

# Fotokemijske transformacije 4-piridinskih derivata stilbena

---

Pavlović, Kristina

Undergraduate thesis / Završni 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:149:917597>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-27**



Repository / Repozitorij:

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



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

**Kristina Pavlović**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2017.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Pavlović

**FOTOKEMIJSKE TRANSFORMACIJE 4-PIRIDINSKIH  
DERIVATA STILBENA**

ZAVRŠNI 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

dr. sc. Lidija Furač, viši predavač

Zagreb, rujan 2017.

## *Zahvala*

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

*Zahvaljujem se prof. dr. sc. Ireni Škorić na mentorstvu prilikom izrade završnog rada i pristupačnosti tijekom cijelog preddiplomskog studija.*

*Zahvaljujem se dr. sc. Ivani Šagud na susretljivosti i pomoći tijekom eksperimentalnog, ali i teorijskog dijela ovog završnog rada i ugodnoj radnoj atmosferi.*

## SAŽETAK

U cilju nastavka proučavanja fotokemijskog ponašanja heterocikličkih analoga distiril-benzena i pripreve novih, potencijalno biološki aktivnih, heteropolicikličkih spojeva sintetizirani su piridinski derivati distiril-benzena. Wittigovom reakcijom sintetiziran je 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzen kao smjesa *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera. *Cis,trans*- i *trans,trans*-izomeri okarakterizirani su modernim spektroskopskim metodama (jedno- i dvodimenzionalna NMR te UV/Vis) i na njima su provedena fotokemijska ispitivanja.

**Ključne riječi:** piridin, distiril-benzen, Wittigova reakcija, spektroskopija, fotokemija

## SUMMARY

As a continuation of the study of photochemical behavior on the heterocyclic analogs of distyryl-benzene new, potentially biologically active, heterocyclic compounds were synthesized with the pyridine nuclei integrated in the system. 1,2-bis(2-(pyridin-4-yl)vinyl)benzene was synthesized as a mixture of *cis,cis*-, *cis,trans*- and *trans,trans*-isomers, by utilizing Wittig reaction. *Cis,trans*- and *trans,trans*-isomers were isolated and characterized by modern spectroscopic methods (one- and two-dimensional NMR and UV/Vis).

**Key words:** pyridine, distyryl-benzene, Wittig reaction, spectroscopy, photochemistry

## SADRŽAJ

1. UVOD	i
2. OPĆI DIO	1
2.1. PIRIDIN	1
2.1.1. OPĆENITO	1
2.1.2. ELEKTROFILNA AROMATSKA SUPSTITUCIJA	2
2.1.3. NUKLEOFILNA AROMATSKA SUPSTITUCIJA	3
2.2. STIRIL-PIRIDINI	4
2.3. 1,2-bis(2-(furan-2-il)vinil)benzen	7
3. REZULTATI I RASPRAVA	12
3.1. UVOD	12
3.2. SINTEZA 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (1)	13
3.3. SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (1)	14
3.4. FOTOKEMIJA 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (1)	21
4. EKSPERIMENTALNI DIO	24
4.1. OPĆE NAPOMENE	24
4.2. SINTEZA 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (1) WITTIGOVOM REAKCIJOM	25
4.3. FOTOKEMIJA 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (1)	27
5. ZAKLJUČAK	28
6. LITERATURA	29
ŽIVOTOPIS	

## 1. UVOD

Sintetska organska fotokemija bavi se studijom pobuđenih stanja molekule. Ovom metodom mogu se sintetizirati strukture do kojih se vrlo teško dolazi klasičnim sintetskim putem.

Mono- i disupstituirani derivati *o*-divinilbenzena reagiraju intra- i/ili intermolekulskom fotocikloadicijom dajući različite policikličke strukture ovisno o prirodi i položaju supstituenta. Mehanizam fotokemijske ciklizacije stilbena u fenantren dobro je proučen i poznat. Heterociklički analozi *o*-vinilstilbena i njihova fotokemija izučavani su radi pripreve novih i zanimljivih potencijalno biološki aktivnih heteropolicikličkih spojeva. Do sada su izučavani  $\beta$ -heteroaril- i  $\beta,\beta'$ -diheteroaril-supstituirani pirolski, furanski, sidnonski i tiofenski derivati *o*-divinilbenzena.

Zamjenom jedne benzenske jezgre stilbena piridinom nastaju 2-, 3- i 4-stiril-piridini koji su također detaljno izučavani te su poznati njihovi fotoprodukti. U cilju nastavka proučavanja utjecaja piridinske jezgre na fotokemijske reakcije heterocikličkih analoga stilbena sintetiziran je 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzen Wittigovom reakcijom. Kao ilid u Wittigovoj reakciji korištena je difosfonijeva sol  $\alpha,\alpha'$ -*o*-ksilendibromida s kojom je dobivena smjesa *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena.

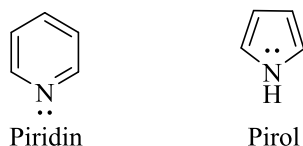


## 2. OPĆI DIO

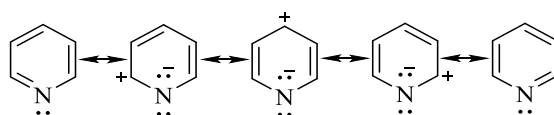
### 2.1. Piridin<sup>1</sup>

#### 2.1.1. Općenito

Piridin je heterociklički spoj i ima strukturu analognu benzenu gdje je jedan ugljikov atom zamijenjen s atomom dušika. Piridin ima konjugirani sustav dvostrukih veza i  $6\pi$  elektrona te zadovoljava Hückelovo pravilo  $4n+2\pi$  gdje je  $n$  cijeli broj. Struktura mu je planarna te je on aromatičan. Elektroni koji pridonose aromatičnosti su elektroni  $\pi$ -sustava. Slobodni elektronski par na dušiku leži u ravnini i nije dio  $\pi$ -sustava te ne pridonosi aromatičnosti. Peteročlani prsten s dušikom, pirol, također ima nespareni par elektrona na N atomu, ali je dio  $\pi$ -sustava i oni doprinose aromatičnosti (slika 1). Bez tog slobodnog elektronskog para pirol ne bi bio aromatičan. Kao i benzen, piridin je dodatno stabiliziran rezonancijom (shema 1).



**Slika 1.** Prikaz struktura piridina i pirola.

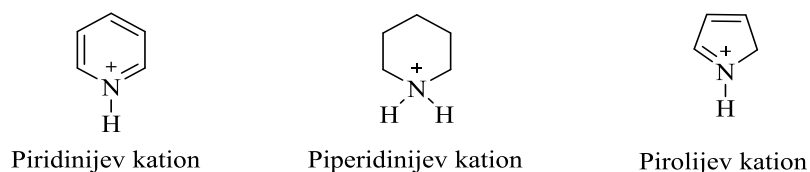


**Shema 1.** Prikaz rezonancijskih struktura piridina.

Piridin je slabija baza od ne-aromatskih cikličkih sekundarnih amina kao što je piperidin. Aromatičan piridinijev kation je mnogo jača kiselina ( $pK_a = 5,2$ ) od piperidinijevog kationa ( $pK_a = 11$ ). Razlog manje bazičnosti je što je slobodni elektronski par  $sp^2$  hibridiziranog N atoma čvršće vezan nego slobodni elektronski par  $sp^3$  hibridiziranog N atoma, kao što je slučaj kod bazičnijeg piperidina.

Pirol je još slabija baza od piridina i pirolijev kation ima  $pK_a = -4$ . Protoniranom pirolu narušena je aromatičnost. Elektronski par na dušiku čini vezu s novim vodikom i više ne

sudjeluje u aromatskom sekstetu. Prol je reaktivniji od benzena i piridina budući da je manje stabiliziran rezonancijom. Na slici 2 prikazane su strukture piridinijevog, piperidinijevog i pirolijeveg kationa.

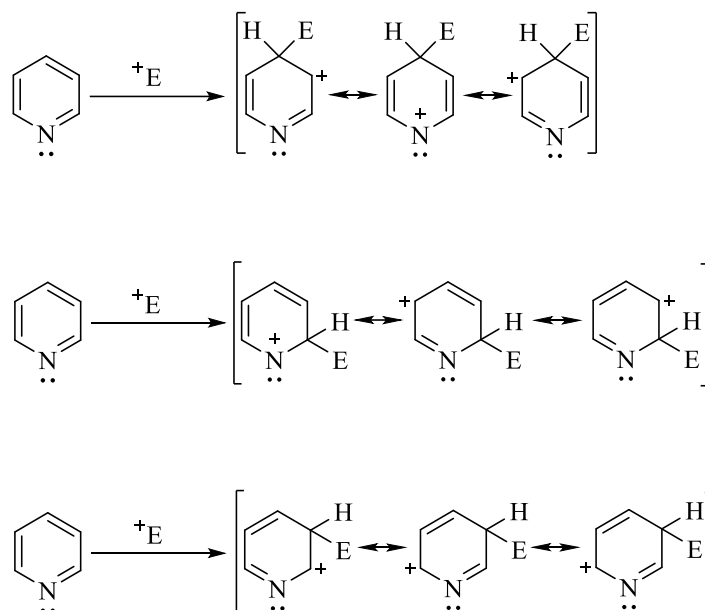


**Slika 2.** Prikaz struktura piridinijevog, piperidinijevog i pirolijeveg kationa.

Reakcijom nukleofilnog piridina s primarnim ili sekundarnim alkil-jodidom nastaje alkilirani piridinijev kation, odnosno piridinijeva sol. U reakciji s vodikovim peroksidom nastaje piridinijev N-oksidi.

### 2.1.2. Elektrofina aromatska supstitucija

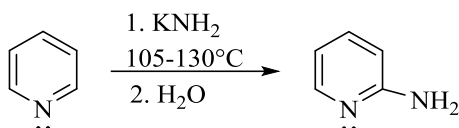
Najvažnije reakcije kojima podliježe piridin su reakcije elektrofilne aromatske supstitucije. Supstitucija se može odvijati na tri mjesta na prstenu. Napadom elektrofila nastaje intermedijar s tri rezonantne strukture u kojima je raspodijeljen pozitivan naboj. Napad elektrofila na *ortho*- ili *para*-položaj u odnosu na N atom rezultira jednom rezonantnom strukturom u kojoj je pozitivan naboj na elektronegativnijem dušiku što je nepovoljno. Kod napada u *meta*-položaj pozitivni naboj kod svih rezonantnih struktura raspodijeljen je na ugljikovim atomima pa je *meta*-položaj najpovoljniji za elektrofilnu aromatsku supstituciju na piridinu (shema 2). Reakcija elektrofilne aromatske supstitucije na piridinu sporija je za  $10^6$  nego na benzenu.



**Shema 2.** Prikaz napada elektrofila  $E^+$  na *para*-, *ortho*- i *meta*-položaj piridina.

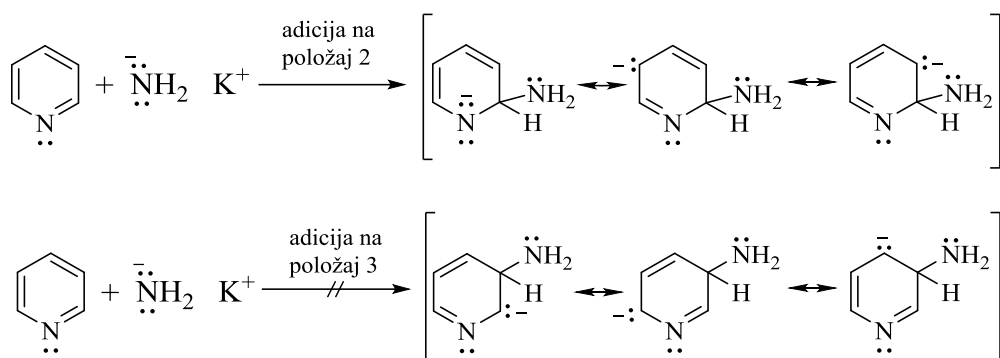
### 2.1.3. Nukleofilna aromatska supstitucija

Kod reakcija nukleofilne aromatske supstitucije piridin je reaktivniji od benzena. Piridin je slabije stabiliziran rezonancijom a i elektronegativni dušik jače privlači elektrone. Klasični primjer je Chichibabinova reakcija (shema 3) u kojoj piridin s  $\text{KNH}_2$  reagira u 2-aminopiridin.



