

Određivanje kvantnih prinosa fotokemijskih transformacija tiofenskih i piridinskih derivata

Levačić, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:143803>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marko Levačić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marko Levačić

**ODREĐIVANJE KVANTNIH PRINOSA FOTOKEMIJSKIH
TRANSFORMACIJA TIOFENSKIH I PIRIDINSKIH
DERIVATA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Irena Škorić

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

dr. sc. Ivana Šagud

prof. dr. sc. Mirela Leskovac

Zagreb, srpanj, 2017.

Zahvala

*„A ti si v srce mi
Tak puno sunca dala.
Kaj morem ti neg’ reć:
Od vsega srca fala!“*

Dragutin Domjanić

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Ireni Škorić na ukazanom povjerenju, stručnom vođenju, savjetima i sugestijama tokom izrade rada, a posebno hvala na motivaciji i poticaju da u studentskim danima steknem nove kompetencije i iskustva za buduću karijeru!

Zahvaljujem se neposrednoj voditeljici dr. sc. Ivani Šagud na susretljivosti, svakodnevnoj motivaciji, savjetima i strpljenju tokom izvođenja eksperimentalnog dijela!

Zahvaljujem se i svim djelatnicama Zavoda za organsku kemiju na ugodnoj radnoj atmosferi i dobrodošlim savjetima!

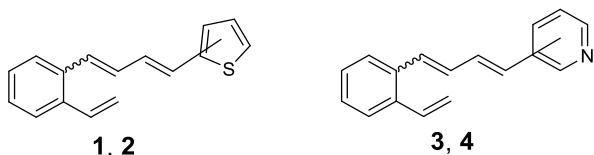
Posebno hvala mojim roditeljima što su vjerovali u mene, pružali mi bezuvjetnu podršku, te omogućili nastavak školovanja i time pružili priliku da steknem znanja i kompetencije kojima će moći ostvarivati svoje životne ciljeve!

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

Hvala bratu Marinu na podršci i svim nezaboravnim posjetama koje su dodatno uljepšale studentske dane u Zagrebu!

SAŽETAK

U cilju potpunog opisa reakcija u pobuđenom stanju i dodatnog definiranja novonastalih produkata butadienskih derivata s tiofenskom (**1** i **2**) i piridinskom jezgrom (**3** i **4**) određeni su kvantni prinosi sintetiziranih butadienskih sustava.



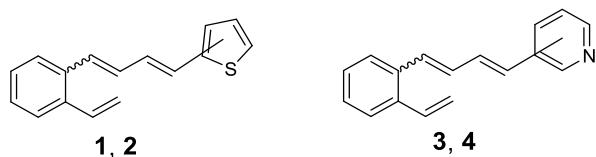
Sintetizirani butadienski derivati pokazali su raznoliko ponašanje u pobuđenom stanju, a izolirani su i u potpunosti okarakterizirani njihovi novi biciklički fotoprodukti do kojih bi klasičnom sintezom teško bilo doći. Biciklo[3.2.1]oktenski kostur, koji se pojavljuje i kao produkt u reakcijama derivata tiofena i piridina u pobuđenom stanju, prisutan je u velikom broju biološki aktivnih spojeva izoliranih iz prirode. Budući da su iskorištena u reakcijama bila dobra, valjalo je odrediti kvantne prinose za ove cikloadicijske reakcije.

Da bi se odredili kvantni prinosi korišteni su kemijski aktinometri koji su prethodno pripravljeni. Korišteni su ferioksalatni aktinometar kao i jodid-jodatni aktinometar (IOD) te valerofenon kako bi dobili usporedive i reproducibilne rezultate. Za provedbu ovih mjerena korišteni su vezani sustavi GC-MS i HPLC-MS.

Ključne riječi: *fotokemija, derivati tiofena, derivati piridina, biciklo[3.2.1]oktenski kostur, kvantni prinosi, kemijski aktinometri*

SUMMARY

Quantum yields were determined to get the complete description of the intramolecular photocycloaddition reaction and the new polycyclic products forming from thiophene (**1** and **2**) and pyridine (**3** and **4**) derivatives.



Compounds **1-4** were investigated and they gave in excited state new polycyclic products that were completely characterized. Products with bicyclo[3.2.1]octene skeleton were present in almost all of the irradiation experiments. These structures are widely present in a vast number of biologically active compounds and are hard to obtain in ground state chemistry. As the yields of the transformations were good and all of the polycyclic photoproducts were isolated and characterized the next step was to determine the quantum yields for these cycloaddition reactions.

To determine the quantum yields chemical actinometry was utilized. We used ferrioxalate actinometer as well as potassium iodide actinometer and valerophenone to gain valid reproducible results. In order to conduct these measurements GC-MS and HPLC-MS systems were used.

Key words: *photochemistry, thiophene derivates, pyridine derivates, bicyclo[3.2.1]octene skeleton, quantum yields, chemical actinometers*

SAŽETAK

SUMMARY

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | i |
| 2. OPĆI DIO | |
| 2.1. BICIKLIČKI SPOJEVI | 1 |
| 2.1.1. Biciklo[3.2.1]-prsten iz acikličkih prekursora | 1 |
| 2.2. TRICIKLIČKI SPOJEVI | 3 |
| 2.2.1. Michaelova karbociklizacija | 3 |
| 2.2.2. Claisenova ciklizacija | 4 |
| 2.2.3. Cijepanje tetracikličkih ketona | 4 |
| 2.3. WITTIGOVA REAKCIJA | 5 |
| 2.3.1. Klasična Wittigova reakcija | 5 |
| 2.4. FOTOKEMIJA | 8 |
| 2.4.1. Fotokemija heterocikličkih spojeva | 9 |
| 2.5. KVANTNI PRINOS | 14 |
| 2.6. ODREĐIVANJE KVANTNIH PRINOSA; AKTINOMETRIJA | 14 |
| 2.6.1. Ferioksalatni aktinometar | 15 |
| 2.6.2. Jodid-jodatni aktinometar (KI/KIO ₃) | 17 |
| 2.6.3. Aktinometar valerofenon | 17 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA | |
| 3.1. UVOD | 18 |
| 3.2. SINTEZA I SPEKTROSKOPSKA SVOJSTVA NOVIH BUTADIENSKIH KROMOFORA SA TIOFENOM (1 i 2) | 20 |
| 3.2.1. Sinteza 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (1) | 20 |
| 3.2.2. Sinteza 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (2) | 24 |
| 3.3. FOTOKEMIJA 2/3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena i 3/4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena | 27 |
| 3.3.1. Preliminarna fotokemijska ispitavanja 2/3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena i 3/4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina | 27 |
| 3.3.2. Preparativna fotokemijska ispitivanja i identifikacija produkata | 30 |
| 3.3.3. Mehanizam fotokemijskih transformacija butadienskih derivata tiofena (1 i 2) i piridina (3 i 4) | 41 |
| 3.4. AKTINOMETRIJA | 42 |
| 3.4.1. Ferioksalatni aktinometar | 44 |

| | |
|---|----|
| 3.4.2. Iod aktinometar | 46 |
| 3.4.3. Aktinometar valerofenon | 47 |
| 4. EKSPERIMENTALNI DIO | |
| 4.1. SINTEZA BUTADIENSKIH DERIVATA TIOFENA (1 i 2) I PIRIDINA (3 i 4) WITTIGOVOM REAKCIJOM | 50 |
| 4.2. FOTOKEMIJA | 54 |
| 4.2.1. Fotokemija 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (1) | 54 |
| 4.2.2. Fotokemija 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (2) | 55 |
| 4.3. ODREĐIVANJE KVANTNIH PRINOSA FOTOKEMIJSKE REAKCIJE CIKLOADICIJE | 57 |
| 5. ZAKLJUČAK | 64 |
| 6. POPIS SIMBOLA I KRATICA | 65 |
| 7. LITERATURA | 66 |
| ŽIVOTOPIS | |

1. UVOD

Fotokemija se bavi studijem kemijskih reakcija i fizikalnog ponašanja materije u pobuđenom stanju gdje do pobude dolazi pod utjecajem vidljivog ili ultraljubičastog svjetla. Fotokemijske reakcije uključuju reorganizaciju elektrona u molekulama iniciranu elektromagnetskim zračenjem nakon koje dolazi do intra- ili intermolekulske transformacije te nastaju novi produkti 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. Tako fotokemijski pristup sintezi organskih spojeva omogućava jednostavan način dobivanja specifičnih kemijskih struktura koje je nemoguće dobiti klasičnim sintetskim putem te korištenje svjetla kao čistog i dostupnog izvora energije.

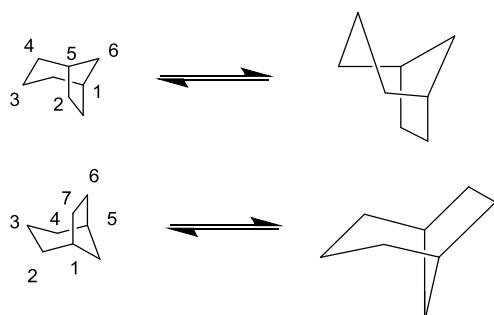
U ovom radu sintetizirani su konjugirani butadienski spojevi s tiofenskom jezgrom u položaju 2/3 te piridinskom jezgrom u položaju 3/4 u sustavu. Sintetizirani spojevi fotokemijskim putem prevedeni su u bicikličke produkte, a detaljno je studirano i njihovo ponašanje u pobuđenom stanju.

Cilj ovog rada bio je također i odrediti kvantne prinose fotokemijskih reakcija sintetiziranih konjugiranih butadienskih sustava kako bi što bolje mogli opisati fotokemijske procese i dodatno opisati novonastale fotoprodukte.

2. OPĆI DIO

2.1. BICIKLIČKI SPOJEVI

Biciklo[3.2.1]oktanski kostur nalazi se u mnogim značajnim prirodnim spojevima i njihovim metabolitima kao što su alkaloidi, diterpeni i seskviterpeni, koje odlikuje visoka biološka aktivnost. Od 1960-ih godina, kada je objavljena prva sinteza pa do danas, sve više raste interes u modernoj sintetskoj organskoj kemiji za optimizaciju sinteze i funkcionalizaciju biciklo[3.2.1]oktanskog sustava. Također raste interes i za boljom kontrolom stereoselektivnosti u izradi optički aktivnih kostura.¹ Biciklo[3.2.1]oktan je ukrućena molekula koja se može promatrati kao šesteročlani prsten s dva premoštenja ili kao sedmeročlani prsten s metilenskim mostom. Konformacijska pokretljivost takvih struktura je ograničena međukonverzijom konfromacija stolice-čamca što je prikazano na slici 1, a dokazano je mjerjenjem sadržaja toplinske energije. Prema spektroskopskim analizama, biciklo[3.2.1]oktanski skelet je uglavnom u konformaciji stolca.²



Slika 1. Konformacija biciklo[3.2.1]oktanskog skeleta.

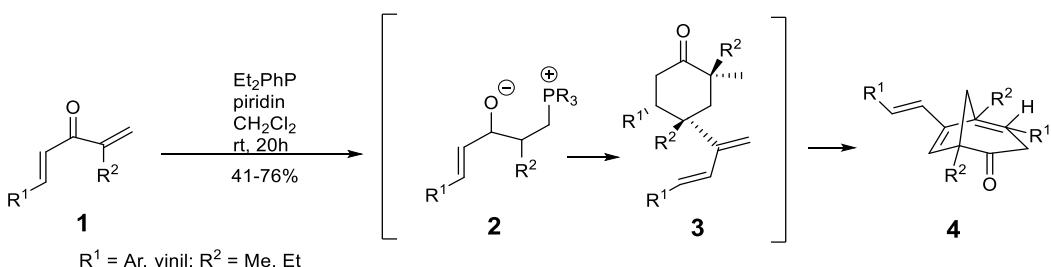
Prekursori za biciklo[3.2.1]oktanski skelet mogu biti aciklički ili policiklički, peteročlani, šesteročlani ili sedmeročlani prsteni.¹

2.1.1. BICIKLO[3.2.1]-PRSTEN IZ ACIKLIČKIH PREKURSORA

Direktna sinteza biciklo[3.2.1]oktana iz acikličkih prekursora još uvijek predstavlja izazov. U ovom pregledu biti će navedeni neki od radova koji su svoja istraživanja temeljili na ionskim, metalno-kataliziranim i radikalским mehanizmima.

2.1.1.1. KARBONILNI TIP KONDENZACIJE I POVEZANE KARBONIZACIJE

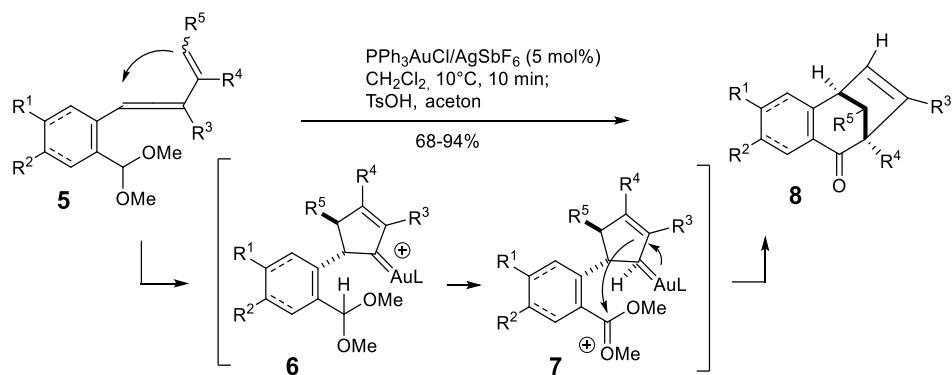
U svojim istraživanjima i radovima McDougal i Schaus su 2006. otkrili da prisutnost fosfina u reakciji dimerizacije 1,4-diena-3-ona osigurava nastanak biciklo[3.2.1]oktenona.³ Tretiranjem niza dienona tipa (**1**) dienilfenil fosfinom uz prisutnost piridina, dimerni produkti (**4**) dobiveni su u dobrom iskorištenju (shema 1). Slijed reakcija inicira se regioselektivnim dodatkom fosfina na manje ometan enon kako bi nastali zwitter-ioni (**2**), koji zatim podliježu formalnoj *endo*-[4+2]-cikloadiciji s drugom molekulom dienona (**1**), čime se dobije odgovarajući betain u ravnoteži s fosfornim ilidom (**3**). Intramolekulska Wittigova olefinacija, kao završni korak, daje premošteni biciklooctanon.



Shema 1. Domino [4 + 2]-Wittigova reakcija.

2.1.1.2. CIKLIZACIJA POSREDOVANA PRIJELAZNIM METALOM

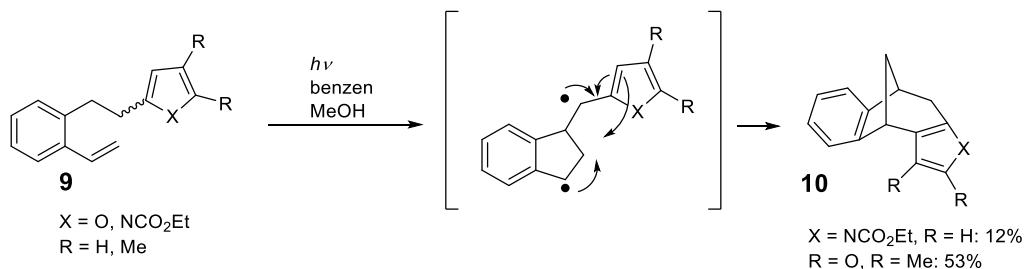
Bhunia i Liu predložili su zlatom (I) kataliziranu cikloizomerizaciju 3-alkenilalena (**5**) za dobivanje [3.2.1]-okt-6-en-2-ona (**8**) (shema 2).⁴ Zanimljivost ovog procesa leži u intermolekulsom prijelazu hidrida s acetala na karbenoid zlata (**6** \rightarrow **7**), nakon čega slijedi adicija dobivenog alila zlata na oksokarbenski ion (**7** \rightarrow **8**).



Shema 2. Cikloizomerizacija vinil-alena.

2.1.1.3. RADIKALSKA CIKLIZACIJA

Šindler i suradnici dobili su benzobiciklo[3.2.1]oktadien (**10**) fotokemijskom ciklizacijom *o*-vinil heterostilbena (**9**) u manjem iskorištenju (shema 3).⁵ Reakcija je inicirana intramolekulskom cikloadicijom dajući indanske biradikale, koji podliježu zatvaranju prstena cikloheksana slijedeći reakciju aromatizacije.

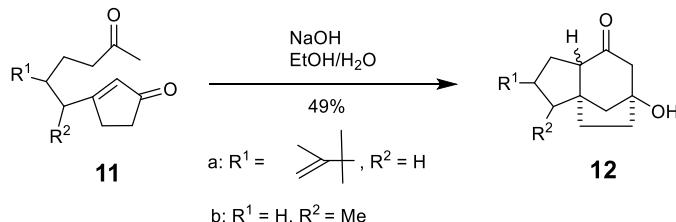


Shema 3. Fotokemijski pobuđena radikalna ciklizacija.

2.2. TRICIKLIČKI SPOJEVI

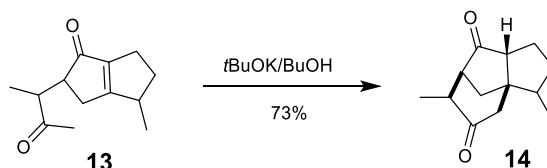
2.2.1. MICHAELLOVA KARBOCIKLIZACIJA

Prva zabilježena praktična primjena Michaelove karbociklizacije datira iz 1978. kada su Posner i suradnici pokazali da monociklički ciklopantanoni (**11**) podvrgnuti dvostrukoj ciklizaciji mogu formirati tricikličke spojeve **12** (shema 4).⁶



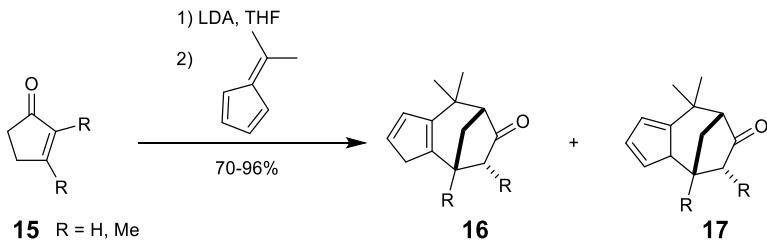
Shema 4. Monociklički ciklopantanoni podvrgnuti dvostrukoj ciklizaciji.

Pomoću Michaelove intermolekulske reakcije iz 1,4-diketona (**13**) moguće je i lako izgraditi biciklo[3.2.1]oktanski skelet u cedrenu (**14**) (shema 5).⁷



Shema 5. Michaelova intermolekulska reakcija iz 1,4-diketona.

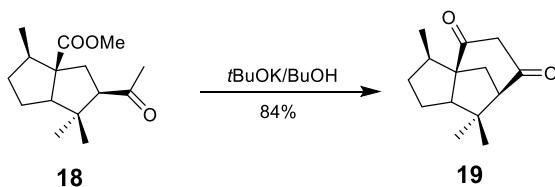
Dvostruka Michaelova reakcija ima važnu sintetsku primjenu. Nedavno je Hong objavio kako postepenim dodavanjem dienolata dobivenih iz ciklopentanona (**15**) na fulven nastaju tricikličke strukture (shema 6).⁸



Shema 6. Dvostruka Michaelova reakcija.

2.2.2. CLAISENOVA CIKLIZACIJA

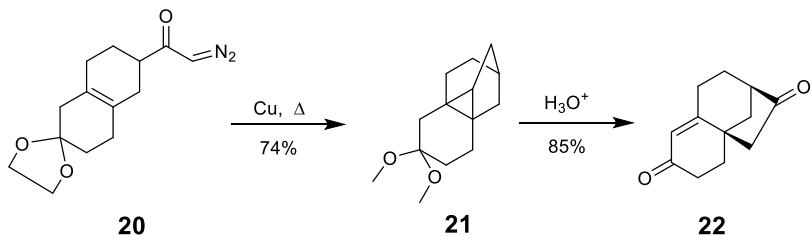
Stork i Clark prvi su primjenili Claisenovu ciklizaciju kako bi dobili potpunu sintezu cedrenoidnih seskviterpena. Proveli su baznu ciklizaciju bicikličkog keto-estera⁹ (**18**) što je rezultiralo nastankom tricikličkog skeleta (shema 7).



Shema 7. Bazna ciklizacija bicikličkog keto-estera.

2.2.3. CIJEPANJE TETRACIKLIČKIH KETONA

Mander i suradnici izvjestili su o novom načinu nastajanja tricikličkih struktura **22** koje su dobivene kiselim cijepanjem tetracikličkih ketona (**21**) dobivenih intramolekuskom ciklopropanacijom (shema 8).¹⁰



Shema 8. Novi način dobivanja tricikličkih struktura.

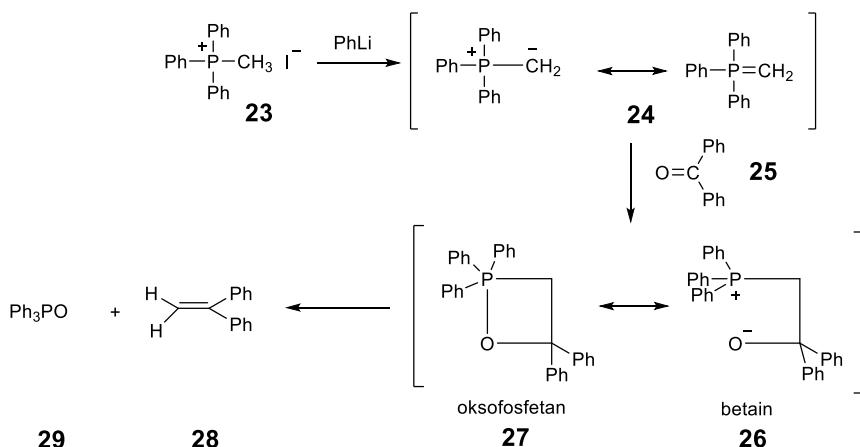
2.3. WITTIGOVA REAKCIJA

Reakciju fosfornog ilida s aldehidom ili ketonom prvi su opisali Wittig i Geissler¹¹ 1953.. Ona je jedna od najboljih metoda supstitucije u kojoj karbanionski ugljikov atom zamjenjuje karbonilni kisikov atom. Od samog početka proučavanja, Wittigove i srodne reakcije razvijene su u pouzdane postupke za sintezu širokog raspona alkena često s visokom *cis*- ili *trans*-stereoselektivnosti. Pouzdanosti i predvidljivosti toka Wittigove reakcije uvelike pridonose mnoga istraživanja mehanizma ove reakcije koja su detaljno opisana u literaturi. U ovom poglavlju bit će naveden pregled malog dijela literature vezane uz Wittigove reakcije, koji će jasno prikazati kako je moguće pametnim odabirom odgovarajuće vrste fosfornog reagensa, karbonilnog spoja i reakcijskih uvjeta dobiti željeni spoj visoke *cis*- ili *trans*-stereoselektivnosti.

