

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Milena Dragojević

Sinteza i karakterizacija 2-piridinskih derivata stilbena

Zagreb, 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 završni rad u akademskoj godini 2016./2017.

SAŽETAK

U cilju proučavanja utjecaja piridinske jezgre kao supstituenta na fotokemijsko ponašanje konjugiranih distilbenskih sustava, Wittigovom reakcijom sintetiziran je 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzen kao smjesa geometrijskih izomera. Iz smjese geometrijskih izomera uspješno su izolirani 2-[(*E*)-2-{2-[(*E*)-2-(piridin-2-il)etenil]fenil}etenil]piridin i 2-[(*Z*)-2-{2-[(*E*)-2-(piridin-2-il)etenil]fenil}etenil]piridin. Novosintetizirani derivat podvrgnut je fotokemijskim reakcijama na 300 nm i 350 nm u smislu pripreve novih distilbenskih struktura fotokemijskom metodologijom. Početni spojevi pokazali su različita fotokemijska svojstva. Fotokemijska reakcija spoja 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena (**1**) dovodi do stvaranja dimernog produkta, 1,2,3,4-tetra(piridin-2-il)ciklobutana (**3'**), također nastali su i neki novi intermedijari koje nismo uspjeli izolirati kromatografski jer su nestabilni i raspadaju se. Polazni spoj, kao i fotokemijski produkt okarakterizirani su modernim spektroskopskim metodama (jednodimenzionalni i dvodimenzionalni NMR, UV/VIS spektroskopijom).

Ključne riječi: distilbeni, fotokemija, spektroskopija.

SUMMARY

For the purpose of studying the impact of the pyridine base as a substituent on the photochemical behavior of conjugated distilbene systems 1,2-bis(2-(pyridine-2-yl)vinyl)benzene (**1'**) has been synthesized using Wittig's. 2-[(*E*)-2-{2-[(*E*)-2-(pyridine-2-yl)ethenyl]phenyl}ethenyl]pyridine and 2-[(*Z*)-2-{2-[(*E*)-2-(pyridine-2-yl)ethenyl]phenyl}ethenyl]pyridine have been successfully isolated. Newly synthesized derivative was subjected to photochemical reactions at 300 nm and 350 nm to obtain new polycyclic structures via photochemical methodology. Photochemical reaction of 1,2-bis(2-(pyridine-2-yl)vinyl)benzene leads to dimer product 1,2,3,4-tetra(pyridin-2-yl)cyclobutane (**3'**). Unidentified intermediated compounds were seen in raw spectra that couldn't be isolated due to their chromatographic instability and subsequent decomposition. Initial compound, as well as photochemical product **3'**, has been characterized with modern spectroscopic methods (one-dimensional and two-dimensional NMR, UV/VIS spectroscopy).

Key words: distilbene, photochemistry, spectroscopy

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Ireni Škorić na pruženoj prilici za istraživanje u Zavodu za organsku kemiju.

Zahvaljujem se poslijedoktorandici dr. sc. Ivani Šagud na ukazanoj pomoći, podršci, motivirajućim razgovorima i stručnim savjetima.

Zahvaljujem se svojoj majci na bezuvjetnoj podršci i vjeri u moje znanje.

Zahvaljujem se prijateljicama u Studentskom domu i svojoj Josipi Ž. koja je uvijek bila uz mene.

Veliko hvala mom dečku Luki M. što mi je vraćao volju za radom svaki put kad bih bila slaba i pomislila na odustajanje.

Hvala dragom Bogu na darovima koje mi je dao i koji će jednoga dana biti nagrađeni uspjehom.

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. BICIKLIČKI SPOJEVI	2
2.1.1. Stvaranje intramolekulske C-C veze iz funkcionaliziranih prekursora	2
2.1.2. Reakcije cikloadicije i elektrociklizacije	6
2.1.2.1. Diels-Alderova reakcija	6
2.1.3. Ekspanzija prstena biciklo[2.2.1]heptana	6
2.1.4. Pregrađivanje policikličkih međuprodukata	7
2.2. Fotokemija heterocikličkih analoga stilbena	8
2.2.1. Furanski analozi stilbena	10
2.2.2. Benzofuranski analozi stilbena	11
2.2.3. Naftofuranski analozi stilbena	12
2.2.4. Pirolni analozi stilbena	13
2.2.5. Oksazolni analozi stilbena	13
2.2.6. Stilbenski analozi tiofena	14
2.3. Butadieni	16
2.3.1. Fotokemija ω -(<i>o</i> -vinilfenil)- ω' -(fenil-/2-furil)butadiena	16
3. REZULTATI I RASPRAVA	18
3.1. Uvod	18
3.2. Sinteza i spektroskopska svojstva novog distilbenskog kromofora s piridinom 1'	24
3.3. Fotokemija 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena 1'	30
3.3.1. Preliminarna fotokemijska ispitivanja 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena 1'	30
3.3.2. Preparativna fotokemijska ispitivanja i identifikacija produkata	31
4. EKSPERIMENTALNI DIO	34
4.1. Priprava difosfonijeve soli	34
4.2. Sinteza 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena 1'	35
4.3. Fotokemija 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena 1'	37
5. ZAKLJUČAK	38
6. POPIS LITERATURE	39

1. UVOD

Fotokemija je studij kemijskih reakcija i fizikalnog ponašanja materije u pobuđenom stanju gdje je do pobude došlo pod utjecajem vidljivog ili ultraljubičastog svjetla. Fotokemijska reakcija uključuje reorganizaciju elektrona u molekuli iniciranu elektromagnetskim zračenjem gdje uz unutarnju konverziju i relaksaciju početne molekule iz pobuđenog stanja može doći do intra- ili intermolekulskih transformacija te nastajanja fotoprodukta u osnovnom stanju. Uvođenjem elektromagnetskog zračenja odgovarajuće energije u reakcijsku jednadžbu otvara se niz novih mogućnosti provođenja reakcija koje su u klasičnim termičkim reakcijama nemoguće. Pri tome se koristi svjetlo kao čisti i dostupan izvor energije. Fotokemija je multidisciplinarna znanost kojom se koriste brojne znanstvene grane kao i moderne tehnologije. Uz kemiju uključuje različita područja kao što su laserska tehnologija, nanotehnologija, spektroskopija, znanost o polimerima, fizika čvrstog stanja, biologija i medicina. Među važnim biološkim procesima koji su potaknuti fotokemijskom reakcijom treba spomenuti proces vida te fotosintezu kojom zelene biljke, koristeći energiju Sunca, stvaraju kisik i ugljikohidrate. Razumijevanje fotokemijskih reakcija posebno je važno u zaštiti okoliša jer niz fotokemijskih reakcija dovodi do nastajanja ozonskog omotača, ali također i do razgradnje, što u konačnici može znatno ugroziti opstanak budućih generacija. Moderne tehnologije ne mogu se zamisliti bez fotofizičkih i fotokemijskih procesa. Kao primjeri mogu se navesti fotografija, tiskarstvo (fotolitografija), optoelektronika, fotokemijske sinteze biološki aktivnih spojeva (vitamini, lijekovi), priprava kozmetičkih preparata (kreme za zaštitu od Sunčeva zračenja), fototerapeutici u medicini i niz primjena u medicinskoj dijagnostici.¹

2. OPĆI DIO

2.1. BICIKLIČKI SPOJEVI

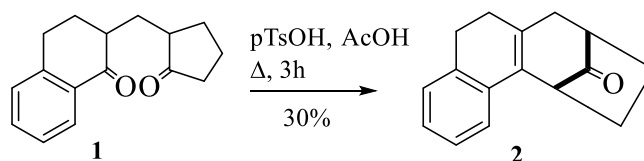
Prva sinteza policikličkog spoja objavljena je 1960-ih godina. Osnovni kostur za važne biološke aktivne spojeve i njihove metabolite je biciklo[3.2.1]oktanski kostur. Biciklo[3.2.1]oktani pokazali su se kao korisni intermedijeri u stereoselektivnim transformacijama i kao građevni blokovi u organskoj sintezi važnih prirodnih spojeva. Do danas su razvijene brojne metode za dobivanje biciklo[3.2.1]oktanskog kostura, a mogu se podijeliti na četiri glavne skupine²:

- 1) stvaranje intramolekulske C-C veze iz funkcionaliziranih prekursora,
- 2) reakcije cikloadicije i elektrociklizacije,
- 3) reakcije ekspanzije prstena biciklo[2.2.1]heptana i
- 4) pregrađivanje policikličkih međuprodukata;

2.1.1. Stvaranje intramolekulske C-C veze iz funkcionaliziranih prekursora

2.1.1.1. Aldolna kondenzacija

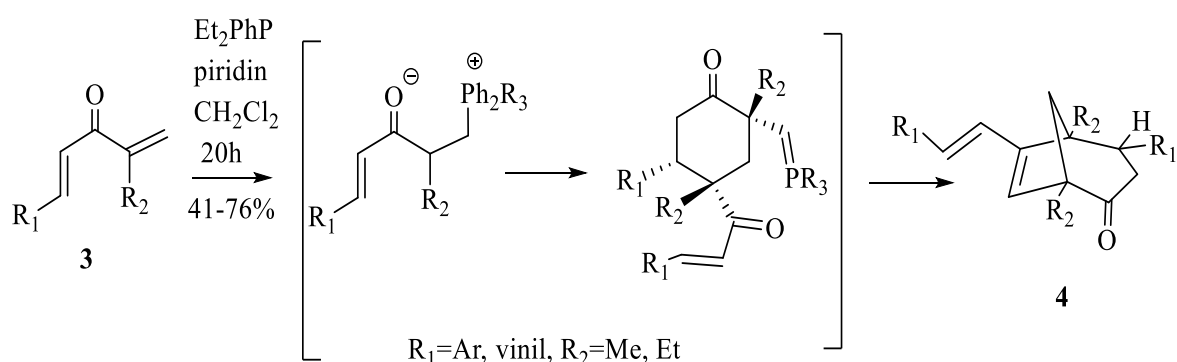
Najjednostavniji način za sintezu cikličkih sustava koja uključuje i sintezu biciklo[3.2.1]oktanskog prstena je aldolna kondenzacija. Julia i Varech su prvi objavili kiselu ciklizaciju tetracikličkog ketona **1** koji sadrži biciklo[3.2.1]oktanski prsten.³



Shema 1. Kisela ciklizacija tetracikličkog ketona.

2.1.1.2. Claisenova kondenzacija

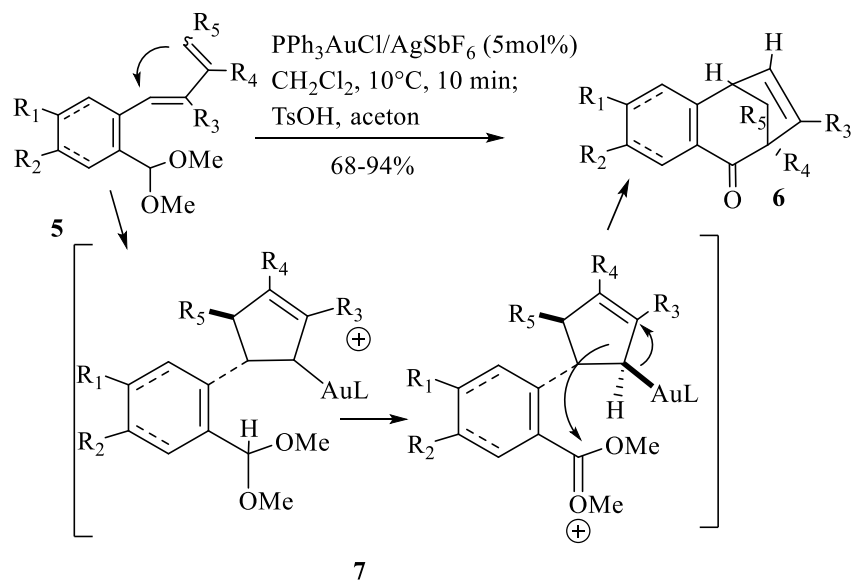
2006. Schaus i McDougal razvili su reakciju fosfinske dimerizacije 1,4-diena-3-ona koja osigurava pristup biciklo[3.2.1]oktenonima.⁴ Nastaju dimerizacijski produkti u dobrim iskorištenjima kada se dienonima dodaje dietilfenilfosfin uz prisutnost piridina. U prvom koraku nastaje zwitter-ion na način da se inicira regioselektivnom adicijom fosfina na manje ometan enol. Nastali zwitter-ion podliježe formalnoj *endo*-[4+2]cikloadiciji s drugom molekulom dienona pri čemu se postiže ravnoteža s ilidom. Stvaranje biciklooktenona pruža završna intermolekulska Wittigova olefinacija **4**.



Shema 2. Fosfinska dimerizacija 1,4-diena-3-ona.

2.1.1.3. Cikloizomerizacija uz metal

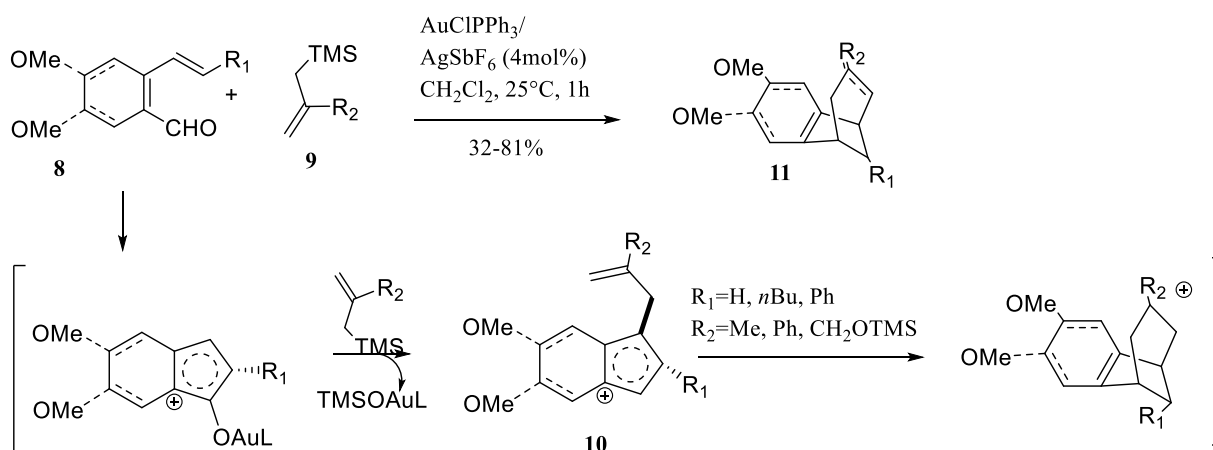
Znanstvenici Bhunia i Liu predložili su cikloizomerizaciju 3-alkenilalena **5** koja je katalizirana zlatom(I) i pri tome nastaje biciklo[3.2.1]okt-6-en-2-on (**6**).⁵ Ovakve reakcije odvijaju se preko intramolekulskog prijenosa hidrida s acetala na karbenoid zlata i nakon toga dolazi do adicije alila zlata na okso-karbenski ion **7** (shema **3**).



Shema 3. Cikloizomerizacija 3-alkenil-alena.

