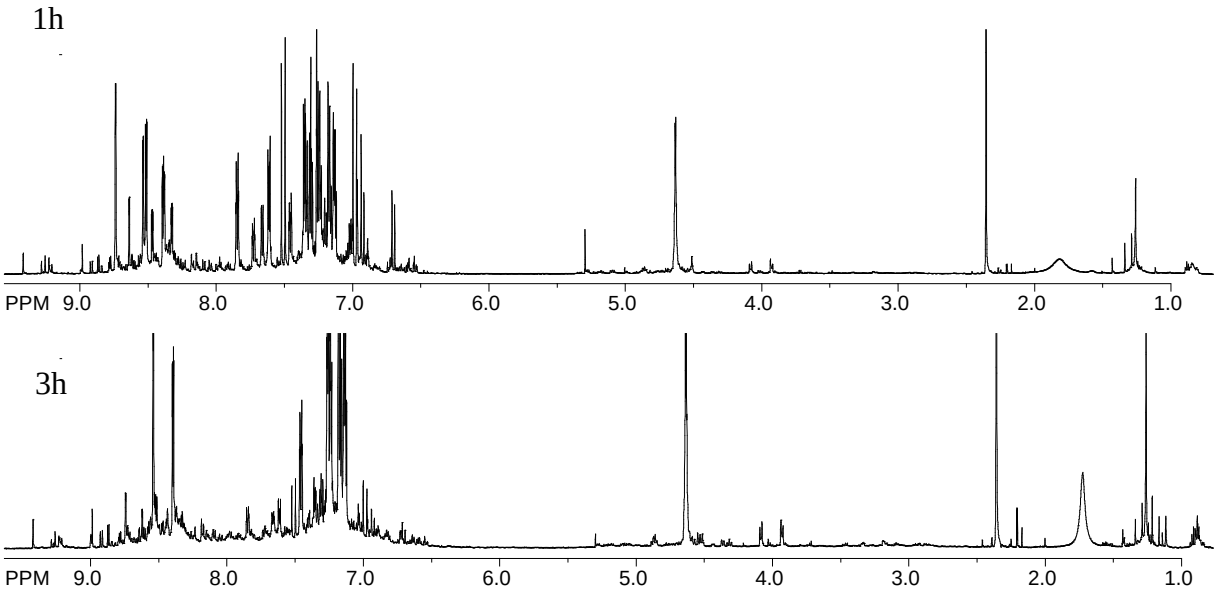

**Slika 43.** $^{1}$H NMR spektar uzorka *cis,trans*-**1** izomera nakon osvjetljavanja u Rayonetu fotoreaktoru kroz 1, 3 i 7h

Osvjetljavanja uzorka *cis,cis*-**2** izomera provedena su u Rayonet fotoreaktoru u različitim vremenskim uvjetima kako bi se odredio optimalni vremenski period osvjetljavanja. Tri pripremljena uzorka u kivetama od 17 mL osvjetljavana su kroz 1, 2 i 3h, a snimljeni spektri prikazani su na slici 44. Iz spektara se vidi kako nije došlo do fotokemijske reakcije, te je u otopini još uvijek prisutan početni spoj *cis,cis*-**2**.



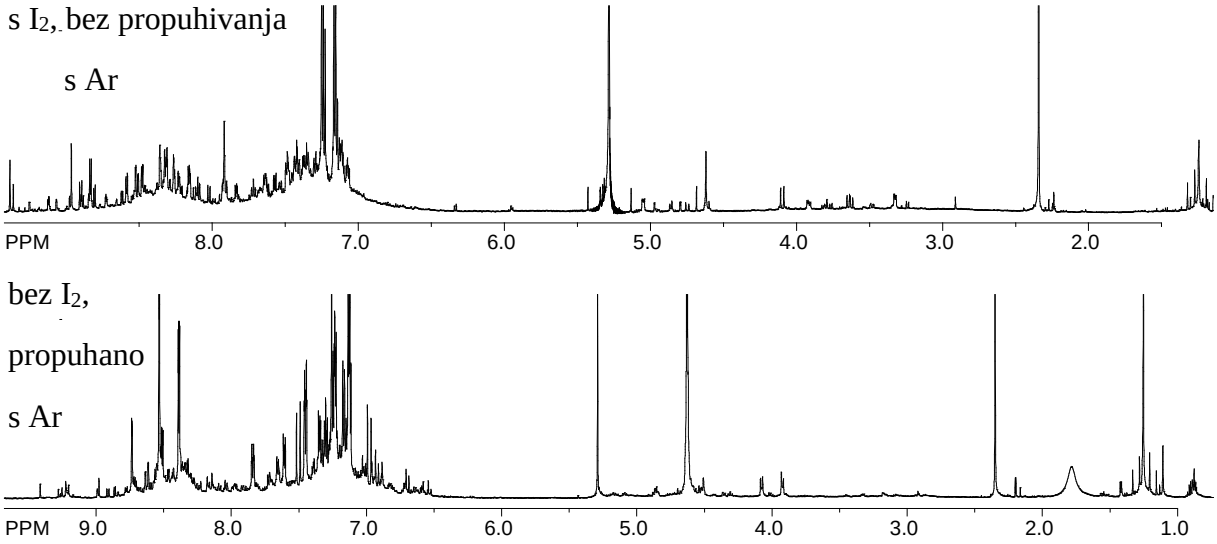

**Slika 44.** $^{1}$H NMR spektar uzorka *cis,cis*-**2** izomera nakon osvjetljavanja u Rayonet fotoreaktoru kroz 1, 2 i 3 h