**Shema 3.** Chichibabinova reakcija.

Prvi korak je adicija amidnog iona na položaj 2 ili 4. Adicijom na položaj 3 u sve tri rezonantne strukture se negativni naboj raspodjeljuje na ugljikove atome koji su elektropozitivniji i to nije preferirano. Adicijom na položaj 2 ili 4 u jednoj rezonantnoj strukturi negativni naboj je na elektronegativnijem dušikovom atomu što je povoljno (shema 4).

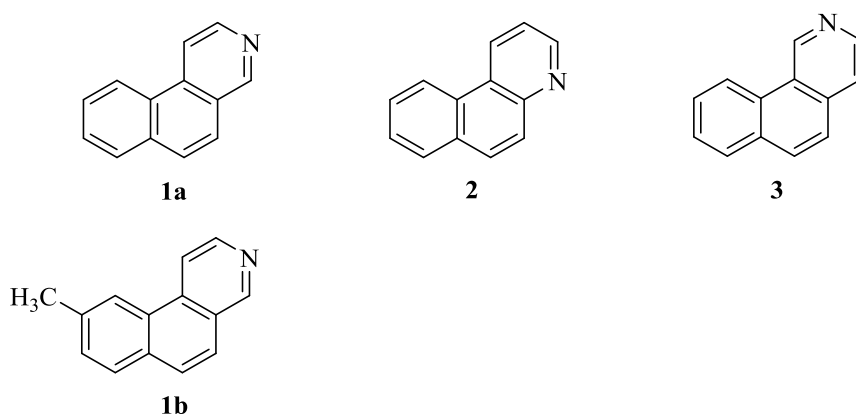


**Shema 4.** Prikaz adicije nukleofila na položaje 2 i 3 piridina.

U sljedećem koraku je reakcija eliminacije, kada  $\text{K}^+$  otcjepljuje hidridni anion, a elektroni s dušika formiraju dvostruku vezu i ponovno je uspostavljena aromatičnost prstena.

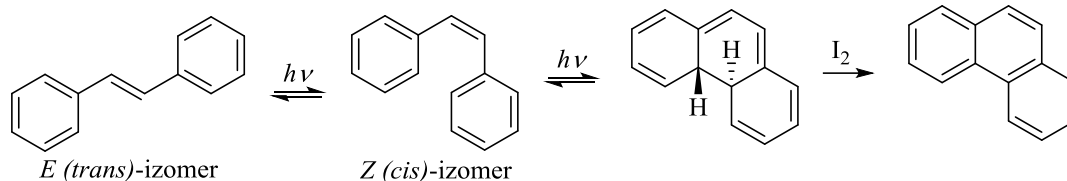
## 2.2. Stiril-piridini

2-, 3- i 4-stiril-piridini cikliziraju osvijetljeni ultraljubičastim svjetlom u cikloheksanu sa i bez prisutnosti joda. Najuspješnije ciklizira 3-, a zatim 2- i 4-stiril-piridin. *Trans*-3-stiril-piridin i 4'-metil-*cis*-3-stiril-piridin brzo cikliziraju u benzo[*f*]izokinoline **1a** i **1b** s prinosom od ~60 % uz malo sporednih produkata u obliku polimera. *Trans*-2-stiril-piridin i 6'-metil-*trans*-2-stiril-piridin cikliziraju sporije u benzo[*f*]kinolin **2** uz manji prinos od ~30 %, a *trans*-4-stiril-piridin ciklizira vrlo sporo u benzo[*h*]izokinolin **3** uz prinos od 22 % (slika 3).<sup>2</sup>



**Slika 3.** Prikaz struktura benzo[*f*]izokinolina, benzo[*f*]kinolina i benzo[*h*]izokinolina.

Početni korak u fotokemijskim reakcijama stiril-piridina je nastajanje smjese *cis*- i *trans*-izomera. Ciklizacija koja slijedi vjerojatno polazi od sličnog mehanizma kao što je kod ciklizacije stilbena (shema 5).<sup>3,4,5</sup>



**Shema 5.** Fotokemijska ciklizacija stilbena u fenantren.

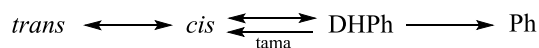
Fotociklizacija stiril-piridina se najbrže odvija u razrijeđenim otopinama cikloheksana. Za fotociklizijske reakcije spomenutih spojeva korištena je 0,005 M otopina, osim u slučaju *trans*-4-stiril-piridina koji bolje ciklizira u 0,0025 M otopini.<sup>2</sup>

Ultraljubičastim osvjetljavanjem razrijeđenih otopina stilbena, gdje je fotodimerizacija praktički odsutna, dolazi do *cis-trans* izomerizacije i ciklizacije u fenantrene. Prisutnost heteroatoma u stiril-piridinima može snažno utjecati na fotokemijsko ponašanje zbog elektronskog poremećaja i mogućih intramolekulskih prijelaza naboja. Heteroatom i njegov položaj u stiril-piridinima snažno utječu na kvantni prinos *trans* → *cis* fotoizomerizacije pri 313 nm. *Cis*-izomeri slabo apsorbiraju zračenje na 313 nm pa je očekivana slaba ciklizacija i povratna izomerizacija. Koncentrirane otopine *cis*- i *trans*-stiril-piridina u *n*-heksanu posebno osvjetljene na 254 nm (*cis*), odnosno 313 nm (*trans*) fotoizomeriziraju i fotocikliziraju u azafenantrene.<sup>6</sup>

*Trans*-stiril-piridini fotocikliziraju nakon što dio izomerizira u *cis*-izomer kao što je slučaj i kod stilbena.<sup>7</sup> To dovodi do zaključka da su u reakcije fotoizomerizacije i fotociklizacije uključena različita pobuđena stanja, a fotociklizacija se vjerojatno pojavljuje u prvom pobuđenom singletnom stanju.<sup>6</sup>

Položaj N atoma u prstenu utječe samo na *trans* → *cis* fotoizomerizaciju, slično kao i kod supstituiranih stilbena.<sup>8</sup> Manje promjene u *cis* → *trans* fotoizomerizaciji su vezane za manju planarnost *cis*-izomera.<sup>6</sup>

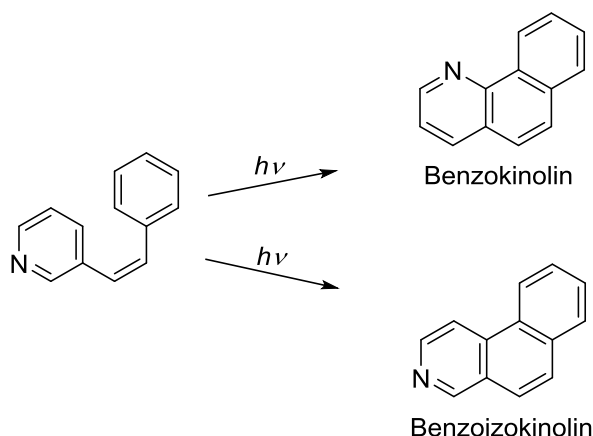
Stilben fotociklizira uz žuti međuprodukt, dihidro-fenantren (DHPH) koji reagira u fenantren (Ph) u prisutnosti pogodnog oksidansa (shema 6).<sup>6</sup>



**Shema 6.** Fotociklizacija stilbena u fenantren.

Stiril-piridini slično reagiraju dajući azafenantrene. Ultraljubičastim osvjetljavanjem *cis*-izomera apsorpcijska vrpca javlja se oko 400 nm što analogno dihidro-fenantrenu odgovara dihidro-azafenantrenu (DHAPh).<sup>6</sup> U usporedbi sa stilbenom, kvantni prinos reakcije nastajanja azafenantrena veći je za 3-stiril-piridine, a manji za 2- i 4-stiril-piridine. 4-stiril-piridini najslabije cikliziraju i daju vrlo malu stacionarnu koncentraciju međuprodukta budući da vjerojatno fotokemijsko i termičko otvaranje prstena jako konkurira stvaranju prstena.<sup>9</sup> 3-stiril-piridini cikliziraju 5 puta brže od ostalih stiril-piridina iako se  $\phi_{c \rightarrow t}$  značajno ne razlikuje. Najbrže izomerizira *trans*-3-stiril-piridin.<sup>6</sup>

Protoniranje dušika u kiselom mediju ima snažan učinak na ciklizaciju. 2- i 4-stiril-piridini ne fotocikliziraju u kiselom mediju pod produženim osvjetljavanjem. 3-stiril-piridinijevi kationi fotocikliziraju u protonirane azafenantrene, ali uz manju konverziju nego u neutralnom obliku. Između kvantnih prinosa reakcija fotoizomerizacije i fotociklizacije postoji poveznica. Općenito, spojevi s malim kvantnim prinosima fotociklizacije ( $\phi_{cycl.}$ ) imaju veliku vrijednost kvantnog prinosa *cis*  $\rightarrow$  *trans* fotoizomerizacije ( $\phi_{c \rightarrow t}$ ). Poveznica je posljedica natjecanja između zatvaranja prstena u prvom pobuđenom singletnom stanju i međusustavnog prijelaza (ISC, *intersystem crossing*) u triplet što je put do geometrijske konverzije, odnosno ciklizacije. Oba koraka su vrlo brza zbog kratkog životnog vijeka prvog pobuđenog singletnog stanja budući da nijedan *cis*-izomer ne pokazuje mjerljivu fluorescenciju.<sup>6</sup> Osvjetljavanjem 3-stiril-piridina mogući produkti su dva oblika azafenantrena. Iskorištenje nastajanja benzokinolina je četvrtina od iskorištenja nastajanja benzoizokinolina (shema 7).<sup>10</sup>



**Shema 7.** Fotociklizacija 3-stiril-piridina.

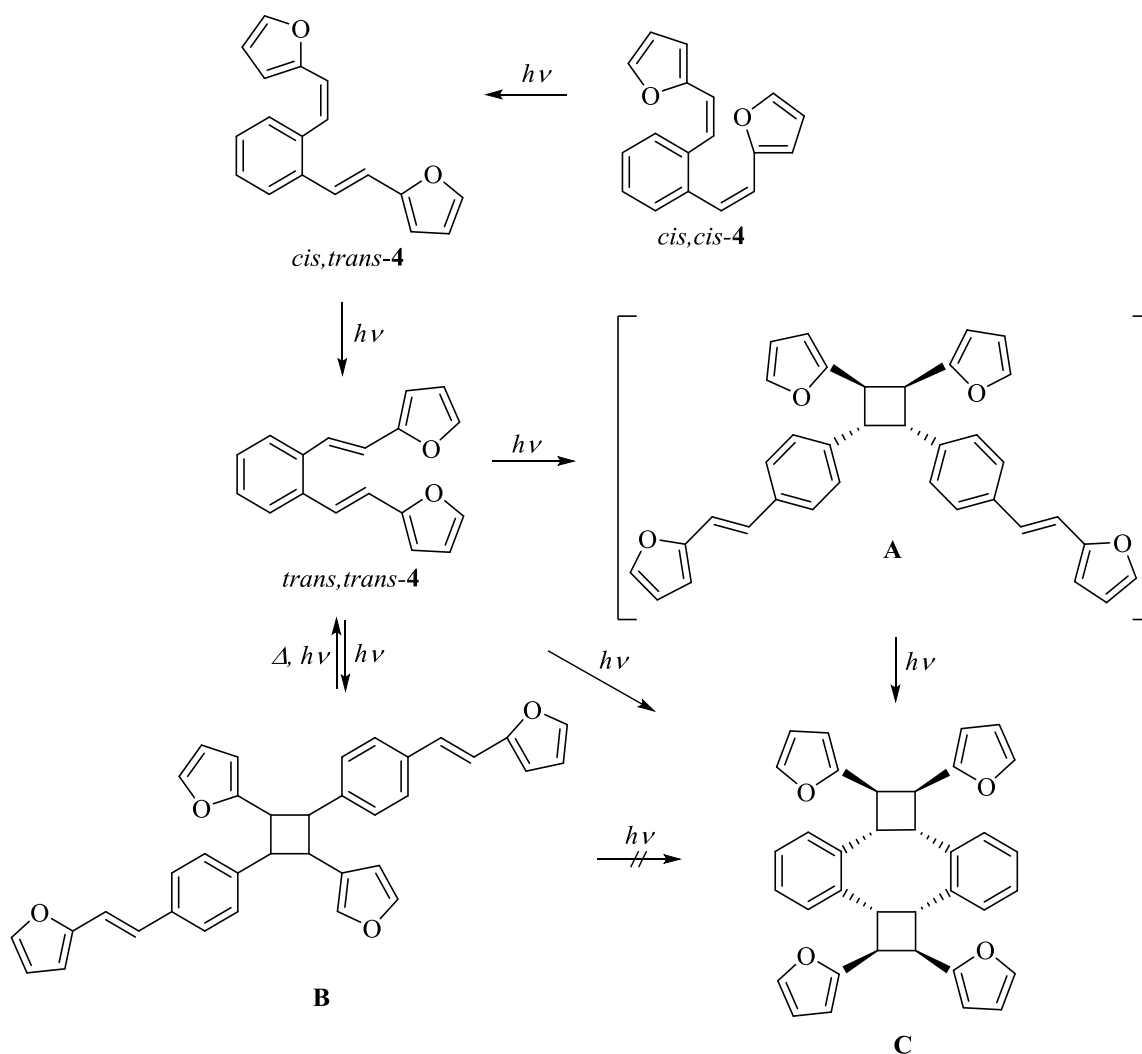
Benzoizokinolin je reaktivniji u smislu energija u osnovnom stanju molekule, uz pretpostavku velikog induktivnog djelovanja heteroatoma u pobuđenom stanju.<sup>11</sup> Hückelovom metodom izračunate su gustoće naboja i energije lokalizacije za reaktivna mjesta piridinskog prstena za