2.1.1.4. Radikalaska ciklizacija

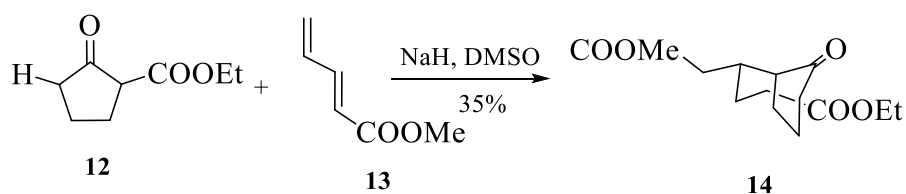
Liu i njegovi suradnici opisali su i takozvanu Nazaravu ciklizaciju. To je reakcija katalizirana zlatom, tačnije nukleofilna adicija 2,4-diena **8** i alilsilana **9** kao put za stereoselektivnu sintezu različitih policikličkih struktura. Reakcija diena uz prisutnost nukleofila alilsilana daje biciklo[3.2.1]oktadiene strukture **11**. Nazarova ciklizacija započinje slijed reakcija i ona daje kationski intermedijer.⁴



Shema 4. Nazarova ciklizacija.

2.1.1.5. Michaelova adicija

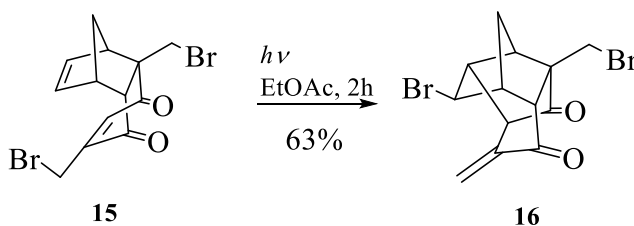
Michaelova adicija je reakcija koja pruža jedan od najčešćih pristupa za stvaranje novih C-C veza i ima važnu primjenu za gradnju policikličkih prstenastih sustava. Nova sinteza funkcionalnih premoštenih prstenastih sustava koja se temelji na Michaelovoj adiciji objavljena je 1968. od strane Danishefskyja i suradnika.⁵ Reakcijom β -ketoestera dobiva se karboksiciklopentanon **12** ali putem koji uključuje adiciju 1,6-konjugata diena **13** na ester te zatim intramolekulsku Michaelovu ciklizaciju (shema 5).



Shema 5. Michealova adicija.

2.1.1.6. Fotokemijska ciklizacija

Fotokemijska ciklizacija je radikalna ciklizacija koja pomaže prilikom pripreve molekula koje sadrže biciklo[3.2.1]oktanski skelet. Nair i njegovi suradnici objavili su saznanja da ukoliko se dibromtrciklički spoj **15** izloži Sunčevoj svjetlosti nastaje tetraciklički produkt **16**. C-Br veza se cijepa fotolitički i dolazi do radikalne reorganizacije i vezanja broma (shema 6).⁶

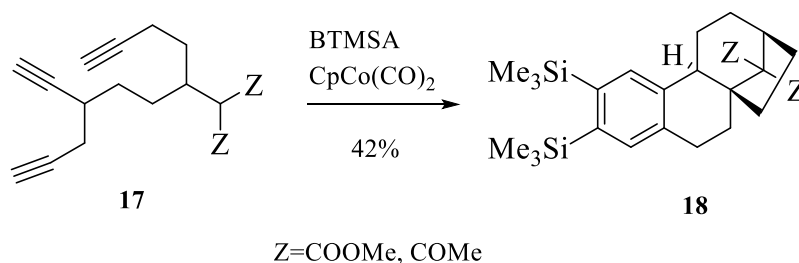


Shema 6. Fotolitičko cijepanje C-Br veze.

2.1.2. Reakcije cikloadicije i elektrociklizacije

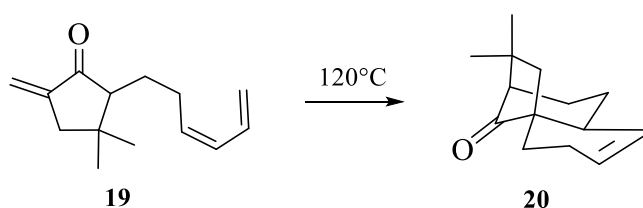
2.1.2.1. Diels-Alderova reakcija

Diels-Alderova reakcija je intermolekulska reakcija koja je danas jako popularna kao reakcija transformacije u organskoj sintezi. Malacria i njegovi suradnici otkili su pregrađivanje *o*-quinodimetana **17** kataliziranog s $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (shema 7). Aciklički triin u prisutnosti bis(trimetilsilil)acetilena prevodi se u spoj **18** koji uključuje en-cikloizomerizaciju, [2+2+2]cikloadiciju i intramolekulsku [4+2] Diels-Alderovu reakciju.⁷



Shema 7. Pregrađivanje *o*-quinodimetana.

Intramolekulskom Diels-Alderovom reakcijom dobivena je racemična smjesa kvadrana iz metilenciklopentanona što rezultira stvaranjem biciklo[3.2.1]oktenona **20** (shema 8).⁸

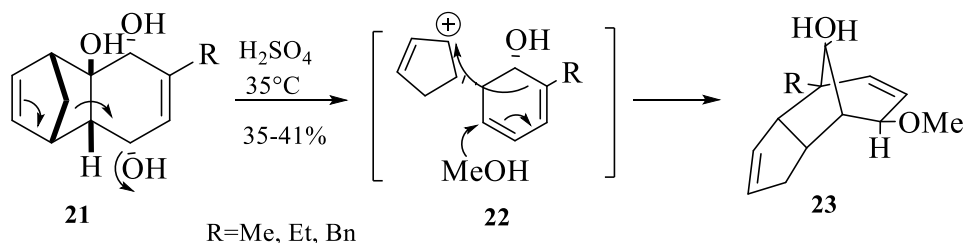


Shema 8. Dobivanje biciklo[3.2.1]oktenona **20** termičkom cikloadicijom.

2.1.3. Ekspanzija prstena biciklo[2.2.1]heptana

Nove načine za dobivanje biciklo[3.2.1]oktena pruža ekspanzija prstena biciklo[2.2.1]heptana. Maier i suradnici su 2002. proučavali Wagner-Meerweinovu metodu pregrađivanja iz cikličkih produkata nastalih cikloadicijom benzokinona s ciklopentadienima, koja bi koristila

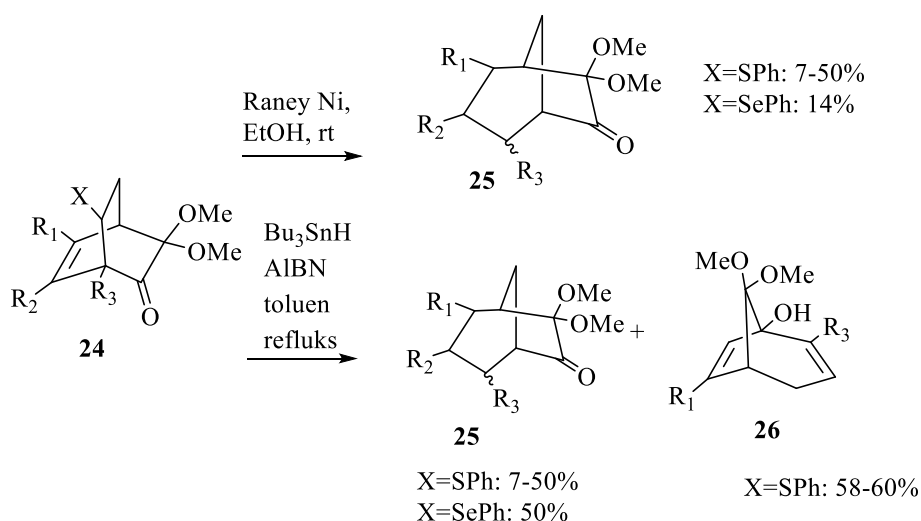
za pripravu biciklo[3.2.1]oktanskih derivata.⁹ Vjeruje se da prilikom formiranja alilnog karbokationa obrada diola **21** jakim kiselinom izaziva pregradnju skeleta, a pri tome nastaje produkt **23** uz dodatak metanola (shema 9).



Shema 9. Obrada diola jakim kiselinom.

2.1.4. Pregrađivanje policikličkih međuprodukata

Za pregrađivanje biciklo[2.2.2]oktana u derivate odgovarajućih biciklo[3.2.1]oktana koriste se radikalne metode. Nakon redukcije s Raney-Ni ili tinhidridom, Diels-Alderovi produkti daju radikale koji se mogu podvrgnuti raznim pregrađivanjima u biciklo[3.2.1]oktene **25** i **26** ovisno o načinu supstitucije i korištenom reagensu.¹⁰



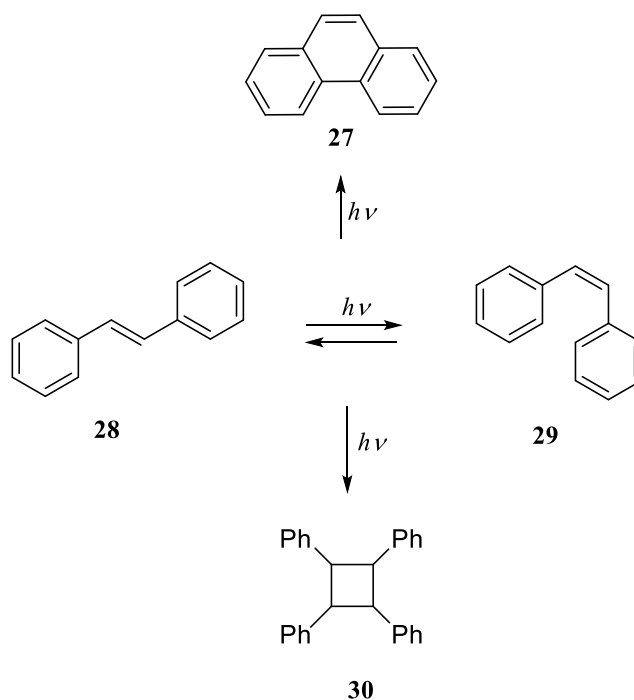
Shema 10. Pregrađivanja u biciklo[3.2.1]oktene **25** i **26**.

Na temelju navedenih podjela i reakcija koje se unutar podjela odvijaju zaključeno je da je biciklo[3.2.1]oktanski skelet relativno krut i zato dva ili više liganada mogu biti u

trodimenzionalnom odnosu. Ova značajka ima veliku važnost u medicinskoj kemiji osobito kada je u pitanju selektivnost.

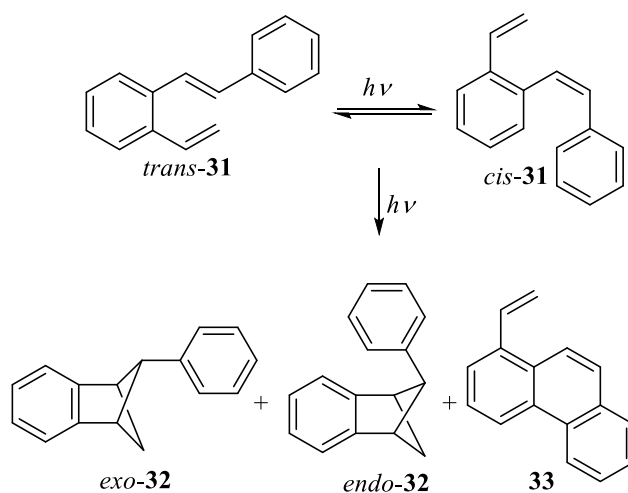
2.2. Fotokemija heterocikličkih analoga stilbena

S gledišta fotokemije, stilbeni su jedna od najistraživanijih skupina organskih spojeva. Proces *cis-trans* izomerizacije stilbena je složen. Za fotokemiju stilbena karakteristično je nekoliko tipova reakcija: konrotatorno elektrocikličko zatvaranje prstena u fenantren **27** (preko oksidacije intermedijera dihidrofenantrena), *cis-trans* izomerizacija između izomera **28** i **29** i ciklodimerizacija u ciklobutanski produkt **30**.



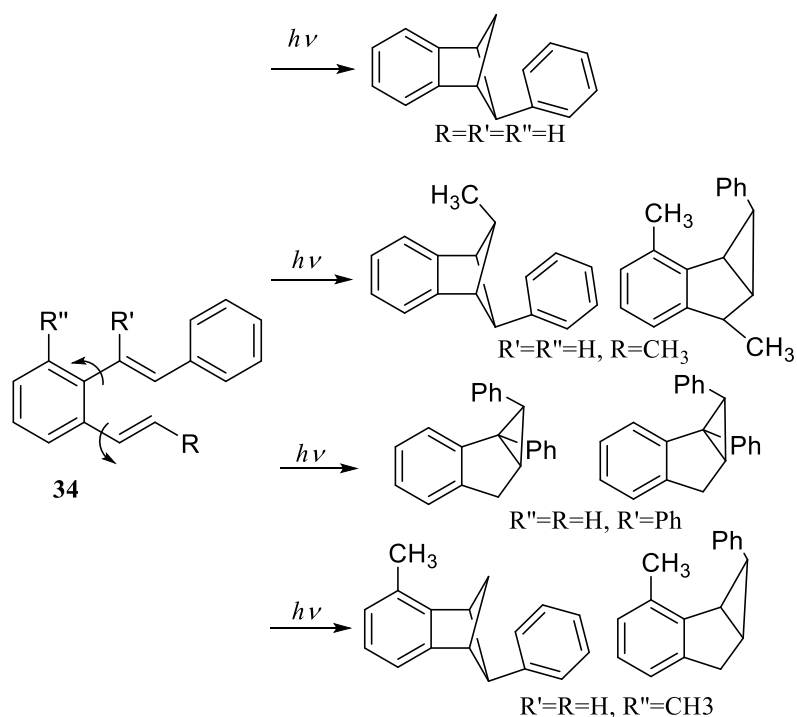
Shema 11. Fotokemija stilbena.

Broj mogućih reakcija povećava se kad se uvode supstituenati na stilbensku jezgru. U anaerobnim uvjetima i razrijeđenim otopinama (shema **12**) osvjetljavanjem 2-vinilstilbena kao glavni produkt nastaje 5-fenilbenzobicyklo[2.1.1]heksen [2+2] intramolekulskom fotocikloadicijom kao smjesa dva stereoizomera, produkta *exo*-**32** i *endo*-**32**. Dolazi i do *trans-cis* izomerizacije i elektrociklizacije *cis*-izomera (*cis*-**31**) u 1-vinilfenantren (**33**).



Shema 12. Fotokemija 2-vinilstilbena.