Nakon što je odlučeno da Rayonet fotoreaktor daje bolje rezultate provedena su preparativna osvjetljavanja uzorka *cis,trans*-**1**. Pripremljene smjese jedne od frakcija osvjetljavane su kroz 1 i 3h na 300 nm, a spektri su prikazani na slici 45. Iz spektra se vidi kako nakon 3h osvjetljavanja u tragovima nastaje intermedijer koji se ne može identificirati zbog male količine dobivenog spoja. Njegovim pročišćavanjem tankoslojnom kromatografijom koristeći smjesu petroleter/etanol (3:1) nije ništa dobiveno jer se dobiveni intermedijer brzo raspada, te u $^{1}$H NMR spektru nema nikakvog signala. Kasnijim ponavljanjem osvjetljavanja uzorka *cis,trans*-**1** neidentificirani intermedijer više nije dobiven.



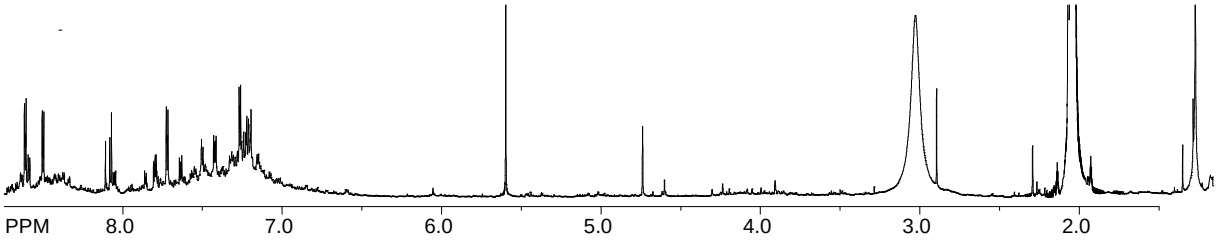

**Slika 45.** $^{1}$H NMR spektri preparativnih osvjetljavanja uzorka *cis,trans*-**1** izomera na 300 nm u Rayonet fotoreaktoru kroz 1 i 3h

Preparativna ispitivanja provedena su i sa jodom. Pripremljene su dvije smjese uzorka *cis,trans*-**1** od kojih je u jednu dodana mala količina joda, bez propuhivanja argonom, a druga je propuhana argonom kroz 10 minuta. Obje su osvjetljavane na 300 nm u Rayonet fotorekatoru kroz 2h za smjesu s jodom, te 1 h i 30 min za smjesu propuhanu argonom. Spektri su prikazani na slici 45. Uzorak s dodanim jodom nanešen je na TLC pločicu kako bi ga izolirali, ali pročišćavanjem dolazi do raspada spoja te na $^{1}$H NMR spektru nema signala.

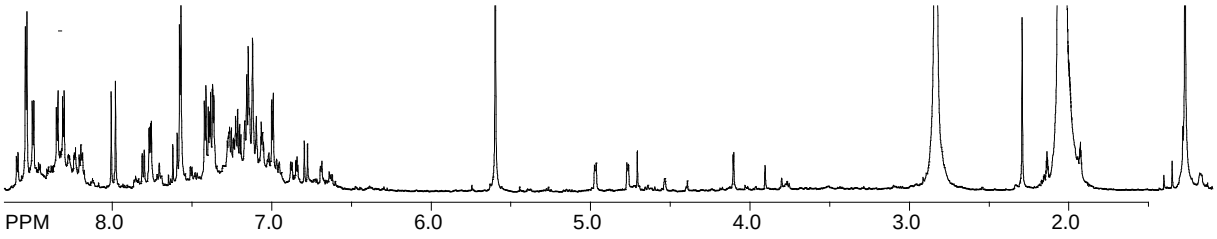



**Slika 45.** $^{1}$H NMR spektri preparativnih osvjetljavanja uzorka *cis,trans*-**1** izomera s dodatkom joda i bez na 300 nm u Rayonet fotoreaktoru

Pripremljene su dvije smjese uzorka *trans,trans*-**2** izomera, od koji je u jednu dodana mala količina joda bez propuhivanja argonom, a druga je samo propuhivana argonom, bez dodatka joda. Smjese su osvjetljavane u kivetama od 17 mL na 300 nm u Rayonet fotoreaktoru kroz 7h. Iz snimljenih $^{1}$H NMR spektara prikazanih na slikama 47 i 48 vidi se kako više nema neizregairanog spoja **2**. Uzorci su zatim pročišćavani tankoslojnom kromatografijom na silikagelu, ali zbog male količine, nestabilnosti i vrlo brzog raspada nastalih produkata na $^{1}$H NMR spektrima pročišćavanih smjesa nema nikakvih signala.