Wittigova reakcija ima niz prednosti u odnosu na druge metode dobivanja nove C=C veze. Visoka selektivnost osigurava da alken uvijek izravno zamjenjuje karbonilnu skupinu za razliku od ostalih metoda kod kojih postoji reorganizacija. Pažljivim izborom fosfornih reagensa i uvjeta reakcije može se utjecati na *cis*- i *trans*-stereoselektivnost. Poznato je da širok raspon fosfornih reagensa sudjeluje u Wittigovim reakcijama i obzirom na njihovu prirodu, Wittigove reakcije moguće je podijeliti na tri glavne skupine: klasična Wittigova reakcija upotrebom fosfonijevih ilida, Horner-Wadsworth-Emmons-ova reakcija fosfonatnih aniona i Horner-Wittigova reakcija fosfinoksidnih aniona. Svaka od navedenih reakcija ima svoje prednosti i nedostatke što uvelike utječe kod odabira metode za određenu ciljanu sintezu.

2.3.1. KLASIČNA WITTIGOVA REAKCIJA¹¹⁻¹⁴

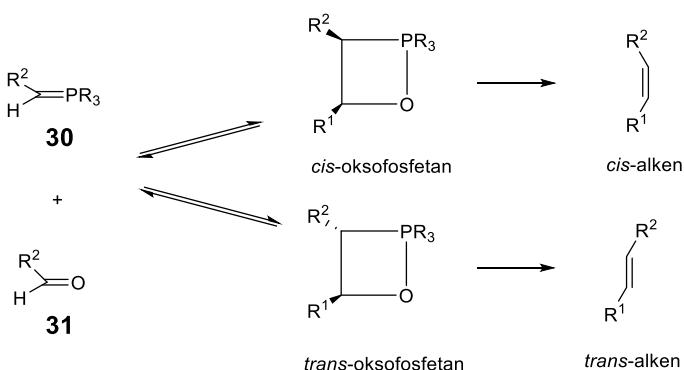
Izvorni rad Wittiga i Geisslera¹¹ prikazan na shemi 9 daje dobar primjer klasične Wittigove reakcije u kojoj fosfonijev ilid reagira s aldehidom ili ketonom pri čemu dobivamo odgovarajući alken i fosfin-oksid.



Shema 9. Mehanizam Wittigove reakcije.

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

Dugi niz godina vjerovalo se da Wittigova reakcija uključuje dva intermedijera (shema 10), oksofosfetan i di-ionski betain. Vjerovalo se da je betain zastupljeniji intermedijer, ali novija istraživanja pokazala su kako je oksofosfetan niže energije od betaina i reakcija se odvija prema shemi 10.¹⁵⁻¹⁸

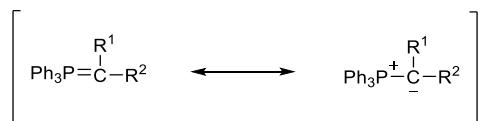


Shema 10. Intermedijeri u Wittigovoj reakciji.

Stereoselektivnost je izravno povezana s mehanizmom same reakcije. Prema mehanizmu reakcija karbonilnog spoja s ilidom stvara i *cis*- i *trans*-oksofosfetan koji u konačnici daju *cis*- i *trans*-alkene. U kinetičkim uvjetima prevladava *cis*-alken što ukazuje na preferirani nastanak *cis*-oksofosfetana. U termodinamičkim uvjetima prevladava *trans*-alken što ukazuje na preferirano nastajanje stabilnijeg *trans*-oksofosfetana. Preferirano nastajanje jednog od dva

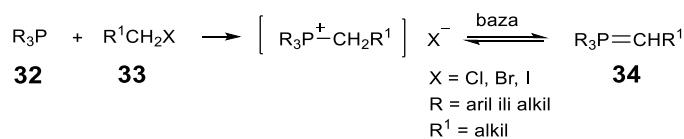
izomera alkena ovisi dakle o dva čimbenika, prirodi supstituenta i uvjetima reakcije. Da li će se Wittigova reakcija odvijati pod kinetički ili termodinamički kontroliranim uvjetima ovisi o mnogim parametrima od kojih je najvažniji pravilan izbor ilida.

Fosforni ilidi su rezonantni hibridi, a negativan naboj nalazi se na ugljiku. Prema tome ti spojevi imaju karakter karbaniona koji je odgovoran za njihove karakteristične reakcije, u ovom slučaju nukleofilni napad na karbonilni ugljik (shema 11).



Shema 11. Rezonantni hibrid fosfornog ilida.

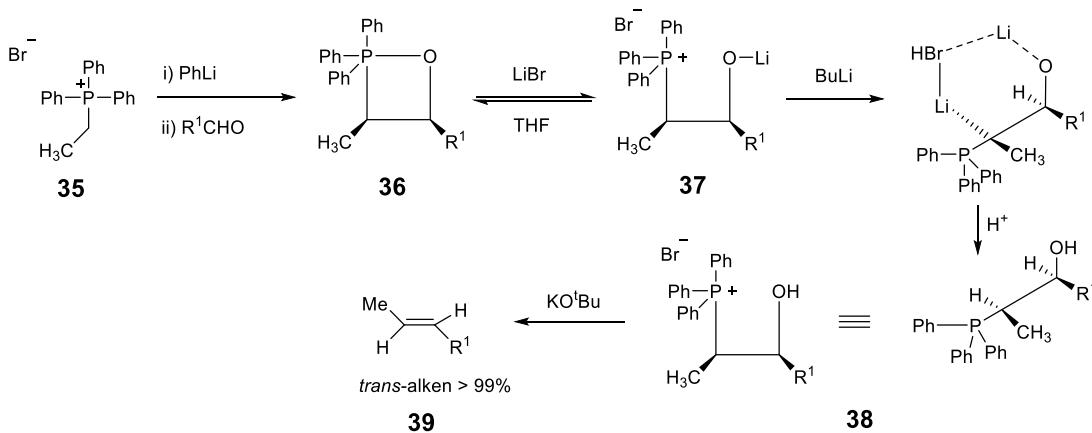
Sam ilid se pripravlja postupkom u dva stupnja: prvi je stupanj nukleofilni napad na alkilhalogenid, a u drugom se odcepljuje proton pomoću baze (shema 12).



Shema 12. Mehanizam priprave ilida.

Stabilizirani ilidi su oni koji posjeduju elektron-akceptorsku skupinu (npr. R=CN; CO₂CH₃). Takvi ilidi imaju tendenciju da budu manje reaktivni od drugih ilida i obično reagiraju samo s aldehidima dajući *trans*-alkene. Ovakva *trans*-selektivnost pripisuje se činjenici da stabilizirani ilidi reagiraju s aldehidima pod termodinamičkom kontrolom. Prema tome, manje steričkih smetnji i preferirani *trans*-oksofosfetan dovode do nastanka *trans*-alkena.

Nasuprot stabiliziranim ilidima postoje i ne-stabilizirajući ilidi koji posjeduju elektron-donorsku skupinu (npr. alkilna skupina). Reakcijom ovih ilida s aldehidima ili ketonima pod kinetičkom kontrolom nastaju *cis*-alkeni. Dodavanjem drugog ekvivalenta jake baze, obično alkilitija, u reakcijama s nestabilizirajućim ilidima preferirano nastaju *trans*-alkeni (shema 13).



Shema 13. Schlosserova modifikacija Wittigove reakcije.

Dobiveni β -oksido-iliđ reagira s kiselinom u kinetički kontroliranim uvjetima te nastaje *trans*-alken. Ovakav slijed poznat je kao Schlosserova modifikacija Wittigove reakcije.¹⁸⁻²⁰ U ovom slučaju moraju se upotrebljavati litijevе baze, jer je prisutnost litijevih iona potrebna da se oksofosfetan (**36**) prevede u kiseliji betain (**37**). Priroda reaktivne karbonilne skupine u supstratu također utječe na stereoselektivnost Wittigove reakcije. Na primjer, primarni alifatski aldehidi favoriziraju *cis*-alkene budući da aromatski ili α,β -nezasićeni aldehidi imaju tendenciju smanjiti *cis*-selektivnost, osobito u polarnim aprotičkim otapalima. Osim toga, aril-alkil-ktoni obično posjeduju višu *cis*-selektivnost u odnosu na nesimetrične dialkil-kitone.

2.4. FOTOKEMIJA

Fotokemija je produktivno područje kemije unutar kojeg se prate reakcije molekula nakon što su pobuđene svjetlosnom pobudom u više energetske nivo. Postoje dvije osnovne zakonitosti u fotokemiji koje vrijede za sve fotokemijske sustave, bilo da se radi o jednostavnim plinovitim atomima ili složenim biološkim molekulama.

Prvi zakon fotokemije, Grothus-Draperov zakon, govori da jedino svjetlost koju apsorbiraju molekule može biti učinkovita u fotokemijskoj promjeni samih molekula. Mora postojati preklapanje između valnih duljina svjetlosti koja ulazi u reakciju i onih koje apsorbira sustav tijekom ispitivanja. Ovaj se zakon mora strogo primijeniti sa svih stajališta određenog fotokemijskog sustava, to znači da se osim apsorpcijskih spektara fotoliziranih molekula isto tako trebaju poznavati spektralne karakteristike izvora svjetla, karakteristike eventualno korištenih filtera, otapala, kao i spektralne karakteristike fotolitičkih produkata.

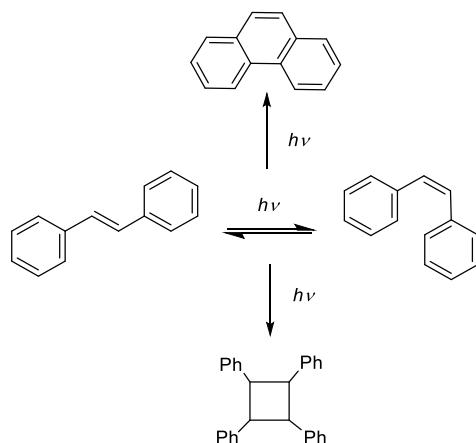
Drugi zakon fotokemije, Stark-Einsteinov zakon, definira da je apsorbirana svjetlost jedne molekule jednaka jednom kvantnom procesu. Brzina fotokemijske reakcije kvantitativno se može izraziti kvantnim prinosom odnosno kvantnom učinkovitošću.²¹

2.4.1. FOTOKEMIJA HETEROCIKLIČKIH SPOJEVA

Heterociklički analozi stilbena, kao što su furanski, benzofuranski, naftofuranski i pirolski derivati *o*-divinilbenzena, korisni su supstrati za fotokemijsku transformaciju u jednom stupnju u heteropolicikličke spojeve.²²

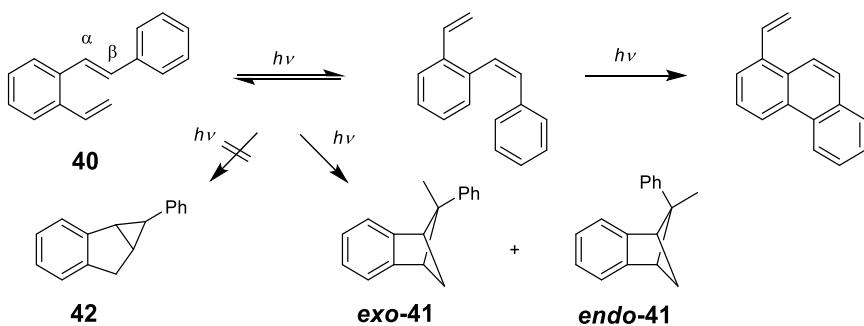
2.4.1.1. FOTOKEMIJA STILBENA

Fotokemiju stilbena karakterizira nekoliko tipova reakcija u koje se ubrajaju: *cis-trans* izomerizacija, konrotatorno elektrocikličko zatvaranje prstena u fenantren i ciklodimerizacija (shema 14).



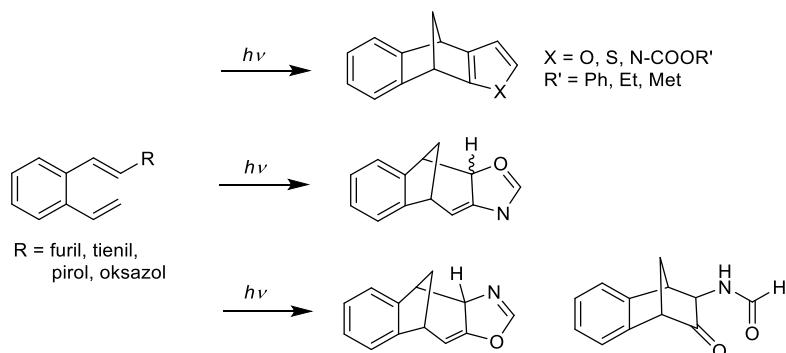
Shema 14. Fotokemija stilbena.

Godine 1970. Laarhoven i suradnici opisali su fotokemiju *o*-divinilbenzena susupituiranog s dvije fenilne skupine tj. *o*-distirilbenzena.²³ U dalnjem radu, proučavana je fotokemija divinilbenzena susupituiranog samo s jednom fenilnom jezgrom, odnosno 2-vinilstilbena (**40**).²⁴ Osvjetljavanjem spoja **40**, reakcijom [2+2]-cikloadicije nastaje benzobiciklo[2.1.1]heksen s fenilnim supstituentom u 5-*exo* položaju (*exo*-**41**) kao većinski produkt, što je prikazano na shemi 15, a *endo*-**41** nastaje u vrlo malim količinama. Spoj **42**, koji bi imao strukturu benzobiciklo[3.1.0]heksena, nije pronađen (shema 15).²⁵



Shema 15. Reakcija [2+2]-cikloadicije.

Uvođenjem drugih supstutuenata na stilbensku jezgru broj mogućih reakcija se povećava. U fotokemijskim intramolekulskim reakcijama cikloadicije raznolikih β -heteroaril-*o*-divinilbenzena, u koje se ubrajaju furani, tiofeni, piroli, sidnoni i oksazoli, dobiveni su različiti policiklički derivati s benzobiciklo[3.2.1]oktadienskim strukturama.

Shema 16. Fotokemija β -heteroaril-*o*-divinilbenzena.

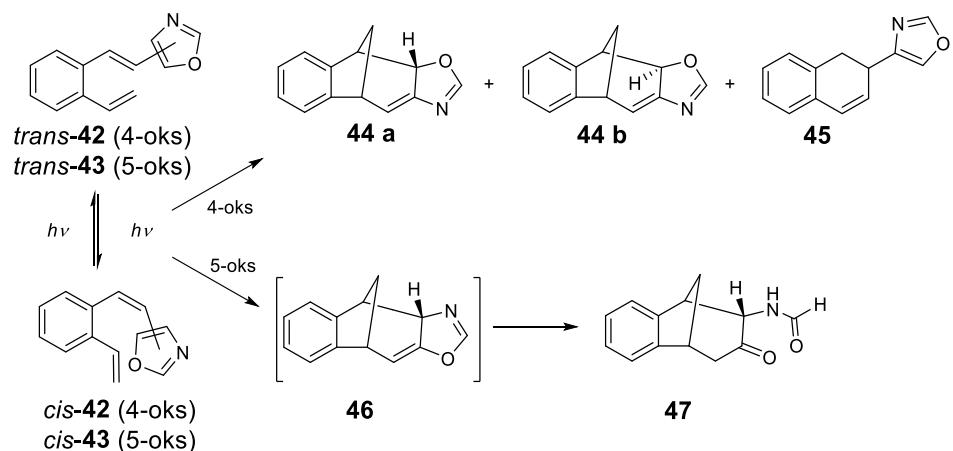
Uspoređujući fotokemijsko ponašanje 2-vinilstilbena koji podlježu [2+2]-cikloadiciji uz nastajanje benzobiciklo[2.1.1]heksenskih derivata, furanski derivati^{22,26} podlježu intramolekulskoj cikloadiciji dajući biciklo[3.2.1]oktadienske derivate u jako dobrom iskorištenju.

Istraživanja fotokemijskog ponašanja derivata pirola²² pokazala su da ne nastaje niti jedan biciklički produkt formiran intramolekulskom adicijom, kao što se očekuje prema analogiji s furanima. Kod derivata pirola dolazi do intermolekulskih adicija i nastajanje dimernih produkata.

Fotoliza sidnona²⁷ daje nitril-iminske intermedijare, dokazane intermolekulskim [3+2]-cikloadicijskim reakcijama s alkenskim i alkinskim derivatima, koji vode do pirazolina i pirazola.

Fotokemijska istraživanja derivata oksazola²⁸ pokazala su da fotokemijskom intramolekulskom cikloadicijom 4- (**42**) i 5-(2-vinilstiril)oksazola (**43**) nastaju fotokemijski

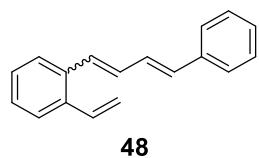
fuzionizirani oksazolin-benzobiciklo[3.2.1]oktadienski produkti **44** i **45**. U slučaju *cis/trans*-4-(-2-vinilstiril)oksazola (**42**) nastaju dva produkta **44a** i **44b** kao i male količine dihidronaftalenskog derivata. U slučaju *cis/trans*-5-(-2-vinilstiril)oksazola (**43**) nastaje produkt **46**, koji spontano podliježe otvaranju oksazolinskog prstena i stvaranju benzobiciklo[3.2.1]oktenonskog derivata²⁸ **47** (shema 17).



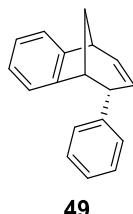
Shema 17. Fotokemija 4- i 5-(-2-vinilstiril)oksazola.

2.4.1.2. FOTOKEMIJA BUTADIENA

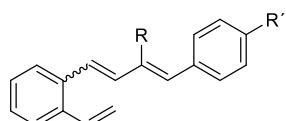
Umetanjem još jedne dodatne dvostrukе veze u strukturu 2-vinilstilbena, dobiven je konjugirani butadiensi sustav **48** koji može omogućiti stvaranje novih policikličkih struktura s funkcionalnošću izolirane/slobodne dvostrukе veze koja je pogodna za daljnje transformacije.²⁹



Spoj **48** tako i podliježe fotokemijskoj reakciji intramolekulske cikloadicije te prelazi u derivat benzobiciklo[3.2.1]oktadien **49** u veoma dobrom iskorištenju.



Fotokemija mono- i nesupstituiranih butadiena (**50a**) te supstituiranih metilnom skupinom ili klorom (**50b-d**) (slika 2)^{30,31} detaljno je proučena i daje nove zanimljive bicikličke derivate.

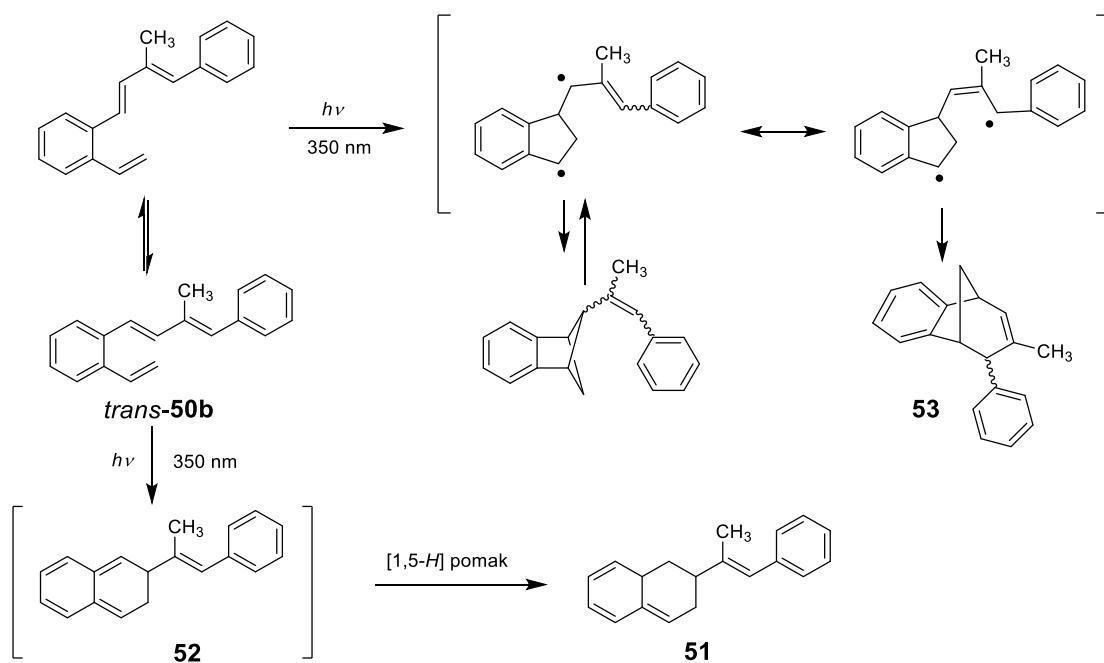


- 50 a:** R = H, R' = H
b: R = CH₃, R' = H
c: R = Cl, R' = H
d: R = H, R' = Cl

Slika 2. Strukturni prikaz prethodno proučavanih derivata butadiena **50**.

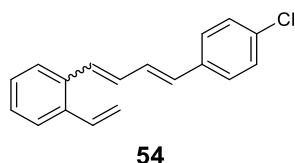
Proučavan je utjecaj metilne skupine kao supstituenta na dvostrukoj vezi ovih visoko konjugiranih kromofora na reakciju intramolekulske [2+2]-fotocikloadicije i nastajanje benzobiciklo[3.2.1]oktadienskih produkata. Metilna skupina na butadienskom dijelu molekule sterički jako utječe na mogućnosti fotokemijskih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

Kao glavni fotoprodukt u intramolekulskoj fotokemijskoj reakciji spoja **50b** izoliran je dihidronaftalenski derivat **51** nastao elektrocikličkim zatvaranjem prstena, što je proces karakterističan za 1,3,5-heksatriene (shema 18). Produkt **53** nastaje samo u tragovima. Dakle, dominantan fotokemijski proces je 6π elektrociklizacija koja vodi do formiranja šesteročlanog prstena u intermedijer **52** praćena [1,5-H] pomakom vodika i nastajanjem produkta **51**, koji je posljedica utjecaja metilne skupine. Formiranje benzobicikličke strukture **53** (nastale samo u tragovima) odvija se preko biradikalinskog intermedijera čija stabilizacija rezonancijom nije favorizirana zbog steričkih smetnji -CH₃ skupine i smanjenja planarnosti molekule.



Shema 18. Fotokemijske reakcije butadienskog derivata **50b**.

U svrhu daljnog istraživanja fotokemije konjugiranih butadienskih sustava, sintetizirani su novi klor-derivati butadiena, spojevi **50c** i **54** (slika 2 i 3).



Slika 3. Klor-derivat butadiena **53**.