Uvođenjem supstituenta u α - ili β -položaj vinilne skupine, i u *ortho*-položaj benzenskog prstena (struktura **34**), dolazi do [2+2] cikloadicije te formiranja spojeva strukture benzobiciklo [2.1.1]heksena i benzobiciklo [3.1.0] heksena, prikazanih na shemi **13**.¹¹



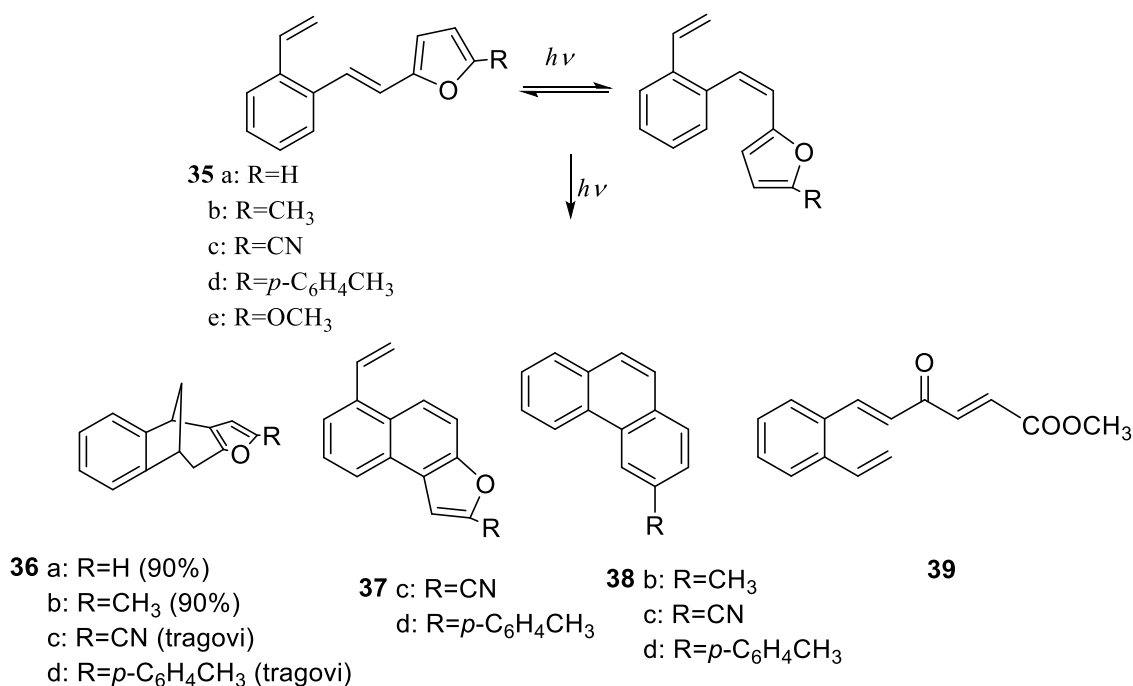
Shema 13. Fotokemija stilbena uvođenjem supstituenata u α - ili β -položaj vinilne skupine i u *ortho*-položaj benzenskog prstena.

Korisni supstrati za fotokemijsku transformaciju u jednom stupnju u heteropolicikličke spojeve su i heterociklički analozi stilbena među kojima su furanski, benzofuranski,

naftofuranski, pirolski, tiofen i oksazolski derivati *o*-divinilbenzena. Furanski i benzofuranski derivati daju intramolekulskom cikloadicijom, sudjelovanjem heterocikličkog prstena, biciklo[3.2.1]oktadienske strukture. Naftofuranski analozi daju ciklobutanske produkte nastale [2+2] intermolekulskom cikloadicijom. S druge strane, dušikovi analozi s pirolskom jezgrom daju dimerne produkte intermolekulskom adicijom pirola na dvostruku vezu, mehanizmom koji uključuje prijelaz elektrona nakon kojeg slijedi prijelaz protona i radikalna rekombinacija¹¹. Pronađeno je da jedino alkoksikarbonil-supstituirani derivati pirola daju pirol-kondenziranu strukturu benzobiciklo[3.2.1]oktadiena. Što se tiče fotokemijskog ponašanja tiofenskih i furanskih derivata, predviđeno je da zamjena kisika sumporom kao heteroatomom može imati utjecaj na pobuđeno stanje novog heksatrienskog sustava i kao posljedica toga mogu se formirati novi različiti fotoprodukti. Poznati su nam i derivati oksazola kao što su naftoksazoli i heterobenzoksazoli kao produkti fotokemijske reakcije.

2.2.1. Furanski analozi stilbena

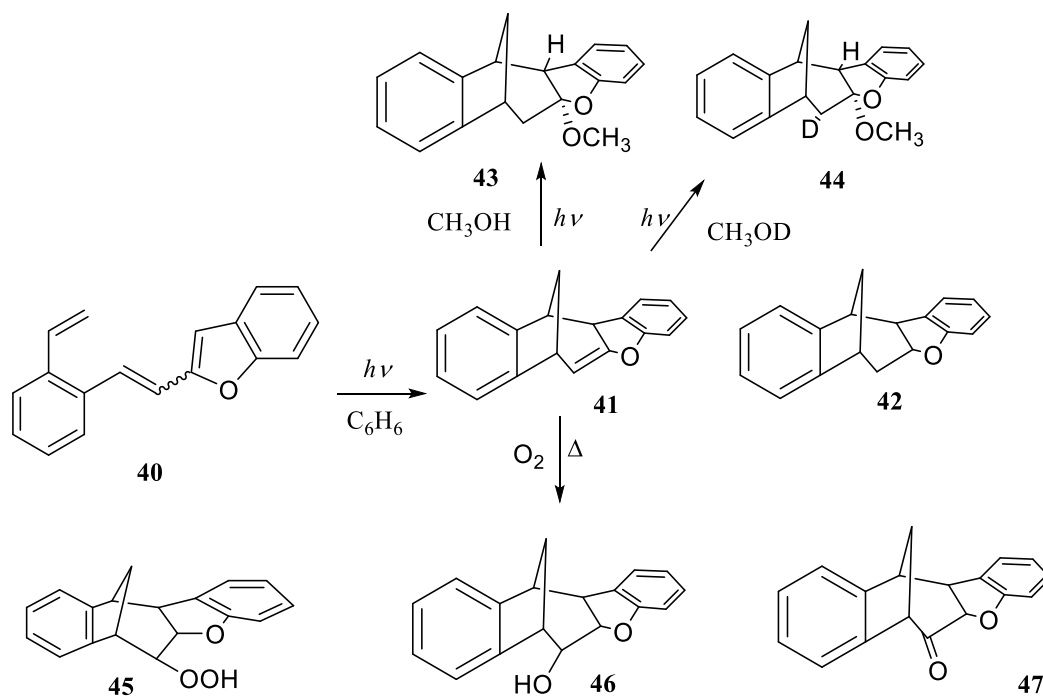
Među furanske analoge stilbena mogu se svrstati β -(2-furil)-*o*-divinilbenzenski derivati. Upoređujući fotokemijsko ponašanje β -aril-*o*-divinilbenzena, koji podliježu [2+2] cikloadiciji i stvaranju benzociklo[2.1.1] heksenskih derivata i β -(2-furil)-*o*-divinilbenzena (**35a-e**), u kojima je β -supstituent uključen u intramolekulsku cikloadiciju daje biciklo[3.2.1]oktadienske derivate u vrlo dobrom iskorištenju, zajedno s manjim količinama vinilnaftofurana. Navedeni primjer β -(2-furil)-*o*-divinilbenzena поближе opisuje (shema **14**).



Shema 14. Fotokemija β -(2-furil)-*o*-divinilbenzena.

2.2.2. Benzofuranski analozi stilbena

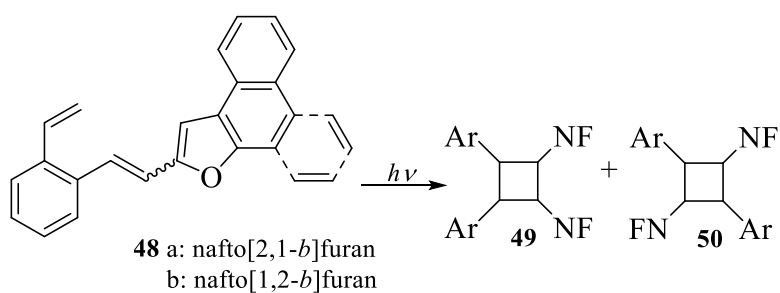
Benzo[*b*]furanski derivat **40** u fotokemijskoj reakciji ponaša se slično kao i nesupstituirani *o*-vinilfurostilben (**35a**) (shema **15**). Ukoliko se eksperiment provodi u razrijeđenoj otopini benzena, onda *o*-vinilfurostilben daje benzobiciklo[3.2.1]oktadiensku strukturu **42**. Ukoliko se osvjetljavanje provodi u metanolu i deuteriranom metanolu, formiraju se metoksi-derivati **43** i **44**, preko intermedijera **41** (shema **15**). Propuhivanjem nepročišćenim dušikom nastaju hidroperoksidni produkt **45**, alkohol **46** i keton **47**.¹¹



Shema 15. Fotokemija benzo[*b*]furanskih derivata.

2.2.3. Naftofuranski analozi stilbena

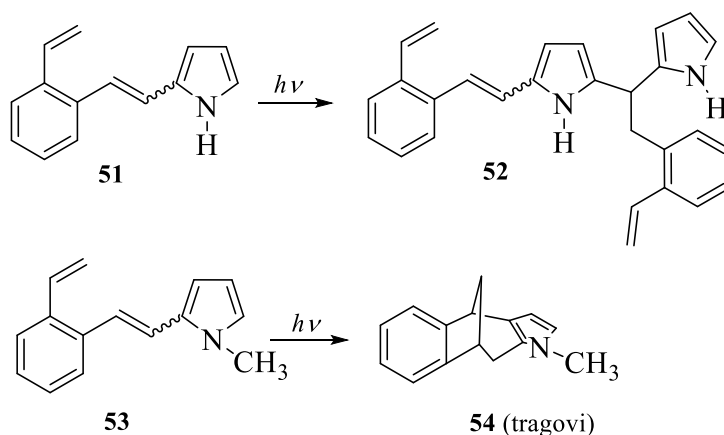
Kod naftofuranskih derivata, osvijetljavanjem nafto[2,1-*b*]furanskih derivata (**48a**) i nafto[1,2-*b*]furanskih derivata (**48b**) primarno dolazi do *cis-trans* izomerizacije i nema intramolekulskih adicijskih produkata. Produkti koji mogu nastati pri tim uvjetima su dimerni ciklobutanski derivati, takozvani *glava-glava* **49** i *glava-rep* **50** izomeri.¹¹



Shema 16. Fotokemija naftofuranskih derivata.

2.2.4. Pirolni analozi stilbena

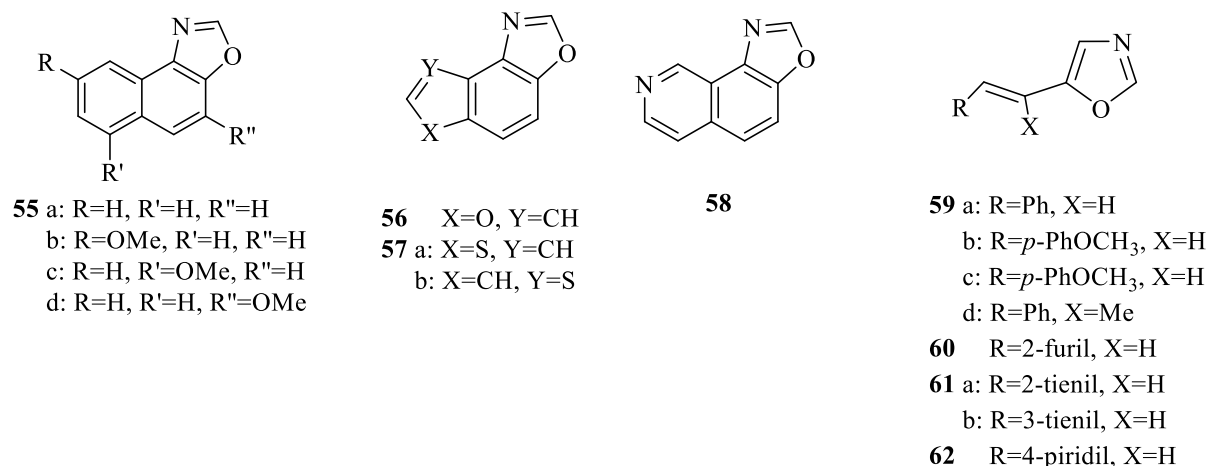
Prema analogiji s furanima, derivati pirola bi trebali dati biciklički produkt formiran intramolekulskom adicijom, međutim provođenjem eksperimenta derivati pirola intermolekulskom adicijom daju dimerne produkte. Pirolni derivat **51** osvjetljava se i nastaje dimerni produkt **52** i to regiospecifičnom intermolekulskom adicijom pirola na dvostruku vezu. Ukoliko osvjetljavamo *N*-metilpirolni derivat **53** nastaju jedino tragovi biciklo[3.2.1]oktadienskog produkta **54**. Dimerni produkt **52** nastaje zbog fotoinduciranog prijenosa elektrona koji je praćen prijenosom protona i radikalskom kombinacijom. Navedeni mehanizam je analogan adiciji pirola na benzen, naftalen i stilben.



Shema 17. Intermolekulska adicija.

2.2.5. Oksazolni analozi stilbena

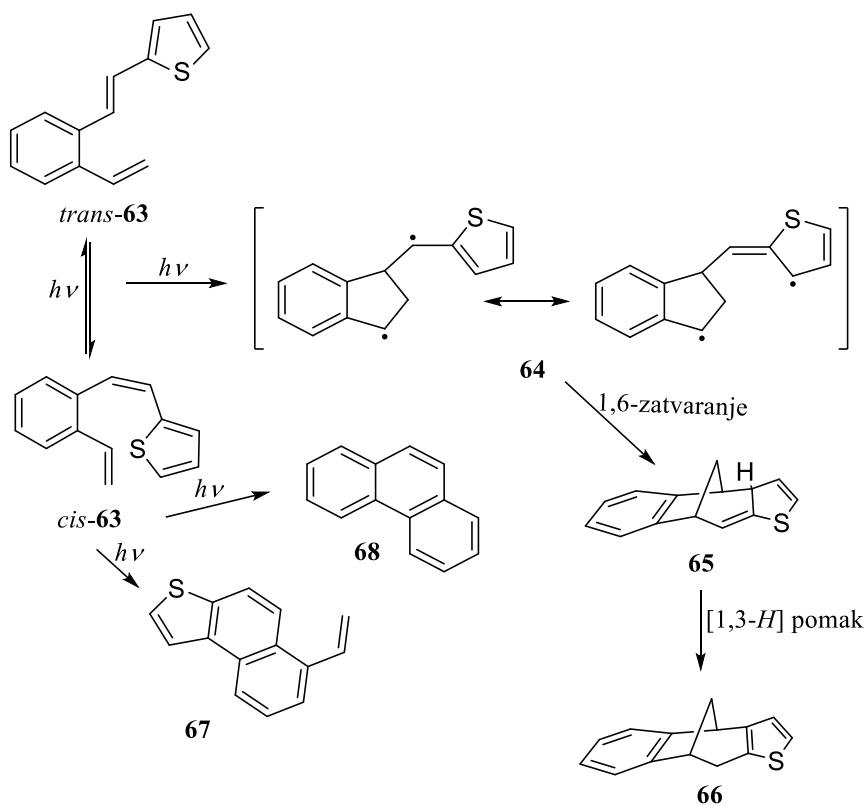
Fotociklizacijske reakcije jako su osjetljive na utjecaj elektrona u arilnom ili heteroarilnom prstenu. Na slici **18** prikazana je fotokemijska transformacija 5-ariletetil-5-heteroariloksazola preko dihidrointermedijera, u naftoksazole i furo-, tieno- i piridinobenzoksazole. Kod 8- i 6-metoksinafto[1,2-*d*]oksazola (**55b**) i (**55c**), elektron-donorski supstituent u *ortho*- ili *para*-položaju stirilne skupine povećava iskorištenje. U slučaju kada je benzenski prsten u stirilnoj skupini zamijenjen piridinom (spoj **62**), iskorištenje na ciklizacionom produktu **58** se smanjuje. Iskorištenja stirilnih derivata koji posjeduju elektron-donorske skupine su usporediva s furo- i tieno[3,2-*e*]benzoksazolom (**56**) i (**57a**). Ukoliko upoređujemo derivat tieno[2,3-*e*]benzoksazola (**30b**) s 2-tiofenskim i 2-furanskim derivatima tada je iskorištenje niže.¹²



Slika 18. Naftoksazoli i furo-, tieno- i piridinobenzoksazoli.