**Slika 47.** $^{1}$H NMR spektri preparativnih osvjetljavanja uzorka *trans,trans*-**2** izomera s dodatkom joda, bez propuhivanja na 300 nm u Rayonet fotoreaktoru




**Slika 48.** $^{1}$H NMR spektri preparativnih osvjetljavanja uzorka *trans,trans*-**2** izomera propuhanih argonom, bez joda, na 300 nm u Rayonet fotoreaktoru

# 4.EKSPERIMENTALNI DIO

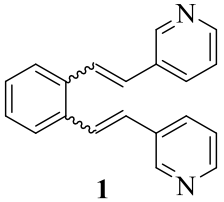
## 4.1. Opće napomene

Kromatografska ispitivanja 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 $F_{254}$, Merck).

Za identifikaciju sintetiziranih spojeva i određivanje njihove čistoće korištene su: nuklearna magnetska rezonancija ($^1$H i $^{13}$C NMR) i ultraljubičasta spektrofotometrija (UV). Spektri $^1$H i $^{13}$C snimljeni su na instrumentima Varian Gemini 300 na 300 MHz ($^1$H NMR) odnosno 75 MHz ($^{13}$C NMR) te Bruker AV-600 na 600 MHz ($^1$H NMR) odnosno 150 MHz ($^{13}$C NMR). Svi NMR spektri snimani su u $CDCl_3$ kao otapalu, koristeći tetrametilsilan kao unutarnji standard. Za asignaciju signala korištene su dodatne tehnike: 2D-CH korelacija (HETCOR), 2D-HH-COSY i NOESY. UV spektri snimljeni su na Varian Cary 50 Scan UV/VIS spektrofotometru u etanolu.

Eksperimenti osvjetljavanja provedeni su u kvarcnim kivetama u fotokemijskom reaktoru Rayonet i Luzchem reaktoru, opremljenim s 16 žarulja uskog spektra (RPR 300 nm i RPR 350 nm).

## 4.2. Sinteza 3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina Wittigovom reakcijom

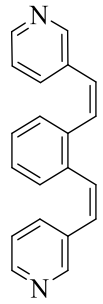



**1**

U trogrloj tikvici od 250 mL otopi se 7,362 g (9,34 mmol, 1 ekv) difosfonijeve soli *αα′-o*-ksilendibromida u 40 mL apsolutnog etanola te se doda 2,001 g (18,68 mmol, 2 ekv) 3-piridinkarbaldehida. Potom se u smjesu postepeno dokapava otopina natrijeva etoksida pripremljena iz 0,473 g (20,55 mmol, 2,1 ekv) natrija i 20 mL apsolutnog etanola, te se ostavi miješati preko noći. Reakcijska smjesa obrađuje se uklanjanjem etanola pod sniženim tlakom na rotacionom uparivaču. Talogu se doda 60 mL destilirane vode i 40 mL toluena, nakon čega se vodeni sloj odvoji i ekstrahira toluenom (3 x 50 mL). U svrhu sušenja, toluenskom sloju doda se bezvodni magnezijev sulfat, potom filtrira i upari pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Dobivena smjesa pročišćava se kolonskom kromatografijom uz petroleter/dietil-eter (7:3) kao eluens.

Opisanom reakcijom dobije se 0,558 g (21 %) smjese *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera u omjeru *cis,cis*:*trans,trans*:*cis,trans* = 0,03:1:2. Smjesa izomera odijeli se kromatografijom na koloni punjenoj silikagelom uz eluens petroleter/dietil-eter promjenjiva omjera i tankoslojnom kromatografijom sa silikagelom kao stacionarnom fazom, te petroleter/etanolom kao otapalom. S kolone prvi silazi *cis,cis*-**1**, a daljnjim pročišćavanjem dobiju se *cis,trans*-**1** i *trans,trans*-**1**.

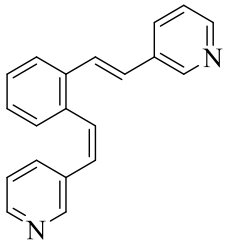
***Cis,cis*-3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (*cis,cis*-1)**