osnovno i prvo pobuđeno stanje. Vrijednosti se odnose na prijelaz  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Prijelaz u pobuđeno stanje popraćeno je deaktivacijom *ortho*-položaja, dok je gustoća elektrona na *p*-položaju povećana. Energija lokalizacije ima manju vrijednost u *para*- nego u *ortho*-položaju i u osnovnom i pobuđenom stanju. U vezi omjera dva moguća azafenantrena treba uzeti u obzir i valnu duljinu pobuđivanja te koncentraciju jer dva žuta međuprodukta mogu različito apsorbirati svjetlo.<sup>6</sup>

### 2.3. 1,2-bis(2-(furan-2-il)vinil)benzen

Furanski heterostilben je stilben u kojem je jedna benzenska jezgra zamijenjena furanskom jezgrom. Zbog jednostavnosti se koristi i skraćeni naziv furostilben.<sup>12</sup>

Osvjetljavanjem 1,2-bis(2-(furan-2-il)vinil)benzena (4) kod visokih koncentracija, dvostrukom intermolekularnom *syn* glava-glava [2+2]-cikloadicijom nastaje glavni produkt ciklofan C. Ciklofanski izomeri koji posjeduju drugačiju geometriju na ciklobutanskim prstenovima nisu izolirani, kako je to zapaženo pri osvjetljavanju diarilnog derivata *trans,trans*-*o*-distirilbenzena.<sup>13</sup> Visoka regio- i stereoselektivnost mogu biti posljedica steričkih faktora i jakih privlačućih interakcija između  $\pi$ -sustava.<sup>14-16</sup> Preferirani kompleksi su s maksimalnim brojem mogućih  $\pi$ - $\pi$  interakcija.<sup>13,17-19</sup> 1,2-bis(2-(furan-2-il)vinil)benzeni izomeriziraju u *trans,trans*-izomere koji daju ciklofan C direktno u jednom stupnju ili stupnjevito preko glava-glava-cikloadukta (shema 8).<sup>12</sup>



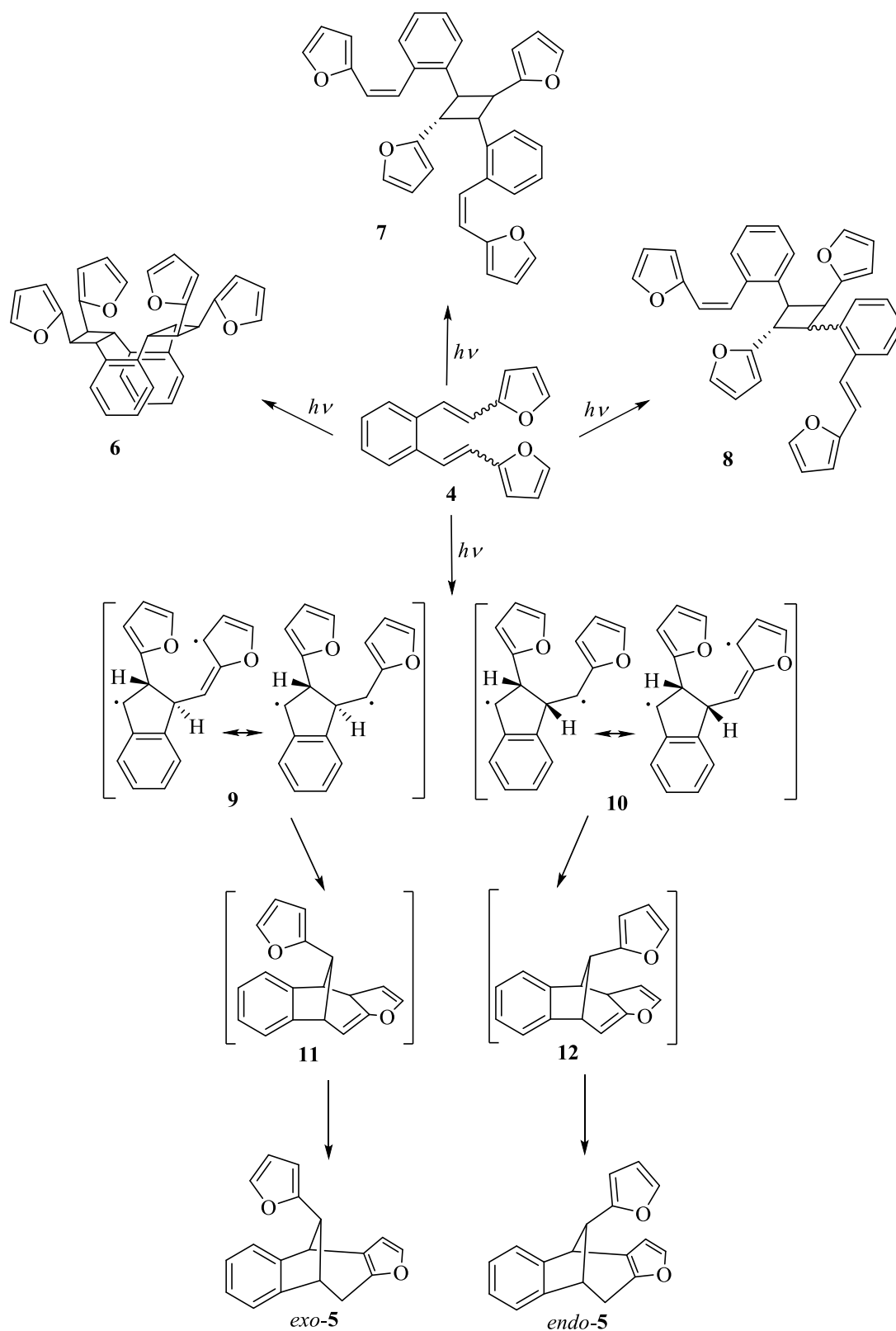
**Shema 8.** Prikaz fotokemijske transformacije 1,2-bis(2-(furan-2-il)vinil)benzena (**4**) pri visokim koncentracijama.

Ukoliko bi se ciklodimerizacija odvijala preko glava-rep adicijskog procesa nastali cikloadukt **B** zbog svoje geometrije ne bi mogao reagirati u ciklofan **C**. U sirovoj reakcijskoj smjesi nakon kraćeg osvjetljavanja nađene su i male količine spoja **B** za kojeg je pretpostavljeno da podliježe termičkoj cikloreverziji<sup>20</sup> u početni spoj koji preferirano daje adukt **A**. U fotokemiji benzofuranskog i naftofuranskog derivata benzena ne nastaje adukt **B** zbog jaćeg utjecaja  $\pi$ - $\pi$  interakcija u odnosu na furanski derivat benzena te zbog toga oni preferirano formiraju ciklofan **C**.<sup>12</sup>

Osvjetljavanjem 1,2-bis(2-(furan-2-il)vinil)benzena pri niskim koncentracijama, uz primarnu *cis,trans*-izomerizaciju, intramolekularnom cikloadicijom nastaju biciklo[3.2.1]oktadienski derivati **5** koji su izolirani kao glavni fotoprodukti. To je strogo selektivna reakcija u kojoj gotovo isključivo nastaju *exo*-izomeri dok su *endo*-izomeri nađeni samo u tragovima. Kod



intramolekularnog zatvaranja prstena 1,2-bis(2-(furan-2-il)vinil)benzena u spojeve **9** i **10** steričke smetnje izraženije su od  $\pi$ - $\pi$  interakcija. Da bi se dobio biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **5** kao jedini produkt, potrebna je koncentracija niža od  $10^{-4}$  M.<sup>12</sup> Stereoselektivno nastajanje *exo*-izomera razjašnjeno je preferiranim *trans*-zatvaranjem prstena u indanski biradikal **9**, vjerojatno zbog steričkih smetnji. Biradikal **9** se zatvara istim mehanizmom kakav je opisan u fotokemiji mono-furanskih i mono-benzofuranskih derivata *o*-divinilbenzena<sup>21,22</sup> u *exo*-**5** preko intermedijara **11**. *Endo*-izomer nađen u tragovima nastaje radi manje povoljnog *cis*-zatvaranja prstena u indanski intermedijar **10** koji preko intermedijara **12** daje *endo*-izomere (shema 9).<sup>12</sup> Pri visokim koncentracijama su izolirani samo ciklofanski derivati **6**.<sup>23</sup>



**Shema 9.** Fotokemijsko osvjetljavanje 1,2-bis(2-(furan-2-il)vinil)benzena (4).

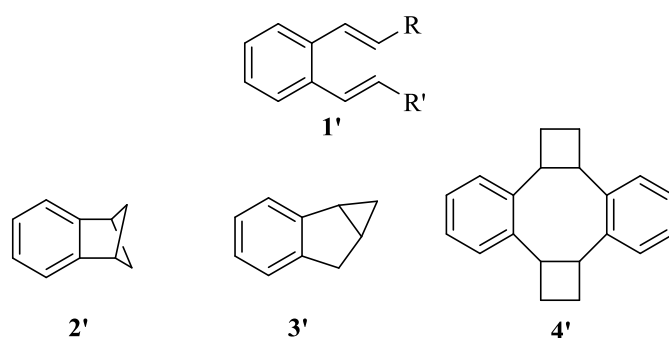
U usporedbi s furanskim derivatom 4, sterički i elektronski faktori su kod benzofuranskog derivata benzena jače izraženi, a kod naftofuranskog derivata manje. Dakle, naftofuranski

derivat benzena je zahvaljujući  $\pi$ - $\pi$  intra- i intermolekularnom kompleksiranju najselektivniji. Pri niskim koncentracijama daje samo produkt intramolekularne cikloadicije, a pri visokim koncentracijama daje samo ciklofanski derivat.<sup>12</sup>

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

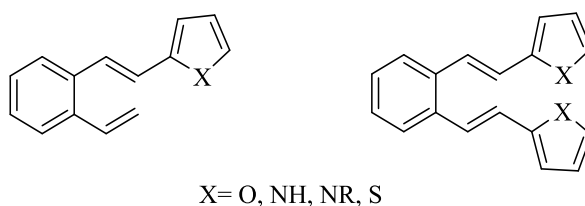
#### 3.1. Uvod

Niz primjera mono- i disupstituiranih derivata *o*-divinilbenzena **1'** reagira u smislu intra- i/ili intermolekularne fotocikloadicije, dajući policikličke spojeve strukture tipa **2'-4'**. Priroda supstituenta i njegov položaj u mono- i disupstituiranim derivatima *o*-divinilbenzena pokazuju znatan utjecaj na tijek fotokemijske reakcije i formiranje različitih policikličkih spojeva sa strukturama na slici 1 (**2'-4'**).<sup>12</sup>



**Slika 1.** Prikaz struktura derivata *o*-divinilbenzena i mogućih policikličkih struktura formiranih fotokemijskom reakcijom.