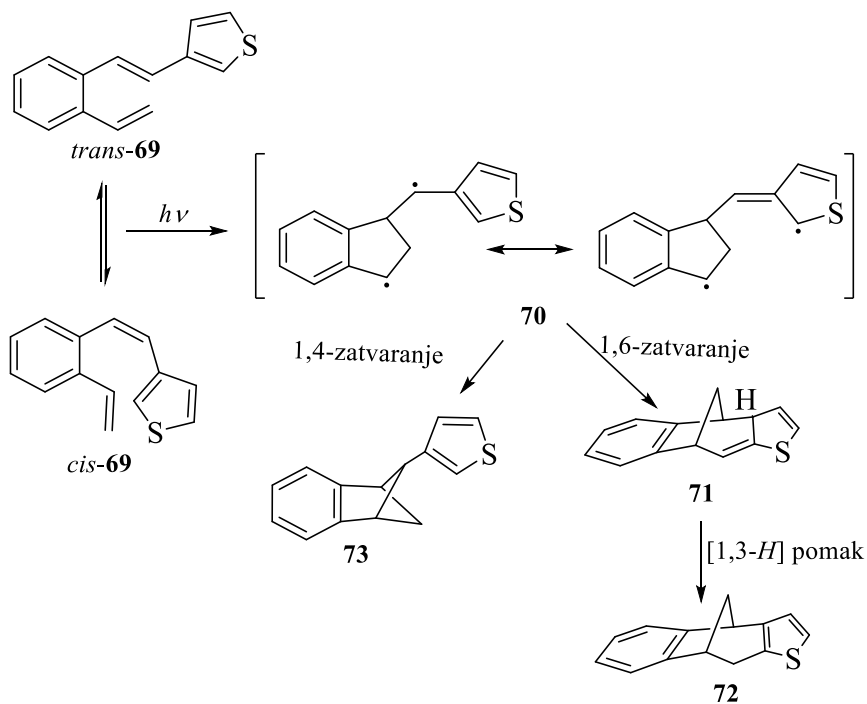
2.2.6. Stilbenski analozi tiofena

Spojevi *o*-vinil furo- i tienostilbeni su analozi tiofena koji pokazuju usporedivo fotokemijsko ponašanje. Prilikom osvjetljavanja 2-tienil supstituiranog *o*-divinilbenzena (**63**) nastaje tieno-fuzionirani benzobiciklo[3.2.1]oktadien, 2,3-[3,2-*b*-tieno]-6,7-benzobiciklo[3.2.1]okta-2,6-dien (**66**), kao i male količine fenantrena **68** i 6-vinilnafto[2,1-*b*]tiofena (**67**). Isto kao i u slučaju furanskih derivata, mehanizam formiranja biciklo[3.2.1]oktadienskog derivata **66**, uključuje intramolekulsku cikloadiciju praćenu 1,6-zatvaranjem prstena u **65** i 1,3-pomakom vodika preko biradikalnog intermedijara **64**. Eliminacijom H₂S praćena je intramolekulska fotoinducirana [4+2] cikloadicija *cis*-**63**, te nastajanje fenantrena **68**. Fotokemijski elektrociklizacijski proces vodi do vinilnaftotiofena **67**.



Shema 19. Fotokemija *o*-vinil-tienostilbena.

Pod istim uvjetima kao i 2-tienilni derivat **63**, osvjetljavanjem 3-[2-(2-etenilfenil)etenil] tiofena (**69**) nastaje biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **72** kao i u slučaju 2-tienilnog derivata **63** gdje nastaje biciklo[2.1.1]heksenski derivat *exo*-5-(3-tienil)benzobiciklo[2.1.1]-heks-2-en (**73**). Do stvaranja oba biciklička sustava dolazi preko istog intermedijernog biradikala **70** nakon čega slijede 1,6- ili 1,4- zatvaranja prstena.¹³

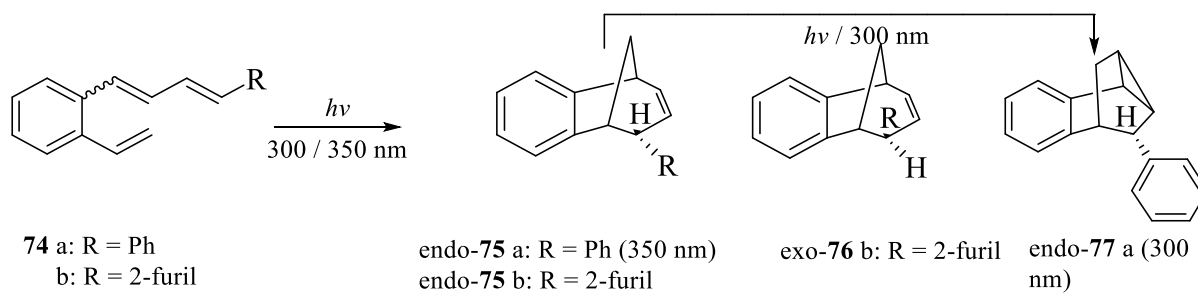


Shema 20. Osvjetljavanje 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofena (**69**).

2.3. Butadieni

2.3.1. Fotokemija ω -(*o*-vinilfenil)- ω' -(fenil-/2-furil)butadiena

Proširenjem konjugacije pripređeni su ω -(*o*-vinilfenil)- ω' -(fenil/2-furil)butadieni **74**. Eksperimenti osvjetljavanja 1-(*o*-vinilfenil)-4-(fenil/2-furil)butadiena **74a** i **74b** daju *endo*-4-supstituirane benzobiciklo[3.2.1]oktadiene **75a** i **75b** (shema 20). U slučaju fenilnog derivata **74a** nastaje *endo*-6-fenil-6,9-dihidro5*H*-5,9-metano-benzocikloheptan (**75a**) i *endo*-7-fenil-2,3-benzotriciklo[3.2.1.0]okt-2-en (**77a**), dok furilni derivat **74b** daje smjesu *endo*- i *exo*-izomera **75b**.



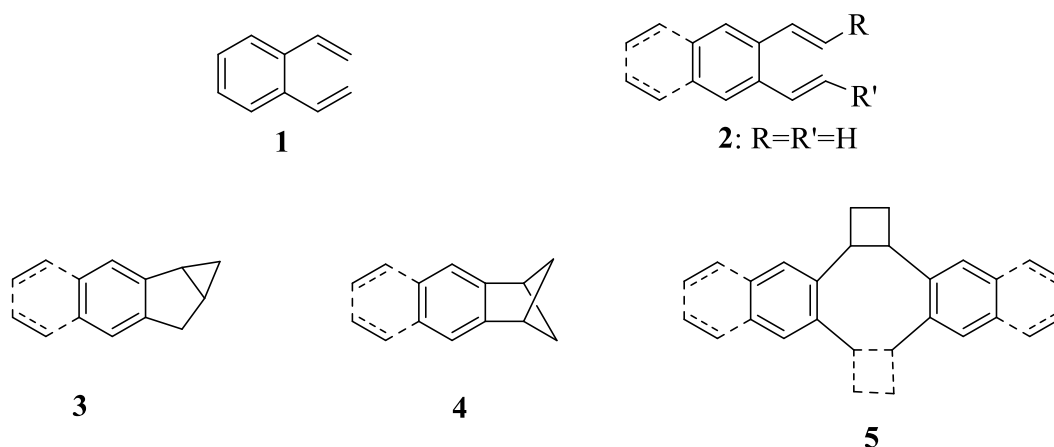
Shema 21. Fotokemija ω -(*o*-vinilfenil)- ω' -(fenil/2-furil)butadiena.

Do stvaranja benzobicikličke strukture **75a,b** dolazi intramolekulskom cikloadicijom i stvaranjem rezonancijski stabiliziranog intermedijera što je praćeno 1,6-zatvaranjem prstena. Stvaranje benzotricikličkog spoja **endo-77a** praćeno je di- π -metanskim pregrađivanjem **endo-75a**.¹⁴

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Uvod

Prije pedeset godina Pomerantz, Meinwald i Mazzochi objavili su prve fotokemijske reakcije *o*-divinilbenzena, sve u svrhu kako bi proučavali heksatrienske sustave i sinteze policikličkih struktura. Benzobiciklo[3.1.0]heksenske strukture tipa **3** dobivene su intramolekulskom fotokemijskom ciklizacijom spoja **1** kao i srodnih alkilnih derivata **2**, a zatim vinilciklopropan-ciklopentenskim pregrađivanjem. To je mehanizam nastajanja bicikličke strukture i u njemu participiraju 2 benzenska π -elektrona analogno fotoreakcijama 1,3,5-heksatrienskog sustava.¹⁵

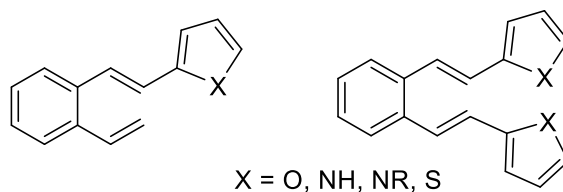


Slika 1. Prve fotokemijske reakcije *o*-divinilbenzena.

Daljnijim istraživanjima nađeno je da 1,2-divinilnaftalen daje strukturu tipa **3**, 2,3-divinilnaftalen **2** daje strukturu tipa **3** kao glavni produkt i daje biciklo[2.1.1]heksensku strukturu tipa **4**. Nastajanje te strukture tipa **4** može se usporediti s fotokemijskim ponašanjem 1,5-heksadiena. Nađeno je niz primjera mono- i disupstituiranih derivata *o*-divinilbenzena **2** koji reagiraju intra- i/ili intermolekulskom fotocikloadicijom dajući policikličke spojeve strukture tipa **3-5**. Položaj u mono- i disupstituiranim derivatima *o*-divinilbenzena i priroda samog supstituenta pokazali su znatan utjecaj na tijek fotokemijske reakcije i formiranje različitih policikličkih spojeva sa strukturama **3-5**.

Šindler i suradnici dugi niz godina proučavali su heterostilbene u pobuđenom stanju. Ispitivane su heterocikličke jezgre s jednim heteroatomom, jezgre furana, tiofena, pirola,

oksazola i sidnona unutar sustava heterostilbena. Proučavani su β -heteroaril- i β,β -diheteroaril-supstituirani *o*-divinilbenzeni s dušikom, kisikom kao i sumporom.¹⁵



Slika 2. *o*-divinilbenzeni s dušikom, sumporom, kisikom.

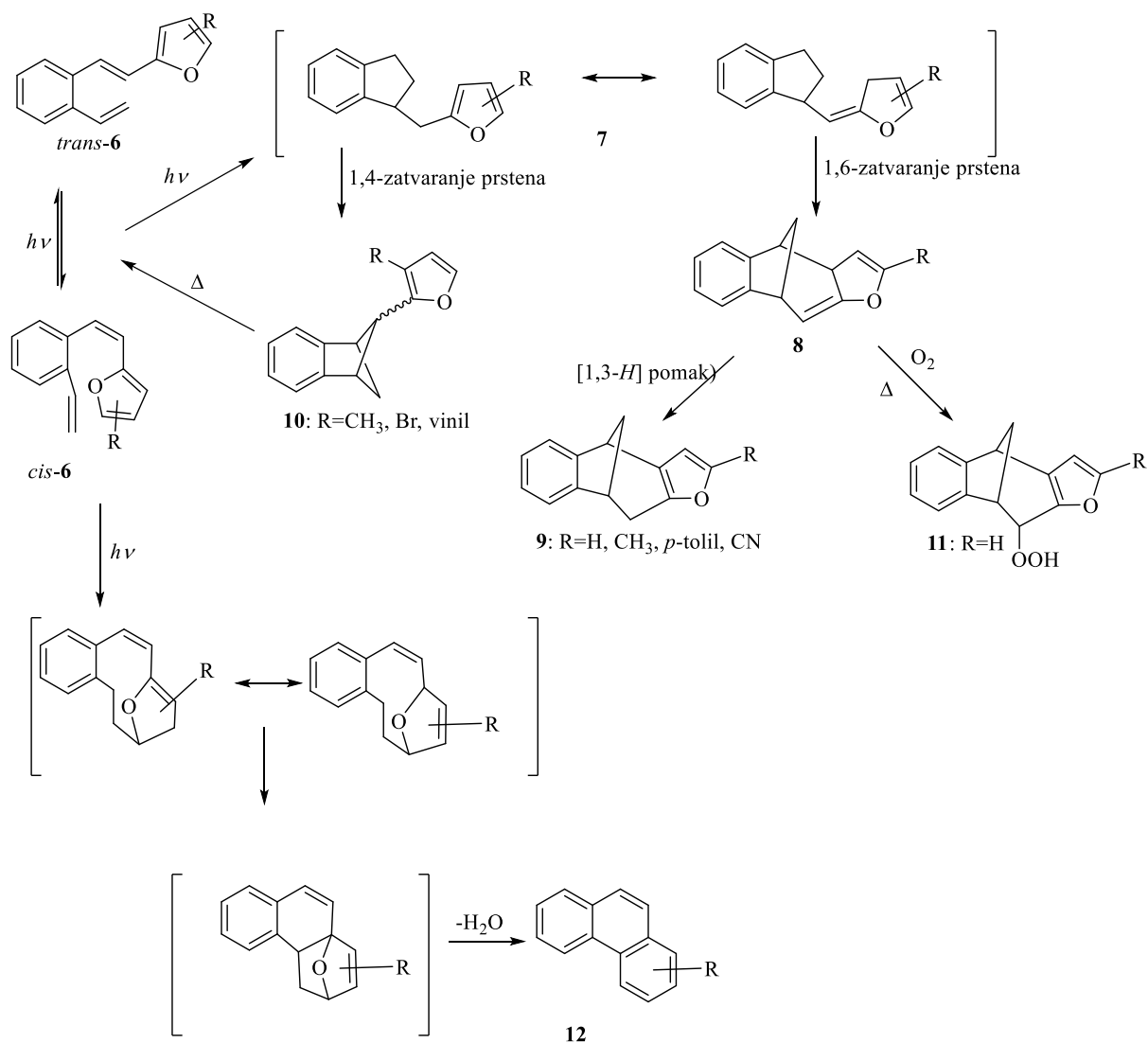
Arilni i alkilni derivati *o*-divinilbenzena podliježu [2+2]-cikloadiciji dajući benzobiciklo [2.1.1]heksenske strukture i benzobiciklo[3.1.0]heksenske strukture, njihovo fotokemijsko ponašanje upoređujući s onim kod β -(2-furil)-*o*-divinilbenzenskog derivata **2**, β -supstituent sudjeluje u mehanizmu intramolekulske cikloadicije dajući benzobiciklo[3.2.1]oktadienske derivate.

Postoji mehanizam nastajanja fotoprodukata **9** (shema **3**) koji govori o tome da uz primarnu *cis/trans*-izomerizaciju dolazi do cikloadicije i nastajanja intermedijarnog biradikala **7** koji može 1,4- ili 1,6-zatvaranjem dati ciklobutanski prsten ili cikloheksanski prsten. Spoj **8** pregrađuje se 1,3-pomakom vodika u stabilan spoj **9**, dakle nije izoliran. Preko 1,6-biradikala zatvara se cikloheksanski prsten i to je favorizirani proces. Ukoliko je položaj 3 furanske jezgre vinilfurostilbena **6** supstituiran ne dolazi do zatvaranja u cikloheksanski prsten, nastaje benzobiciklo[2.1.1]heksenski derivat **10**. Prisutnost intermedijernog spoja **8**, pri izvođenju eksperimenta uz nepotpune anaerobne uvjete, potvrđena je nastajanjem oksidacijskih derivata **11**.

Uz [2+2]-cikloadiciju, kao glavni fotokemijski proces, nastaju u tragovima i fenantrenski derivati **12** [4+2]-fotoinduciranom cikloadicijom.