Fotokemijskim reakcijama ovih spojeva, a na osnovi prethodnih iskustava, očekivano je dobivanje novih složenih policikličkih struktura ovisno o elektronskom i steričkom utjecaju atoma klora kao supstituenta u molekuli. U novim sustavima s proširenom konjugacijom, ispitana je utjecaj klora na dvostruku vezu ili na benzenski prsten da bi vidjeli da li intramolekuska [2+2]-fotocikloadicija stvara benzobicikličke strukture te dovodi li fotoelektrociklizacija do stvaranja fotoproizvoda koji sadrži šesteročlani prsten. Sterička smetnja klora u spoju **50c** uzrokuje veće odstupanje od planarnosti molekule nego kod spoja **54**, čime se prebacuje ravnoteža između konformeru i mijenjaju se reakcijski putevi i iskorištenja.³²

2.5. KVANTNI PRINOS²¹

U svakom fotokemijskom procesu velika je vjerojatnost da će se uz željenu reakciju i nastanak ciljanog produkta odvijati i neki drugi, manje poželjni procesi. Da bi se odredilo koliki će dio od ukupnog broja apsorbiranih fotona sudjelovati u reakcijama nastanka željenog produkta, valja odrediti kvantni prinos određene fotokemijske reakcije. Kvantni prinos definiran je slijedećom formulom:

$$\phi = \frac{\text{broj reagirajućih molekula u jedinici vremena}}{\text{broj fotona apsorbiranih po jedinici vremena}} = 0 - 1$$

Nazivnik je povezan s karakteristikama apsorbancija reaktanata, a brojnik se s druge strane odnosi na pobuđene molekule koje dovode do nastanka produkta. Uvijek je potrebno navesti proces kvantnog prinosa (npr. disocijacija, izomerizacija, fluorescencija, fosforescencija, prijelaz bez zračenja).

Pokazalo se da je dosta netočno izravno mjeriti apsorbiranu upadnu svjetlost zbog refleksije i rasipanja svjetlosti. Rješavanju tog problema prvi su pristupili Calvert i Pitts upotrebom sekundarnih otopina aktinometara s točno poznatim kvantnim prinosom. Kod ove metode su udjeli apsorbirane svjetlosti reaktanata i otopine aktinometra isti bez obzira na prave vrijednosti pošto su refleksija, apsorpcija ili raspršenje svjetlosti u oba slučaja identični. Također, broj fotona koji se apsorbira po jedinici vremena mora biti identičan ukoliko je intenzitet upadne svjetlosti konstantan kod reaktanata i kod otopine aktinometra. Ako se reaktant ozrači u t_B sekundi i čini n_B molekula produkta B, a kemijski aktinometar se ozrači u t_A sekundi i čini n_A molekula produkta A, tada je kvantni prinos produkta B dan sljedećim izrazom:

$$\Phi_B = (n_B \cdot t_A \cdot \Phi_A) / (n_A \cdot t_B)$$

2.6. ODREĐIVANJE KVANTNIH PRINOSA; AKTINOMETRIJA

Područje koje se bavi određivanjem kvantnih prinosova fotokemijskih procesa naziva se aktinometrija, a sam postupak određivanja temelji se na upotrebi aktinometara.

Aktinometar omogućava određivanje toka fotona za određeni sustav specifične geometrije i definiranog spektralnog područja. Taj pojам uobičajeno predstavlja uređaj (kao što je

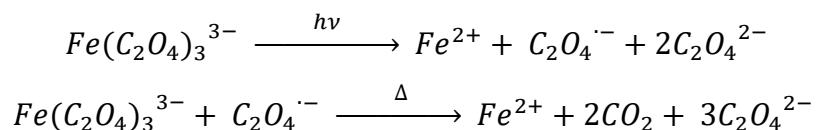
fotodioda, A bolometar, itd.) koji energiju ili broj upadnih fotona pretvara u kvantitativni električni signal. Češće korištena metoda je kemijska aktinometrija. Kemijski aktinometri su referentne tvari poznatog kvantnog prinosa koje se dodaju u fotokemijsku reakciju, a kalibriraju se pomoću poznatih aktinometara ili kalorimetrijskim metodama za dani uređaj. Prethodno treba odrediti broj reagirajućih molekula brzom i prikladnom analitičkom metodom.

Svaki fotoaktivni spoj poznatog kvantnog prinosa može se upotrijebiti kao aktinometar. Glavni kriteriji koje dobar aktinometar mora zadovoljiti je visoki kvantni prinos koji ne ovisi o valnoj duljini pobude, koncentraciji, temperaturi, prisutnosti kisika i nečistoćama. Mali je broj aktinometara koji ispunjavaju sve navedene uvjete.

Neki od najčešće korištenih aktinometara su ferioksalatni aktinometar, fotokromatski aktinometri kao što su azobenzen i fulgid aberchrome, aktinometri na bazi Reineckeovih soli i uran oksalatni aktinometri.³³

2.6.1. FERIOKSALATNI AKTINOMETAR

Ferioksalatni aktinometar prvi su predložili Hatchard i Parker 1965. godine. Smatra se najpouzdanim i najpraktičnjim aktinometrom u području valnih duljina od 200 do 500 nm. Svjetlosnom pobudom ferioksalata dolazi do njegovog raspada prema sljedećim jednadžbama:



Količinu iona željeza nastalih tijekom perioda ozračivanja prati pretvorba u obojeni tris-fenantrolin kompleks ($\varepsilon = 11100 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ kod valne duljine $\chi_{max} = 510 \text{ nm}$). Izvorni ioni željeza nisu u potpunosti kompleksirani fenantrolinom i kompleks ne apsorbira kod 510 nm. Broj molova iona željeza formiranih u ozračenom volumenu dan je jednadžbom:

$$\text{molovi } Fe^{2+} = \frac{V_1 \cdot V_3 \cdot \Delta A(510 \text{ nm})}{10^3 \cdot V_2 \cdot l \cdot \varepsilon(510 \text{ nm})}$$

V_1 je ozračeni volumen, V_2 alikvot ozračene otopine uzete za određivanje iona željeza, V_3 konačni volumen nakon kompleksiranja fenantrolinom, l je duljina puta zraka od izvora

zračenja, ΔA (510 nm) razlika apsorbancije između ozračene otopine i one u mraku, ε (510 nm) je ona od kompleksa $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$. Mol apsorbiranih fotona ozračene otopine po jedinici vremena ($Nh\nu/t$) jednak je:

$$Nh\nu/t = \frac{\text{molovi } Fe^{2+}}{\phi_\chi \cdot t \cdot F}$$

gdje je ϕ_χ kvantni prinos nastanka iona željeza ozračivanjem određene valne duljine, t vrijeme ozračivanja i F glavni dio apsorbirane svjetlosti od strane otopine ferioksalata (važan parametar u slučaju kada zračenje izlazi iz dijela vidljive svjetlosti gdje otopina aktinometra ne može apsorbirati sve valne duljine upadne svjetlosti). Ovisnost kvantnog prinosa o valnoj duljini zračenja opsežno je proučavana i tablica 1 daje podatke za područje valnih duljina od 254 do 358 nm.

Tablica 1. Kvantni prinosi nastajanja željezovih iona iz kalijeva ferioksalata kao funkcija valne duljine pobude.

| λ (nm) | [$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$] (mol L ⁻¹) | $\Phi_{\text{Fe}^{2+}}$ |
|----------------|---|-------------------------|
| 254 | 0,006 | 1,25 |
| 254 | 0,005 | 1,25 |
| 297/302 | 0,006 | 1,24 |
| 313 | 0,006 | 1,24 |
| 334 | 0,006 | 1,23 |
| 358 | 0,006 | 1,25 |

Postoji više načina sinteze ferioksalatnog aktinometra. Otopina ferioksalata može se pripremiti neposredno prije ozračivanja miješanjem željezovog sulfata i kalijeva oksalata uz crveno svjetlo, ali poželjno je koristiti čvrsti ferioksalat koji nakon pripreme podliježe trostrukojoj rekristalizaciji.

Otopina ferioksalata može se pripremiti miješanjem kalijeva ferioksalata sa sumpornom kiselinom pri čemu dobivamo otopinu koju možemo čuvati godinu dana u tamnim bocama na tamnom mjestu. Prednosti ovog aktinometra su: visoka selektivnost, visoka preciznost, nisko područje valnih duljina, dobra stabilnost fotolitičkih produkata i produkata fotolize, jednostavnost rukovanja, primjena preko širokog područja intenziteta i kvantni prinos koji ne ovisi o sastavu otopine.^{33,34}

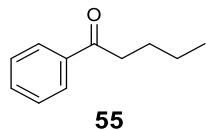
2.6.2. JODID-JODATNI AKTINOMETAR (KI/KIO₃)^{35,36,37}

Jodid-jodatni aktinometar (IOD) je uveo Rahn, koji je spektrometrijski mjerio kvantni prinos produkta I₃⁻. Aktinometar je pogodan za područje valnih duljina od 200 do 320 nm. Otopina aktinometra apsorbira sva zračenja valnih duljina manja od 290 nm, a optički je transparentna za sve valne duljine veće od 330 nm pa se s njim može raditi u potpunosti bez zaštite od danjeg svijetla. Kvantni prinosi ovog aktinometra pri različitim valnim duljinama ozračivanja su poznati i dostupni u literaturama, a reakcija koja se događa pri osvjetljavanju je dana:



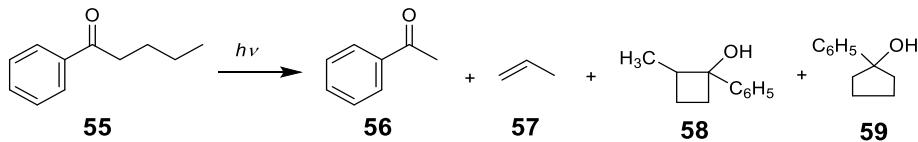
2.6.3. AKTINOMETAR VALEROFENON^{33,38}

Valerofenon (**55**) pripada u grupu aromatskih ketona. Kao kemijski aktinometar svoju primjenu pronalazi u istraživanjima mnogobrojnih fotokemijskih procesa.



Slika 4. Strukturni prikaz valerofenona.

Pogodan je za valne duljine u području od 200 do 315 nm, a prilikom osvjetljavanja dolazi do raspada (shema 19) pri čemu nastaju acetofenon (**56**), eten (**57**) i ciklobutanol (**58**) u velikom udjelu i ciklopentanol (**59**) u tragovima. Kvantni prinos određuje se iz količine nastalog acetofenona (**56**).

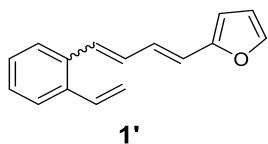


Shema 19. Raspad valerofenona prilikom osvjetljavanja.

3. REZULTATI I RASPRAVA

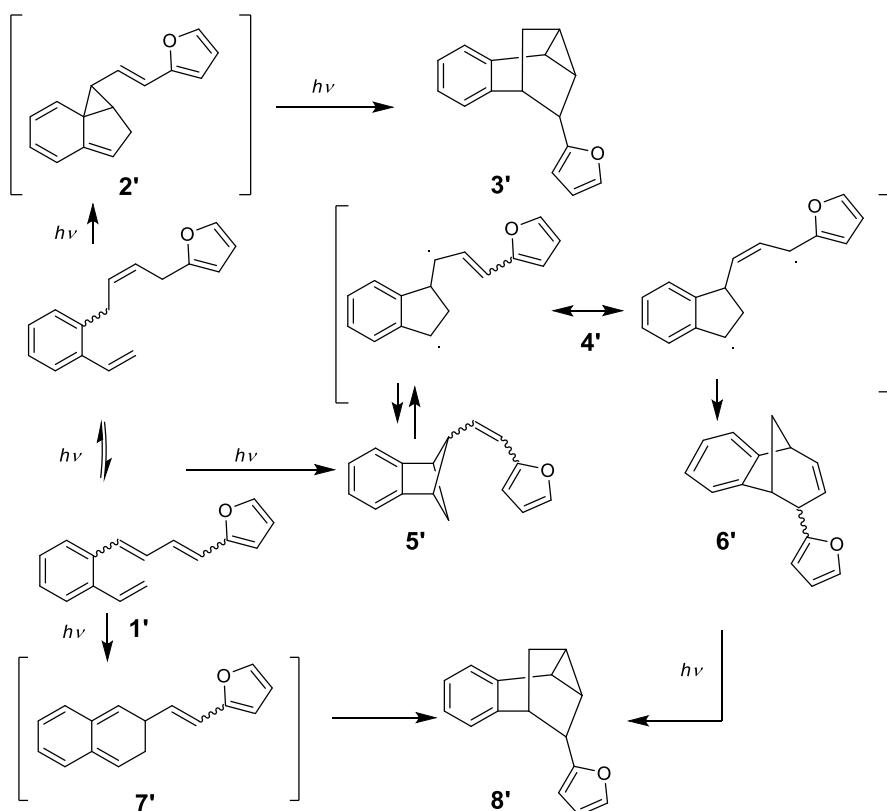
3.1. UVOD

Studije na reakcijama fotokemije konjugiranih butadienskih sustava proširene su na heterocikličke derivate. Kao prvi heterocikl korišten je furan (slika 1).



Slika 1. Butadienski derivat s heterocikličkom (furanskom) jezgrom (**1'**).

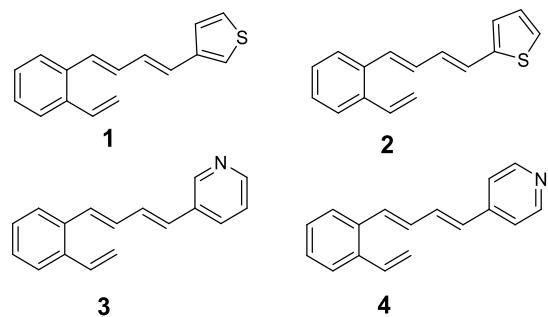
Cilj fotokemijskih reakcija ovih spojeva dobivanje je novih složenih policikličkih struktura ovisno o utjecajima furanske jezgre.



Shema 1. Fotokemijske reakcije butadienskog derivata **1'** sa heterocikličkom (furanskom) jezgrom.

S obzirom da su butadienski spojevi s furanskom jezgrom dali zanimljive rezultate u reakcijama u pobuđenom stanju (shema 1), studija butadiena s heterocikličkom jezgrom proširila se dalje. U sklopu završnog rada³⁹ sintetizirani su spojevi s tiofenskom jezgrom

vezanom u položaju 2 i 3, odnosno spojevi 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (**1**) i 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (**2**), te je detaljno studirano njihovo ponašanje u pobuđenom stanju tijekom izrade rada za Rektorovu nagradu.⁴⁰ U sklopu diplomskog rada⁴¹ sintetizirani su i opisani spojevi s piridinskom jezgrom u položaju 3 i 4, odnosno spojevi 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**3**) i 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**4**). Sinteza i fotokemija 2/3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena te 3/4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina nedavno je i objavljena.⁴²

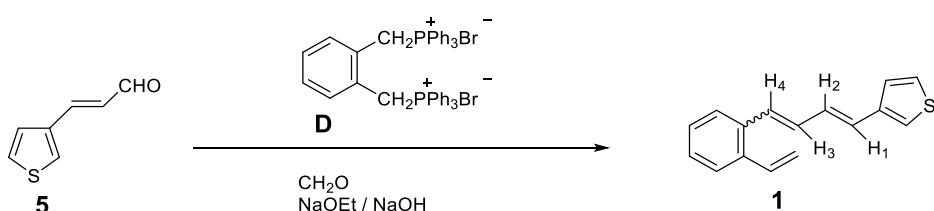


Slika 2. Butadienski derivati s tiofenskom (**1** i **2**) i piridinskom jezgrom (**3** i **4**).

3.2. SINTEZA I SPEKTROSKOPSKA SVOJSTVA NOVIH BUTADIENSKIH KROMOFORA SA TIOFENOM (1 i 2)

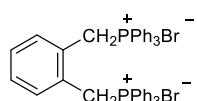
3.2.1. SINTEZA 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (1)

Za sintezu novog butadienskog derivata 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**1**) korištena je „*one-pot*“ Wittigova reakcija s difosfonijevom soli (**D**) (shema 2).⁴³ Wittigova reakcija detaljno je opisana u općem dijelu (poglavlje 2.3.).



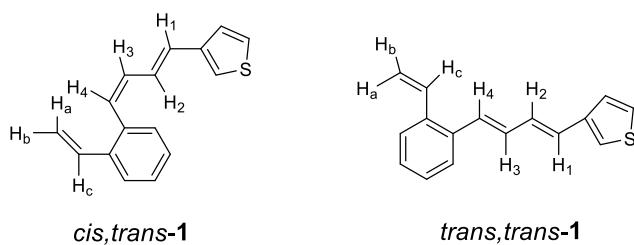
Shema 2. „*One-pot*“ Wittigova reakcija dobivanja spoja **1**.

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



Slika 3. Struktura α,α' -o-ksilendibromida (**D**).

Relativno stabilizirani ilid kao što je difosfonijeva sol (**D**) u reakcijama s aldehidima daje smjesu *cis,trans-* i *trans,trans*-izomera (slika 4) što znači da nastaje i termodinamički i kinetički produkt reakcije.

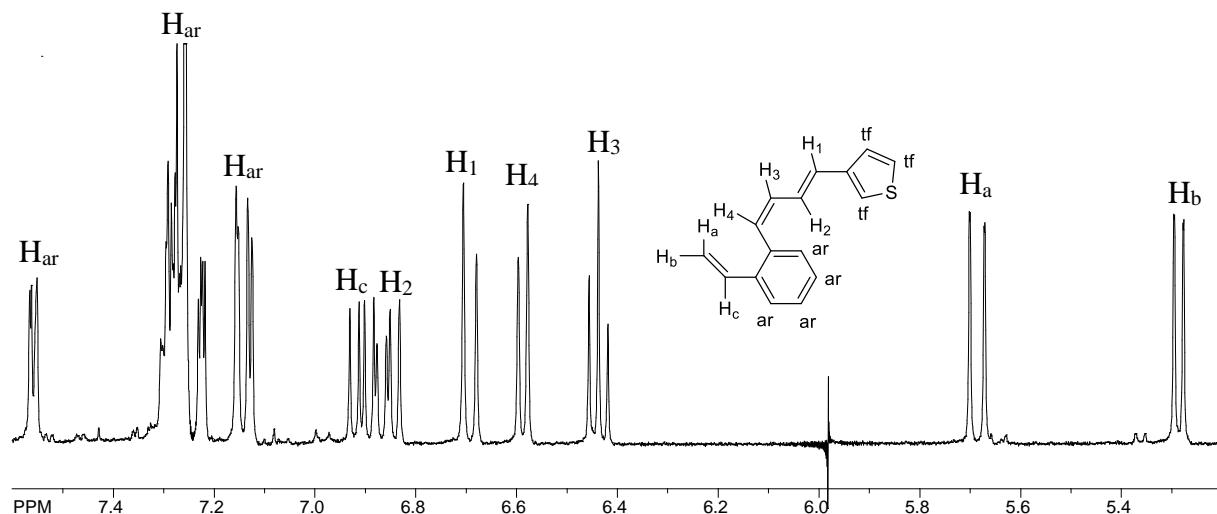


Slika 4. Strukturni prikaz *cis,trans*-**1** i *trans,trans*-**1** izomera.

Dobiveno je 0,834 g (49 %) spoja **1** kao smjese izomera. Ova dva dobivena stereoizomera razlikuju se prema stereokemiji prve dvostrukе veze budući da druga dvostruka veza zadržava

trans-konfiguraciju. 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 pomacima i konstantama sprege.

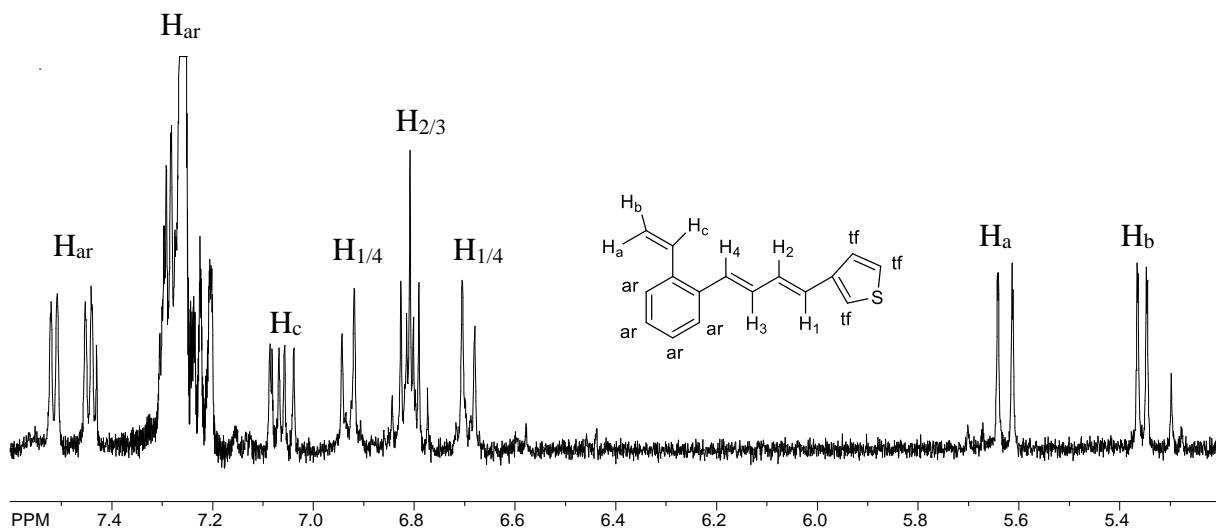


Slika 5. ^1H NMR spektar *cis,trans*-**1** izomera.

Na slici 5 prikazan je ^1H NMR spektar u kojem se nalaze karakteristični signali za etenske i vinilne protone *cis,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (*cis,trans*-**1**). Tako su na 5,69 ppm i 5,29 ppm vidljiva dva dublet-dubleta karakteristična za vinilne protone, H_a i H_b , koji se međusobno sprežu manjom konstantom sprege od 1,1 Hz. H_a i H_b se sprežu sa H_c protonom čiji se dublet-dubleta nalazi na 6,91 ppm s konstantom sprege 17,6 Hz odnosno 10,9 Hz. Dublet vidljiv na 6,69 ppm pripada H_1 protonu etenske skupine koji se spreže s *trans*-konstantom sprege od 15,5 Hz s protonom H_2 čiji je dublet-dubleta vidljiv na 6,85 ppm. Na 6,44 ppm vidljiv je triplet H_3 protona etenske skupine koji se također spreže s H_2 i s H_4 protonom jednakom konstantom sprege od 11,3 Hz. H_4 proton vidljiv je kao dublet na 6,59 ppm.