*cis,cis*-**1**

***Cis,cis*-3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (*cis,cis*-1)**, bijeli prah, $T_t$ = 64 °C – 66 °C: UV (EtOH) $\lambda_{max}$/nm ($\varepsilon$/dm$^3$ cm$^{-1}$mol$^{-1}$): 253 (13572), 281 (14220); $^1$H NMR (CDCl3, 600 MHz) $\delta$/ppm: 8,38 (s, 2H, H-Py$_1$), 8,35 (d, $J_{py2}$ = 5,6 Hz, 2H, H-Py$_2$), 7,35 (d, $J_{py4}$ = 7,9 Hz, 2H, H-Py$_4$), 7,21 - 7,18 (m, 2H, H-Ar$_1$/Ar$_2$), 7,14 - 7,12 (m, 2H, H-Ar$_1$/Ar$_2$), 7,07 – 7,05 (m, 2H, H-Py$_3$), 6,73 (d, $J_{Et1}$ = 12,1 Hz, 2H, H-Et$_1$), 6,54 (d, $J_{Et2}$ = 12,1 Hz, 2H, H-Et$_2$); $^{13}$C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) $\delta$/ppm: 149,7 (d, C-Py$_1$), 147,6 (d, C-Py$_2$), 135,2 (s), 134,9 (d, C-Py$_4$), 132,1 (s), 130,7 (d, C-Et$_1$), 128,9 (d, C-Ar$_{1/2}$), 127,3 (d, C-Ar$_{1/2}$), 126,9 (d, C-Et$_2$), 122,4 (d, C-Py$_3$).

***Cis,trans*-3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (*cis,trans*-1)**

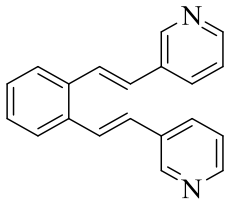


*cis,trans*-**1**

***Cis,trans*-3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (*cis,trans*-1)**, ulje: UV (EtOH) $\lambda_{max}$/nm ($\varepsilon$/dm$^3$ cm$^{-1}$mol$^{-1}$): 222 (18811), 287 (22388), 308 (21841); $^1$H NMR (CDCl3, 600 MHz) $\delta$/ppm: 8,63 (s, 1H, H-Py$_{1a}$), 8,46 (d, $J_{Py2a}$ = 4,7 Hz, 1H, H-Py$_{2a}$), 8,37 (s, 1H, H-Py$_{1b}$), 8,32 (d, $J_{Py2b}$ = 4,7 Hz, 1H, H-Py$_{2b}$), 7,73 (d, $J_{Py4}$ = 7,9 Hz, 1H, H-Py$_{4a}$), 7,65 (d, $J_{Ar1}$ = 7,9 Hz, 1H, H-Ar$_1$), 7,35 – 7,30

(m, 2H, H-$Ar_2$, H-$Ar_3$), 7,32 (d, $J_{Ett1}$ = 16,6 Hz, H, H-$Et_{t1}$) 7,27 - 7,24 (m, 1H, H-$Py_{3a}$), 7,21 – 7,16 (m, 2H, H-$Ar_4$, H-$Py_{4b}$), 7,02 – 7,0 (m, 1H, H-$Py_{3b}$), 6,95 (d, $J_{Ett2}$ = 16,4 Hz, 1H, H-$Et_{t2}$), 6,92 (d, $J_{Etc1}$ = 12,2 Hz, 1H, H-$Et_{c1}$ ), 6,69 (d, $J_{Etc2}$ = 12,1 Hz, 1H, H-$Et_{c2}$); $^{13}$C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) $\delta$/ppm: 149,8 (d, C-$Py_{1b}$), 148,2 (d, C-$Py_{2b}$), 148,0 (d, C-$Py_{1a}$), 147,6 (d, $Py_{2a}$), 135,5 (s), 135,1 (d, C-$Ar_2$, C-$Ar_3$), 134,5 (s), 132,5 (s), 132,2 (d, C-$Py_{4a}$), 131,9 (s), 130,8 (d, C-$Et_{c1}$), 129,0 (d, C-$Py_{4b}$), 128,2 (d, C-$Et_{t1}$), 127,8 (d, C-$Et_{c2}$), 127,6 (d, C-$Ar_4$), 126,1 (d, C-$Et_{t2}$), 125,5 (d, C-$Ar_1$), 123,0 (d, C-$Py_{3a}$), 122,4 (d, C-$Py_{3b}$).

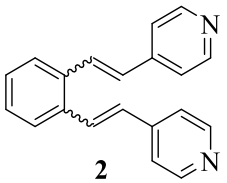
***Trans,trans*-3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (*trans,trans*-1)**




*trans,trans*-**1**

***Trans,trans*-3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (*trans,trans*-1)**, bijeli prah: UV (EtOH) $\lambda_{max}$/nm ($\varepsilon$/dm$^3$ cm$^{-1}$mol$^{-1}$): 280 (15404), 322 (Sh 12631); $^1$H NMR (CDCl3, 600 MHz) $\delta$/ppm: 8,74 (s, 2H, H-$Py_1$), 8,52 ( d, $J_{py2}$ = 4,4 Hz, 2H, H-$Py_2$), 7,86 – 7,84 (m, 2H, H-$Py_4$), 7,62 – 7,61 (m, 2H, H-$Ar_1$), 7,51 (d, $J_{Et2}$ = 16,1 Hz, 2H, H- $Et_2$), 7,36 – 7,35 (m, 2H, H-$Ar_2$), 7,32 – 7,30 (m, 2H, H-$Ar_2$), 6,99 (d, $J_{Et1}$ = 16,2 Hz, 2H, H-$Et_1$); $^{13}$C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) $\delta$/ppm: 148,3 (d, C-$Py_1$), 148,1 (d, C-$Py_2$), 135,1 (s), 132,5 (s), 132,3 (d, C-$Py_4$), 128,0 (d, C-$Et_2$), 127,8 (d, C-$Ar_2$), 127,5 (d, C-$Et_1$), 126,3 (d, C-$Ar_1$), 123,1 (d, C-$Py_3$).