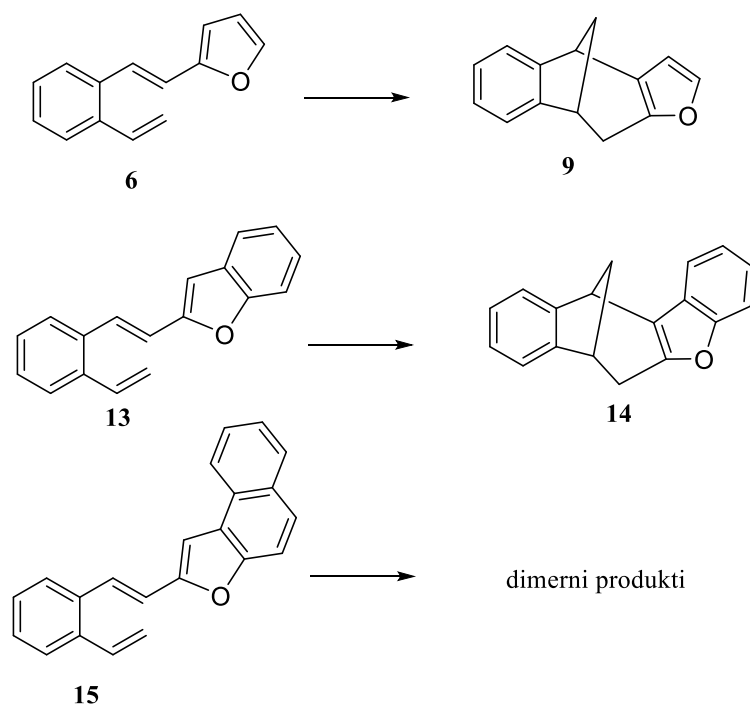
Zbog povoljnije konformacije *cis*-konfiguracije početnog spoja **6**, opisani mehanizam izraženiji je u primjerima 3-supstituiranih derivata u odnosu na 5-supstituirane derivate. Ponavljanjem fotokemijskih procesa uz izolaciju najstabilnijeg spoja i termičkim otvaranjem primarno nastalih fotoprodukata razjašnjeno je dobivanje 1-supstituiranih fenantrena **12** kao jedinih produkata nakon duljeg osvjetljavanja i potpune konverzije 3-supstituiranih furostilbena **6**.

Provedbom eksperimenta u mraku isključeno je moguće nastajanje fenantrenskih derivata **12** termičkim [4+2]-cikloadicijskim procesom.¹⁵

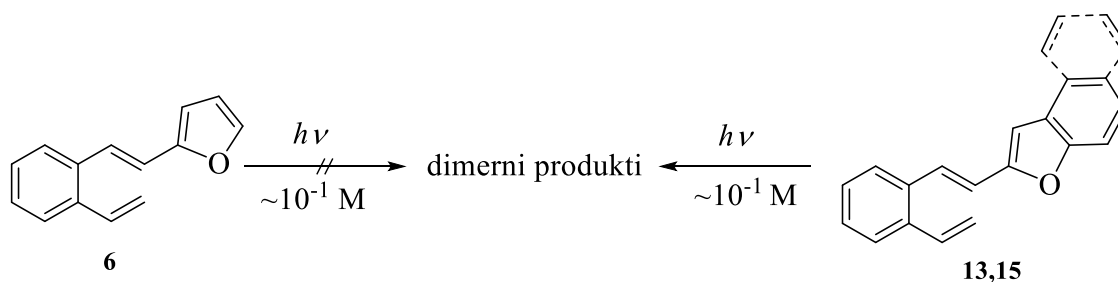


Shema 3. Mehanizam nastajanja benzobiciklo[3.2.1]oktadienskih derivata.

Istraživanja u kojima se za sintezu koristila fotokemijska metodologija, proširena su na sintezu aneliranih furanskih biciklo[3.2.1]oktadienskih struktura. Ukoliko je primjenjiva za određene sustave, fotokemijska metodologija je jednostavan i kratak put do kompliciranih heteropolicikličkih sustava.



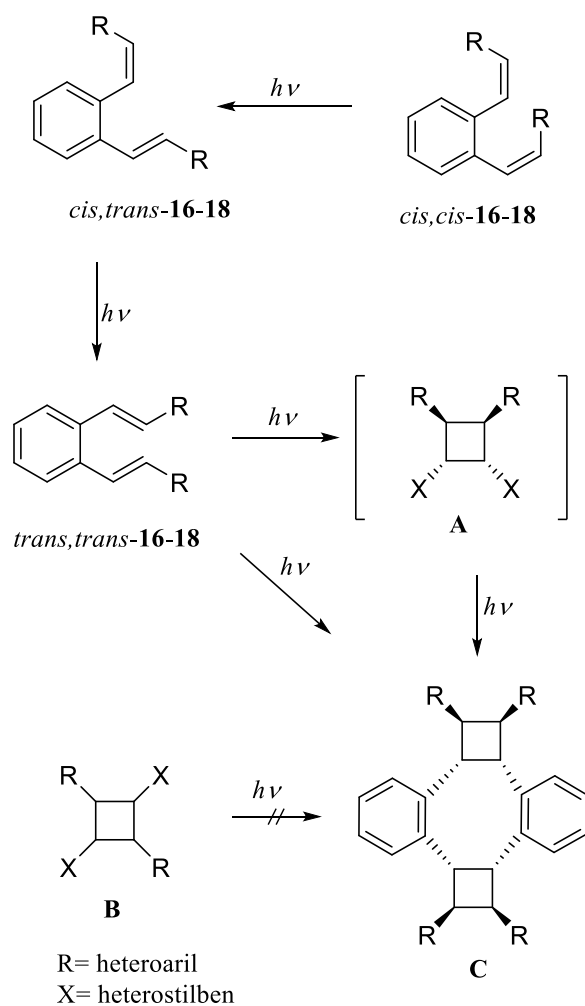
Shema 4. Sinteza aneliranih furanskih biciklo[3.2.1]oktadienskih struktura.



Shema 5. Dimerni produkti.

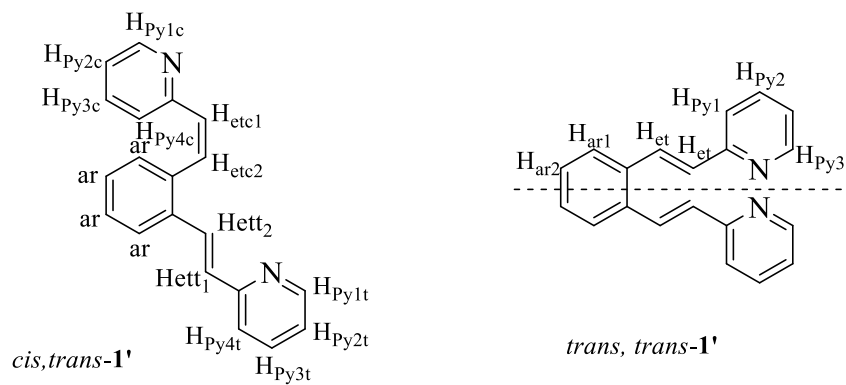
Osvjetljavanjem diheteroarilnih derivata **16-18** (shema **6**) kod niskih koncentracija glavni fotoprodukt je u eksperimentima ciklofan **C**, a nastao je dvostrukom intermolekularnom, *syn*, *glava-glava* [2+2]-cikloadicijom. Pri osvjetljavanju diarilnog derivata *trans,trans*-o-distirilbenzena¹⁸ zapaženo je da ciklofanski izomeri koji posjeduju drukčiju geometriju na ciklobutanskim prstenovima nisu izolirani. Tako visoka regio- i stereoselektivnost može biti posljedica steričkih faktora i jakih privlačćih interakcija između π -sustava, kao što je opisano kod 2,3-distirilnaftalena. Ciklofani mogu nastati na sljedeći način: sva tri derivata **16-18** izomeriziraju u *trans,trans*-izomere koji daju ciklofan **C**, direktno u jednom stupnju ili stupnjevito preko *glava-glava* cikloadukta **A**. Ukoliko bi se ciklodimerizacija odvijala preko *glava-rep* adicijskog procesa, nastali cikloadukt **B** zbog svoje geometrije ne bi mogao

reagirati u ciklofan **C**. Kako su u sirovoj reakcijskoj smjesi nakon kraćeg osvjetljavanja difuranskog derivata **16** nađene i male količine spoja **B**, pretpostavljeno je da adukt **B** podliježe termičkoj ciklo-reverziji u početni spoj **16** koji zapravo preferirano daje adukt **A**. Nestajanje adukta **B** u fotokemiji aneliranih derivata **17** i **18** ukazuje na jači utjecaj π - π -interakcije kod benzofuranskog i naftofuranskog derivata u odnosu na furanski derivat te zbog toga i na preferirano formiranje ciklofana **C**.



Shema 6. Nastajanje dimernih produkata.

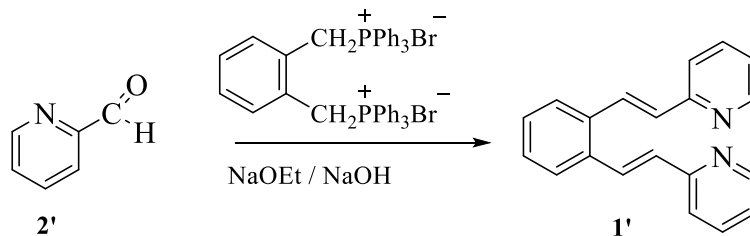
U ovom radu sintetiziran je novi do sada u literaturi nepoznati spoj s piridinskom jezgrom vezanom u položaju 2, odnosno izomeri 2-[(*E*)-2-{2-[(*E*)-2(piridin-2-il)etenil]fenil}etenil]piridin i 2-[(*E*)-2-{2-[(*Z*)-2(piridin-2-il)etenil]fenil}etenil]piridin (slika 7) te je studirano njihovo ponašanje u pobuđenom stanju.



Slika 7. Konfiguracijski izomeri 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena **1'**.

3.2. Sinteza i spektroskopska svojstva novog distilbenskog kromofora s piridinom 1'

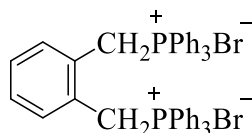
Za sintezu novog distilbenskog derivata 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena **1'** korištena je Wittigova reakcija s difosfonijevom soli.



Shema 8. Sinteza 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena **1'**.

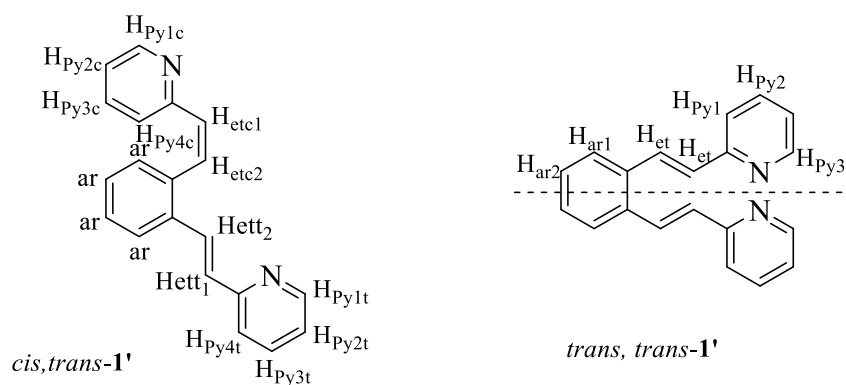
Prethodno pripremljenih 7,390 g (0,00934 mol) difosfonijeve soli dodali smo u okruglu tikvicu te je otopili u 50 mL etanola. Otopina se zagrijavala 15 minuta. Zatim smo tikvici dodali 2 g (0,01868 mol) 2-piridinkarbaldhida iz čega smo dobili 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzen **1'**.

Spoj 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena **1'** prilikom reakcije zadržava *trans*-konfiguraciju pa je ovom novom Wittigovom reakcijom dobivena smjesa *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera, s obzirom na relativnu stabilnost ilida (slika 7).



Slika 9. Struktura α,α' -o-ksilendibromida.

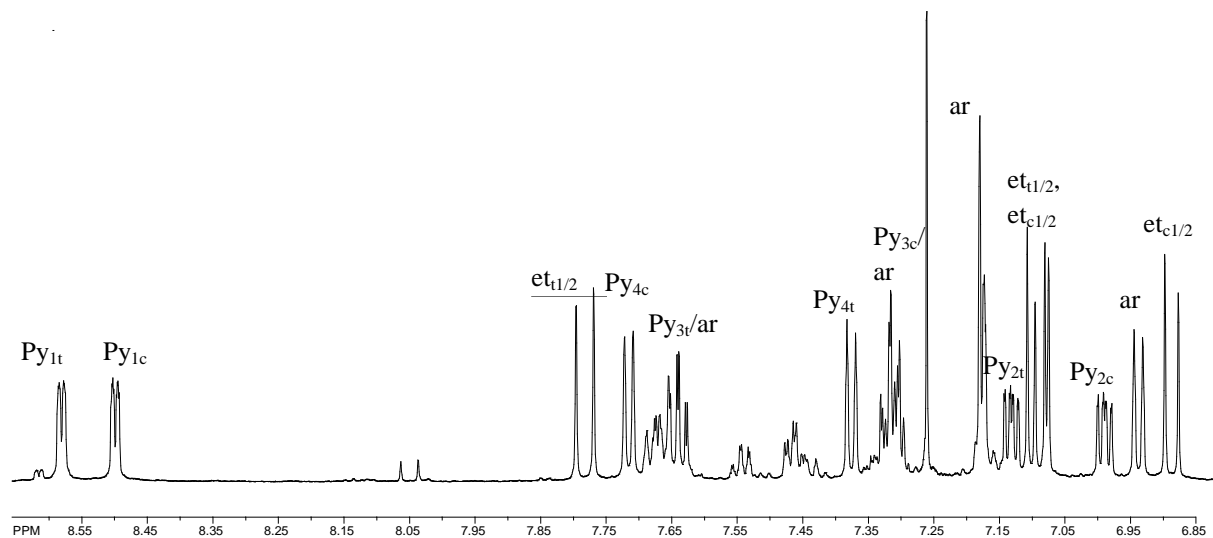
Relativno stabilizirani ilid kao što je difosfonijeva sol u reakcijama s aldehydima daje smjesu *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera (slika 10) što znači da nastaje i termodinamički i kinetički produkt reakcije. Zbog stabilnosti intermedijara *cis,cis*-izomer uopće nije nastao.



Slika 10. Konfiguracijski izomeri 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena **1'**.

U reakciji je dobiveno 2,26 g (85%) spoja 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena **1'** kao smjese *trans,trans*- i *cis,trans*-izomera. Ova dva dobivena stereoizomera razlikuju se prema stereokemiji dvostrukih veza. Prema ^1H NMR spektru u reakcijskoj smjesi omjer dobivenih *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera iznosio je približno 1:1. Izomeri su odvojeni višestupnjevitom kolonskom kromatografijom na silikagelu uz petroleter kao eluens.