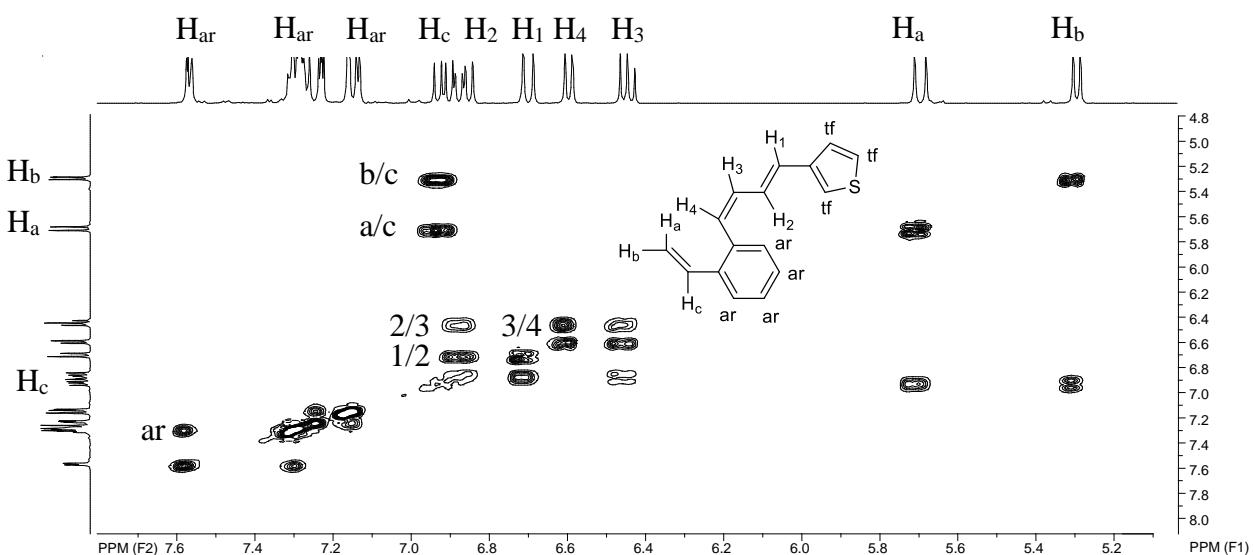
Kod *trans,trans*-**1** izomera (slika 6) na 5,63 i 5,36 ppm vidljiva su dva dublet-dubleta karakteristična za vinilne protone, H_a i H_b , koji se međusobno sprežu manjom konstantom sprege od 1,1 Hz, dok se *trans*-konstantom sprege od 17,6 Hz (proton H_a) i *cis*-konstantom sprege od 10,9 Hz (proton H_b) sprežu s H_c protonom čiji se dublet-dubleta nalazi na 7,20 ppm. Na 6,93 i 6,69 vidljivi su dubleti koji pripadaju H_1 ili H_4 protonu te se *trans*-konstantom

sprege od 14,5 Hz sprežu s H₂ odnosno H₃ protonom. Protoni H₂ i H₃ vidljivi su kao multiplet na intervalu od 6,82 do 6,79 ppm, odnosno kao dublet na 7,51 ppm. Za razliku od *cis,trans*-**1** gdje možemo odrediti koji je H₁, a koji H₄ proton s obzirom da je jedan u *cis*-sprezi, a drugi u *trans*-sprezi, kod *trans,trans*-**1** to nije moguće jer su oba protona u *trans*-sprezi iste veličine.

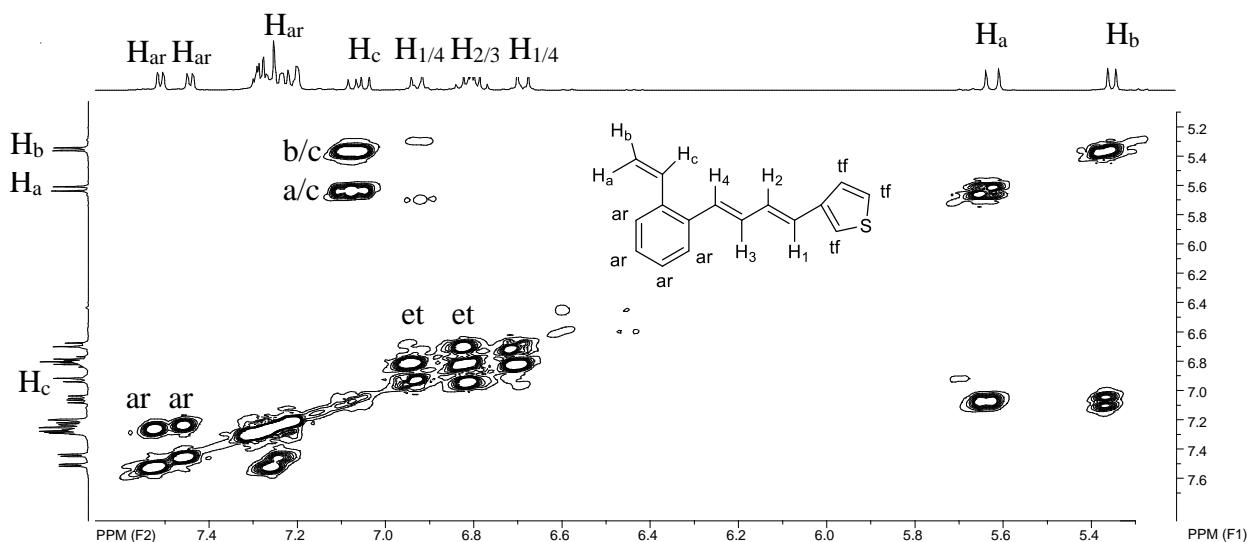


Slika 6. ^1H NMR spektar *trans,trans*-**1** izomera.

Da bi točno asignirali protone i C atome koristili smo 2D NMR spektroskopiju (COSY i HETCOR tehnike snimanja). Da bi odredili koji se protoni međusobno sprežu koristili smo COSY 2D NMR spektre koji nam daju ^1H - ^1H sprege (slika 7 i 8).

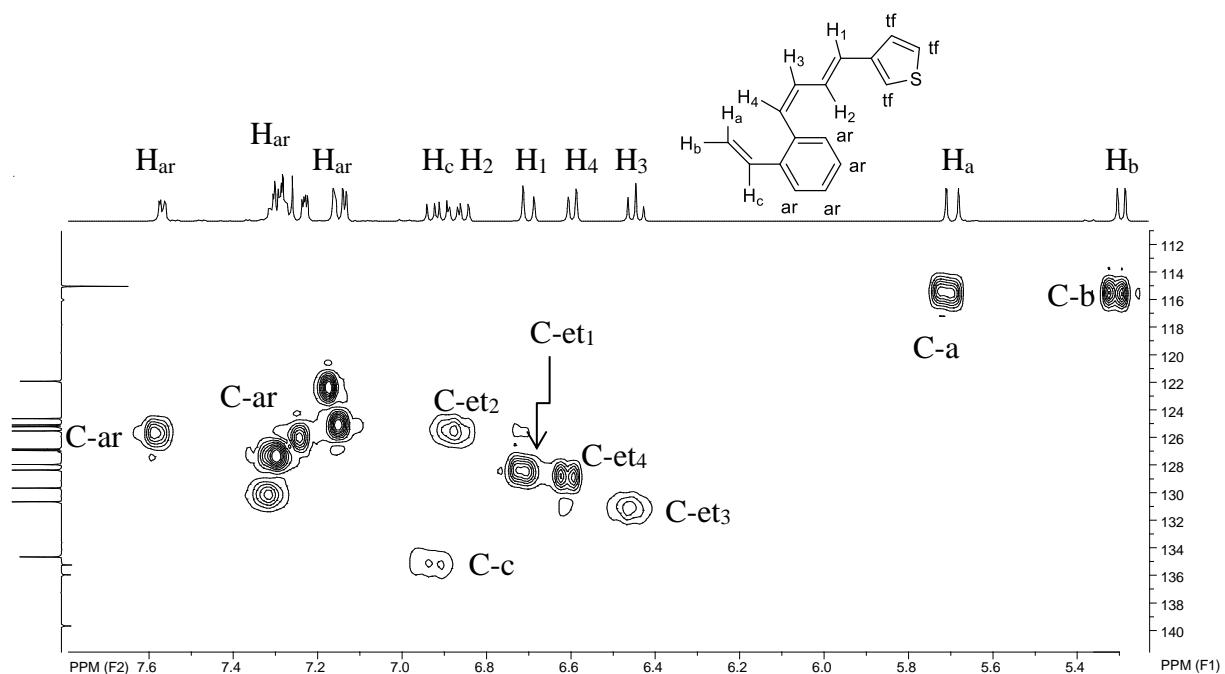


Slika 7. COSY spektar *cis,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (*cis,trans*-**1**).



Slika 8. COSY *trans,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (*trans,trans*-1).

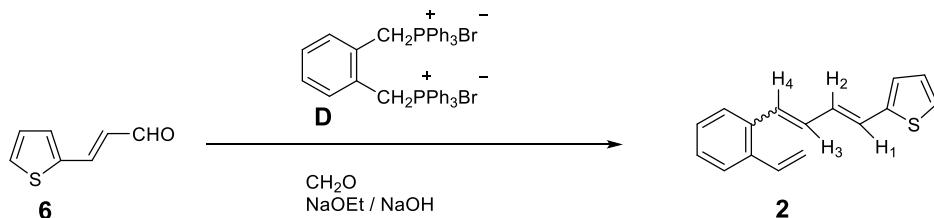
Da bi odredili na kojem C atomu leži koji H proton koristili smo heteronuklarnu tehniku ¹H-¹³C NMR (HETCOR) prikazanu na slici 9 za *cis,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (*cis,trans*-1).



Slika 9. HETCOR *cis,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (*cis,trans*-1).

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

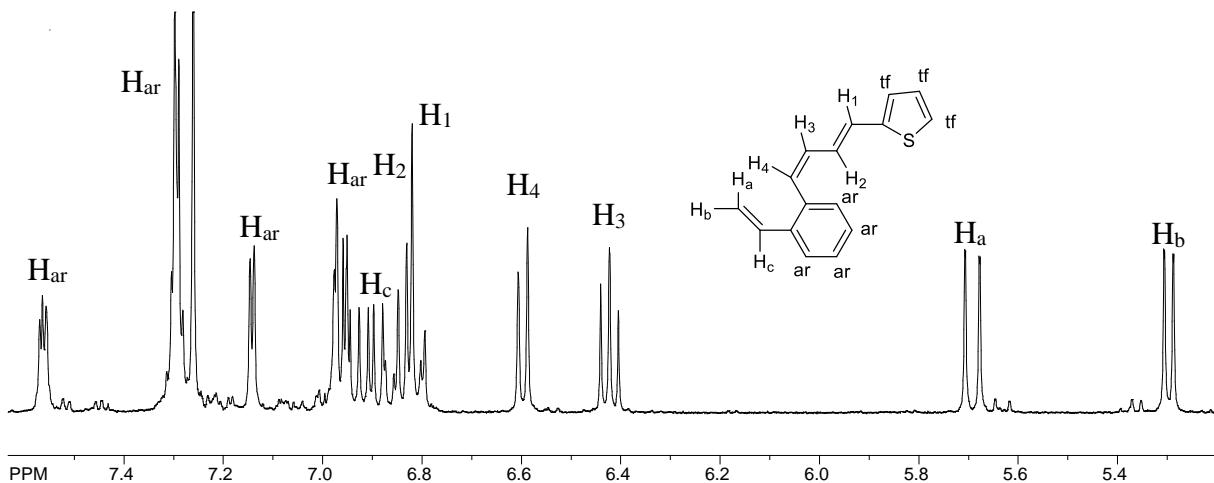
Za sintezu novog butadienskog derivata **2** također je korištena „*one-pot*“ Wittigova reakcija s difosfonijevom soli (**D**) (shema 3).⁴³



Shema 3. „*One-pot*“ Wittigova reakcija dobivanja spoja **2**.

Reakcija dobivanja spoja **2** provedena je Wittigovom reakcijom (shema 3) te je dala uz željeni spoj **2** veliki broj nusprodukata koje nije bilo moguće u potpunosti odvojiti od glavna dva produkta (*cis,trans-2* i *trans,trans-2*) te su rađene neke njene modifikacije.

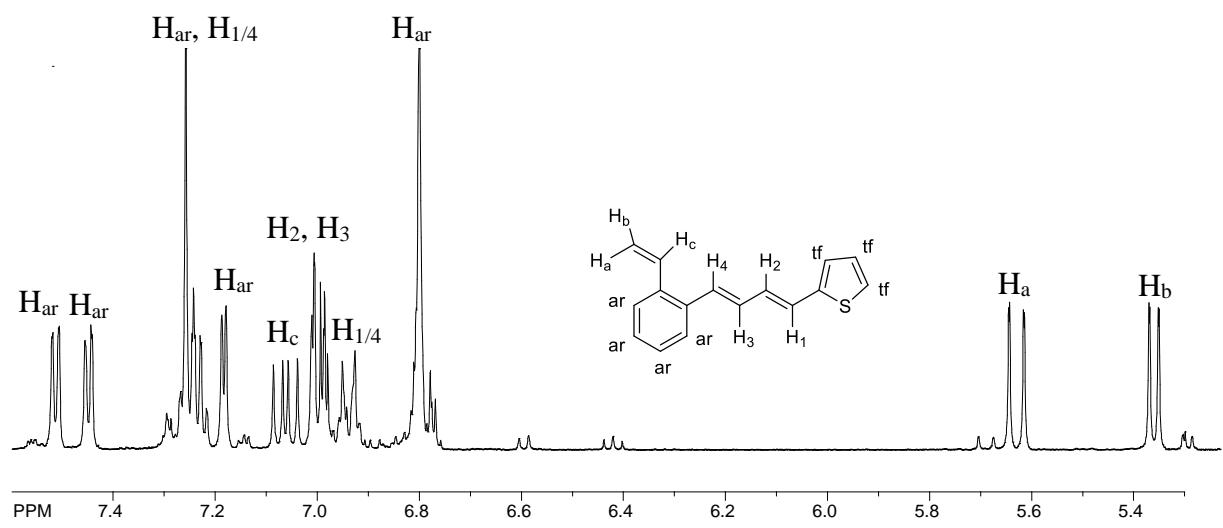
Prva modifikacija „*one-pot*“ Wittigove reakcije s difosfonijevom soli (**D**) bazirala se na zagrijavanju reakcijske smjese nakon dokapavanja natrijevog etoksida u vremenskom intervalu od 15 min na temperaturi od 30-50 °C. Druga modifikacija bazirala se na upotrebi benzena kao otapala umjesto etanola te natrijeva metoksida u praškastom obliku umjesto *in situ* pripremljenog natrijeva etoksida. Reakcijska smjesa nakon dokapavanja natrijeva metoksida također se zagrijavala do temperature refluksa benzena i to u vremenskom intervalu od sat i pol. Ove modifikacije nisu dale znatnije poboljšanje u vidu povećanja iskorištenja reakcije. Treća modifikacija bazirana na produljenju vremena miješanja početne smjese, sporijem dokapavanju natrijeva etoksida te produljenju vremena miješanja između dokapavanja natrijeva etoksida znatno je povećala iskorištenje same reakcije. Dobiveno je 0,587 g (71 %) spoja **2** kao smjese izomera. Ova dva dobivena stereoizomera također se razlikuju prema stereokemiji prve dvostrukе veze, kao i kod spoja **1**, budući da druga dvostruka veza zadržava *trans*-konfiguraciju. Prema ¹H NMR spektru u reakcijskoj smjesi omjer dobivenih *cis,trans-* i *trans,trans*-izomera iznosio je približno 3:4. Izomeri su odvojeni višestupnjevitom kolonskom kromatografijom na silikagelu uz petroleter/eter promjenjivog omjera 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 kemijskim pomacima i konstantama sprege.



Slika 10. ¹H NMR spektar *cis,trans*-2 izomera.

Slika 10 prikazuje ¹H NMR spektar u kojem se nalaze karakteristični signali za etenske i vinilne protone *cis,trans*-2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (*cis,trans*-2). Na 5,68 ppm i 5,29 ppm vidljiva su dva dublet-dubleta karakteristična za vinilne protone, H_a i H_b, koji se međusobno sprežu manjom konstantom sprege od 1,0 Hz. Na 6,90 ppm nalazi se dublet-dubleta karakterističan za proton H_c koji je u sprezi sa protonom H_a *trans*-konstantom sprege od 17,4 Hz i s protonom H_b *cis*-konstantom sprege od 11,0 Hz. Dublet-dubleta vidljiv na 6,42 ppm pripada H₃ protonu etenske skupine koji je u spreže s protonom H₂ konstantom sprege od 10,7 Hz koja je jednaka *cis*-konstanti sprege s protonom H₄ čiji je dublet vidljiv na 6,59 ppm. Na 6,81 ppm vidljiv je dublet, pripisuje se H₁ protonu etenske skupine, koji se spreže *trans*-konstantom sprege od 15,2 Hz sa H₂ protonom etenske skupine čiji je dublet-dubleta vidljiv na 6,82 ppm.

Kod *trans,trans*-2 izomera (slika 11) dva dublet-dubleta karakteristična za vinilne protone H_a i H_b, vidljiva su na 5,62 i 5,36 ppm koji se međusobno sprežu manjom konstantom sprega od 1,1 Hz, dok se *trans*-konstantom sprege od 17,4 Hz (proton H_a) i *cis*-konstantom sprege od 11,0 Hz (proton H_b) sprežu s H_c protonom čiji se dublet-dubleta nalazi na 7,06 ppm. Dubleti na 7,23 ppm i na 6,94 ppm pripadaju H₁ ili H₄ protonu koji se *trans*-konstantom sprege od 15,0 Hz sprežu s H₂ odnosno H₃ protonom. Protoni H₂ i H₃ vidljivi su kao multipleti u intervalu od 7,01 do 6,98 ppm. Također, za razliku od *cis,trans*-2 gdje možemo odrediti koji je H₁, a koji H₄ proton s obzirom da je jedan u *cis*-sprezi, a drugi u *trans*-sprezi, kod *trans,trans*-2 to ne možemo jer su oba protona u *trans*-sprezi iste veličine.



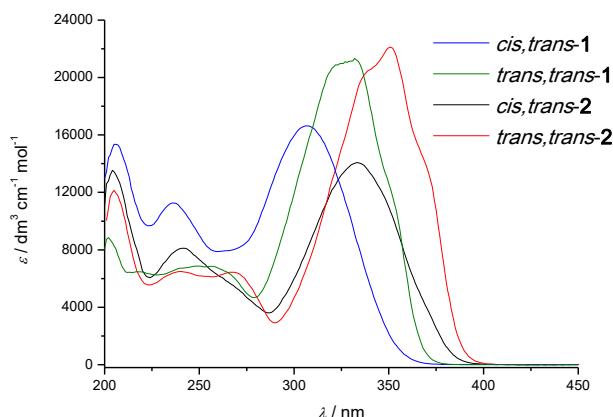
Slika 11. ^1H NMR spektar *trans,trans*-2 izomera.

3.3. FOTOKEMIJA 2/3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena i 3/4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena

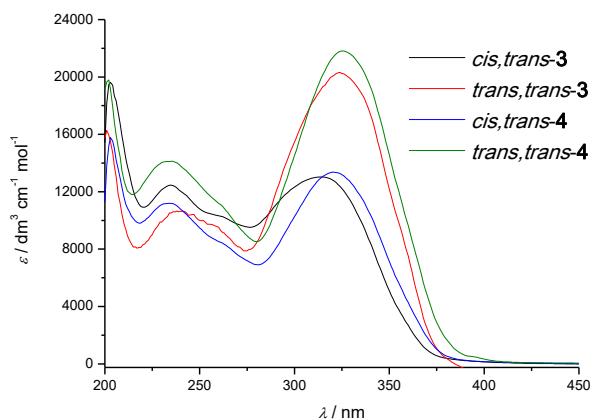
3.3.1. PRELIMINARNA FOTOKEMIJSKA ISPITAVANJA 2/3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena i 3/4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina

Kao uvod u proučavanje ponašanja u pobuđenom stanju snimljeni su UV spektri čistih izomera.

U UV spektrima čistih izomera spojeva **1-4** (slika 12 i 13) vidljivo je da se radi o konjugiranim π sustavima u kojima *trans,trans*-izomeri imaju veći molarni apsorpcijski koeficijent i batokromni pomak maksimuma kao posljedicu veće planarnosti molekula te time veće delokalizacije elektrona odnosno vjerojatnosti prijelaza.



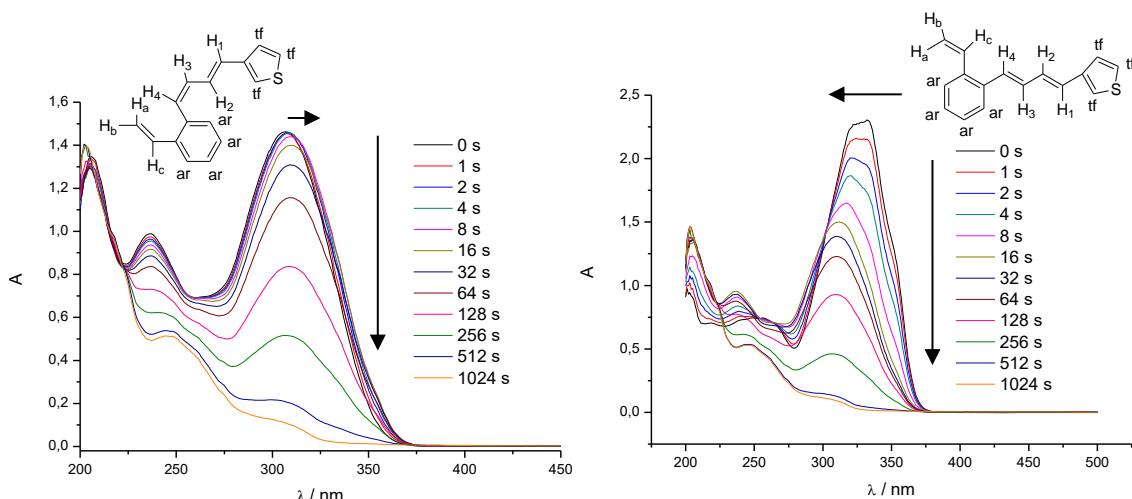
Slika 12. Usporedba UV spektara *cis,trans*-**1**, *trans,trans*-**1** i *cis,trans*-**2**,*trans,trans*-**2** u 96 %-tnom etanolu.



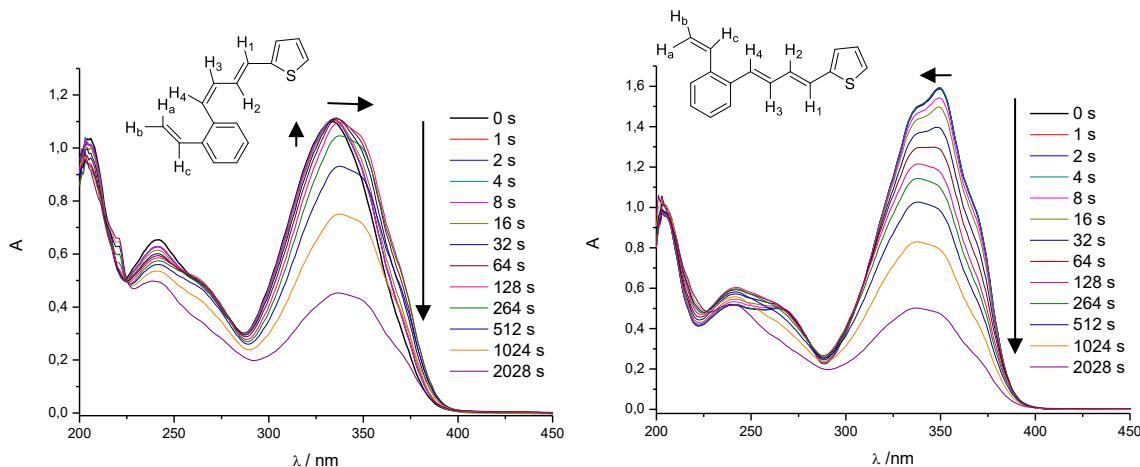
Slika 13. Usporedba UV spektara *cis,trans*-**3**, *trans,trans*-**3** i *cis,trans*-**4**, *trans,trans*-**4** u 96 %-tnom etanolu.