Heterociklički analozi *o*-vinilstilbena i njihova fotokemija izučavani su radi pripreve novih heteropolicikličkih spojeva koji su potencijalno biološki aktivne supstancije (slika 2).<sup>12</sup>

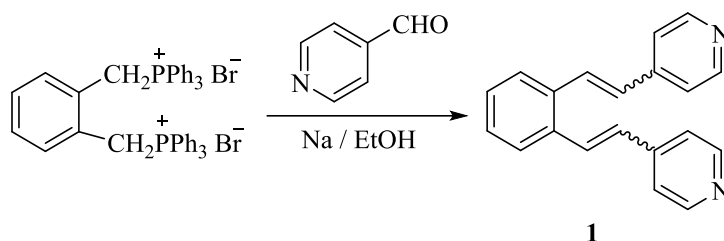


**Slika 2.** Prikaz struktura heterocikličkih analoga *o*-vinilstilbena i 1,2-distirilbenzena.

Do sada su studirani  $\beta$ -heteroaril- i  $\beta,\beta'$ -diheteroaril-supstituirani *o*-divinilbenzeni s dušikom, kisikom, dušikom i kisikom, kao i sumporom, odnosno pirolski, furanski, sidnonski i tiofenski derivati.<sup>12</sup>

### 3.2. Sinteza 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (1)

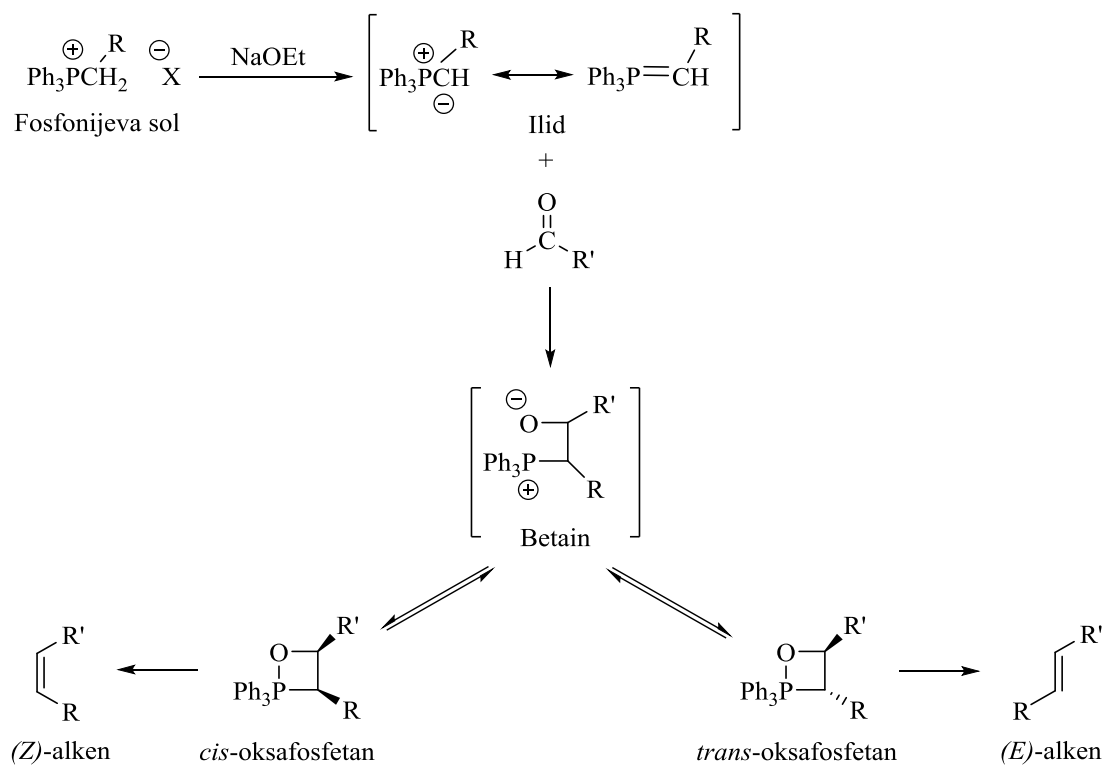
Novi distilbenski derivat 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzen (1) sintetiziran je Wittigovom reakcijom s difosfonijevom soli (shema 1).



**Shema 1.** Sinteza 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (1).

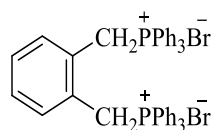
U troglu tikvicu dodano je 3,696 g (4,69 mmol) difosfonijeve soli te otopljeno u 50 mL etanola nakon čega je dodano 1,050 g (4,90 mmol) 4-piridinkarbaldehida.

Ovom Wittigovom reakcijom (mehanizam reakcije prikazan na shemi 2) dobivena je smjesa *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*- izomera 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (1).

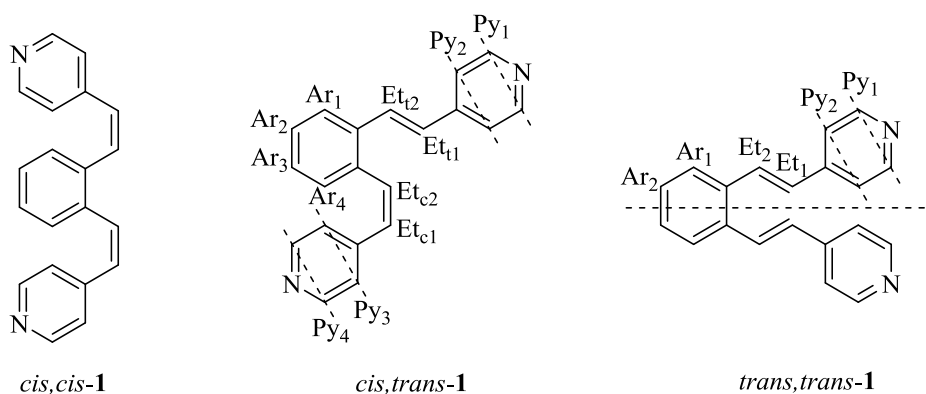


**Shema 2.** Mehanizam Wittigove reakcije.<sup>24,25</sup>

Relativno stabilizirani ilid kao što je difosfonijeva sol ( $\alpha,\alpha'$ -*o*-ksilendibromid) (slika 3) u reakcijama s aldehidima daje smjesu *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera (slika 4) što znači da nastaju i termodinamički i kinetički produkti reakcije.



**Slika 3.** Struktura  $\alpha,\alpha'$ -*o*-ksilendibromida.

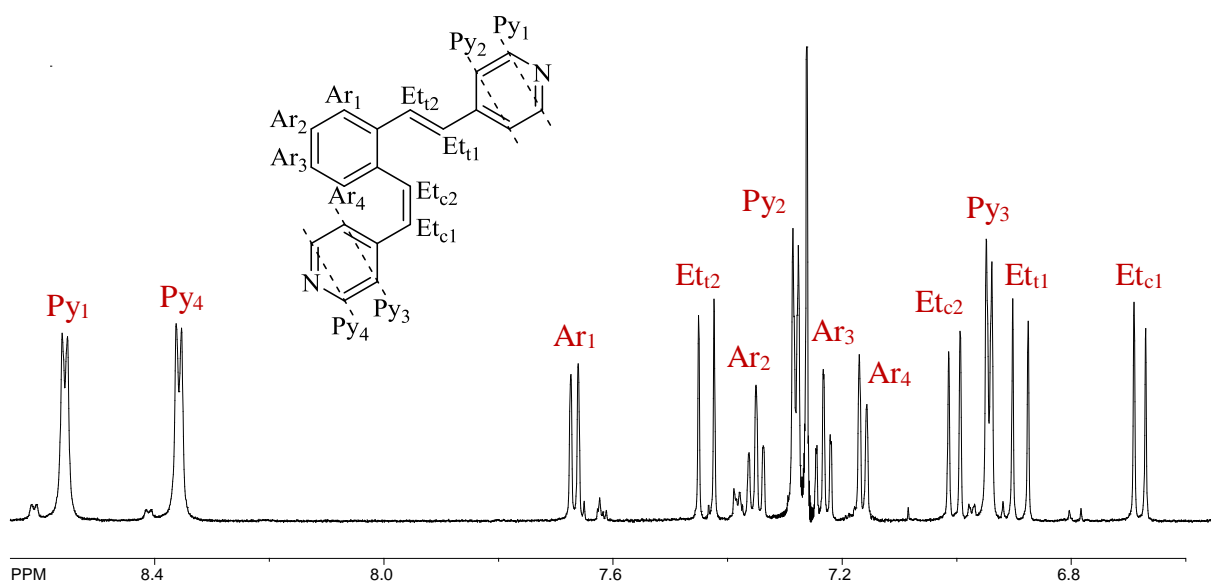


**Slika 4.** Konfiguracijski izomeri 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (**1**).

U reakciji je dobiveno 1,577 g (56,6 %) 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (**1**) kao smjese sva tri izomera. Dobiveni stereoizomeri razlikuju se prema stereokemiji dvostrukih veza. U ovom radu su izolirani i u potpunosti okarakterizirani *cis,trans*- i *trans,trans*-izomeri. Izomeri su odvojeni uzastopnom kolonskom kromatografijom na silika-gelu uz petroleter/etanol kao eluens. Struktura izomera potvrđena je spektroskopskim metodama.

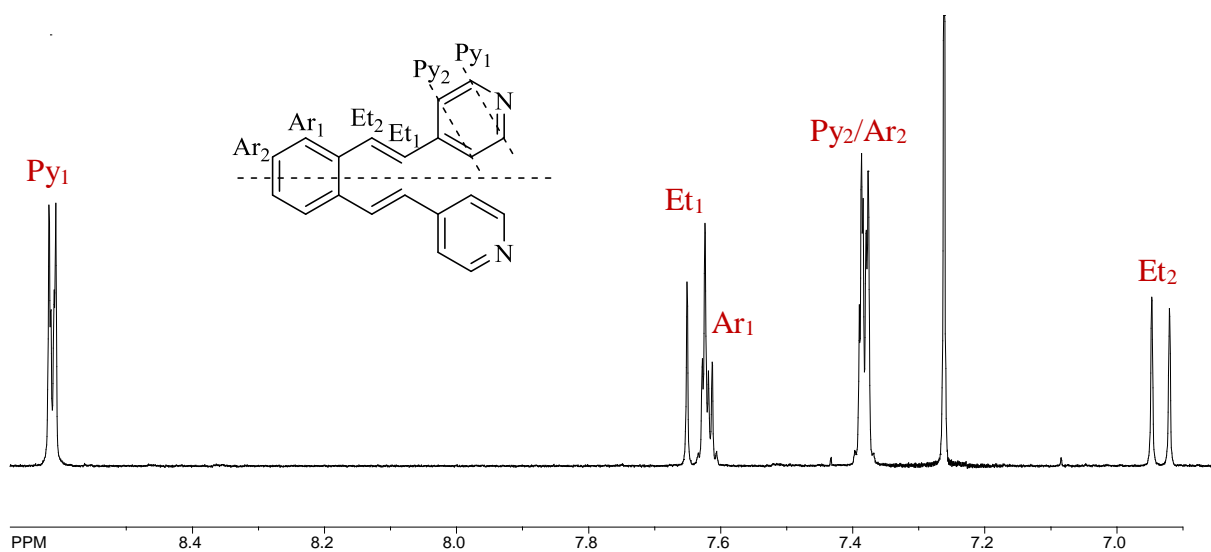
### 3.3. Spektroskopska karakterizacija 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (**1**)

Okarakterizirani su *cis,trans*- i *trans,trans*-izomeri. Snimljeni su  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR i 2D spektri čistih izomera spojeva *cis,trans*-**1** i *trans,trans*-**1**. U  $^1\text{H}$  NMR spektrima za oba izomera vidljivi su karakteristični signali etenskih protona.