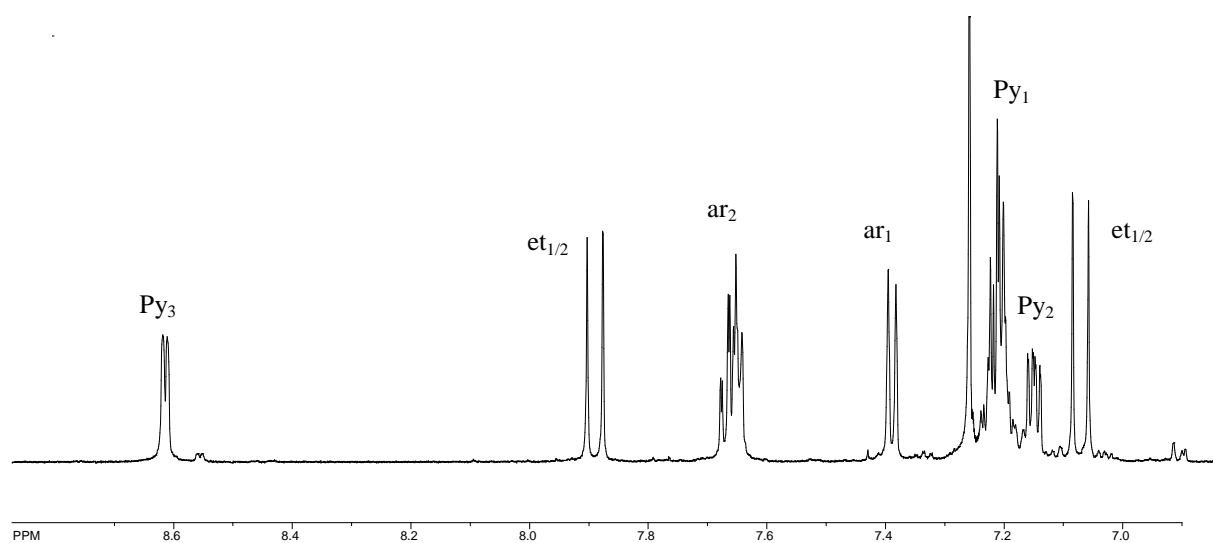
Oba izomera u potpunosti su okarakterizirana spektroskopskim metodama. U ^1H NMR spektrima za oba izomera pronađeni su i označeni karakteristični etenski protoni s karakterističnim pomacima i konstantama sprege.



Slika 11. ^1H NMR spektr *cis,trans*-**1'** izomera.

Na slici **11** prikazan je ^1H NMR spektr u kojem se nalaze karakteristični signali za etenske protone 2-[(*E*)-2-{2-[(*Z*)-2(piridin-2-il)etenil]fenil}etenil] piridina (*cis,trans*-**1'**). Tako su na 7,78 ppm, 7,10 ppm, 7,09 ppm i 6,89 ppm vidljiva četiri dubleta karakteristična za etenske

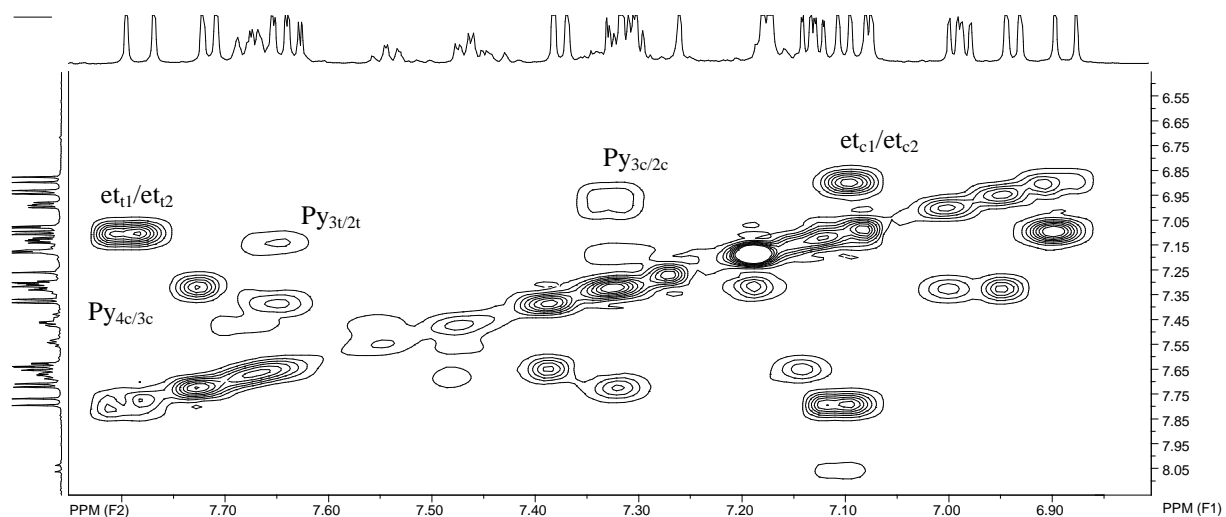
protone, H_{ett1} , H_{ett2} , H_{etc1} i H_{etc2} , koji se međusobno sprežu konstantnom sprege od 16 Hz kod *trans* i 12 Hz kod *cis* veze.



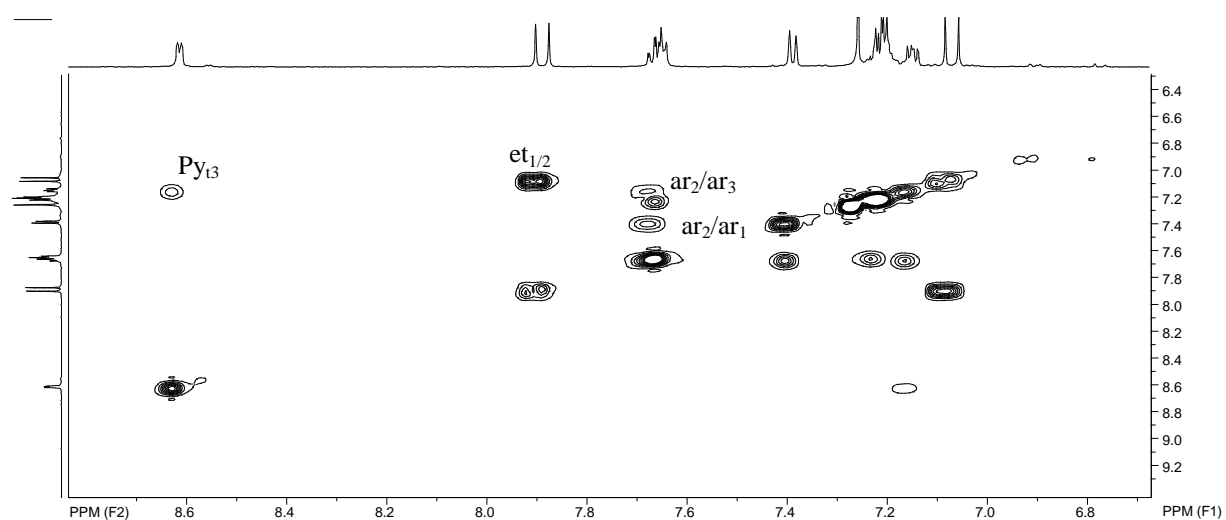
Slika 12. ^1H NMR spektar *trans,trans-1'* izomera.

Kod *trans,trans-1'* izomera (slika 12) na 7,89 ppm i 7,07 ppm vidljiva su dva dubleta karakteristična za etenske protone, $et_{1/2}$ i $et_{1/2}$, koji se međusobno sprežu konstantom sprega od karakterističnom za *trans* protone 15,6 Hz. Na 8,61 ppm i 7,39 ppm vidljiva su dva dubleta koja pripadaju piridinskom protonu i arilnom protonu, a konstanta sprege za piridinski iznosi 4,5 Hz, a za arilni 7,6 Hz. Arilni proton pod oznakom ar_2 u ^1H spektru je multiplet. Njegov pomak je od 7,68 ppm do 7,64 ppm. Piridinski proton, Py_1 pojavljuje se kao multiplet na pomaku od 7,23 ppm do 7,19 ppm, a Py_2 je dublet dubleta i njegov pomak je na 7,14 ppm, a konstante sprege su $J_1=1,0$ Hz i $J_2=2,7$ Hz.

Da bi točno asignirali protone i C atome koristili smo 2D NMR spektroskopiju (COSY i HETCOR). Da bi odredili koji se protoni međusobno sprežu koristili smo COSY 2D NMR spektre koji nam daju ^1H - ^1H sprege (slika 13, 14 i 15).

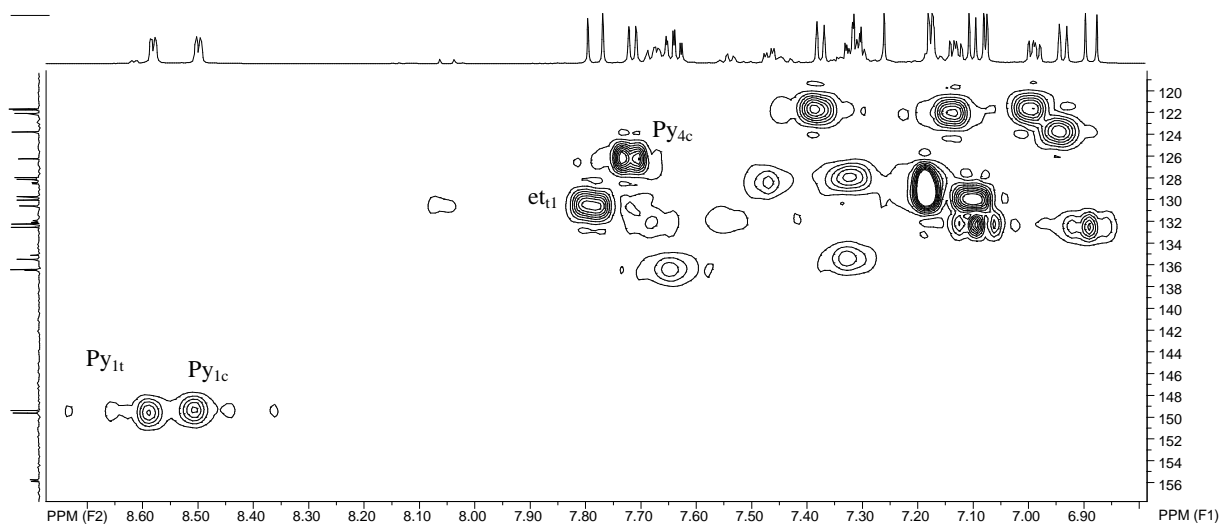


Slika 13. COSY spektar 2-[(*E*)-2-{2-[(*Z*)-2(piridin-2-il)etenil]fenil}etenil] piridina (*cis,trans*-**1'**).

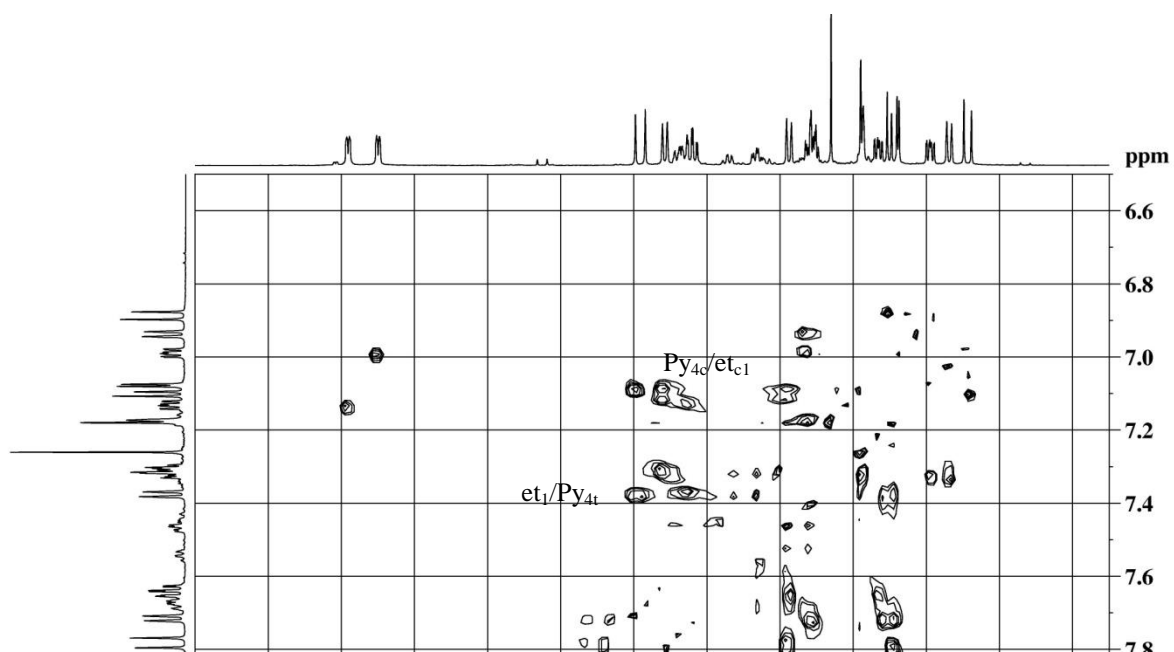


Slika 14. COSY spektar 2-[(*E*)-2-{2-[(*E*)-2(piridin-2-il)etenil]fenil}etenil] piridina (*trans,trans*-**1'**).

Da bi odredili na kojem C atomu leži koji H proton koristili smo heteronuklearnu tehniku ^1H - ^{13}C NMR (HETCOR) prikazanu na slici **15** za 2-[(*E*)-2-{2-[(*Z*)-2(piridin-2-il) etenil] fenil}etenil] piridin (*cis,trans*-**1'**).

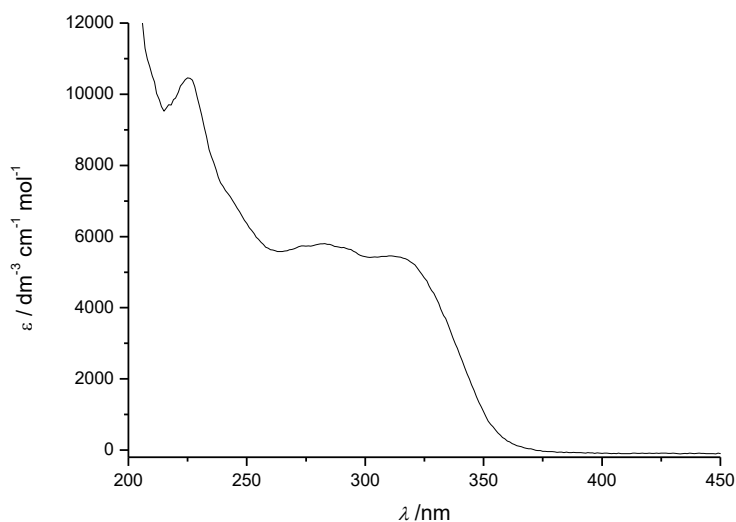


Slika 15. HETCOR spektar 2-[(*E*)-2-{2-[(*Z*)-2(piridin-2-il) etenil] fenil}etenil] piridina (*cis,trans*-1').

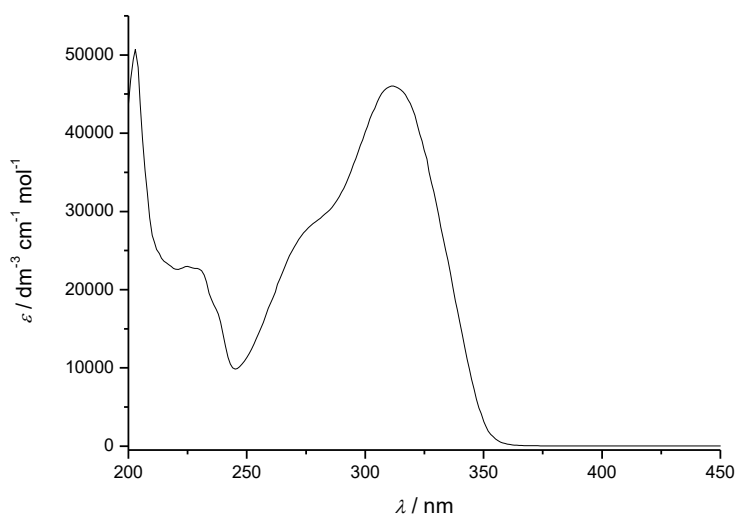


Slika 16. NOESY spektar 2-[(*E*)-2-{2-[(*Z*)-2(piridin-2-il) etenil] fenil}etenil] piridina (*cis,trans*-1').