Preliminarna fotokemijska osvjetljavanja rađena su u UV kivetama u etanolu na 350 nm čiji je tijek praćen UV/Vis spektroskopijom, a rezultati su prikazani na slikama od 14 do 17.

Preliminarna fotokemijska osvjetljavanja pokazala su kako se *cis,trans*-izomerizacija odvija u kraćem vremenu osvjetljavanja (unutar 10 s). Daljnje osvjetljavanje rezultiralo je smanjenjem apsorpcijskog maksimuma, što je moguće zbog formiranja produkata sa smanjenom konjugacijom.



Slika 14. UV spektar preliminarnog fotokemijskog istraživanja *cis,trans*-**1** i *trans,trans*-**1** u 96 %-tnom etanolu.

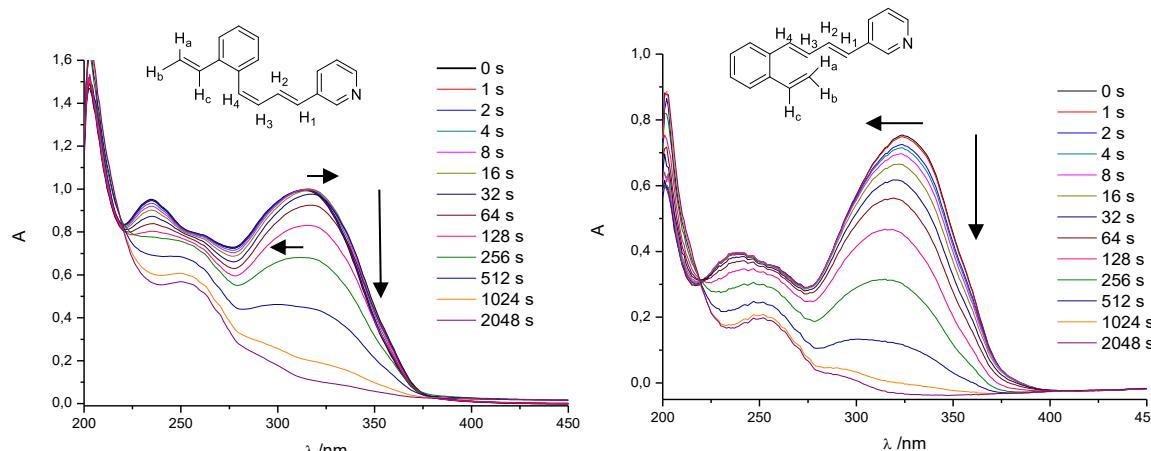


Slika 15. UV spektar preliminarnog fotokemijskog istraživanja *cis,trans*-**2** i *trans,trans*-**2** u 96 %-tnom etanolu.

Kod spoja *cis,trans*-**1** vidi se da prvo dolazi do *cis-trans* i *trans-cis* izomerizacije sve dok nakon 8 s ukupna apsorpcija ne počne opadati. Kod *trans*-izomera (*trans,trans*-**1**) izražen je proces *trans-cis* izomerizacije već od prve sekunde osvjetljavanja. Spoj ima maksimume

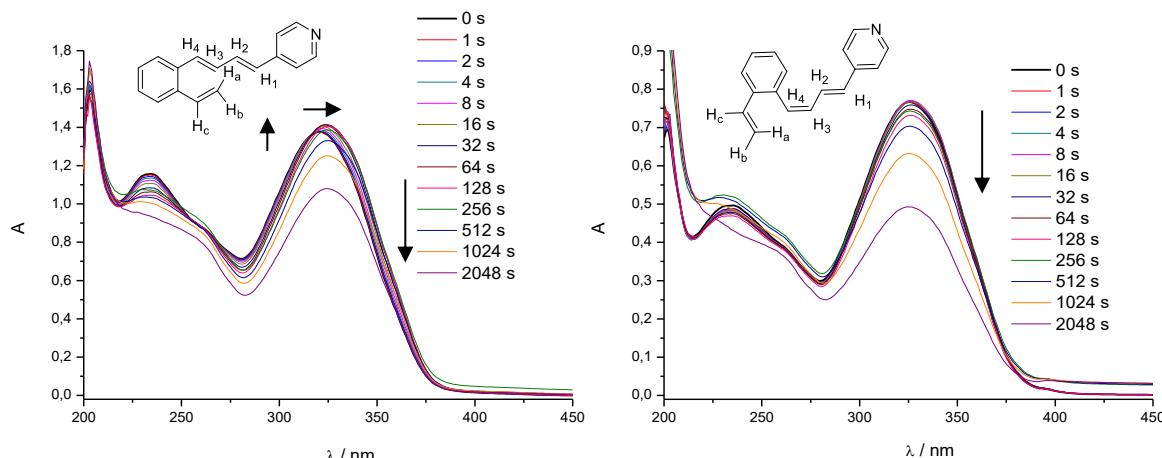
apsorpcije u UV području (250-350 nm), a preliminarna fotokemijska ispitivanja obavljena na 350 nm pokazala su kako spoj **1** reagira relativno brzo prilikom osvjetljavanja te su daljnje reakcije u pobuđenom stanju bile rađene na 300 i 350 nm.

Preliminarna fotokemijska osvjetljavanja spoja 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**2**) pokazala su vrlo slične rezultate kao i spoj **1**.



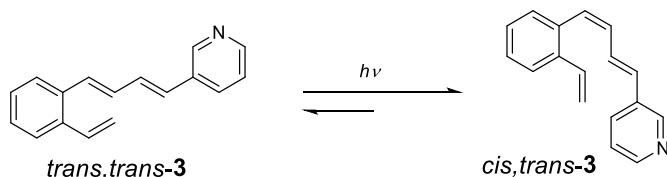
Slika 16. UV spektar preliminarnog fotokemijskog istraživanja *cis,trans*-**3** i *trans,trans*-**3** u 96 %-tnom etanolu.

Kod *cis,trans*-**3** vidi se pad apsorpcijskog maksimuma tek nakon 32 s te tad kreće i slabi hipsokromni pomak (slika 16). Kod *trans,trans*-**3** dolazi do značajnog pada apsorpcijskog maksimuma već od prve sekunde osvjetljavanja. Možemo zaključiti da primarno dolazi do procesa izomerizacije gdje je proces izomerizacije *trans,trans*-**3** u *cis,trans*-**3** favorizirani (shema 4). U fotostacionarnoj ravnoteži favoriziran je vjerojatno *cis,trans*-**3** izomer.



Slika 17. UV spektar preliminarnog fotokemijskog istraživanja *cis,trans*-**4** i *trans,trans*-**4** u 96 %-tnom etanolu.

Kod izomera **4** vidljivo je kako reagira znatno sporije od izomera **3**. U prvih 256 s osvjetljavanja vidi se da je malo izraženiji proces *cis-trans* izomerizacije i pomaknut prema *trans,trans*-**4** izomeru više nego kod *cis,trans*-**4**, a nakon 256 s ukupna apsorpcija počinje opadati (slika 17).



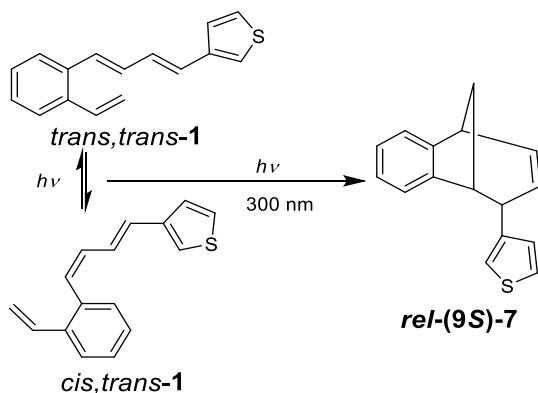
Shema 4. Proces fotoizomerizacije *trans,trans*-**3** u *cis,trans*-**3**.

3.3.2. PREPARATIVNA FOTOKEMIJSKA ISPITIVANJA I IDENTIFIKACIJA PRODUKATA

Da bi odredili optimalne uvjete za reakcije u pobuđenom stanju, uzorci spojeva **1-4**, prethodno propuhani argonom, osvjetljavani su u kivetama od 17 mL na 300 i 350 nm paralelno u dva fotokemijska reaktora *Rayonet* i *Luzchem* u različitim vremenskim periodima.

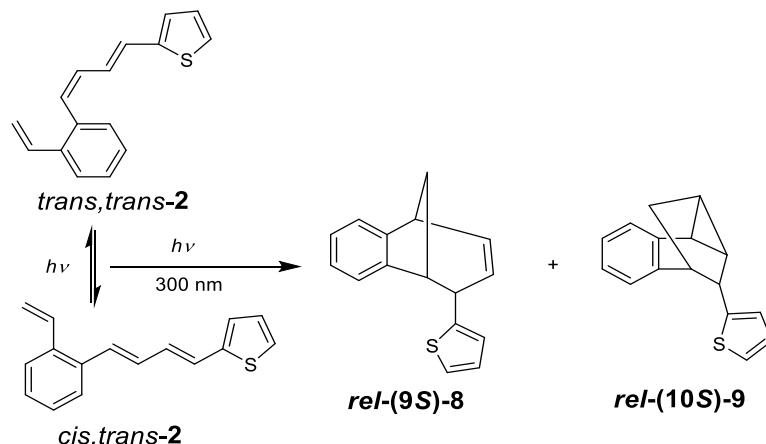
3.3.2.1. DERIVATI TIOFENA: 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (**1**) i 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (**2**)

Osvjetljavenjem u UV kivetama u anaerobnim uvjetima utvrđeno je da spojevi 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (**1**) i 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (**2**) reagiraju približno sličnim brzinama gdje do potpune konverzije dolazi nakon 4 do 6 sati. Pomoću podataka dobivenih preliminarnim osvjetljavanjem napravljena su preparativna osvjetljavanja. Spoj **1** dao je biciklički produkt *rel*-3-[(9*S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (**rel**-(9*S*)-**7**) u 64 %-nom iskorištenju (shema 5).



Shema 5. Fotokemijska osvjetljavanja 3-tiofenskog derivata **1** na 300 nm.

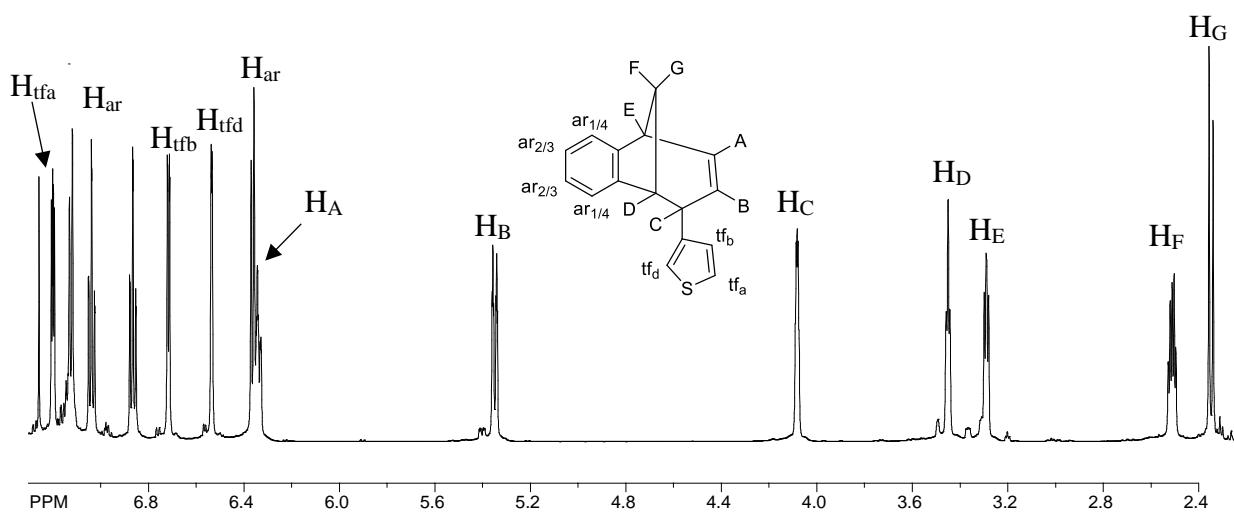
Dok je spoj **2** dao smjesu produkata *rel*-2-[(9*S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (*rel*-(9*S*)-**8**) (30 %) i ~10 % neidentificiranog spoja uz male količine visokomolekulskeh spojeva te *rel*-2-[(10*S*)-tetraciklo[7.2.1.0^{2,11}.0^{3,8}]dodeka-3,5,7-trien-10-il]tiofen (*rel*-(10*S*)-**9**) (29 %) (shema 6).



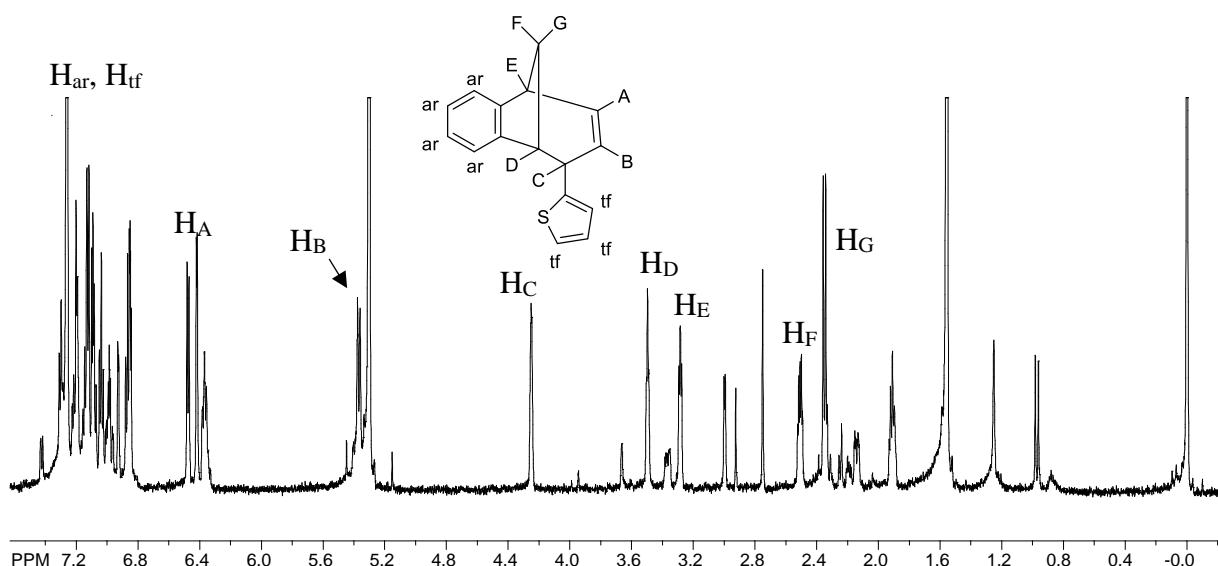
Shema 6. Fotokemijska osvjetljavanja 2-tiofenskog derivata **2** na 300 nm.

Biciklički produkt *rel*-(9*S*)-**7** (slika 18) izoliran je kolonskom kromatografijom koristeći čisti petroleter kao eluens. Triciklički produkt *rel*-(10*S*)-**9** izoliran je iz smjese kolonskom kromatografijom koristeći smjesu petroleter/etera kao eluens te pročišćen tankoslojnom kromatografijom.

Biciklički produkt *rel*-(9*S*)-**8** (slika 19) je iz smjese s neidentificiranim spojem s vrlo sličnom R_f vrijednosti izoliran kolonskom te tankoslojnom kromatografijom. Spojevi *rel*-(9*S*)-**7** i *rel*-(10*S*)-**9** u potpunosti su spektroskopski okarakterizirani, dok je spoj *rel*-(9*S*)-**8** okarakteriziran ^1H NMR tehnikom jer ga nismo uspjeli u potpunosti odvojiti od neidentificiranog produkta.



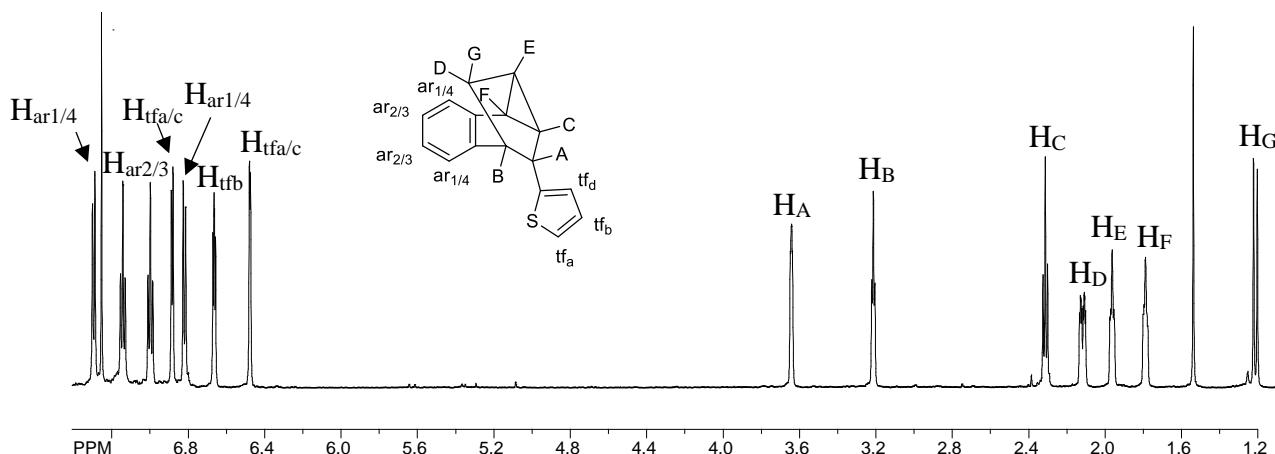
Slika 18. ^1H NMR spektar spoja *rel*-(9*S*)-**7**.



Slika 19. ¹H NMR spektar spoja *rel*-(9*S*)-8 s neidentificiranim spojima.

Karakteristični tiofenski signali spoja *rel*-(9*S*)-7 javljaju se kao dublet-dubleta na 7,18 ppm za proton H-tf_a, kao dublet-dubleta na 6,70 za proton H-tf_b te kao multiplet na intervalu od 6,52 do 6,51 ppm za proton H-tf_d (slika 18). Na slici 19 vidljivo je da se tiofenski signali spoja *rel*-(9*S*)-8 pojavljuju kao multiplet u intervalu od 7,20 do 6,86 ppm zajedno s aromatskim protonima. Protoni na dvostrukoj vezi, H_A i H_B pokazuju interakciju s više protona te se protoni H_A i H_B kod spoja *rel*-(9*S*)-7 pojavljuju kao dublet-dubleta i kao dublet-dublet-dubleta kod spoja *rel*-(9*S*)-8. Protoni H_C, H_E, H_F spoja *rel*-(9*S*)-7 pojavljuju se kao dublet-dublet-dubleta na 4,06 ppm, na 3,27 ppm i na 2,49 ppm, dok se kod spoja *rel*-(9*S*)-8 protoni H_E i H_F pojavljuju kao dublet-dublet-dubleta na 3,28 ppm i na 2,50 ppm, a proton H_C kao dublet-dubleta na 4,25 ppm. Vodici H_F i H_G kod oba spoja sprežu se međusobno konstantom sprege od ~10 Hz, no H_F se pojavljuje kao dublet-dublet-dubleta jer je u interakciji s drugim protonima za razliku od protona H_G koji se javlja kao dublet.

Kod 2-tiofenskog derivata dobiven je i triciklički spoj *rel*-(10*S*)-9 (shema 6), a njegov ¹H NMR spektar dan je na slici 20.

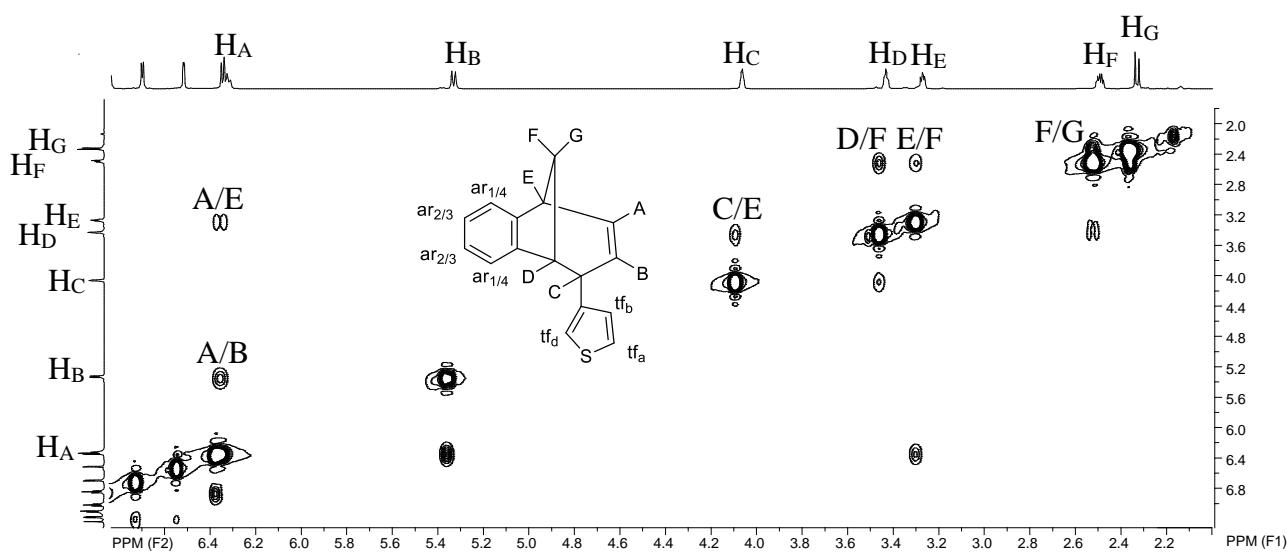


Slika 20. ^1H NMR spektar spoja **rel-(10S)-9**.