Slika 5.  $^1\text{H}$  NMR spektar spoja *cis,trans-1*.

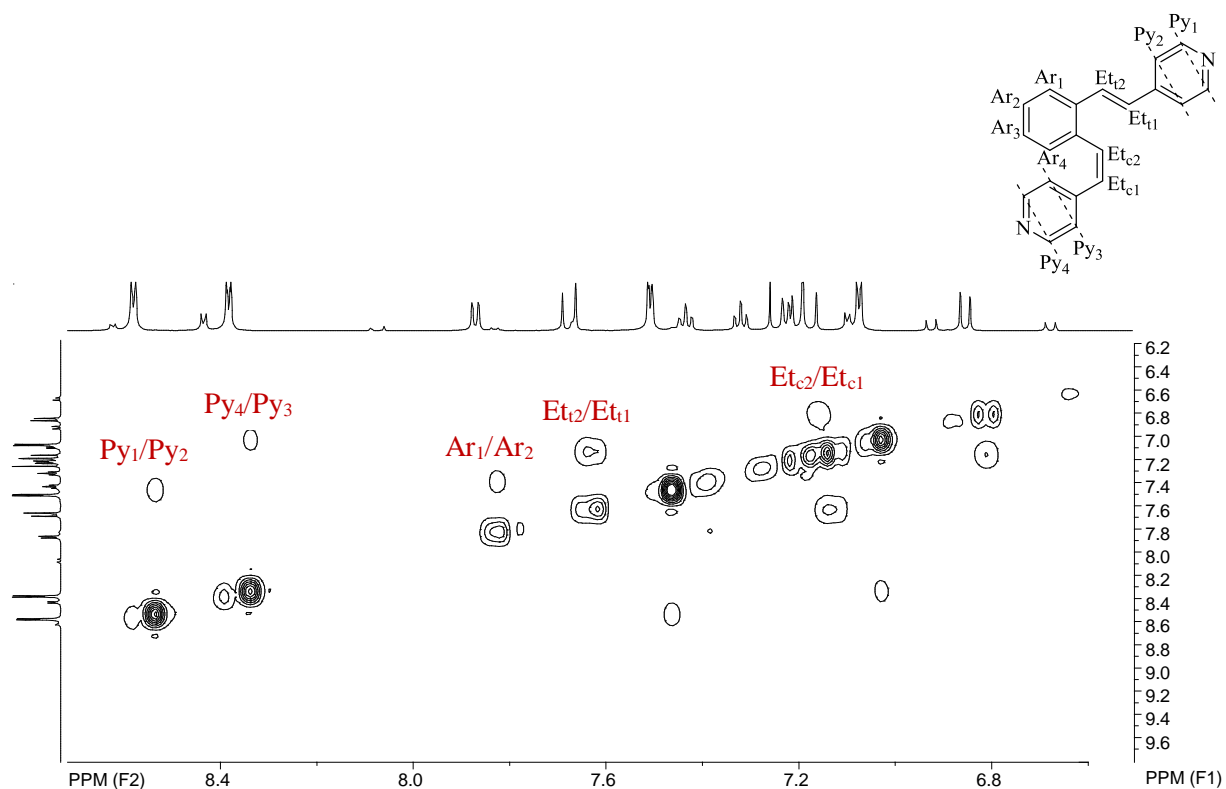
Na  $^1\text{H}$  NMR spektru spoja 1-((*E*)-2-(piridin-4-il)vinil)-2-((*Z*)-2-(piridin-4-il)vinil)benzena (*cis,trans-1*) (slika 5) nalaze se karakteristični signali etenskih protona. Četiri dubleta etenskih protona nalaze se na 7,44 ppm ( $\text{Et}_{t2}$ ), 7,00 ppm ( $\text{Et}_{c2}$ ), 6,89 ppm ( $\text{Et}_{t1}$ ) i 6,68 ppm ( $\text{Et}_{c1}$ ). Etenski protoni kod *trans*-izomera sprežu se konstantom sprege od 16 Hz, a kod *cis*-veze konstantom sprege od 12 Hz. Vidljiv je i tzv. krovni efekt (*roof effect*). Piridinski protoni su simetrični pa su za svaki prsten vidljiva dva signala u spektru (dubleti). Najveći kemijski pomak imaju piridinski protoni uz dušik ( $\text{Py}_1$  i  $\text{Py}_4$ ) zbog njegove elektronegativnosti. Arilni protoni na početku prstena ( $\text{Ar}_1$  i  $\text{Ar}_4$ ) su dubleti, a signali za  $\text{Ar}_2$  i  $\text{Ar}_3$  su dubleti dubleta koji su na spektru kao triplet zbog malih konstanti sprege između dva dubleta.



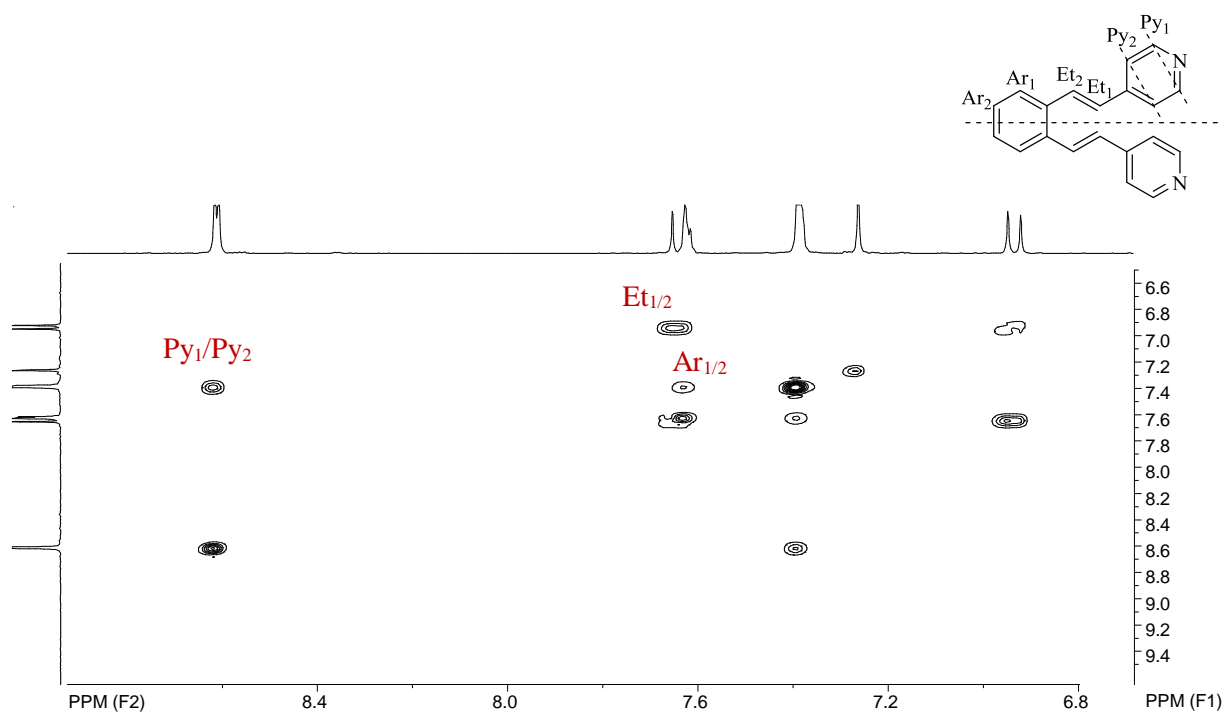
Slika 6.  $^1\text{H}$  NMR spektar spoja *trans,trans-1*.

Kod spoja 1,2-bis(*E*)-2-(piridin-4-il)vinil)benzena (*trans,trans*-**1**) (slika 6) dva dubleta koji predstavljaju četiri etenska protona nalaze se na 7,64 ppm (Et<sub>1</sub>) i 6,93 ppm (Et<sub>2</sub>). Konstanta sprege iznosi karakterističnih 16 Hz. Kod *trans,trans*-izomera dva su dubleta etenskih protona zbog simetričnosti spoja za razliku od četiri dubleta kod *cis,trans*-izomera koji nije simetričan. Arilni protoni (Ar<sub>1</sub>) nalaze se kao multiplet od 7,63 ppm do 7,61 ppm. Od 7,39 ppm do 7,37 ppm nalazi se multiplet koji sadrži piridinske (Py<sub>2</sub>) i arilne (Ar<sub>2</sub>) protone. Da bi točno asignirali protone i C atome korištena je 2D NMR spektroskopija (COSY i HETCOR). Da bi odredili koji se protoni međusobno sprežu korišteni su COSY 2D NMR spektri koji daju <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H sprege (slika 7 i 8).



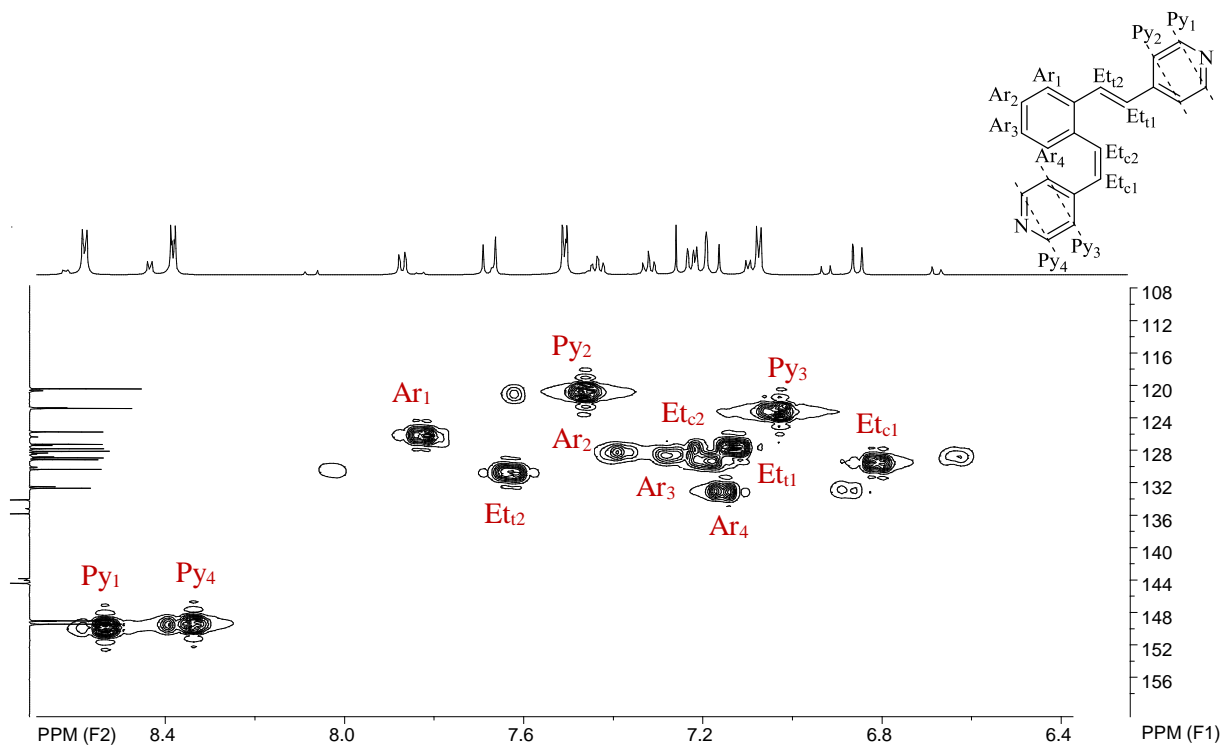


Slika 7. COSY spektar spoja *cis,trans*-1.