## 4.3. Sinteza 4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina Wittigovom reakcijom

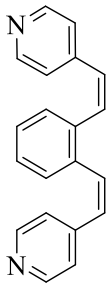


**2**

U trogrloj tikvici od 250 mL otopi se 7,362 g (9,34 mmol, 1 ekv) difosfonijeve soli *αα'-o*-ksilendibromida u 40 mL apsolutnog etanola te se doda 2,001 g (18,68 mmol, 2 ekv) 3-piridinkarbaldehida. Potom se u smjesu postepeno dokapava otopina natrijeva etoksida pripremljena iz 0,473 g (20,55 mmol, 2,1 ekv) natrija i 25 mL apsolutnog etanola, te se ostavi miješati preko noći. Reakcijska smjesa obrađuje se uklanjanjem etanola pod sniženim tlakom na rotacionom uparivaču. Talogu se doda 50 mL destilirane vode i 50 mL toluena, nakon čega se vodeni sloj odvoji i ekstrahira toluenom (4 x 50 mL). Toluenski slojevi osušeni su nad bezvodnim magnezijevim sulfatom, filtrirani i upareni pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Dobiveni produkt pročišćava se kolonskom kromatografijom uz petroleter/etanol (19:1) kao eluens.

Opisanom reakcijom dobije se 0,613 g (23 %) smjese *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera u omjeru *cis,cis*: *cis,trans*: *trans,trans* = 4:7:25. Smjesa izomera odijeli se kromatografijom na koloni punjenoj silikagelom uz eluens petroleter/etanol promjenjiva omjera i tankoslojnom kromatografijom sa silikagelom kao stacionarnom fazom, te diklorom ili acetonom kao otapalom. S kolone prvo silazi smjesa izomera *cis,cis*-**2** i *cis,trans*-**2** od koje se daljnjim pročišćavanjem dobije čisti *cis,cis*-**2** i *cis,trans*-**2**. Zadnji s kolone silazi *trans,trans*-**2**.

***Cis,cis*-4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (*cis,cis-2*)**

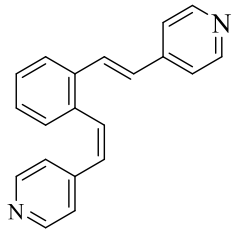


c*is,cis*-**2**

***Cis,cis*-4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (*cis,cis-2*)** (onečišćen *cis,trans*-izomerom), ulje: $^{1}$H NMR (CDCl3, 600 MHz) $\delta$/ppm: 8,40 (d, $J_{Py1}$ = 5 Hz, 2H, H-Py$_1$), 7,19 – 7,14 (m, 2H, H-Ar$_1$, H-Ar$_2$), 6,96 (d, $J_{Py2}$ = 5,9, 2H, H-Py$_2$), 6,78 (d, $J_{Et2}$ = 12,1 Hz, 1H, H-Et$_2$), 6,50 (d, $J_{Et1}$ = 12,1

Hz, 1H, H-$Et_1$); $^{13}$C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) $\delta$/ppm: 149,3 (d, C-$Py_1$), 143,8 (s), 134,9 (s), 132,4 (d, C-$Et_2$), 128,9 (d, C-$Ar_1$/$Ar_2$), 128,3 (d, C-$Et_1$), 127,5 (d, C-$Ar_1$/$Ar_2$), 122,8 (d, C-$Py_2$).

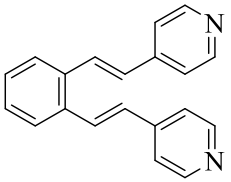
***Cis,trans*-4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (*cis,trans*-2)**



*cis,trans*-**2**

***Cis,trans*-4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (*cis,trans*-2)**, ulje: UV (EtOH)) $\lambda_{max}$/nm ($\varepsilon$/dm$^3$ cm$^{-1}$mol$^{-1}$): 290 (9679), 310 (9809); $^1$H NMR (CDCl3, 600 MHz) $\delta$/ppm: 8,58 (d, $J_{Py1}$ = 6,1 Hz, 2H, H-$Py_1$), 8,38 (d, $J_{Py4}$ = 6,1 Hz, 2H, H-$Py_2$), 7,87 (d, $J_{Ar1}$ = 7,8 Hz, 1H, H-$Ar_1$), 7,68 (d, $J_{Ett1}$ = 16,3 Hz, 1H, H-$Et_{t1}$), 7,51 (d, $J_{Py2}$ = 6,2 Hz, 2H, H-$Py_2$), 7,43 (t, $J_{Ar2}$ = 7,6 Hz, 1H, H-$Ar_2$), 7,32 (t, $J_{Ar3}$ = 7,5 Hz, 1H, H-$Ar_3$), 7,23 – 7,17 (m, 3H, H-$Et_{c1}$, H-$Et_{t2}$, H-$Ar_4$), 7,07 (d, $J_{Py3}$ = 6,1 Hz, 2H, H-$Py_3$), 6,85 (d, $J_{Etc2}$ = 12,1 Hz, 1H, H-$Et_{c2}$); $^{13}$C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) $\delta$/ppm: 149,4 (d, C-Py1), 149,0 (d, C-Py4), 144,4 (s), 143,8 (s), 135,8 (s), 134,1 (s), 132,7 (d, C-$Et_{t2}$), 130,4 (d, C-$Et_{t1}$), 129,1 (d, C-$Et_{c2}$), 128,9 (d, C-$Et_{c1}$), 128,1 (d, C-$Ar_3$), 127,8 (d, C-$Ar_2$), 127,2 (d, C-$Ar_4$), 125,7 (d, C-$Ar_1$), 122,8 (d, C-$Py_3$), 120,4 (d, C-$Py_2$).