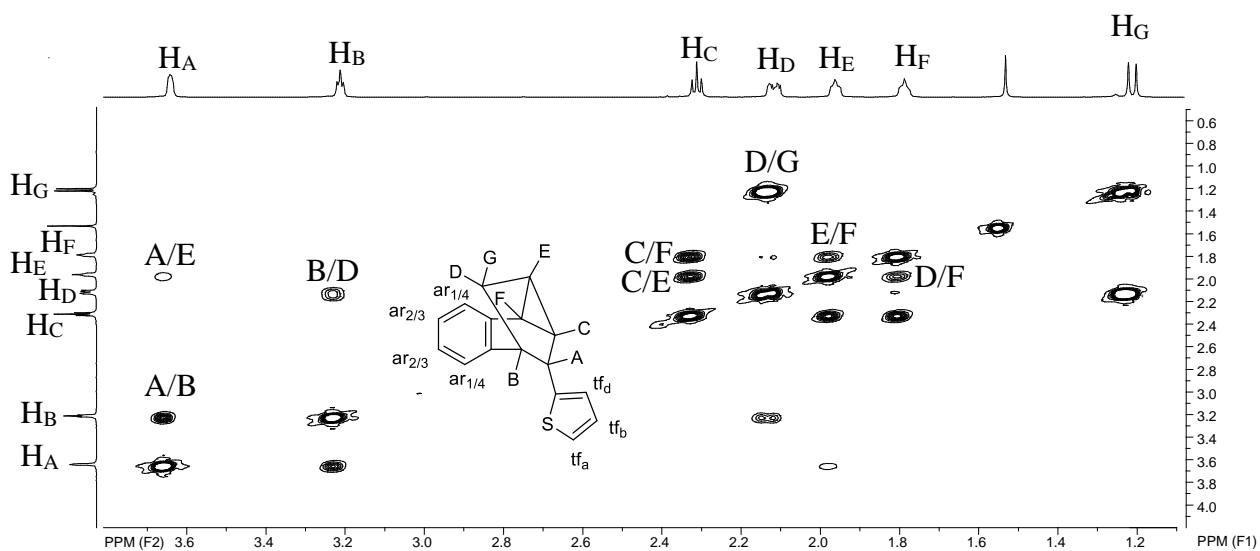
Karakteristični tiofenski signali spoja **rel-(10S)-9** nalaze se kao dubleti na 6,88 ppm i 6,48 ppm za protone $\text{H-tf}_{\text{a/c}}$ te kao dublet-dubleta na 6,66 za proton H-tf_b (slika 20). Protoni H_A , H_B i H_C pojavljuju se kao dubleti-dubleta na 3,64 ppm, na 3,21 ppm i na 2,31 ppm, dok protoni H_D , H_E i H_F pokazuju interakciju s više protona te se pojavljuju kao dublet-dublet-dubleta na 2,12 ppm, na 1,96 ppm te na 1,79 ppm. Proton H_G javlja se kao dublet i međusobno se spreže s protonom H_D .

Da bi mogli u potpunosti okarakterizirati fotokemijske produkte **rel-(9S)-7** i **rel-(10S)-9** te odrediti stereokemiju na stereogenom centru snimane su i 2D NMR tehnike (COSY, NOESY i HETCOR).

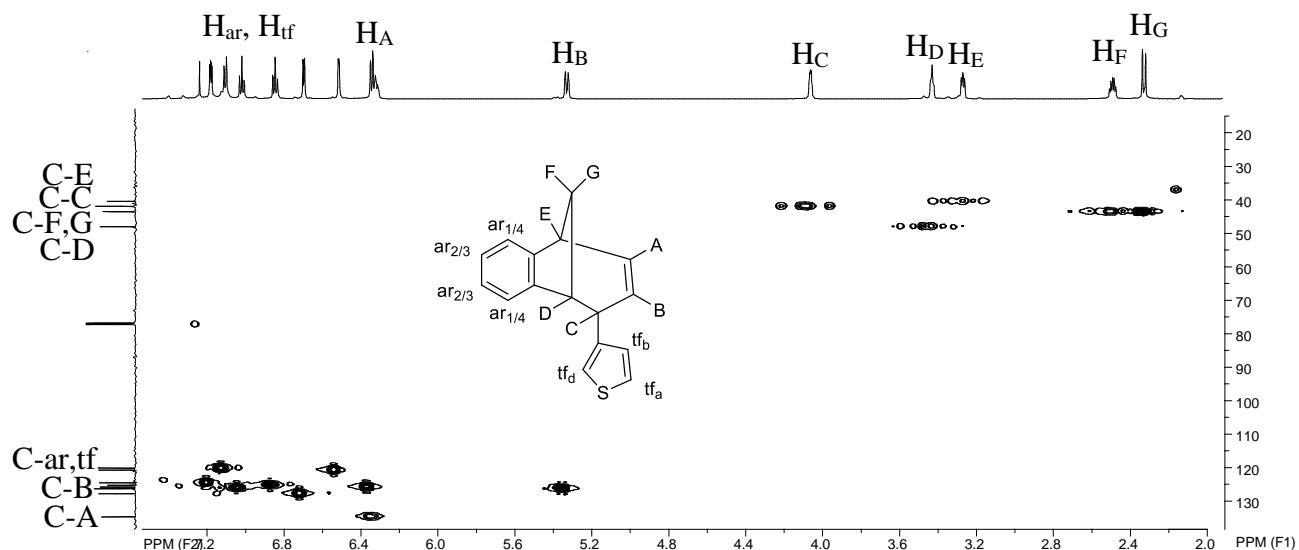
Pomoću COSY spektara određene su međusobne interakcije aromatskih te specifičnih alifatskih protona na bicikličkom kosturu (slika 21 i 22).

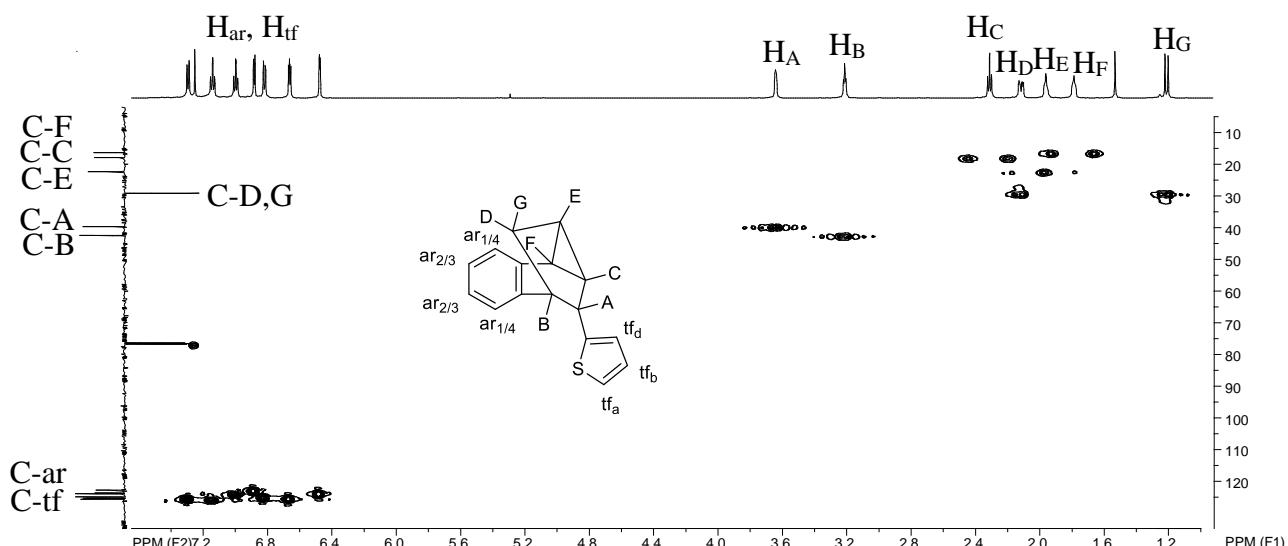


Slika 21. COSY spektar spoja **rel-(9S)-7**.

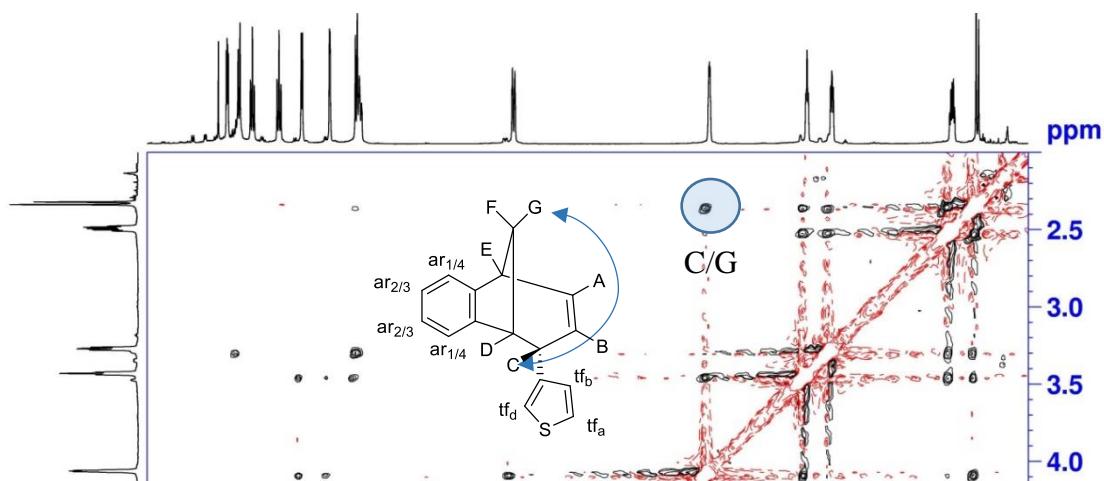
Slika 22. COSY spektar spoja *rel*-(10*S*)-9.

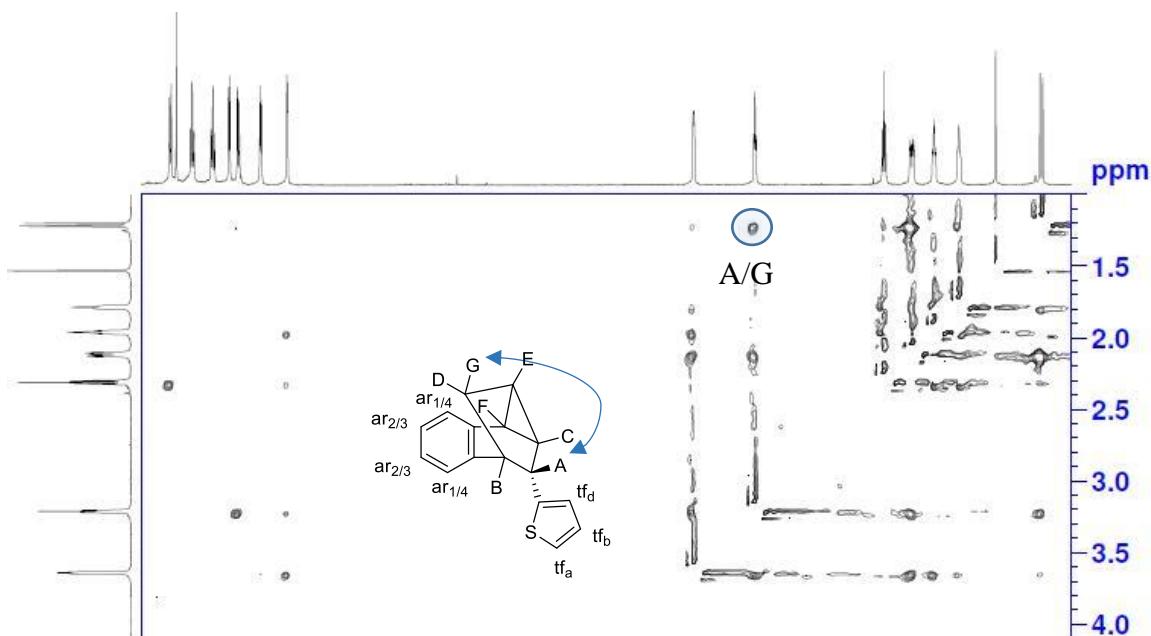
Da bi se moglo odrediti koji H proton leži na kojem C atomu korištena je heteronuklearna magnetska rezonancijska tehnika, a dobiveni spektri prikazani su na slici 23 i 24.

Slika 23. HETCOR spektar spoja *rel*-(9*S*)-7.

Slika 24. HETCOR spektar spoja *rel*-(10*S*)-9.

Prilikom određivanja stereokemije na stereogenom centru iskoristili smo NOESY spektar iz kojega se za spoj *rel*-(9*S*)-7 vidi položaj H_c protona i njegova jaka interakcija kroz prostor s protonom H_G što ukazuje na to da je H_c proton usmjeren prema metano-mostu (slika 25), dok se kod spoja *rel*-(10*S*)-9 vidi položaj H_A protona i njegova jaka interakcija kroz prostor s protonom H_G što također ukazuje na to da je H_A proton usmjeren prema metano-mostu (slika 26).

Slika 25. NOESY spektar spoja *rel*-(9*S*)-7.

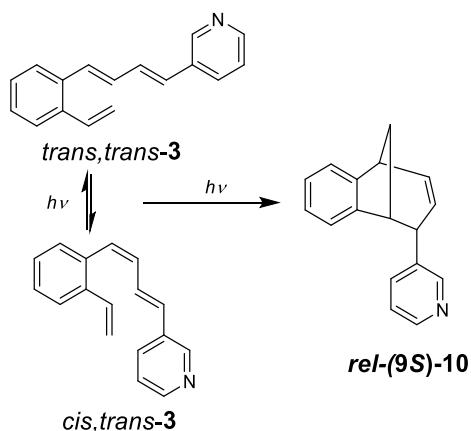


Slika 26. NOESY spektar spoja *rel*-(10*S*)-9.

3.3.2.2. DERIVATI PIRIDINA: 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**3**) i 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**4**)⁴²

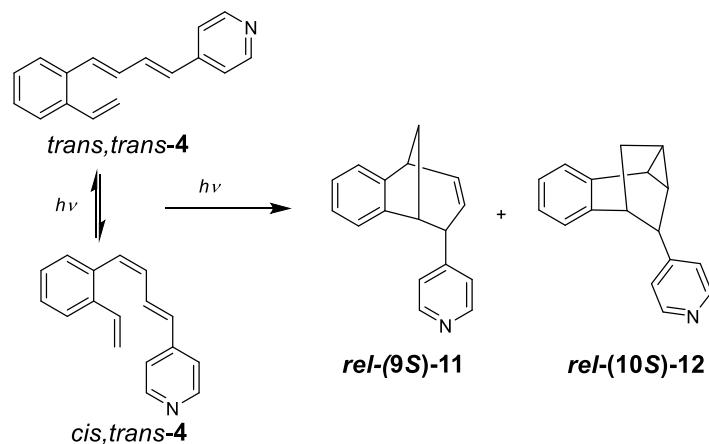
Osvjetljavenjem u UV kivetama u anaerobnim uvjetima utvrđeno je da 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**4**) reagira sporije nego 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**3**), što se dalo naslutiti već iz preliminarnih ispitivanja gdje do potpune konverzije spoja **3** dolazi nakon 4 sata. Međutim, iz snimljenog ¹H NMR spektra spoja **4** vidljivo je kako uz produkt zaostaje i neizreagiranog početnog spoja.

Pomoću podataka dobivenih preliminarnim osvjetljavanjem napravljena su preparativna osvjetljavanja. Spoj **3** dao je biciklički produkt *rel*-3-[*(9S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]piridin (*rel*-(9*S*)-**10**) u 29 %-tnom iskorištenju (shema 7).



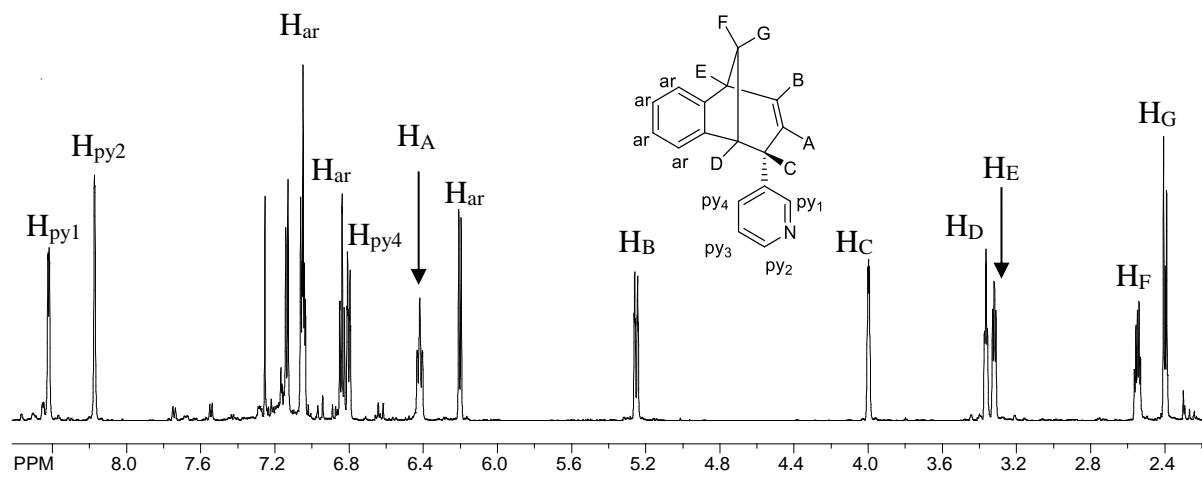
Shema 7. Fotokemijska osvjetljavanja 3-piridina **3** na 300 nm.

Dok je spoj **4** dao smjesu produkata *rel*-4-[(9*S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]piridina (***rel*-(9*S*)-11**) (51 %) i *rel*-4-[(10*S*)-tetraciklo[7.2.1.0^{2,11}.0^{3,8}]dodeka-3,5,7-trien-10-il]piridina (***rel*-(10*S*)-12**) (2,5 %) (shema 8).

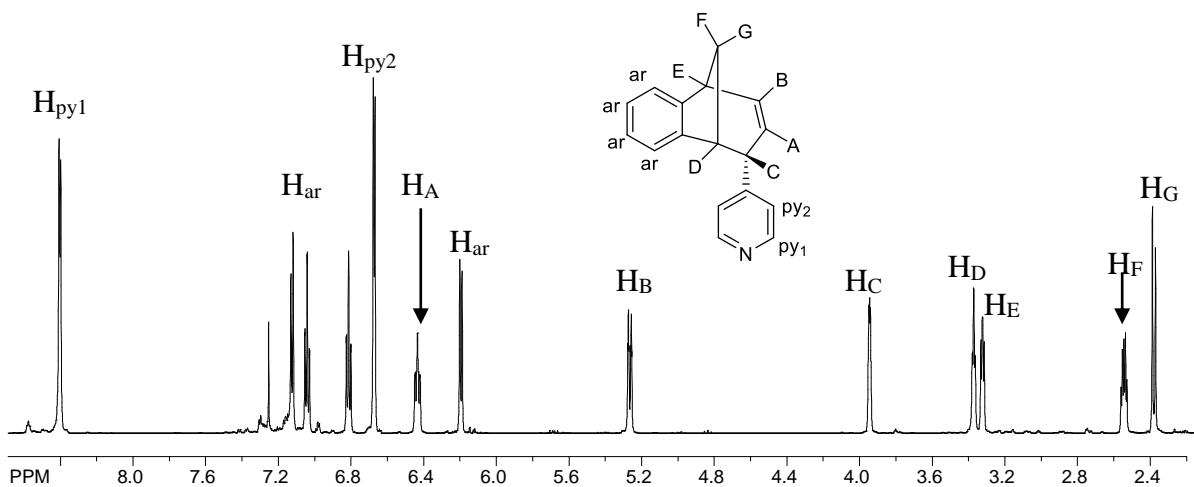


Shema 8. Fotokemijska osvjetljavanja 4-piridina **4** na 300 nm.

Biciklički produkt ***rel*-(9S)-10** (slika 27) izoliran je kolonskom kromatografijom koristeći smjesu petroleter/etera (PE/E = 7:2) kao eluensa, te pročišćen tankoslojnom kromatografijom koristeći smjesu petroleter/eter (PE/E = 4:6). Spojevi ***rel*-(9S)-11** (slika 28) i ***rel*-(10S)-12** izolirani su iz smjese kolonskom kromatografijom koristeći smjesu petroleter/eter (PE/E = 8:2) kao eluens. Svi spojevi su u potpunosti spektroskopski okarakterizirani.

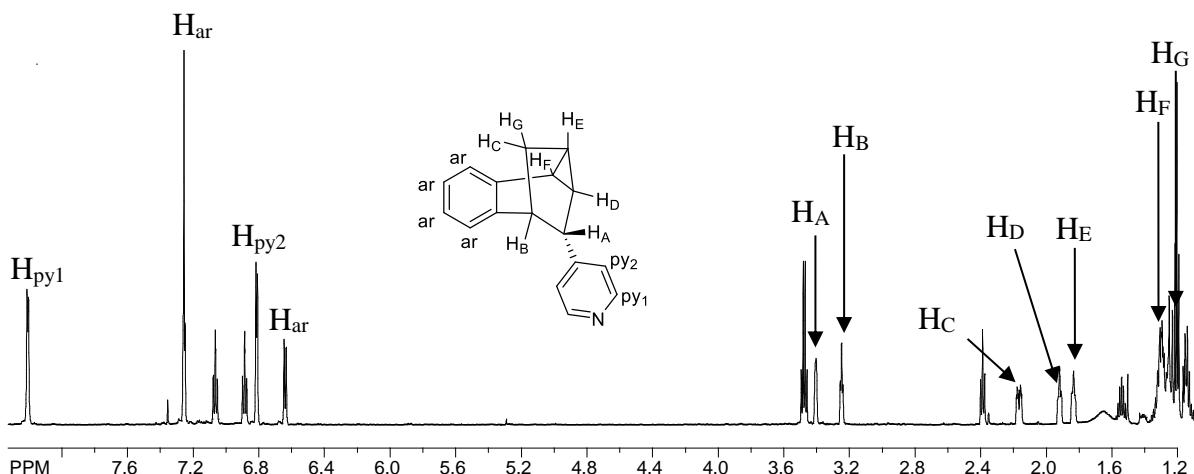


Slika 27.¹H NMR spektar spoja *rel*-(9*S*)-10.



Slika 28. ^1H NMR spektar spoja *rel*-(9*S*)-11.