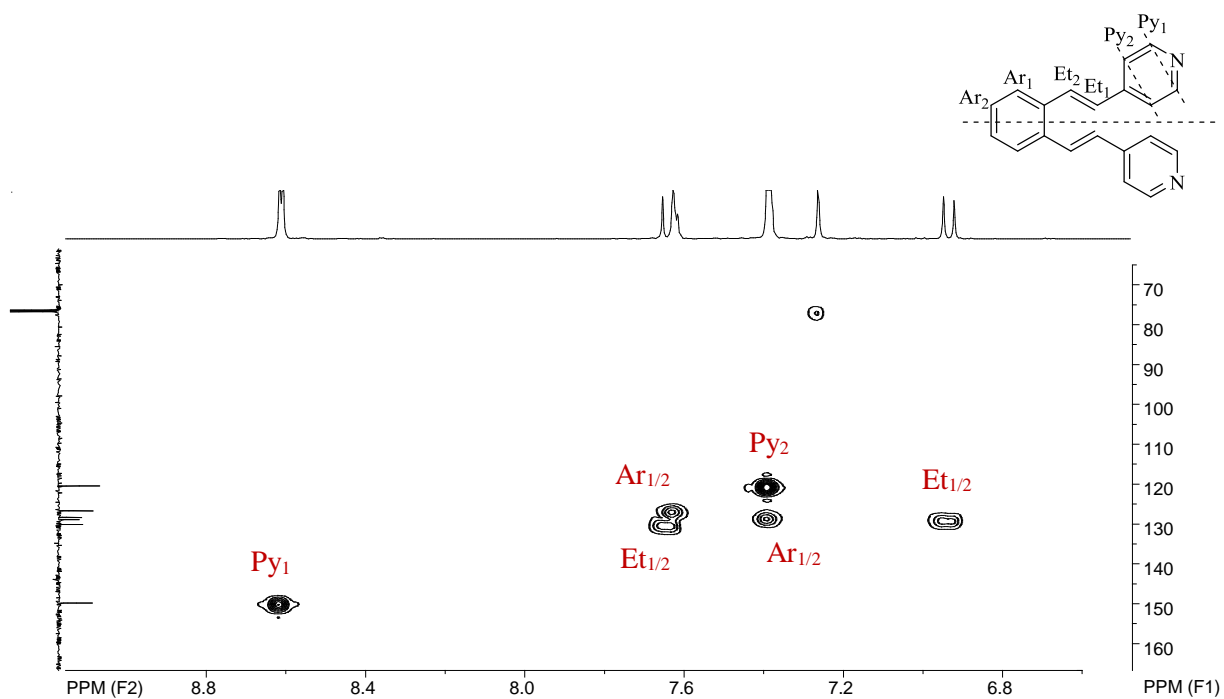


Slika 8. COSY spektar spoja *trans,trans*-1.

Da bi odredili na koji C atom je vezan točno određeni proton, korištena je heteronuklearna tehnika  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  NMR (HETCOR) (slika 9 i 10).

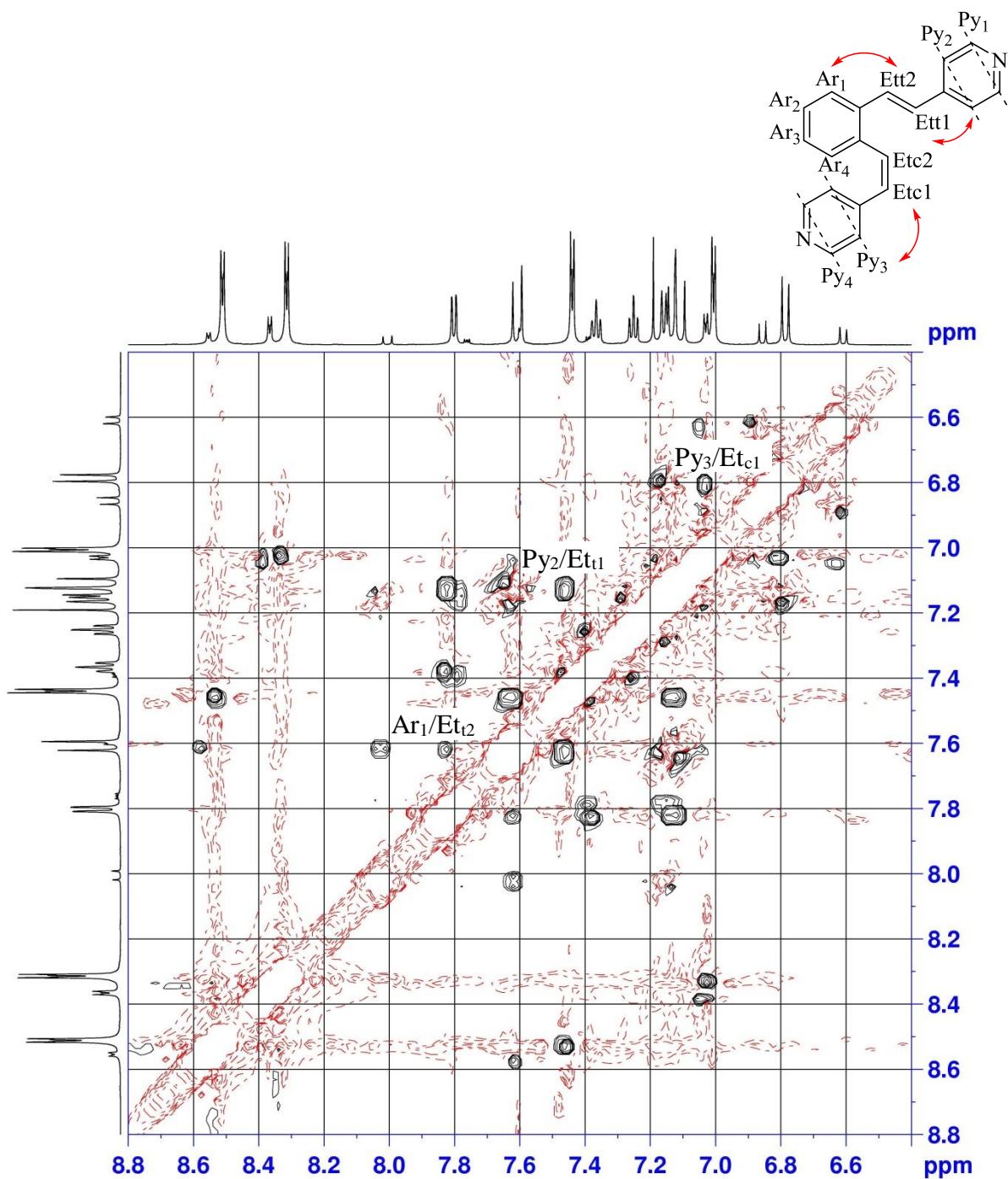


Slika 9. HETCOR spektar spoja *cis,trans*-1.



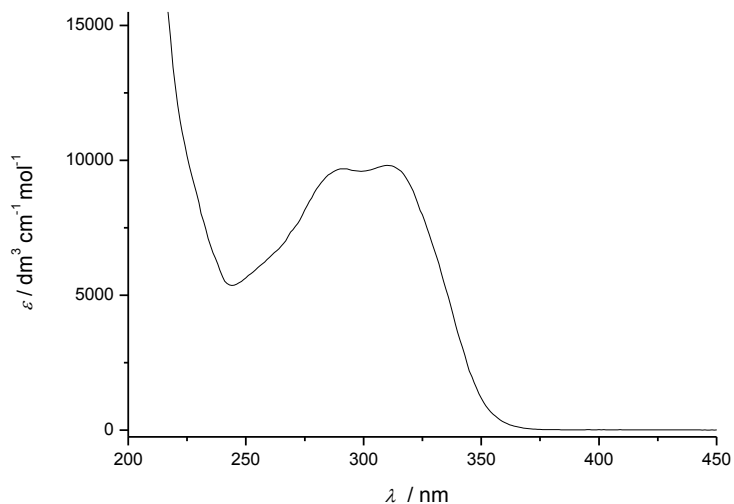
Slika 10. HETCOR spektar spoja *trans,trans*-1.

Da bi odredili koji su protoni prostorno blizu, te na taj način vidjeli u kojoj konformaciji se spoj nalazi, snimljen je NOESY spektar (slika 11).

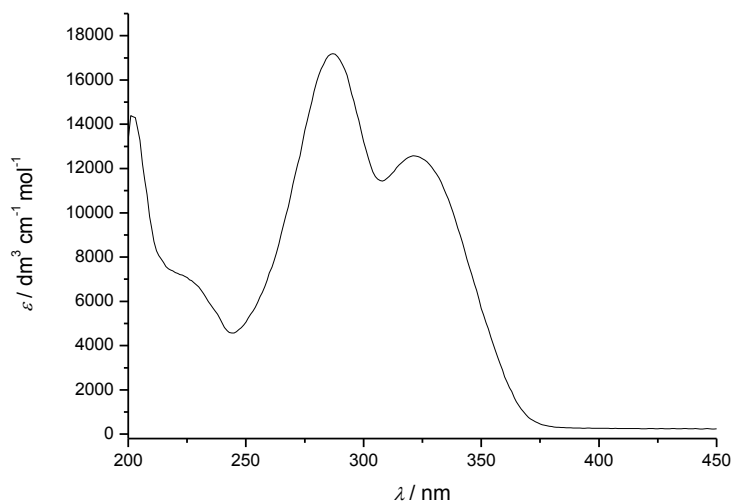


Slika 11. NOESY spektar spoja *cis,trans*-1.

Snimljeni su i UV spektri spojeva *cis,trans*-**1** i *trans,trans*-**1**. Valne duljine apsorbiranog UV zračenja na kojem je najjača apsorbancija za spoj *cis,trans*-**1** su na 291 nm i 311 nm (slika 12), a za *trans,trans*-**1** na 286 nm i 322 nm (slika 13).



**Slika 12.** UV spektar spoja *cis,trans*-**1**.

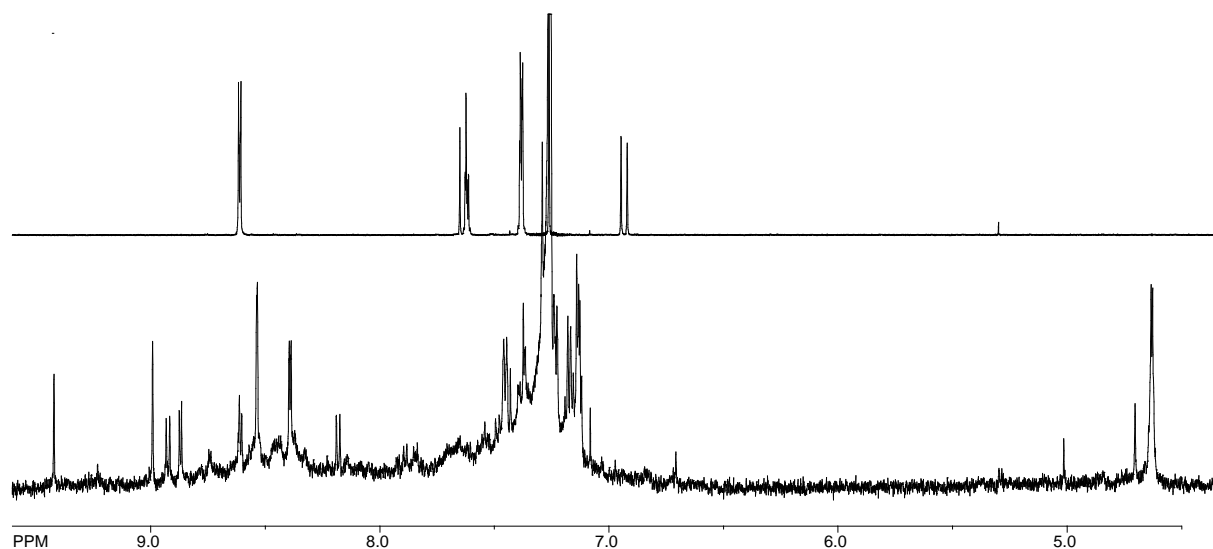


**Slika 13.** UV spektar spoja *trans,trans*-**1**.

Spoj *trans,trans*-**1** u odnosu na spoj *cis,trans*-**1** nema batokromni pomak koji je većinom prisutan zbog planarnosti *trans*-konfiguracije i koji bi se možda bolje uočio prilikom usporedbe *trans,trans*- i *cis,cis*-izomera.