***Trans,trans*-4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (*trans,trans*-2)**



*trans,trans*-**2**

***Trans,trans*-4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (*trans,trans*-2)**, svijetložuti prah, $T_t$ = 120 °C – 125 °C: UV (EtOH) $\lambda_{max}$/nm ($\varepsilon$/dm$^3$ cm$^{-1}$mol$^{-1}$): 228 (Sh, 13664), 286 (34243), 322 (25077); $^1$H NMR (CDCl3, 600 MHz) $\delta$/ppm: 8,62 (d, $J_{Py1}$ = 5,9 Hz, 2H, H-$Py_1$), 7,65 – 7,62 (m, 2H, H-$Ar_1$, H-$Et_1$), 7,38 (d, $J_{Py2}$ = $J_{Ar2}$ = 5,9 Hz, 2H, H-$Py_2$, H-$Ar_2$), 6,93 (d, $J_{Et2}$ = 16,1 Hz, H-$Et_2$); $^{13}$C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) $\delta$/ppm: 149,8 (d, C-$Py_1$), 143, 9 (s), 134,8 (s), 130,1 (d, C-$Ar_1$), 128,9 (d, C-$Et_2$), 128,3 (d, C-$Ar_2$), 126,7 (d, C-$Et_1$), 120,5 (d, C-$Py_2$).

## 4.4. Fotokemija 3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina (1)

**I.** Osvjetljavanje 3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina (**1**) u UV kivetama

1,19 mg *cis,cis*-**1** ili 1,1 mg *trans,trans*-**1** otopi se u 100 mL 96%-tnog etanola, odnosno 0,37 mg *cis,trans*-**1** u 25 mL 96%-tnog etanola. Otopine se osvjetljavaju u UV kiveti od 2 mL, u fotoreaktoru s 3 lampe od 300 nm, slijedeći algoritam (2 x n)s gdje je n = 0, 1, 2, 4, 8, itd. Fotokemijske promjene praćene su UV/Vis spektroskopijom.

**II.** Preliminarna osvjetljivanja 3,3'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina (**1**)

110 mg uzorka smjese *cis,trans*-**1** i ostalih izomera otopi se u 30 mL toluena ($c = 3 \times 10^{-3}$ mol/L) te se određeni volumeni prebace u kvarcne kivete. Sve otopine propuhuju se argonom 10 minuta i osvjetljavaju u fotokemijskim reaktorima. Tri otopine od 9 mL osvjetljavaju se u fotokemijskom reaktoru Luzchem s upaljenim svim UV lampama od 300 nm tijekom 1, 3 i 7h. Četvrta otopina od 17 mL osvjetljava se u fotokemijskom reaktoru Rayonet s 16 UV lampi od 300 nm tijekom 3h. Otpari se otapalo i snime se spektri $^1$H NMR.

**III.** Preparativna osvjetljivanja

Određena količina uzorka čistog spoja *cis,trans*-**1** otopi se u 30 mL toluene ($c = 3 \times 10^{-3}$ mol/L) i prebaci u kvarcne kivete. Propuhuje se argonom kroz 10 minuta i osvjetljava sa 16 lampi na 300 nm u fotokemijskom reaktoru Rayonet tijekom 1, 1:30 i 3h. Nakon provedenog eksperimenta otpari se otapalo i snime se spektri $^1$H NMR.

**IV.** Preparativna osvjetljivanja s $I_2$

110 mg spoja *cis,trans*-**1** otopi se u 30 mL toluene ($c = 3 \times 10^{-3}$ mol/L) i prebaci u kvarcnu kiveti. Uzorku se doda mala količina $I_2$ i ne propuhuje se argonom. Osvjetljava se sa 16 lampi na 300 nm u fotokemijskom reaktoru Rayonet tijekom 2 h. Nakon provedenog eksperimenta otpari se otapalo i snime se $^1$H NMR spektri.