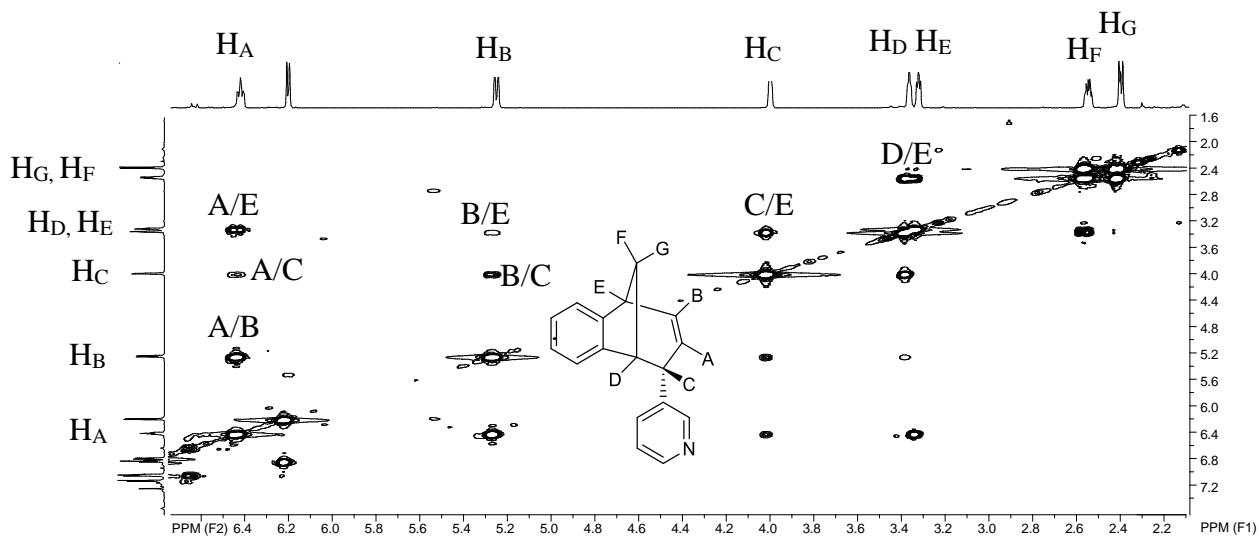
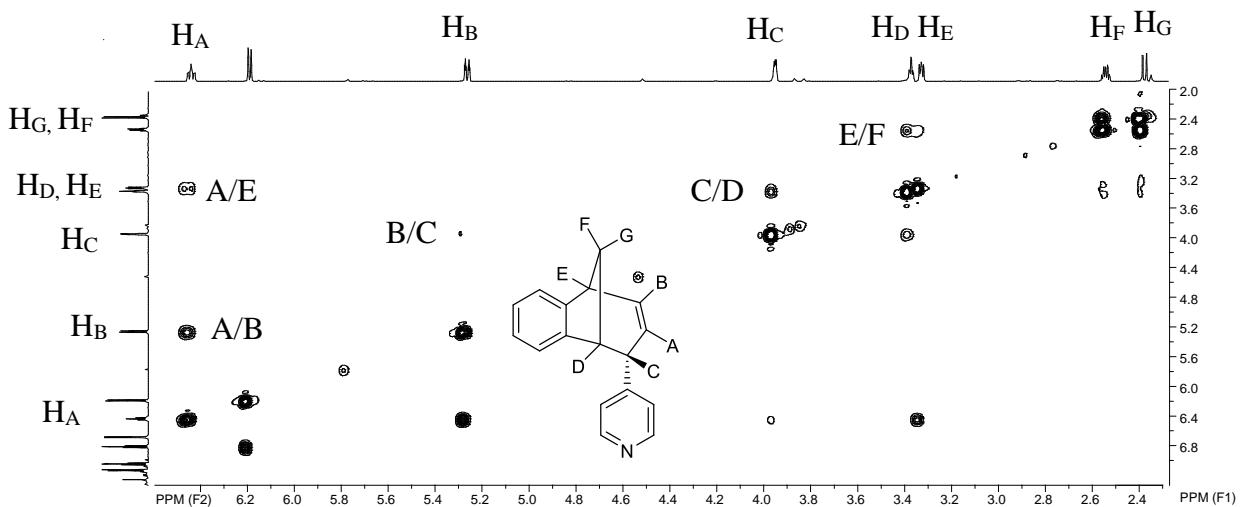
Kao manjinski produkt kod 4-piridnskog derivata dobiven je spoj *rel*-(10*S*)-12 (shema 8), a njegov ^1H NMR spektar dan je na slici 29.

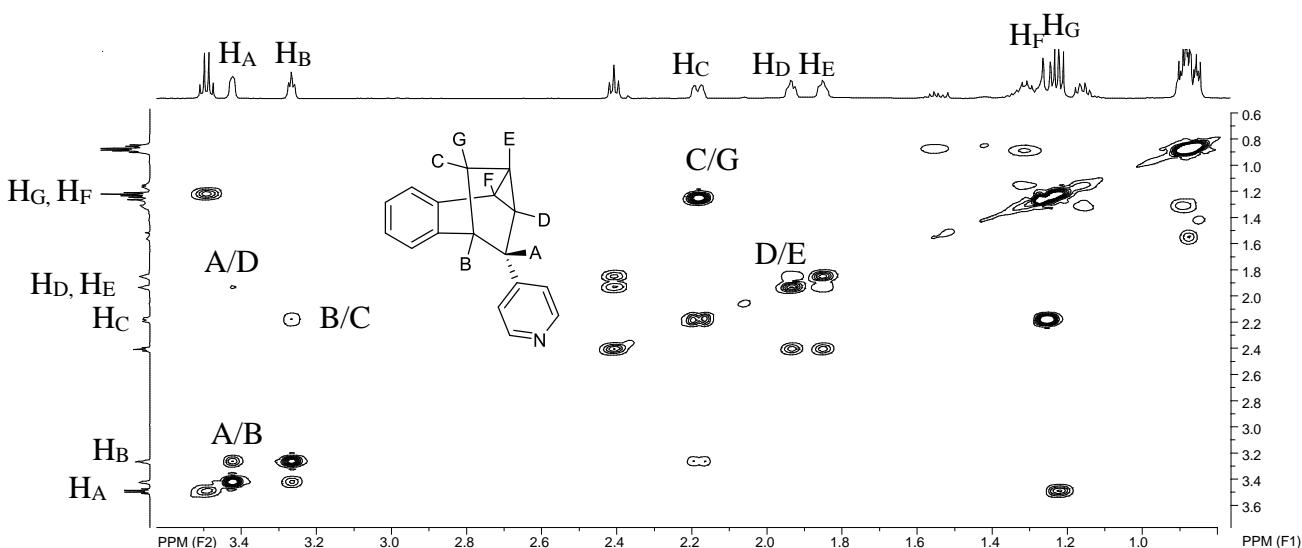


Slika 29. ^1H NMR spektar spoja *rel*-(10*S*)-12.

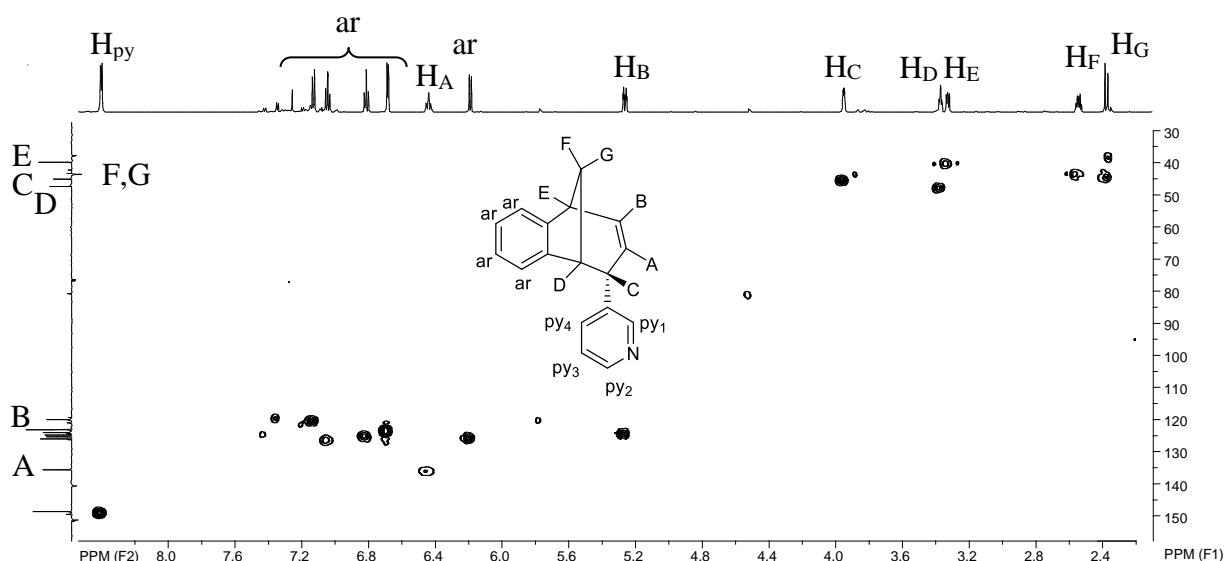
Da bi mogli u potpunosti okarakterizirati fotokemijske produkte i odrediti stereokemiju na stereogenom centru snimane su i 2D NMR tehnike (COSY, NOESY i HETCOR).

Pomoću COSY spektara određene su međusobne interakcije aromatskih te specifičnih alifatskih protona na bicikličkom kosturu (slike 30-32).

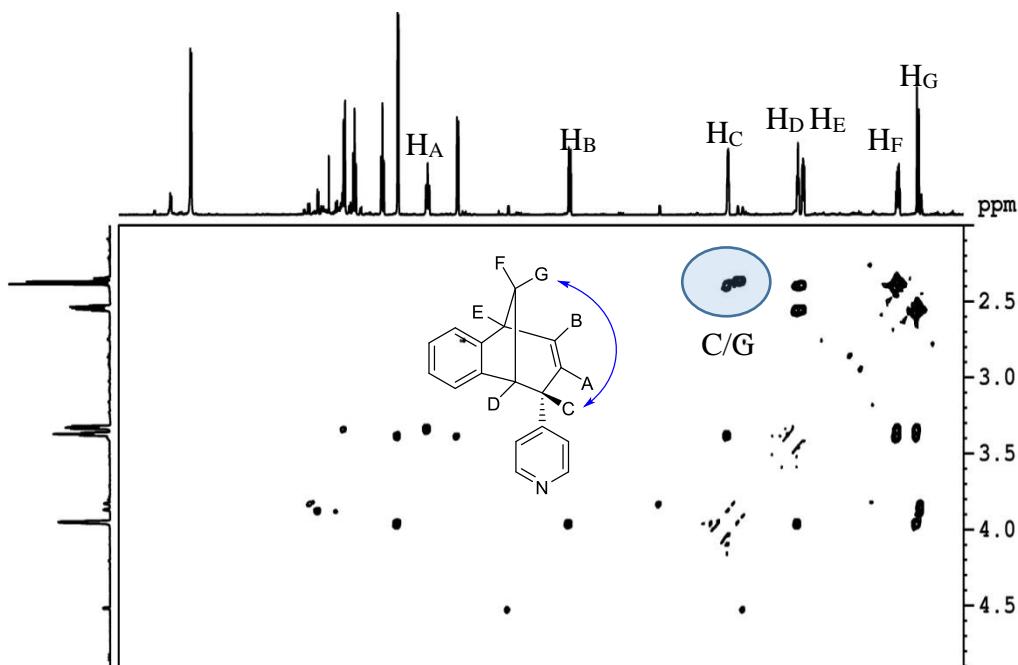
Slika 30. COSY spektar spoja *rel*-(9*S*)-10.Slika 31. COSY spektar spoja *rel*-(9*S*)-11.

Slika 32. COSY spektar spoja *rel*-(10S)-12.

Da bi mogli odrediti koji H proton leži na kojem C atomu korištena je heteronuklearna magnetska rezonancijska tehnika, a dobiveni spektar za spoj *rel*-(9S)-10. prikazan je na slici 33.

Slika 33. HETCOR spektar spoja *rel*-(9S)-10.

Prilikom određivanja stereokemije na stereogenom centru iskoristili smo NOESY spektar iz kojega se vidi položaj H_C protona i njegova jaka interakcija s protonom H_G što ukazuje na to da je H_C proton okrenut prema metano-mostu.(slika 34).

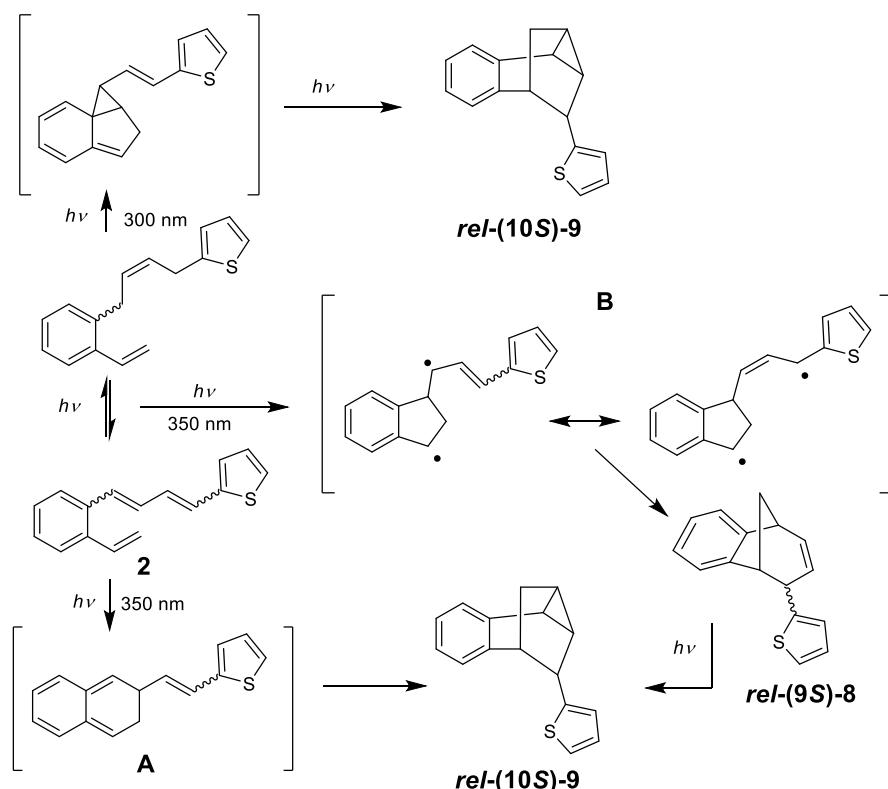


Slika 34. NOESY spektar spoja *rel*-(9*S*)-11.

3.3.3. MEHANIZAM FOTOKEMIJSKIH TRANSFORMACIJA BUTADIENSKIH DERIVATA TIOFENA (**1** i **2**) I PIRIDINA (**3** i **4**)

Reakcije u pobuđenom stanju butadienskih derivata s tiofenskom i piridinskom jezgrom u skladu su s ranije proučavanim butadienskim derivatima te derivatima s furanskom jezgrom koji su dali slične produkte.³⁰ (shema 1, poglavlje 3.1.)

Međutim, u slučaju tiofenskih derivata samo je 2-tiofenski derivat dao i biciklički *rel*-(9*S*)-8 i triciklički produkt *rel*-(10*S*)-9, a u slučaju piridinskih derivata samo je 4-piridinski derivat dao i biciklički *rel*-(9*S*)-11 i triciklički produkt *rel*-(10*S*)-12, pri čemu su produkti dobiveni i na 300 i na 350 nm.



Shema 9. Mehanizam fotokemijskih transformacija 2-tiofenskog derivata.

Usporedbom s opisanim butadienskim derivatima s fenilnom i furanskom jezgrom³⁰ koji su osvjetljavanjem na 350 nm dali bicikličke produkte u iskorištenju od 90 % (fenilna jezgra), odnosno 57 % (furanska jezgra), vidi se kako derivati tiofena i piridina preparativnim osvjetljavanjem na 300 i 350 nm daju također u oba slučaja bicikličke produkte. U slučaju derivata tiofena biciklički produkti nastaju u dobrim iskorištenjima (64 % za 3-tiofenski derivat, 30 % za 2-tiofenski derivat), a u slučaju derivata piridina u nešto manjim iskorištenjima (29 % za 3-piridinski derivat, 51 % za 4-piridinski derivat). Za razliku od butadienskih derivata, 2-tiofenski i 4-piridinski derivati osvjetljavani na 350 kao i na 300 nm daju triciklički produkt. U slučaju 2-tiofenskog derivata u iskorištenju od 29 %, a u slučaju 4-piridinskog derivata u iskorištenju od 2,5 % što dokazuje da mehanizam nastajanja tricikličkih produkata oba derivata ide preko puta A (shema 9).

3.4. AKTINOMETRIJA

Kvantni prinosi fotokemijske reakcije 2-, 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**1-2**) te 3-, 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (**3-4**) u svim mjerjenjima određivani su u Ar-propuhamim otopinama toluena, kojima je izmjerena apsorbancija pri 300 nm. Uz otopine

spojeva, istovremeno su ozračivane i otopine aktinometara u posudama potpuno jednake geometrije (u kivetama za snimanje UV/Vis spektara s optičkim putem $l = 1 \text{ cm}$) i uz jednak volumen svih ozračivanih otopina.

Ozračivanje je provedeno u *Luzchem* fotokemijskom reaktoru s 3 niskotlačne Hg-lampe na 300 nm. Sve kivete su tijekom ozračivanja postavljene na jednakoj udaljenosti od izvora zračenja, kako bi se osiguralo da jednak fotonski tok dolazi iz izvora do svakog uzorka/aktinometra. Na taj način će ozračenost svih otopina biti jednak (ozračenost je množina fotona koja pada na jedinicu površine). Korišteni su ferioksalatni ($\Phi_{300} = 1,24$ ³³), jodid-jodatni ($\Phi_{284} = 0,30$)^{35,36} i aktinometar valerofenon ($\Phi_{300} = 0,33$)^{44,45}.

Tablica 1. Vrijednosti kvantnih prinosa 2- i 3-derivata tiofena nakon 20 minuta osvjetljavanja korištenjem ferioksalatnog, jodid-jodatnog (IOD) aktinometra i valerofenona.

| SPOJ | 2-tiofen | 3-tiofen |
|--------------------|----------|--|
| AKTINOMETAR | | KVANTNI PRINOS, Φ |
| ferioksalat | 0,07 | 0,11 |
| IOD | 0,006 | 0,01 |
| valerofenon | 0,08 | 0,12 |

Tablica 2. Vrijednosti kvantnih prinosa 3- i 4-derivata piridina nakon 20 minuta osvjetljavanja korištenjem ferioksalatnog aktinometra i valerofenona.

| SPOJ | 3-piridin | 4-piridin |
|--------------------|-----------|--|
| AKTINOMETAR | | KVANTNI PRINOS, Φ |
| ferioksalatni | 0,03 | 0,01 |
| valerofenon | 0,04 | 0,01 |

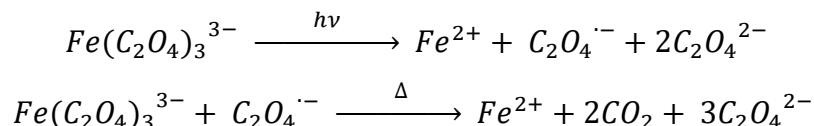
Za određivanje kvantnog prinosa korištena su očitanja iz GC-MS spektrometra, pri čemu je praćena konverzija početnog spoja 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**2**) u biciklički produkt *rel*-2-[(9*S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (**rel-(9S)-8**), početnog spoja 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**1**) u biciklički produkt *rel*-3-[(9*S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (**rel-(9S)-7**), početnog spoja 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (**3**) u biciklički produkt *rel*-3-[(9*S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]piridin (**rel-(9S)-10**), te početnog spoja 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (**4**) u biciklički produkt *rel*-4-[(9*S*)-

triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]piridina (***rel*-(9S)-11**). Triciklički produkti spojeva 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**2**) i 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (**4**) nisu uzeti u obzir.

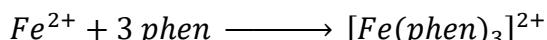
3.4.1. FERIOKSALATNI AKTINOMETAR

Ferioksalatni aktinometar korišten je iz razloga što je vrlo stabilan, pogodan za područje valnih duljina od 300 nm i lako se priprema, a tijek reakcije prilikom osvjetljavanja može se pratiti UV/Vis spektroskopijom. Prije pristupanja mjerenu kvantnih prinosa s ovim aktinometrom nužno je znati molarne apsorpcijske koeficijente spojeva pri valnoj duljini ozračivanja u otapalu u kojem će biti ozračivani.

Pripremi se otopina 0,012 mol/L $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ u 0,05 mol/L H_2SO_4 . Puferirana otopina fenantrolina, masenog udjela 0,1 %, pripremi se otapanjem 1 g fenantrolin-monohidrata i 225 g $NaOAc \cdot 3H_2O$ u 1 L 0,5 mol/L H_2SO_4 . Svjetlosnom pobudom ferioksalata dolazi do njegovog raspada prema jednadžbama:



Količinu Fe(II) iona željeza nastalih fotokemijskom reakcijom određuje se pretvorbom s fenantrolinom u crveno obojeni tris-fenantrolinski kompleks.



Potom se mjeri apsorbancija ozračenog i neozračenog ferioksalatnog aktinometra pri 510 nm iz čega izračunavamo razliku u apsorbancijama pri 510 nm za ozračeni i neozračeni uzorak.

Fe(III) kojeg ima u suvišku ne radi kompleks s fenantrolinom pa njegova prisutnost ne smeta određivanju. Molarni apsorpcijski koeficijent za kompleks $[Fe(phen)_3]^{2+}$ poznat je u literaturi ($\varepsilon = 11100 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ kod $\lambda_{max} = 510 \text{ nm}$) te se iz toga može izračunati množina nastalog Fe(II). Iz množine Fe(II) računa se množina fotona koje je apsorbirao uzorak prema relaciji:

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = \frac{\Delta A_{510} \cdot V_{ozr.}}{\varepsilon_{510} \cdot l \cdot \Phi_{lit.}} \cdot \frac{V_{phen}}{V_{ozr.}}$$

gdje su:

ΔA_{510} razlika u apsorbancijama pri 510 nm za ozračeni i neozračeni uzorak

$V_{ozr.}$ ozračeni volumen otopine

- V_{phen} dodani volumen otopine fenantrolina
 ε_{510} molarni apsorpcijski koeficijent kompleksa $[Fe(phen)_3]^{2+}$
 l duljina optičkog puta, obično 1 cm
 $\Phi_{lit.}$ kvantni prinos aktinometra poznat iz literature; $\Phi = 1,24$

Ukupna konverzija u uzorku ferioksalata ne smije prijeći 10 %, inače mjerjenje ne daje pouzdane rezultate.

Iz izmjerene apsorbancije UV/Vis metodom i količine fotoproducta GC-MS metodom te izračunate množine fotona koje je uzorak apsorbirao, odredili smo kvantni prinos za pojedini spoj prema relaciji:

$$\Phi = \frac{A_{300} \cdot V_{ozr.} \cdot x(fotoprodukt)_{GC-MS}}{\varepsilon_{300} \cdot l \cdot n(apsorbiranih fotona)}$$

gdje su:

| | |
|--------------------------|---|
| A_{300} | rapsorbancija neozračene otopine spoja pri 300 nm |
| $V_{ozr.}$ | ozračeni volumen otopine |
| $x(fotoprodukt)_{GC-MS}$ | množinski udio nastalog fotoproducta |
| ε_{300} | molarni apsorpcijski koeficijent za početni spoj |
| l | duljina optičkog puta, obično 1 cm |
| $n(apsorbiranih fotona)$ | množina fotona izračunata iz konverzije aktinometra |

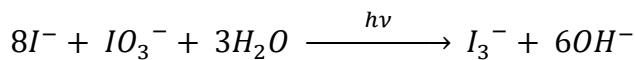
Kvantni prinos je u očekivanom rasponu vrijednosti od 0 do 1, ukoliko je kvantni prinos viši od 1 prisutna je radikalska reakcija. Iz vrijednosti je uočljivo kako je kvantni prinos derivata tiofena viši od kvantnog prinosa derivata piridina. Kvantni prinos najviši je za *rel*-3-[*(9S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (***rel*-(9S)-7**) i iznosi, $\Phi = 0,11$, što nije visoko ali je prihvatljivo, dok je najmanji za *rel*-4-[*(9S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]piridin (***rel*-(9S)-11**) i iznosi $\Phi = 0,01$. Kvantni prinos za *rel*-2-[*(9S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (***rel*-(9S)-8**) iznosi, $\Phi = 0,07$, a za *rel*-3-[*(9S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]piridin (***rel*-(9S)-10**), $\Phi = 0,03$.