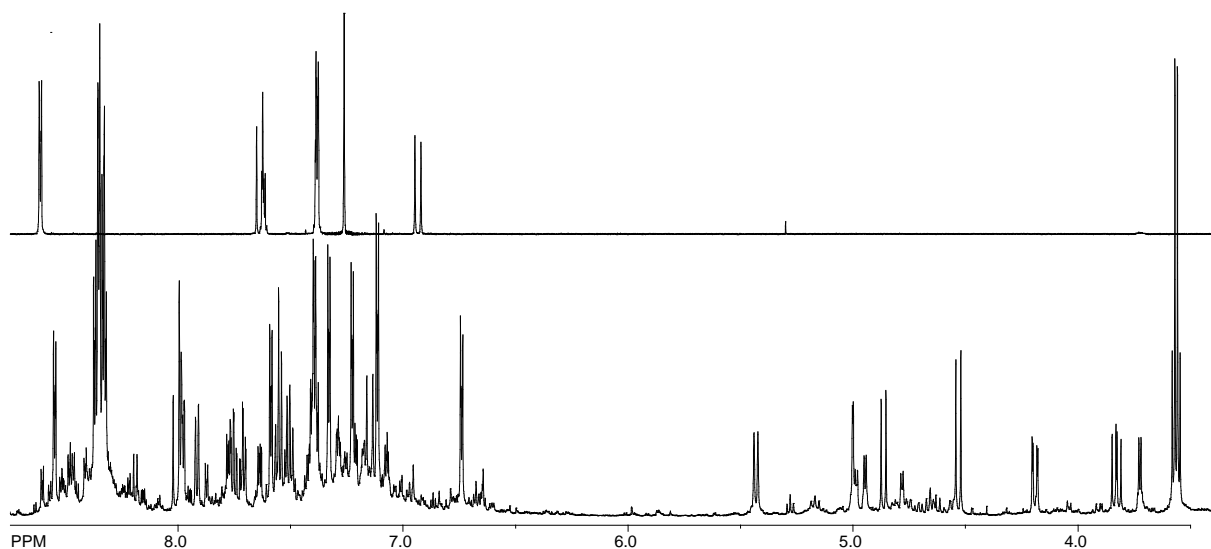
### 3.4. Fotokemija 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (1)

Provedena su preparativna fotokemijska osvjetljavanja u tri eksperimenta. Nakon prvog fotokemijskog osvjetljavanja, koje je trajalo 5h, snimljen je  $^1\text{H}$  NMR spektar sirove reakcijske smjese koji je prikazan zajedno sa spektrom početnog spoja na slici 14.



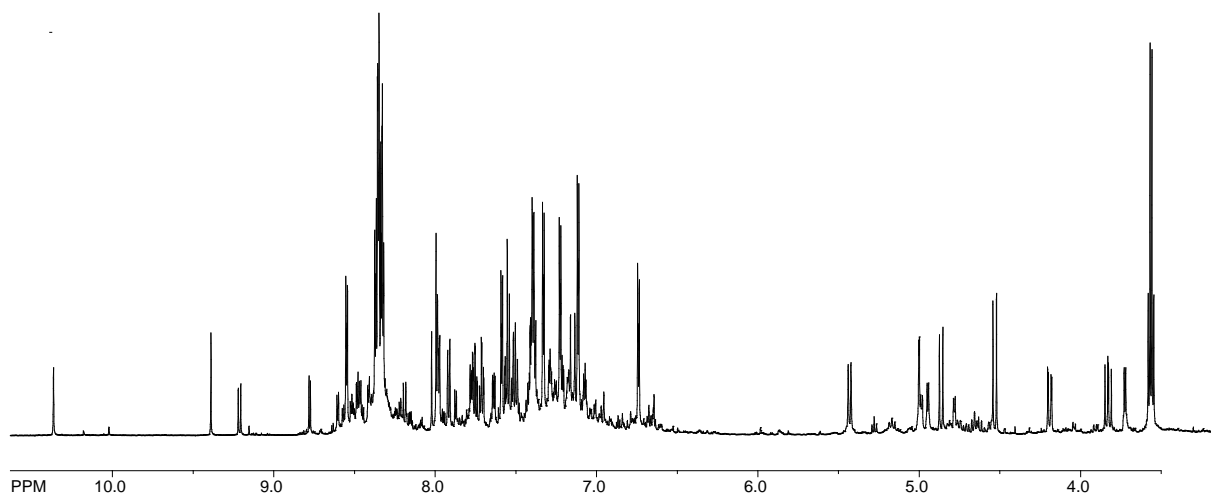
**Slika 14.**  $^1\text{H}$  NMR spektar početnog spoja i  $^1\text{H}$  NMR spektar sirove reakcijske smjese nakon prvog fotokemijskog osvjetljavanja.

Smjesa je pročišćena kolonskom kromatografijom na silika-gelu uz PE/EtOH kao eluensom. U jednoj od frakcija dobivena je smjesa raznih intermedijera koji nisu bili vidljivi u reakcijskoj smjesi (slika 15) jer oni su ili nastali u vrlo malim količinama pa se njihovi signali na  $^1\text{H}$  NMR spektru nisu vidjeli ili su nastali tijekom pročišćavanja iz glavnog fotokemijskog produkta. Uzorak je nakon kolonske kromatografije stavljen na ploču sa silika-gelom, nakon čega su se svi postojeći spojevi raspali i  $^1\text{H}$  NMR spektri nisu pokazali nikakve produkte.



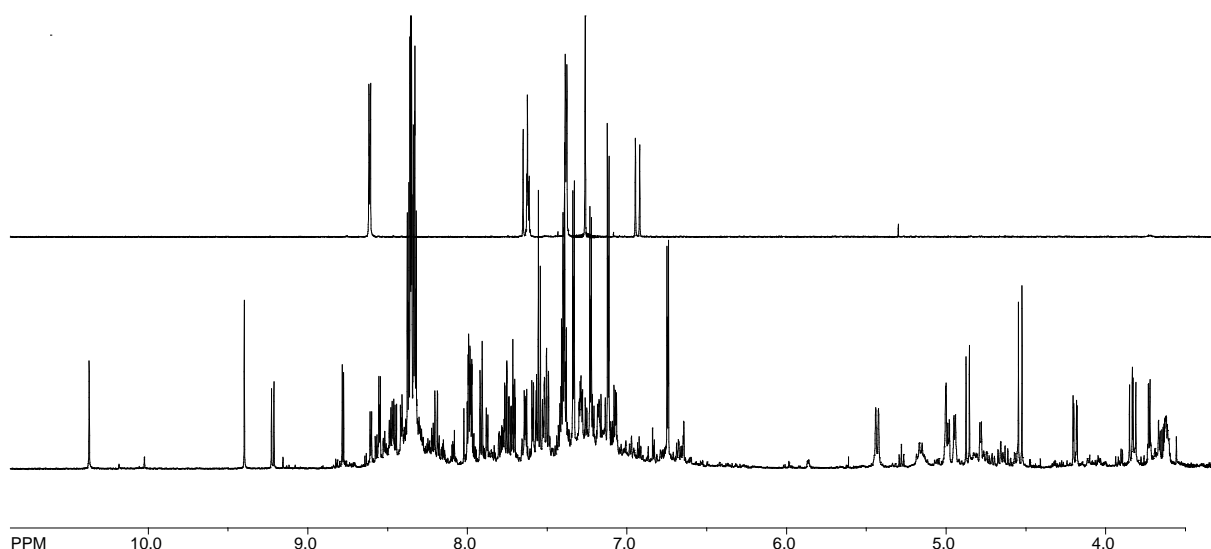
**Slika 15.**  $^1\text{H}$  NMR spektar početnog spoja i  $^1\text{H}$  NMR spektar nakon kolonske kromatografije prvog fotokemijskog osvjetljavanja.

Provedeno je novo fotokemijsko osvjetljavanje u istim uvjetima, a dio reakcijske smjese je pročišćen kolonskom kromatografijom na aluminijevom oksidu (neutralnom) uz PE/E kao eluensom. Među zadnjim frakcijama dodavan je EtOH u čisti eter kako bi se povećala polarnost. S kolone je među zadnjim frakcijama sišla smjesa slična smjesi koja se vidi u sirovoj reakcijskoj smjesi, u kojoj se nalazi veliki broj pikova u alifatskom području što naznačuje da je nastao veliki broj produkata u tragovima (slika 16).



**Slika 16.**  $^1\text{H}$  NMR spektar nakon kolonske kromatografije drugog fotokemijskog osvjetljavanja.

Reakcijska smjesa dijelom je pročišćena i tankoslojnom kromatografijom na aluminijevom oksidu. Start s TLC ploče pokazuje sličnu sliku kao i kolonska kromatografija (slika 17) što govori da su nastali produkti koji su jako polarni i ne mogu se kromatografirati s PE/E. Velika polarnost je vjerojatno uzrokovana otvaranjem piridinskog prstena. Produkte je nemoguće izolirati i okarakterizirati jer početno nastaju u tragovima te nisu dovoljno stabilni i daljnjim se pročišćavanjem raspadaju. Pročišćavanje na aluminijevom oksidu uspješnije je nego na silika-gelom budući da nakon pročišćavanja tankoslojnom kromatografijom na silikagelu nema više nikakvih produkata.



**Slika 17.** <sup>1</sup>H NMR spektar početnog spoja i <sup>1</sup>H NMR spektar *starta* s tankoslojne kromatografije na aluminijevom oksidu drugog fotokemijskog osvjetljavanja.

Treće fotokemijsko osvjetljavanje provedeno je kroz kraći period vremena kako bi se vidjelo hoće li nastati drugačiji produkti ili veće iskorištenje intermedijara, ali 90 % početnog spoja ostalo je neizreagirano, a sve ostalo su bili visokomolekulski produkti.

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

### 4.1. Opće napomene

Kromatografska odjeljivanja provedena su na kolonama punjenim silika-gelom (Fluka 0,063-0,2 nm i Fluka 60 Å, tehnički) i aluminijevom oksidu (Acros 0,05-0,2 nm, neutralni) te na pločama presvučenim tankim slojem silika-gela (0,2 mm, 60 F<sub>254</sub>, Merck) i aluminijevog oksida (neutralni, 0,2 mm, 60 F<sub>254</sub>, Merck).

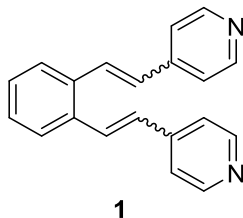
Za identifikaciju sintetiziranih spojeva i određivanje njihove čistoće korištena je nuklearna magnetska rezonancija (<sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR) i ultraljubičasta spektrofotometrija (UV). Spektri <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR snimljeni su na instrumentima Varian Gemini 300 na 300 MHz (<sup>1</sup>H NMR) odnosno 75 MHz (<sup>13</sup>C NMR) te Bruker AV-600 na 600 MHz (<sup>1</sup>H NMR) odnosno 150 MHz (<sup>13</sup>C NMR). NMR spektri snimani su u CDCl<sub>3</sub> i aceton-D<sub>6</sub> 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, a skraćenica PE/E na smjesu petroletera i dietiletera.



## 4.2. Sinteza 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (1) Wittigovom reakcijom

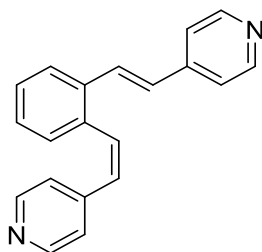
U troglu tikvicu dodano je 4,69 mmol difosfonijeve soli (1 ekv), 50 mL apsolutno suhog etanola p.a. (3Å sita) i 9,8 mmol 4-piridinkarbaldehida koji je žuto obojen (2 ekv). Reakcijska smjesa je mliječno bijele boje. U lijevak za dokapavanje uliveno je 20 mL apsolutno suhog etanola p.a. (3Å sita) i postepeno su dodavani komadići natrija (10,09 mmol, 1 ekv). Nastali natrijev etoksid postepeno je dokapavan u troglu tikvicu. Dokapavanjem je nastao žuti međuprodukt (ilid) koji se istovremeno raspada na produkte. Nakon završetka dokapavanja otopina je bistra i tamno žuta. Miješanje reakcijske smjese ostavljeno je preko noći. Rezultat je bistra tamnožuta otopina jer je nastali produkt topljiv u etanolu. Etanol je uparen na vakuumskom rotacionom uparivaču. Rezultat je gusto ulje ciglasto narančaste boje. Sadržaj u tikvici otopljen je u 50 mL vode i 50 mL toluena. Vodeni sloj ekstrahiran je toluenom (3 x 33 ml) i sušen bezvodnim magnezijevim sulfatom desetak minuta, nakon čega je filtrirano i upareno na vakuumskom rotacionom uparivaču. Uzeto je produkta za NMR cjevčicu s deuteriranim kloroformom. Produkt je pročišćen kromatografijom na velikoj koloni punjenoj silika-gelom uz PE/EtOH kao eluensom promjenjive polarnosti od 4 % do 6 %.