Snimljeni su UV spektri pojedinih novih izomera koji su pokazali da spojevi apsorbiraju UV zračenje s maksimumima valnih duljina na 225 nm, 274 nm, 282 nm, 293 nm i 314 nm za *cis,trans-1'* izomer (slika 17) i na 227 nm, 237 nm, 275 nm i 312 nm za *trans,trans-1'* izomer (slika 18).



Slika 17. UV spektar *cis,trans-1'*.

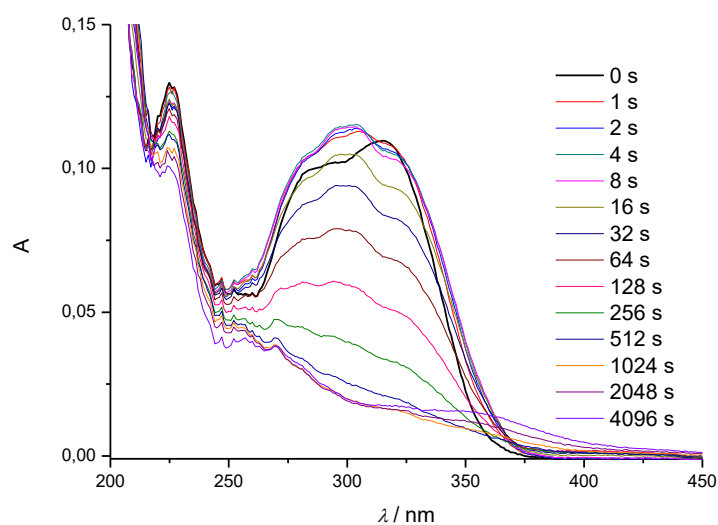


Slika 18. UV spektar *trans,trans-1'*.

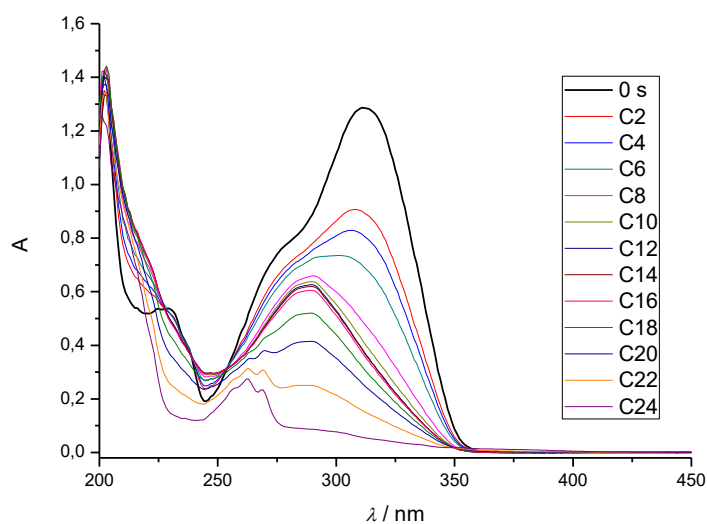
3.3. Fotokemija 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena 1'

3.3.1. Preliminarna fotokemijska ispitivanja 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena 1'

S obzirom da je sintetizirani spoj korišten za reakcije u pobuđenom stanju prvo je bilo potrebno napraviti preliminarna fotokemijska osvjetljavanja u UV kivetama na 350 nm čiji je tijek praćen UV/Vis spektroskopijom, a rezultati su prikazani na slikama 19 i 20.

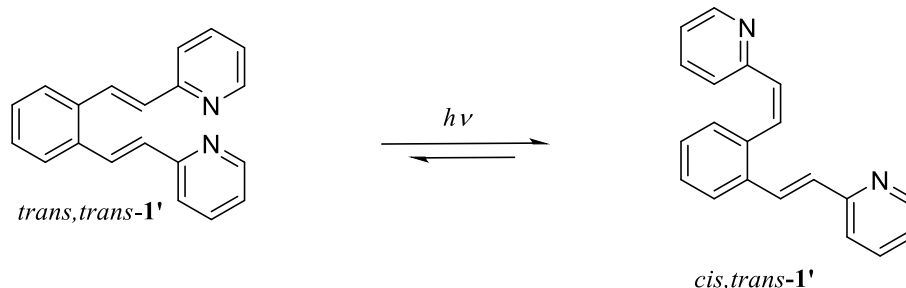


Slika 19. UV spektar preliminarnog fotokemijskog istraživanja *cis,trans*-1'.



Slika 20. UV spektar preliminarnog fotokemijskog istraživanja *trans,trans*-1'.

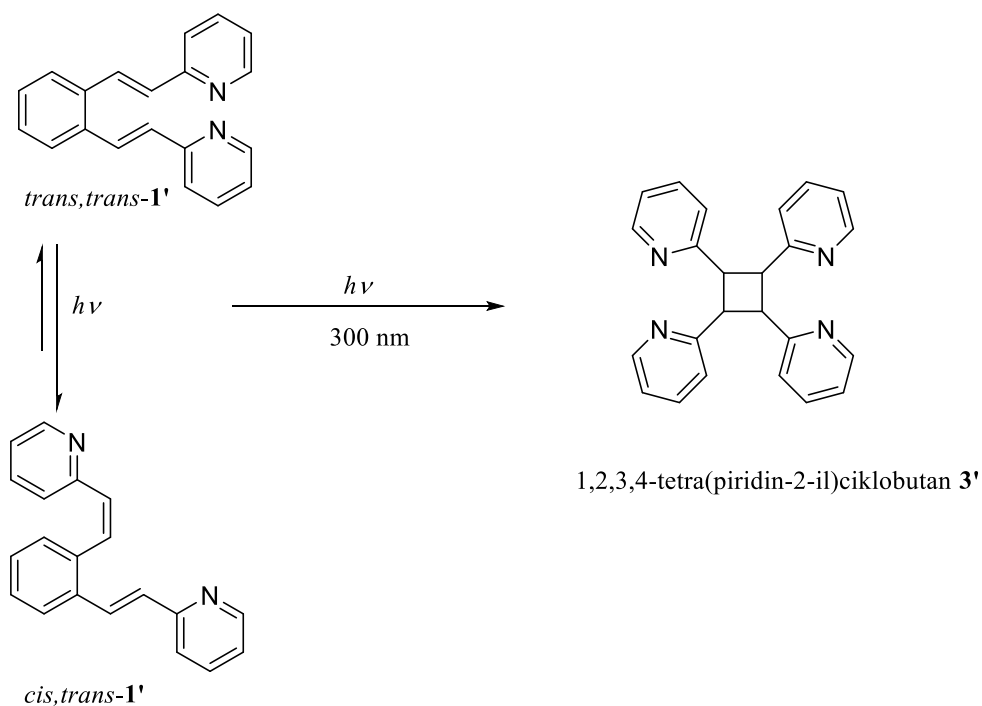
Uspoređujući međusobno izomere pomoću UV spektara vidljiv je batokromni pomak kod *trans,trans*-izomera s obzirom na *cis,trans*-izomer stilbenskih derivata 2-piridina. Kod *trans,trans*-izomera vidi se pad nakon prvoj mjerenja pa sve do zadnjeg jer apsorbanacija pada, a kad *cis,cis*-izomera se najprije vidi porast pa tek onda kontinuirani pad.



Shema 21. Fotokemijska ravnoteža *trans,trans-1'* i *cis,trans-1'* izomera.

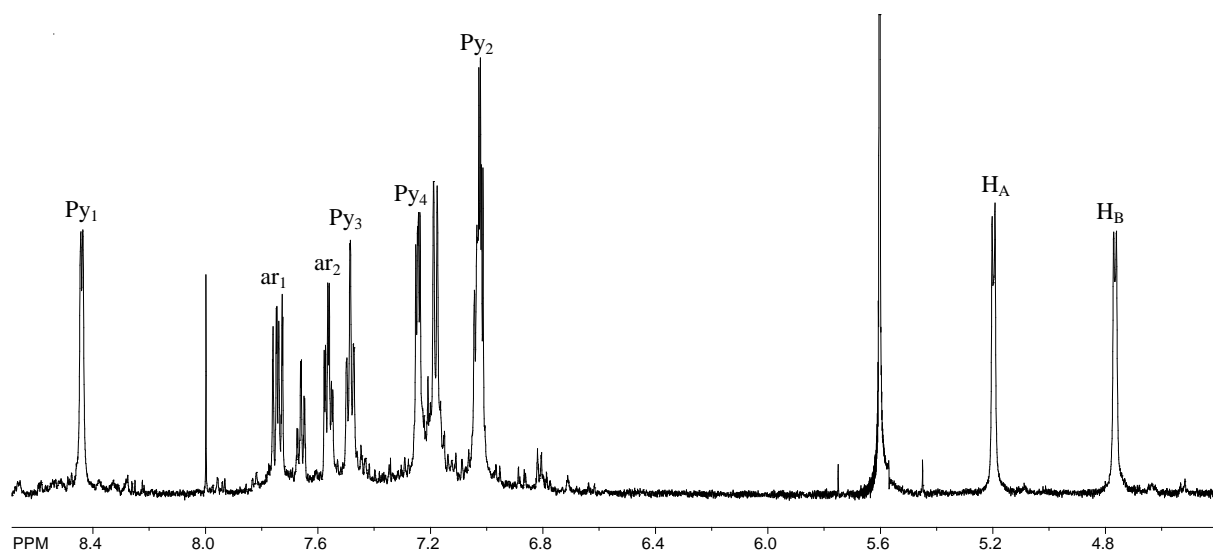
3.3.2. Preparativna fotokemijska ispitivanja i identifikacija produkata

Da bismo odredili optimalne uvjete za reakcije u pobuđenom stanju, uzorak spoja, prethodno propuhan argonom, osvjetljavao je u kivetama od 50,0 mL na 300 i 350 nm u fotokemijskom reaktoru Rayonet u različitim vremenskim periodima. Osvjetljavanjem u UV kivetama u anaerobnim uvjetima utvrđeno je da spoj 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzen **1'** reagira određenim brzinama gdje do potpune konverzije dolazi nakon 4 sata. Pomoću podataka dobivenih preliminarnim osvjetljavanjem napravljena su preparativna osvjetljavanja. Spoj 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzen dao je dimerni produkt 1,2,3,4-tetra(piridin-2-il)ciklobutan **3'** u oko 10 %-tnom iskorištenju.



Shema 22. Fotokemijska osvjtljavanja 2-piridina na 300 nm.

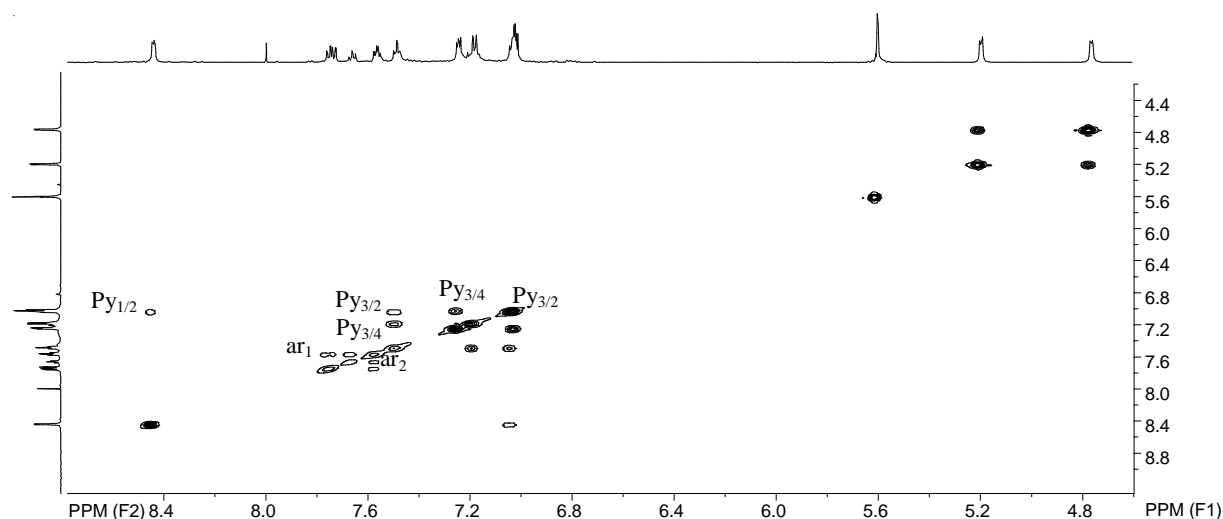
Dimerni produkt izoliran je kolonskom kromatografijom koristeći čisti petroleter kao eluens te pročišćen tankoslojnom kromatografijom koristeći smjesu petroleter/etanol kao eluens (PE/E=3%). Dimerni produkt smo okarakterizirali u potpunosti spektroskopski.



Slika 23. ¹H NMR spektar 1,2,3,4-tetra(piridin-2-il)ciklobutan dimera 3'.

Kod 1,2,3,4-tetra(piridin-2-il)ciklobutan dimera **3'** (slika **22**) na 8,43 ppm se pojavljuje dublet karakterističan za piridinske protone čija konstanta sprege iznosi 4,2 Hz. Od 7,76 ppm do 7,72 ppm vidljivo je nekoliko signala koji u konačnici upućuju na multiplet, ar₁. Na 7,58 ppm do 7,55 ppm vidljivi su također signali koji pripadaju arilnom protonu, a pojavljuju se kao multipleti, ar₂. Piridinski proton, Py₃ pojavljuje se kao multiplet na pomaku od 7,49 ppm do 7,47 ppm, a Py₄ je također multiplet i njegov pomak je od 7,25 do 7,24 ppm, kao i Py₂ čiji su pomaci od 7,04 ppm do 7,01 ppm. Na 5,20 ppm se javlja dublet H_A protona, a njegova konstanta sprege iznosi 5,9 Hz, a na 4,76 ppm se nalazi signal za H_B proton i njegova konstanta sprege iznosi 5,8 Hz.

Da bismo točno asignirali protone i C atome koristili smo 2D NMR spektroskopiju (COSY). Da bismo odredili koji se protoni međusobno sprežu koristili smo COSY 2D NMR spektre koji nam daju ¹H-¹H sprege (slika **24**).



Slika 24. COSY spektar 1,2,3,4-tetra(piridin-2-il)ciklobutanskog dimera **3'**.

Istaknula bih kako smo fotokemijskim osvjetljavanjem dobili i druge produkte međutim prilikom pročišćavanja TLC kromatografijom oni nisu bili dovoljno stabilni i raspali su se.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

OPĆE NAPOMENE

Kromatografska odjeljivanja provedena su na kolonama punjenim silikagelom (Fluka 0,063-0,2 nm i Fluka 60 Å, tehnički) i na pločama presvučenim tankim slojem silikagela (0,2 mm, 0,5 mm, 1,0 mm, 60 F₂₅₄, Merck).