## 4.5. Fotokemija 4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridina (2)

**I.** Osvjetljavanje 4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipirdina (**2**) u UV kivetama

1,0 mg *trans,trans*-**2** otopi se u 100 mL 96%-tnog etanola i osvjetljava u UV kiveti od 2 mL, u fotoreaktoru s 3 lampe od 300 nm, slijedeći algoritam (2 x n)s gdje je n = 0, 1, 2, 4, 8, itd. Fotokemijske promjene praćene su UV/Vis spektroskopijom.

**II.** Preliminarna osvjetljivanja 4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipirdina (**2**)

188,8 mg uzorka smjese *cis,cis*-**2** otopi se u 30 mL toluena ($c = 3 \times 10^{-3}$ mol/L) i prebaci u tri kvarcne kivete. Sve otopine propuhuju se argonom 10 minuta te osvjetljavaju u fotokemijskom reaktoru Rayonet sa 16 UV lampi od 300 nm tijekom 1, 2 i 3h. Otpari se otapalo i snime se spektri $^1$H NMR.

**III.** Preparativna osvjetljivanja

177 mg spoja *trans,trans*-**2** otopi se u 30 mL toluena ($c = 3 \times 10^{-3}$ mol/L), prebaci u kvarcnu kiveti i propuhuje argonom 10 minuta, te zatim osvjetljava sa 16 lampi na 300 nm u fotokemijskom reaktoru Rayonet tijekom 6 h. Otapalo se ispari. Snime se spektri $^1$H NMR.

**IV.** Preparativna osvjetljivanja s $I_2$

177 mg spoja *trans,trans*-**2** otopi se u 30 mL toluene ($c = 3 \times 10^{-3}$ mol/L) i prebaci u kvarcnu kiveti. Uzorku se doda mala količina $I_2$ i ne propuhuje se argonom. Osvjetljava se sa 16 lampi na 300 nm u fotokemijskom reaktoru Rayonet tijekom 6 h. Nakon provedenog eksperimenta otpari se otapalo i snime se $^1$H NMR spektri.

# 5. ZAKLJUČAK

- Sintetizirani su novi diheterosilbenski derivati 3,3'/4,4'-(*o*-fenilendivinilen)dipiridin (**1**) i (**2**) kao smjesa triju izomera, *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-.
- Izomeri su izolirani kolonskom i tankslojnom kromatografijom te su u potpunosti spektroskopski okarakterizirani.
- Čistim izomerima snimljeni su UV spektri, a iz dobivenih rezultata vidljivo je da apsorbiraju UV zračenje u području valnih duljina od ~ 240 nm do 280 nm za *cis,cis*-izomer **1**, od 225 nm do 325 nm za *cis,trans*-izomer **1**, odnosno od 245 nm do 325 nm za *cis,trans*-izomer **2**, te od 240 do 340 nm za *trans,trans*-izomer **1**, odnosno od 220 do 340 nm za *trans,trans*-izomer **2**.
- Najveći apsorpcijski koeficijent imaju *cis,trans*- i *trans,trans*-izomeri spoja **1** te *trans,trans*-izomer spoja **2** u odnosu na ostale, što je posljedica konjugiranog π sustava u navedenim izomerima. Ujedno, pokazuju batokromni i hiperkromni pomak maksimuma kao posljedicu veće planarnosti molekula te kao posljedicu veće delokalizacije elektrona odnosno vjerojatnosti elektronskih prijelaza.
- Fotokemijske reakcije provedene su na 300 nm u Raynet fotokemijskom reaktoru u različitim vremenski periodima. Osvjetljavanjem *cis,trans*-**1** nakon 3h u tragovima nastaje intermedijer koji se nije mogao identificirati zbog male količine dobivenog spoja. Njegovim pročišćavanjem tankoslojnom kromatografijom koristeći smjesu petroleter/etanol (3:1) nije ništa dobiveno jer je dobiveni intermedijer nestabilan i brzo se raspadao, te u $^{1}$H NMR spektru nema signala. Kasnijim ponavljanjem osvjetljavanja uzorka *cis,trans*-**1** neidentificirani intermedijer više nije dobiven.
- Osvjetljavanjem *trans,trans*-**2** dolazi do potpune ciklizacije spoja, a pročišćavanjem dobivenih spojeva tankoslojnom kromatografijom na silikagelu uslijed nestabilnosti dolazi do njihova brzog raspada te na $^{1}$H NMR spektrima pročišćavanih smjesa nema signala.
- S obzirom da sintetizirani 3,3'/4,4'-dipiridinski derivati diheterostilbena ne reagiraju ili daju male količine fotokemijskih produkata, provesti će se fotofizikalna ispitivanja na spojevima kako bi se utvrdili razlozi njihove fotostabilnosti u odnosu na neke reaktivne srodne derivate.