### 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzen (1)



Opisanom reakcijom dobiveno je 1,577 g (56,6 %) smjese *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera. Smjesa izomera odijeljena je kromatografijom u velikoj koloni punjenoj silika-gelom uz eluens PE/EtOH.

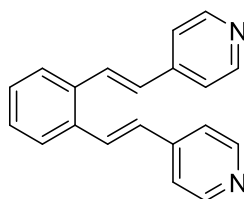
**1-((E)-2-(piridin-4-il)vinil)-2-((Z)-2-(piridin-4-il)vinil)benzen (cis,trans-1)**



*cis,trans-1*

**1-((E)-2-(piridin-4-il)vinil)-2-((Z)-2-(piridin-4-il)vinil)benzen (cis,trans-1)**, ulje:  $R_f$  (PE/EtOH 9,5:0,5) = 0,53; UV (etanol)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon /dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ): 291 (9688), 311 (9841);  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 600 MHz)  $\delta/ppm$ : 8,56 (d,  $J_{Py1/Py4} = 5,48$  Hz, 2H, H-Py<sub>1</sub>), 8,36 (d,  $J_{Py1/Py4} = 5,51$  Hz, 2H, H-Py<sub>4</sub>), 7,67 (d,  $J_{Ar1/Ar4} = 7,73$ , 1H, H-Ar<sub>1</sub>), 7,44 (d,  $J_{Et,t1/Et,t2} = 16,20$  Hz, 1H, H-Et<sub>2</sub>), 7,35 (dd,  $J_{Ar2/Ar3} = 15,08$ , 1H, H-Ar<sub>2</sub>), 7,28 (d,  $J_{Py2/Py3} = 5,84$ , 2H, H-Py<sub>2</sub>), 7,23 (dd,  $J_{Ar2/Ar3} = 15,08$ , 1H, H-Ar<sub>3</sub>), 7,16 (d,  $J_{Ar1/Ar4} = 7,71$ , 1H, H-Ar<sub>4</sub>), 7,00 (d,  $J_{Et,c1/Et,c2} = 12,10$ , 1H, H-Et<sub>c2</sub>), 6,94 (d,  $J_{Py2/Py3} = 6,03$ , 1H, H-Py<sub>3</sub>), 6,89 (d,  $J_{Et,t1/Et,t2} = 16,19$ , 1H, H-Et<sub>t1</sub>), 6,68 (d,  $J_{Et,c1/Et,c2} = 12,12$ , 1H, H-Et<sub>c1</sub>);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 150 MHz)  $\delta/ppm$ : 149,3 (d, C-Py<sub>1</sub>), 149,03 (d, C-Py<sub>4</sub>), 144,4 (s), 143,8 (s), 135,8 (s), 134,1 (s), 132,7 (d, C-Et<sub>t1</sub>), 130,4 (d, C-Et<sub>t2</sub>), 129,2 (d, C-Et<sub>c1</sub>), 128,9 (d, C-Ar<sub>4</sub>), 128,1 (d, C-Et<sub>c2</sub>), 127,8 (d, C-Ar<sub>2</sub>), 127,2 (d, C-Ar<sub>3</sub>), 125,7 (d, C-Ar<sub>1</sub>), 122,8 (d, C-Py<sub>3</sub>), 120,4 (d, C-Py<sub>2</sub>).

**1,2-bis((E)-2-(piridin-4-il)vinil)benzen (trans,trans-1)**



*trans,trans-1*

**1,2-bis((E)-2-(piridin-4-il)vinil)benzen (trans,trans-1)**, ulje:  $R_f$  (PE/EtOH 9,5:0,5) = 0,48; UV (etanol)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon /dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ): 286 (17120), 322 (12594);  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 600 MHz)  $\delta/ppm$ : 8,61 (d,  $J_{Py1} = 6,20$  Hz, 2H, H-Py<sub>1</sub>), 7,64 (d,  $J_{Et1/Et2} = 16,11$  Hz, 1H, H-Et<sub>1</sub>), 7,63-7,61 (m, 1H, H-Ar<sub>1</sub>), 7,39-7,37 (m, 3H, H-Py<sub>2</sub>, Ar<sub>2</sub>), 6,93 (d,  $J_{Et1/Et2} = 16,41$ , 1H, H-Et<sub>2</sub>);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 150 MHz)  $\delta/ppm$ : 149,8 (d, C-Py<sub>1</sub>), 143,9 (s), 134,8 (s), 130,1 (d, C-Et<sub>1</sub>), 128,9 (C-Et<sub>2</sub>), 128,3 (d, C-Ar<sub>2</sub>), 126,7 (d, C-Ar<sub>1</sub>), 120,5 (d, C-Py<sub>2</sub>).

### 4.3. Fotokemija 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (1)

1) Uzorak mase 0,144 g otopljen je u 200 mL toluena te prebačen u kivetu. Propuhan je argonom pomoću duge tanke metalne cijevi 5-10 minuta kako bi se istjerao kisik zbog kojeg dolazi do fotociklizacije. Kiveta je postavljena na osvjetljavanje na 300 nm 5 sati. Sadržaj iz kivete uparen je na vakuumskom rotacionom uparivaču. Uzorak je otopljen s diklormetanom i acetonom, dodano je pola žlice silika-gela i upareno. Produkt je pročišćen kolonskom kromatografijom u kratkoj koloni punjenoj silika-gelom s eluensom EtOH/PE promjenjive polarnosti od 5 % do 20 %. NMR analizom uzorka nađeno je da većinu smjese čini početni spoj uz polimere.

2) Uzorak mase 0,182 g otopljen je u 200 mL toluena te prebačen u kivetu ( $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). Propuhano je argonom. Kiveta je postavljena na osvjetljavanje na 300 nm 5 sati. Sadržaj iz kivete uparen je na vakuumskom rotacionom uparivaču. Uzorak je otopljen s diklormetanom i malo etera. Produkt je pročišćen kolonskom kromatografijom u kratkoj koloni punjenoj aluminijevim oksidom s eluensom PE/E promjenjive polarnosti od 40 % do 100 % s 1 ml EtOH. Uzorak je dodatno pročišćen preparativnom tankoslojnom kromatografijom. NMR analizom uzorka nađeno je da većinu smjese čini početni spoj uz polimere.

3) Uzorak mase 1,04 g otopljen je u 10 mL acetona i 310 mL toluena te je prebačen u kivetu. Propuhano je argonom. Kiveta je postavljena na osvjetljavanje na 300 nm 1 sat. Sadržaj iz kivete uparen je na vakuumskom rotacionom uparivaču. Uzorak je poslan na NMR analizu kojom je dobiveno da je prisutan samo početni spoj (90 %) uz polimere.

## 5. ZAKLJUČAK

1. Sintetiziran je novi distilbenski derivat 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (**1**) u iskorištenju od 56,6 %.
2. Wittigovom reakcijom dobivena je smjesa *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (**1**).
3. Spojevi *cis,trans*-**1** i *trans,trans*-**1** izolirani su i okarakterizirani modernim spektroskopskim metodama (jedno- i dvodimenzionalna NMR te UV/Vis).
4. Provedena su preparativna fotokemijska ispitivanja osvjetljavanjem 1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzena (**1**).
5. Pročišćavanjem fotokemijskih produkata nakon osvjetljavanja vidljivo je da je dobiven veliki broj produkata u malim iskorištenjima te velika količina visokomolekulskih polimernih produkata. Produkte je nemoguće izolirati i okarakterizirati jer nisu dovoljno stabilni i daljnjim se pročišćavanjem raspadaju.
6. Pročišćavanje na aluminijevom oksidu uspješnije je nego na silika-gelu budući da se nakon pročišćavanja tankoslojnom kromatografijom na silika-gelu svi produkti raspadaju.
7. Proučavani 4-piridinski derivat stilbena ne reagira intramolekulskom cikloadicijom u smislu nastajanja biciklo[3.2.1]oktadienskih struktura te će se na njemu provesti fotofizikalna ispitivanja kako bi se utvrdili razlozi njegove fotostabilnosti u odnosu na neke reaktivne srodne derivate.

## 6. LITERATURA

1. Jones, Jr., M., *Organic Chemistry*, Second Edition, W. W. Norton & Company, New York, London, **2000**, 1230.
2. C. E. Loader, M. V. Sargent, C. J. Timmons, *Photochemical Cyclisation of Stilbazoles to Azaphenanthrenes*, **1965**, 127.
3. Sargent, M. V., Timmons, C. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 2186. i *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5544.
4. Mallory, F. B., Wood, C. S., Gordon, J. T., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 3094.
5. Odak, I., Škorić, I., *Organska fotokemija – Principi i primjena*, Prvo izdanje, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, **2017**, 103.
6. Bortolus, P., Cauzzo, G., Mazzucato, U., *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, **63** (1969) 29.
7. Stegemeyer, H., *Z. Naturforsch.*, **17b** (1962) 153.
8. Schulte-Frohlinde, D., Blume, H., Güsten, H., *J. physic. Chem.*, **66** (1962) 2486.
9. Muszkat, K. A., Fisher, E., *J. Chem. Soc.*, **1967**, 662.
10. Bortolus, P., Cauzzo, G., Galiazzo, G., *Tetrahedron Letters*, **1966**, 3717.
11. Loader, C. E., Timmons, C. J., *J. Chem. Soc.*, **1966**, 1078.
12. Škorić, I., Šindler-Kulyk, M., *Kem. Ind.*, **56** (3) (2007) 135.
13. Müller, E., Meier, H., Sauerbier, M., *Chem. Ber.*, **103** (1970) 1356.
14. Nishimura, I., Nakamura, Y., Hayashida, Y., Kudo, T., *Acc. Chem. Res.*, **33** (2000) 679.
15. Hunter, C. A., Sanders, K. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 5525.
16. a) Meyer, E. A., Castellano, R. K., Diederich F., *Angew. Chem.*, **115** (2003) 1244.; b) Meyer, E. A., Castellano, R. K., Diederich F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** (2003) 1210.
17. Meier, H., Prass, E., Zertani, R., Eckes, H.-L., *Chem. Ber.*, **122** (1989) 2139.
18. Meier, H., Prass, E., Zertani, R., Noller, K., Oelkrug, D., Krabichler, G., *Chem. Ber.*, **119** (1986) 1716.
19. Oelkrug, D., Rempfer, K., Prass, E., Meier, H., *Z. Naturforsch.*, **43a** (1988) 583.
20. Nishimura, J., Wada, Y., Sano, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65** (1992) 618.
21. Šindler-Kulyk, M., Kragol, G., Piantanida, I., Tomšić, S., Vujković Cvijjin, I., Marinić, Ž., Metelko, B., *Croat. Chem. Acta*, **69** (1996) 1593.

22. Šindler-Kulyk, M., Škorić, I., Tomšić, S., Marinić, Ž., Mrvoš-Sermek, D., *Heterocycles*, **51** (1999) 1355.
23. Škorić, I., Basarić, N., Marinić, Ž., Višnjevac, A., Kojić-Prodić, B., Šindler-Kulyk, M., *Chem. Eur. J.*, **11** (2005) 543.
24. B. Smith, M., March, J., *March's Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms, and Structure*, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2007**, 1369.
25. Wittig G., Geissler G., *Liebigs Ann.*, **1953**, 44.

## 7. ŽIVOTOPIS

**Kristina Pavlović** [REDACTED] Pohađala je Osnovnu školu Grabrik u Karlovcu nakon koje je upisala opću Gimnaziju Karlovac. Maturirala je 2014., a iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, studij Primijenjena kemija.