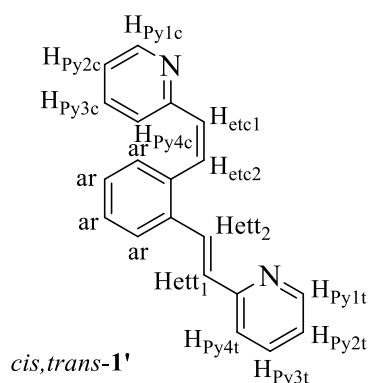
Za identifikaciju sintetiziranih spojeva i određivanje njihove čistoće korištene su: nuklearna magnetska rezonancija (¹H i ¹³C NMR) i ultraljubičasta spektrofotometrija (UV). Spektri ¹H i ¹³C NMR snimljeni su na instrumentima Varian Gemini 300 na 300 MHz (¹H NMR) odnosno 75 MHz (¹³C NMR) te Bruker AV-600 na 600 MHz (¹H NMR) odnosno 150 MHz (¹³C NMR). Svi NMR spektri snimani su u CDCl₃ kao otapalu, koristeći tetrametilsilan kao unutarnji standard. Za asignaciju signala korištene su dodatne tehnike: 2D-CH korelacija (HSQC), 2D-HH-COSY i NOESY. UV spektri snimljeni su na Varian Cary 50 UV/VIS spektrofotometru u etanolu. Otapala su pročišćena destilacijom. Skraćenica PE/EtOH odnosi se na smjesu petroletera i etanola.

4.1. Priprava difosfonijeve soli

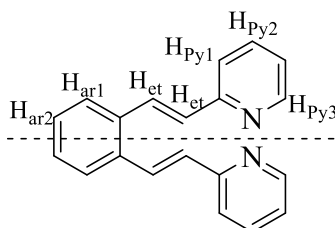
U okrugloj tikvici od 500 mL otopljeno je 52 g trifenilfosfina (0,1989 mol), PPh₃ u 150 mL otapala dimetilsulfata, DMS. U drugoj okrugloj tikvici otopljeno je 25 g α,α' -dibrom-o-ksilena (0,0947 mol) u 100 mL otapala dimetilsulfata, DMS. Otopina sa α,α' -dibrom-o-ksilenom dodana je otopini s trifenilfosfinom. Sve zajedno je miješano trogloj tikvici od 500 mL. Smjesa se zagrijava na ~110°C u trajanju od 15 sati. Nakon 15 sati zagrijavanja, pomoću Buchnerovog lijevka filtrirali smo dobiveni spoj. Spoj se filtrira onoliko koliko izlazi matična otopina u tikvicu. Vrh Buchnerovog lijevka prekriven je aluminijskom folijom za vrijeme filtracije. Kad se spoj odfiltrirao, osušio strugalicom prenijeli smo ga u kristalirku i stavili na sušenje u eksikator. Nastali bijeli prah sušio se u eksikatoru 2 dana. Treba biti oprezan prilikom rukovanja s eksikatorom jer može doći do raspršivanja spoja. Potrebno je kristalirku zatvoriti filter papirom i preko staviti gumicu da prilikom utjecaja vakuuma ne rasprši se spoj po eksikatoru.

4.2. Sinteza 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena 1'

Prethodno pripremljenih 7,390 g (0,00934 mol) difosfonijeve soli dodali smo u okruglu tikvicu te je otopili u 50 mL etanola. Otopina se zagrijavala 15 minuta. Zatim smo tikvici dodali 2 g (0,01868 mol) 2-piridinkarb-aldehida. Na tikvicu smo smjestili gornji nastavak u koji smo dodali 30 mL etanola i njemu smo dodali natrij. S natrijem treba jako pažljivo rukovati jer je jako zapaljiv na zraku i cijelo vrijeme u laboratoriju stoji u posudi sa petroleterom koji je frakcija nafte, po kojoj i ima intenzivan miris. Dodali smo 0,616 g natrija (u suvišku jer je jako oksidiran). Gromade natrija rezali smo nožem i dodavali u 30 mL etanola komad po komad. Natrij je reagirao i oslobodio se vodik. Iznad nastavka s etanolom i natrijem, nalazi se staklena cijev u koju smo stavili vatu i kalcij klorid. Kad je natrij izreagirao, pustili smo otopinu iz tog nastavka da lagano curi. Difosfonijeva sol je prvobitno bila mutna zbog spore reakcije ali s vremenom se razbistrila. Otopinu iz tikvice, koja je stajala na mješalici preko noći prebacili smo u čistu tikvicu i stavili na rotirajući uparivač. Pratimo uparavanje etanola i nastajanje našeg spoja na temperaturi od 50°C. Kad se etanol upario, spoju smo dodali 40 mL vode i strugali ga špahtlicom s rubova. Zatim smo dodali 40 mL toluena (gurajući spoj špahtlicom prema vrhu). Otopljeni spoj smo prebacili u lijevak za odjeljivanje i ekstrahirali ga. Donji, vodeni sloj smo odložili u Erlenmeyerovu tikvicu. Ekstrakciju smo vršili tri puta nakon koje smo organskom sloju dodali magnezijev sulfat, MgSO₄ u kojem je bio 20 minuta, u svrhu sušenja. Nakon toga odfiltrirali smo pomoću lijevka i vaticice. Filter papirom u ovom slučaju se ne filtrira zbog eventualnog gubitka spoja. Organski sloj smo stavili na rotor uparivač i uparili na temperaturi između 55 i 60 °C. Sirova smjesa pročišćena je kolonskom kromatografijom na silikagelu uz smjesu petroleter/etanol kao eluens. Navedenom reakcijom dobili smo izomere *cis,trans-1'* i *trans,trans-1'*.



2-[(*E*)-2-{2-[(*Z*)-2-(piridin-2-il)etenil]fenil}etenil]piridin (*cis,trans-1'*), ulje: UV (EtOH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\varepsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 225 (10446), 274 (sh, 5730), 282 (sh, 801), 293 (sh, 582) i 314 (5412); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 8,58 (d, 1H, $J_{\text{Py}}=4,4$ Hz, H-Py_{1t}), 8,45 (d, 1H, $J_{\text{Py}}=4,4$ Hz, H-Py_{1c}), 7,78 (d, 1H, $J_{\text{et}}=16,1$ Hz, H-et_{1t}), 7,72 (d, 1H, $J_{\text{Py}}=7,7$ Hz, H-Py_{4c}), 7,67-7,63 (m, 1H, H-Py_{3t}, Ar), 7,38 (d, 1H, $J_{\text{Py}}=8,1$ Hz, H-Py_{4t}), 7,33-7,30 (m, 1H, H-Py_{3c}, Ar), 7,18 (d, 2H, $J_{\text{Ar}}=4,2$ Hz, H-Ar), 7,14 (dd, $J_{\text{Py}}=7,10$ Hz, $J_{\text{Py}}=4,9$ Hz, 1H, H-Py_{2t}), 7,10 (d, $J_{\text{et}}=16,2$ Hz, 1H, H-et_{2t}), 7,09 (d, $J_{\text{et}}=12,2$ Hz, 1H, H-et_{c1}), 6,99 (dd, $J_{\text{Py}}=7,1$ Hz, $J_{\text{Py}}=5,1$ Hz, 1H, H-Py_{2c}), 6,94 (d, $J_{\text{Ar}}=8,1$ Hz, 1H, H-Ar), 6,89 (d, $J_{\text{et}}=12,5$ Hz, 1H, H-et_{c2}); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz) δ/ppm : 155,9 (s), 155,7 (s), 149,6 (d, C-Py_{1t}), 149,4 (d, C-Py_{1c}), 136,5 (s), 136,4 (d, C-ar), 135,4 (d, C-ar), 135,1 (s), 132,5 (d, C-et_{c2}), 132,2 (d, C-et_{c1}), 130,6 (d, C-et_{1t}), 130,1 (d, C-et_{2t}), 129,7 (d, C-ar), 128,2 (d, C-ar), 127,9 (d, C-Py_{3c}), 126,2 (d, C-Py_{4c}), 123,8 (d, C-Py_{2c}), 122,1 (d, C-Py_{4t}), 121,8 (d, C-Py_{3t}), 121,7 (d, C-Py_{2t}).



2-[(*E*)-2-{2-[(*E*)-2-(piridin-2-il)etenil]fenil}etenil]piridin (*trans,trans-1'*) ulje: UV (EtOH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\varepsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 227 (22822), 237 (sh, 17520), 275 (sh, 27683) i 312 (46047); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 8,61 (d, 1H, $J_{\text{Py}}=4,6$ Hz, H-Py₃), 7,89 (d, 1H, $J_{\text{et}}=15,6$ Hz, H-et_{1/2}), 7,68-7,64 (m, 1H, H-ar₂), 7,39 (d, 1H, $J_{\text{Ar}}=8,2$ Hz, H-ar₁), 7,23-7,19 (m, 1H, H-Py_{1t}), 7,15 (dd, 1H, $J_{\text{Py}}=1,0$ Hz, $J_{\text{Py}}=2,7$ Hz, H-Py_{2t}), 7,07 (d, 1H, $J_{\text{et}}=15,9$ Hz, H-et_{1/2}).

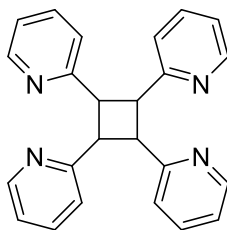
4.3. Fotokemija 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena **1'**

a) Preliminarna osvjetljavanja 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzena **1'**

Pripremi se uzorak otapanjem 43, 52 mg smjese *cis,trans-1'* otopi se u 50 mL toluena ($c= 3 \times 10^{-3}$ mol/L) i prebaci se u kvarcnu kivetu. Propuhuje se argonom 10 minuta. Kvarcna kiveta osvjetljava se s 16 UV lampi od 300 nm tijekom 4 sata u fotokemijskom reaktoru Rayonetu. Poslije osvjetljavanja otapalo se otpari. Snime se spektri ^1H NMR.

b) Preparativna osvjetljavanja

42,66 mg spoja otopljeno je u 50 mL toluena ($c= 3 \times 10^{-3}$ mol/L), prebačeno u kvarcnu kivetu te propuhano argonom kroz 10 minuta. Kvarcna kiveta osvjetljava se s 16 UV lampi od 300 nm u fotokemijskom reaktoru Rayonet tijekom 4 sata. Otapalo se otpari, a sirova fotokemijska smjesa odvoji se kolonskom kromatografijom koristeći petroleter/etanol kao eluens. Izolirano je oko 10% spoja 1,2,3,4-tetra(piridin-2-il)ciklobutana (**3'**).



1,2,3,4-tetra(piridin-2-il)ciklobutan **3'**

1,2,3,4-tetra(piridin-2-il)ciklobutan (3'**)** ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ /ppm: 8,43 ppm (d, 1H, $J_{\text{Py}}=4,2$ Hz, H-Py₁), 7,76-7,72 (m, 1H, H-ar₁), 7,58-7,55 (m, 1H, H-ar₂), 7,49-7,47 (m, 1H, H-Py₃), 7,25-7,24 (m, 1H, H-Py₄), 7,04-7,01 (m, 1H, H-Py₂), 5,20 ppm (d, 2H, $J=5,9$ Hz, H-H_A), 4,76 ppm (d, 2H, $J=5,8$ Hz, H-H_B).

5. ZAKLJUČAK

1. Sintetiziran je novi distilbenski derivat 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzen (**1'**).
2. 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzen (**1'**) je dobiven u iskorištenju od 85%.
3. S obzirom na stabilnost korištenog ilida u Wittigovoj reakciji, dobiveni spoj je dao smjesu *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera.
4. *Cis,cis*-izomere nismo dobili, oni su kinetički izomeri, a mi smo dobili termodinamički stabilne izomere.
5. Sintetizirani spojevi okarakterizirani su modernim spektroskopskim metodama (jedno- i dvodimenzionalna NMR, UV).
6. S obzirom da su spojevi sintetizirani u svrhu budućeg proučavanja ponašanja u pobuđenom stanju obavljena su i preliminarna fotokemijska ispitivanja u UV kivetama. Ona su pokazala kako spoj 1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzen (**1'**) reagira vrlo brzo na 350 nm.
7. Osvjetljavanjem 2-[(*E*)-2-{2-[(*E*)-2(piridin-2-il)etenil]fenil}etenil]piridina kao glavni fotoprodukt dobili smo dimerni produkt, 1,2,3,4-tetra(piridin-2-il)ciklobutan (**3'**) u iskorištenju od oko 10%.
8. Osvjetljavanjem istog spoja također su dobiveni i neki drugi produkti koji su prema ¹H spektrima vjerojatno intermedijeri, koji se zbog njihove nestabilnosti prilikom TLC kromatografije nisu uspjeli izolirati.

6. POPIS LITERATURE

1. Basarić, N.; Šindler-Kulyk, M.; *Glosar fotokemijskog nazivlja* (2014).
2. a) Passet, M.; Coquerel, Y.; Rodriguez, J.; *Chem. Rev.*, **113** (2013) 525-595; b) Filippini, M. H.; Rodriguez, J.; *Chem. Rev.*, **99** (1999) 27.
3. Julia, S.; Varech, D.; *Bull. Soc.Chim..Fr.* (1959) 1127.
4. Lin, C.-C.; Teng, T.-M.; Tsai, C.-C.; Liao, H.-Y.; Liu, R.S.; *J. Am.Chem. Soc.* **130** (2008) 16417.
5. Danishefsky, S.; Koppel, G.; Levine, R.; *Tetraheadron Lett.* (1968) 2257.
6. Wessig, P.; *Synlett* (1999) 1465.
7. a) Aubert, C.; Gotteland, J. P.; Malacria, M.; *J.Org. Chem.* **58** (1993) 4298. b) Cruciani, P.; Aubert, C.; Malacria, M.; *J. Org.Chem.* **50** (1995) 2664. c) Cruciani, P.; Aubert, C.; Malacria, M.; *Synlett* (1996) 105.
8. a) Schlessinger, R. H.; Wood, J. L.; Poss, A. J.; Nugent, R. A.; Parsons, W. H.; *J. Org. Chem.* **48** (1983) 1147. b) Dewanckele, J. M.; Zutterman, F.; Vandewalle, M.; *Tetrahedron* **39** (1983) 3235.
9. Eipert, M.; Maichle-Mossmer, C.; Maier, M. E.; *J. Org. Chem.* **67** (2002) 8692.
10. Gao, S.-Y.; Chittimalla, S. K.; Chuang, G. J.; Liao, C.-C.; *J. Org. Chem.* **74** (2009) 1632.
11. Šindler-Kulyk, M.; Basarić, N.; *Heteropolycyclics by Photochemistry, Kem.Ind.* **51** (2002) 169-175.
12. Šagud, I.; Faraguna F.; Marinić Ž.; Šindler-Kulyk, M.; *J. Org. Chem.* **76** (2011) 2904-2908.
13. Vidaković, D.; Škorić, I.; Horvat, M.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M.; *Tetrahedron* **64** (2008) 3928-3934.
14. Škorić, I.; Šmehil, M.; Marinić, Ž.; Molčanov, K.; Kojić-Prodić, B.; Šindler-Kulyk, M.; *J. Photochem. Photobiol. A*, **207** (2009) 190.

15. Škorić, I.; Šindler-Kulyk, M.; *Kemija u industriji*. **56** (2007) 135.

ŽIVOTOPIS

Milena Dragojević [REDACTED] [REDACTED] Osnovnoškolsko obrazovanje završila je 2009.godine u Osnovnoj školi Dubravica. Maturirala je 2013.godine u Katoličkom školskom centru „Petar Barbarić“, program Opće gimnazije. 2013.godine upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Primijenjena kemija. Tijekom preddiplomskog studija stručnu praksu odradila je na Institutu Ruđer Bošković u laboratoriju za organsku kemiju i biokemiju.