# 6. LITERATURA

1. Edmonds, M.; Abell, A. The Wittig reaction in Modern Carbonyl Olefination, WILEY-VCH Verlag, 2004.
2. Šindler-Kulyk, M.; Basarić, N. Heteropolycyclics by Photochemistry, *Kem. Ind*. **51** (2002) 169-175.
3. Šindler-Kulyk, M.; Špoljarić, L.; Marinić, Ž. *Heterocycles* **27** (1989) 679- 682.
4. Šindler-Kulyk, M.; Stiplošek, Z.; Vojnović, D.; Metelko, B.; Marinić, Ž. *Heterocycles* **32** (1991) 2357-2363.
5. Šindler-Kulyk, M.; Laarhoven, W. H. *J. Am. Chem. Soc*. **100** (1978) 3819-3830.
6. Laarhoven, W. H.; Cuppen, Th. J. H. M. *J. Photochem.* **32** (1986) 105-118.
7. Škorić, I.; Basarić, N.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *Heterocycles* **55** (2001) 1889-1896.
8. Škorić, I.; Šindler-Kulyk, M. Svjetlom do heteropolicikličkih spojeva, *Kem. Ind.* **56** (2007) 135-143.
9. Mallaroy, F. B.; Wood, C. S.; Gordon, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3094-3100.
10. Škorić, I.; Flegar, I.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *Tetrahedron* **62** (2006) 7396-7407.
11. Škorić, I.; Šmehil, M.; Marinić, Ž.; Molčanov, K.; Kojić-Prodić, B.; Šindler-Kulyk, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **207** (2009) 190-196.
12. Kikaš, I.; Škorić, I.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *Tetrahedron* **66** (2010) 9405-9414.
13. Šindler-Kulyk, M.; Tomšić, S.; Marinić, Ž.; Metelko, B. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **114** (1995) 476-479.
14. Austin, M.; Covell, Ch.; Gilbert, A.; Hendrickx, R. *Liebigs Ann./Recueil* **943** (1997).
15. Basarić, N.; Iveković, D.; Zimmermann, B.; Marinić, Ž.; Klowski, K.; Rademacher, P.; Šindler-Kulyk, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **154** (2003) 123-130.
16. Basarić, N.; Tomašić, S.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *Tetrahedron* **56** (2000) 1587-1593.
17. Basarić, N.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *Tetrahedron Letters* **44** (2003) 7337-7340.
18. Basarić, N.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *J. Org. Chem.* **68** (2003) 7524-7527.
19. Butković, K.; Basarić, N.; Lovreković, K.; Marinić, Ž.; Višnjevac, A.; Kojić-prodić, B.; Šindler-Kulyk, M. *Tetrahedron Letters* **45** (2004) 9057–9060.
20. Vidaković, D.; Škorić, I.; Horvat, M.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *Tetrahedron* **64** (2008) 3928-3934.

21. Vuk, D.; Marinić, Ž.; Molančov, K.; Kojić-Prodić, B.; Šindler-Kulyk, M. *Tetrahedron* **68** (2012) 6873-6880.
22. Šagud, I.; Božić, S.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **10** (2014) 2222-2229.
23. Eicher, T.; Hauptmann, S.; Speicher, A. *The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications,* 3rd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, (2012).
24. Kumler, P. L.; Dybas, R. A. *J. Org. Chem.* **35** (1970) 125-131.
25. Beller, N. R.; Neckers, D. C.; Papadopoulos, E. P. *J. Org. Chem.* **42**, (1977) 3514-3518.
26. Šagud, I.; Faraguna, F.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *J. Org. Chem.* **76** (2011) 2904-2908.
27. Šagud, I.; Antol, I.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *J. Org. Chem.* **80** (2015) 9535-9541.

# 7. ŽIVOTOPIS

Sena Jorgić [redacted] Završila je osnovnu školu Centar, a 2011. godine maturirala u gimnaziji Pula na općem smjeru. Iste godine upisuje preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Za vrijeme fakultetskog obrazovanja odradila je stručnu praksu u Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju udruge HEP d.d. U travnju 2015. godine volontirala je kod izv. prof. dr. sc. Danijele Ašperger na Festivalu znanosti na temu radionice Čokolada = valovi užitka. Iste godine obranila je završni rad na temu „*Destruktivne i nedestruktivne metode u analizi nakita od stakla iz arheoloških nalazišta*“ pod istim mentorstvom, te upisala diplomski studij Primijenjene kemije, modul Primijenjena organska kemija, na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Na Zavodu za analitičku kemiju 2016. godine odradila je znanstveni rad nagrađen dekanovom nagradom: „*Znanost o proučavanju konzervatorsko-restauracijskih problema očuvanja papirnate kulturne baštine Republike Hrvatske*“ pod istim mentorstvom. U prosincu 2016. godine sudjelovala je na "9$^{th}$ Interdisciplinary Conference History of Glass" u Bratislavi, Slovačkoj, s priopćenjem na posteru na temu završnog rada. U sklopu Erasmus+ programa, u periodu od 1. ožujka do 30. lipnja 2017. godine, odradila je stručnu praksu na Nacionalnom politehničkom institutu (INP-ENSIACET) u Toulouseu u Francuskoj gdje je proučavala utjecaj celuloze i celuloznih vlakana na reakcije stvrdnjavanja epoksi-aminskih smola. Ujedno, u sklopu prakse održala je usmeno izlaganje na engleskom na "8 th International student seminar".