S obzirom da kvantni prinos mjerimo samo za nastale biciklične fotoprodukte, a kod 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**2**) i 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (**4**) nastaju i triciklički fotoproducti, za prepostaviti je da je trošenje dijela apsorbiranih fotona sustava za njegov nastanak jedan od uzroka manjeg kvantnog prinosa bicikličkih spojeva ***rel*-(9S)-8** i ***rel*-(9S)-11**.

3.4.2. IOD AKTINOMETAR

Jodid-jodatni aktinometar korišten je kao sekundarni aktinometar za određivanje kvantnih prinosa tiofenskih derivata iz razloga što ga je lako pripremiti iz kemikalija koje su nam bile dostupne. Međutim, on nije toliko dobar na valnoj duljini od 300 nm jer na toj valnoj duljini ne apsorbira ukupno zračenje, već 75 % zračenja. Prije pristupanja mjerenuju kvantnih prinosa i s ovim aktinometrom nužno je znati molarne apsorpcijske koeficijente spojeva pri valnoj duljini ozračivanja u otapalu u kojem će biti ozračivani.

Pripremi se otopina boratnog pufera, koncentracije 0,01 mol/L, otapanjem 0,95 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 12\text{H}_2\text{O}$ u 250 mL vode, te se pH podesi na 9,25 dodatkom 50 %-tne otopine NaOH. Potom je pripremljena otopina KIO_3 u boratnom puferu, koncentracije 0,1 mol/L, dodatkom 2,14 g KIO_3 u 100 mL prethodno pripremljene otopine boratnog pufera. Za pripremu 5 mL svježe otopine KI, koncentracije 0,6 mol/L, izvaze se 0,498 g KI koji se prije samog mjerjenja otopi u 5 mL 0,1 mol/L otopine KIO_3 u boratnom puferu. Pri osvjetljavanju ovog aktinometra odvija se sljedeća reakcija:



Prije i nakon osvjetljavanja mjeri se apsorbancija pri 352 nm, gdje pada maksimum apsorpcijske vrpce trijodidnog iona. Molarni apsorpcijski koeficijent za I_3^- poznat je u literaturi ($\varepsilon_{352} = 27600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) te se iz izmjerene apsorbancije i poznatog ε_{352} može izračunati množina nastalog trijodida, I_3^- . Iz množine I_3^- izračuna se množina fotona koje je apsorbirao uzorak. Konverzije pri ozračivanju trebaju biti takve da A_{352} ne prijeđe vrijednost 1-1,5 jer iznad toga mjerjenje više nije pouzdano. Iz A_{352} izmjerene prije ozračivanja izračuna se koncentracija jodida prema jednadžbi:

$$c(\text{I}^-) = \frac{1,061}{A_{300}} [\text{M}]$$

te se pomoću izraza:

$$\Phi_A = \Phi_{lit.} \cdot [1 + 0,02 \cdot (T - 20,7 \text{ } ^\circ\text{C})] \cdot [1 + 0,23 \cdot (c(\text{I}^-)) - 0,577]$$

izračuna korigirano kvantno iskorištenje za aktinometar.

Množina apsorbiranih fotona računa se prema izrazu:

$$n(apsorbiranih fotona) = \frac{\Delta A_{352} \cdot V_{ozr.}}{\varepsilon_{352} \cdot l \cdot \Phi_A}$$

gdje su:

ΔA_{352} razlika u apsorbancijama pri 352 nm za ozračeni i neozračeni uzorak

- $V_{ozr.}$ ozračeni volumen otopine
 ε_{352} molarni apsorpcijski koeficijent za I_3^- u otopini koja sadrži jodide i jodate
 l duljina optičkog puta, obično 1 cm
 Φ_A korigirani kvantni prinos aktinometra

Iz izmjerene apsorbancije UV/Vis metodom i količine fotoproizvoda GC-MS metodom te izračunate množine fotona koje je uzorak apsorbirao, odredili smo kvantni prinos za pojedini spoj prema relaciji:

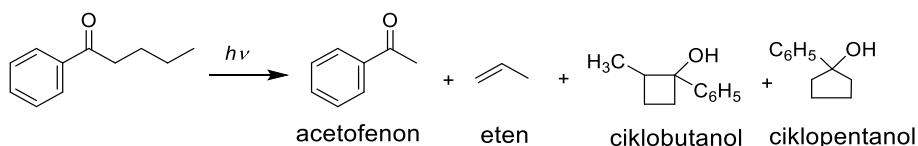
$$\Phi = \frac{A_{300} \cdot V_{ozr.} \cdot x(\text{fotoproizvod})_{GC-MS}}{\varepsilon_{300} \cdot l \cdot n(\text{apsorbiranih fotona})}$$

Korištenjem sekundarnog IOD aktinometra dobili smo slične kvantne prinose tiofenskih derivata kao kod ferioksalatnog aktinometra. Međutim, kvantni prinosi ispali su nešto manji: Pretpostavka je da je uzrok tome pogreška mjerjenja s obzirom da IOD aktinometar nije u potpunosti dobar za sve valne duljine i u mjerjenje se unosi velika pogreška. S obzirom da su oba kvantna prinsa u rasponu od 0,07 do 0,11 očito je da se energija troši i na druge procese. Sama pobuđena molekula se relaksira prelaskom u osnovno stanje reakcijom cikloadicije ali i nekim drugim putevima kao što je emitiranje topline, reakcije polimerizacije i dr.

3.4.3. AKTINOMETAR VALEROFENON

Aktinometar valerofenon također je korišten kao sekundarni aktinometar za određivanje tiofenskih i piridinskih derivata iz razloga što je jeftin, te je pogodan za područje valnih duljina od 300 nm. Prije pristupanja mjerenu kvantnih prinsa s ovim aktinometrom nužno je znati molarne apsorpcijske koeficijente spojeva pri valnoj duljini ozračivanja u otapalu u kojem će biti ozračivani.

Pripremi se otopina valerofenona u benzenu, koncentracije 0,10 mol/L. Svjetlosnom pobudom valerofenona dolazi do njegovog raspada (shema 10) pri čemu nastaju acetofenon, eten i ciklobutanol u velikom udjelu i ciklopentanol u tragovima.



Shema 10. Raspad valerofenona prilikom osvjetljavanja.

Kvantni prinos određuje se iz konverzije valerofenona u acetofenon, poznatog kvantnog prinosa, gdje je konverzija praćena HPLC-MS vezanim sustavom.

Iz množinskog udjela nastalog acetofenona, literaturno poznatog molarnog apsorpcijskog koeficijenta za acetofenon ($\varepsilon = 6366 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ kod $\lambda_{max} = 300 \text{ nm}$) i ostalih poznatih parametara može se izračunati množina fotona koje je apsorbirao uzorak prema relaciji:

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = \frac{A_{300} \cdot V_{ozr.} \cdot x(\text{acetofenon})}{\varepsilon_{300} \cdot l \cdot \Phi_{lit.} \cdot (1 - T_{300})}$$

gdje su:

| | |
|------------------------|--|
| A_{300} | apsorbancijama pri 300 nm za acetofenon |
| $V_{ozr.}$ | ozračeni volumen otopine |
| $x(\text{acetofenon})$ | množinski udio nastalog fotoproducta |
| ε_{300} | molarni apsorpcijski koeficijent acetofenona |
| l | duljina optičkog puta, obično 1 cm |
| $\Phi_{lit.}$ | kvantni prinos aktinometra poznat iz literature; $\Phi = 0,33$ |
| T_{300} | |

Iz izmjerene apsorbancije UV/Vis metodom i količine fotoproducta GC-MS metodom te izračunate množine fotona koje je uzorak apsorbirao, odredili smo kvantni prinos za pojedini spoj prema relaciji:

$$\Phi = \frac{A_{300} \cdot V_{ozr.} \cdot x(\text{fotoprodukt})_{GC-MS}}{\varepsilon_{300} \cdot l \cdot n(\text{apsorbiranih fotona}) \cdot (1 - T_{300})}$$

Kod razrjeđenja većih od 0,01 M, član $1 - T_{300}$ uzima se u obzir u izrazima za određivanje množine fotona i kvantnih prinosa jer je apsorbancija u tom slučaju niska. S obzirom da je pripremljena 0,10 M otopina valerofenona u benzenu, apsorbancija je visoka te se član $1 - T_{300}$ ne uzima u obzir tokom određivanja množine fotona i kvantnih prinosa.

Korištenjem sekundarnog aktinometra valerofenona dobili smo približno identične kvantne prinose (vrijednosti dodati) kao kod ferioksalatnog aktinometra za tiofenske i piridinske derivate. Dakle, pokazalo se da je valerofenon dobar aktinometar za određivanje kvantnih prinosa ovih sustava sa tiofenskom i piridinskom jezgrom.

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), infracrvena spektroskopija (IR), ultraljubičasta spektrofotometrija (UV), masena spektrometrija (MS). 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. IR spektri snimljeni su na Spectrum One FTIR spektrofotometru u području od 4000 do 450 cm⁻¹. UV spektri snimljeni su na Varian Cary 50 UV/Vis spektrofotometru u etanolu. Maseni spektri snimljeni su Varian Saturn 2200 opremljenim s Factor Four Cappillary kolonom, VF-5ms (duljina kolone 50 m x 0,2 mm u.d.; plin nositelj: helij; protok plina nositelja: 1 mL min⁻¹), na vezanom sustavu plinska kromatografija/spektrometrija masa (GC-MS). Otapala su pročišćena destilacijom. Skraćenica PE/E odnosi se na smjesu petroletera i etera.

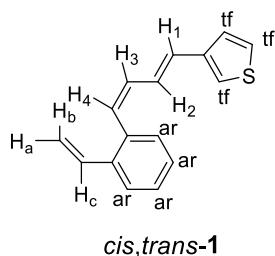
4.1. SINTEZA BUTADIENSKIH DERIVATA TIOFENA (**1** i **2**) I PIRIDINA (**3** i **4**) WITTIGOVOM REAKCIJOM

Derivati tiofena **1** i **2** opisani su u sklopu završnog rada³⁹, a derivat piridina **3** ponovno je sintetiziran u sklopu ovog diplomskog rada, a ranije je opisan u diplomskom radu⁴¹ u kojem je opisan i derivat **4**. Sinteza i fotokemija 2/3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena te 3/4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina nedavno je i objavljena.⁴²

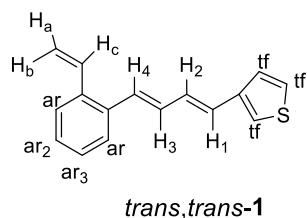
Sva četiri spoja sintetizirana su na način da se u okruglu trogrlu tikvicu doda jedan ekvivalent difosfonijeve soli α,α' -o-ksilendibromida u 30 mL apsolutnog etanola prethodno sušenog na molekulskim sitima (3 Å) te se doda jedan ekvivalent odgovarajućeg akrilaldehida. Tikvica se spaja na aparatu i propuhuje dušikom. Nakon što se smjesa miješa sat vremena (sinteza spojeva **1** i **3**), odnosno dva sata (sinteza spojeva **2** i **4**) dokapa se polovina prethodno pripremljene otopine natrijevog etoksida iz 1,1 ekvivalenta natrija i 40 mL etanola. Nakon dokapavanja reakcijska smjesa miješa se sat vremena na sobnoj temperaturi, nakon čega se uvodi plinoviti paraformaldehid uz istovremeno dokapavanje drugog dijela otopine natrijevog etoksida. Reakcijska smjesa miješa se preko noći bez dalnjeg propuhivanja dušika. Obrada reakcijske smjese sastoji se od uklanjanja etanola pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Ostatku se doda 100 mL vode. Voden i sloj ekstrahira se benzenom (4 x 40 mL) i suši nad bezvodnim magnezijevim sulfatom, filtrira i upari pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Dobivena je smjese izomera, a produkti su pročišćavani kromatografijom na koloni punjenoj silikagelom uz petroleter/eter promjenjivog omjera kao eluens. Vrijednosti iskorištenja reakcija i omjer dobivenih *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera dane su u tablici 1.

Tablica 1. Iskorištenja reakcija i omjer dobivenih *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera derivata tiofena i piridina.

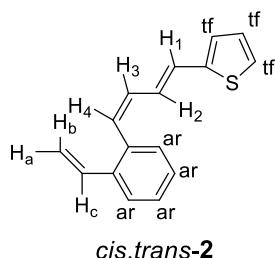
| SPOJ | ISKORIŠTENJE, % | <i>cis,trans</i> - : <i>trans,trans</i> - |
|----------|-----------------|---|
| 1 | 49 | 1:1 |
| 2 | 71 | 3:4 |
| 3 | 45 | 1:1 |
| 4 | 48 | 3:4 |



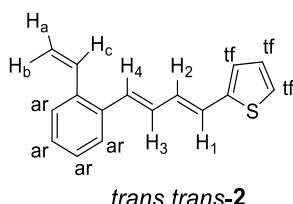
Cis,trans-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (cis,trans-1), ulje: R_f (PE/E = 2:9) = 0,32; UV (EtOH) λ_{\max} /nm ($\varepsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 206 (15419), 237 (11267), 307 (16626); IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (NaCl): 3049, 1624, 1474, 1246, 984; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ/ppm : 7,56-7,55 (m, 1H, H-tf), 7,29-7,28 (m, 3H, H-ar), 7,23-7,22 (m, 1H, H-tf), 7,15-7,12 (m, 2H, H-ar,tf), 6,91 (dd, $J_{a,c} = 17,6$ Hz, $J_{b,c} = 10,9$ Hz, 1H, H-c), 6,85 (dd, $J_{1,2} = 15,5$ Hz, $J_{2,3} = 11,3$ Hz, 1H, H-et₂), 6,69 (d, $J_{1,2} = 15,5$ Hz, 1H, H-et₁), 6,59 (d, $J_{3,4} = 11,3$ Hz, 1H, H-et₄), 6,44 (t, $J_{2,3} = J_{3,4} = 11,3$ Hz, 1H, H-et₃), 5,69 (dd, $J_{a,c} = 17,6$ Hz, $J_{a,b} = 1,1$ Hz, 1H, H-a), 5,29 (dd, $J_{b,c} = 10,9$ Hz, $J_{a,b} = 1,1$ Hz, 1H, H-b); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ/ppm : 139,7 (s), 135,9 (s), 135,3 (s), 134,7 (d,C-c), 130,7 (d, C-et₃), 129,7 (d, C-ar), 128,4 (d, C-et₄), 127,9 (d, C-et₁), 126,9 (d, C-ar), 126,8 (d, C-ar), 125,5 (d, C-ar), 125,2 (d, C-ar), 125,1 (d, C-et₂), 124,6 (d, C-ar), 121,9 (d, C-ar), 115,0 (C-a,b); MS *m/z* (% fragment) (EI): 238 (100 %, M⁺), 123 (30 %).



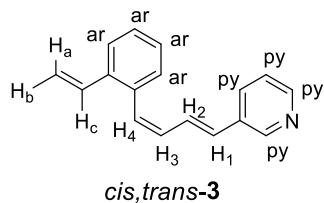
Trans,trans-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (trans,trans-1), ulje; R_f (PE/E = 2:9) = 0,28; UV (EtOH) λ_{\max} /nm ($\varepsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 255 (6832), 332 (21159), 352 (Sh, 12370); IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (NaCl): 3050, 1480, 1320; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ/ppm : 7,51 (d, $J_{\text{ar}} = 7,6$ Hz, 1H, H-ar_{2/3}), 7,44 (d, $J_{\text{ar}} = 7,6$ Hz, 1H, H-ar_{2/3}), 7,30-7,22 (m, 5H, H-ar), 7,20 (dd, $J_{a,c} = 17,6$ Hz, $J_{b,c} = 10,9$ Hz, 1H, H-c), 6,93 (d, $J_{\text{et}} = 14,5$ Hz, 1H, H-et_{1/4}), 6,82-6,79 (m, 2H, H-et_{2/3}), 6,69 (d, $J_{\text{et}} = 14,5$ Hz, 1H, H-et_{1/4}), 5,63 (dd, $J_{a,c} = 17,6$ Hz, $J_{a,b} = 1,1$ Hz, 1H, H-a), 5,36 (dd, $J_{b,c} = 10,9$ Hz, $J_{a,b} = 1,1$ Hz, 1H, H-b); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ/ppm : 139,7 (s), 135,8 (s), 134,9 (s), 134,5 (d, C-c), 130,8 (d, C-et_{2/3}), 129,3 (d, C-et_{2/3}), 129,0 (d, C-et_{1/4}), 127,3 (d, C-ar), 127,0 (d, C-ar), 126,6 (d, C-et_{1/4}), 126,2 (d, C-ar), 125,6 (d, C-ar), 125,3 (d, C-ar), 124,4 (d, C-ar), 121,7 (d, C-ar), 116,0 (t, C-a,b); HRMS (m/z): C₁₆H₁₄S⁺ izračunato za C₁₆H₁₄S 238,0816 nađeno 238,0813.



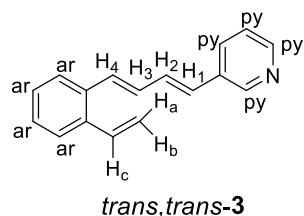
Cis,trans-2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (*cis,trans-2*), ulje; R_f (PE/E = 2:7) = 0,49; UV (EtOH) λ_{\max}/nm ($\varepsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 204 (13392), 241 (8313), 334 (14063); IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (NaCl): 3068, 1672, 1417, 982; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 7,56-7,55 (t, 1H, H-ar), 7,30-7,27 (m, 3H, H-ar), 7,13 (d, $J_{\text{ar}} = 4,8$ Hz, 1H, H-ar), 6,98-6,94 (m, 2H, H-ar), 6,90 (dd, $J_{\text{a,c}} = 17,4$ Hz, $J_{\text{b,c}} = 11,0$ Hz, 1H, H-c), 6,82 (dd, $J_{1,2} = 15,2$ Hz, $J_{2,3} = 10,7$ Hz, 1H, H- et_2), 6,81 (d, $J_{1,2} = 15,2$ Hz, 1H, H- et_1), 6,59 (d, $J_{3,4} = 10,7$ Hz, 1H, H- et_4), 6,42 (dd, $J_{2,3} = J_{3,4} = 10,7$ Hz, 1H, H- et_3), 5,68 (dd, 1H, $J_{\text{a,c}} = 17,4$ Hz, $J_{\text{a,b}} = 0,9$ Hz, H-a), 5,29 (dd, 1H, $J_{\text{b,c}} = 11,0$ Hz, $J_{\text{a,b}} = 1,0$ Hz, H-b); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 131,5 (d), 130,1 (d), 129,7 (d), 128,6 (d), 127,3 (d), 127,2 (d), 127,1 (d), 127,0 (d), 126,9 (d), 125,5 (d), 125,3 (d), 124,8 (d), 115,2 (t, C-a,b); HRMS (m/z): $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{S}-\text{H}^+$ izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{S}$ 237,0738 nađeno 237,0748.



Trans,trans-2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofen (*trans,trans-2*), žuti kristali; T_t = 69-72 °C; R_f (PE/E = 2:7) = 0,48; UV (EtOH) λ_{\max}/nm ($\varepsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 204 (11850), 237 (6781), 268 (16397), 337 (Sh 19953), 350 (22023), 369 (Sh 14063); IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (NaCl): 3065, 1673, 1614, 1418, 981; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 7,51 (dd, $J_{\text{ar}} = 8,1$ Hz, $J_{\text{ar}} = 1,2$ Hz, 1H H-ar), 7,45 (dd, $J_{\text{ar}} = 7,2$ Hz, $J_{\text{ar}} = 1,1$ Hz, 1H, H-ar), 7,23 (d, $J_{\text{et}} = 15,4$ Hz, 1H, H- $\text{et}_{1/4}$), 7,27-7,22 (m, 1H, H-ar), 7,18 (d, $J_{\text{ar}} = 4,8$ Hz, 1H, H-ar), 7,06 (dd, $J_{\text{a,c}} = 17,4$ Hz, $J_{\text{b,c}} = 11,0$ Hz, 1H, H-c), 7,01-6,98 (m, 2H, H-et), 6,94 (d, $J_{\text{et}} = 15,4$ Hz, 1H, H- $\text{et}_{1/4}$), 6,82-6,77 (m, 3H, H-ar), 5,62 (dd, $J_{\text{a,c}} = 17,4$ Hz, $J_{\text{a,b}} = 1,1$ Hz, 1H, H-a), 5,36 (dd, $J_{\text{b,c}} = 11,0$ Hz; $J_{\text{a,b}} = 1,1$ Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 142,9 (s), 136,3 (s), 135,3 (s), 124,9 (d), 130,8 (d), 130,1 (d), 129,3 (d), 127,8 (d), 127,7 (d), 127,6 (d), 126,7 (d), 126,0 (d), 125,8 (d), 124,5 (d), 116,6 (t, C-a,b).



Cis,trans-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (cis,trans-3), ulje; Rf (PE/E = 3:7) = 0,43; UV (EtOH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 235 (12427), 262 (Sh, 10294), 314 (13004); ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ/ppm : 8,56 (d, $J_{\text{py1,py2}} = 1,5$ Hz, 1H, H-py₁), 8,42 (dd, $J_{\text{py1,py2}} = 1,5$ Hz, $J_{\text{py2,py3}} = 5,1$ Hz, 1H, H-py₂), 7,64 (dt, $J_{\text{ar}} = 8,0$ Hz, $J_{\text{ar}} = 6,1$ Hz, 1H, H-ar), 7,58-7,57 (m, 1H, H-ar), 7,33-7,27 (m, 3H, H-ar), 7,26-7,25 (m, 2H, H-ar), 7,20 (dd, $J_{\text{ar}} = 7,9$ Hz, $J_{\text{ar}} = 7,0$ Hz, 1H, H-ar), 7,09 (dd, $J_{1,2} = 15,6$ Hz, $J_{2,3} = 11,2$ Hz, 1H, H-et₂), 6,92 (dd, $J_{\text{a,c}} = 17,5$ Hz, $J_{\text{b,c}} = 11,1$ Hz, 1H, H-c), 6,71 (d, $J_{3,4} = 11,2$ Hz, 1H, 1H, H-et₄), 6,65 (d, $J_{1,2} = 15,6$ Hz, 1H, H-et₁), 6,52 (t, $J_{3,4} = J_{2,3} = 11,2$ Hz, 1H, H-et₃), 5,72 (dd, $J_{\text{a,b}} = 1,1$ Hz, $J_{\text{a,c}} = 17,5$ Hz, 1H, H-a), 5,31 (dd, $J_{\text{a,b}} = 1,1$ Hz, $J_{\text{b,c}} = 11,1$ Hz, 1H, H-b); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ/ppm : 147,94 (d), 136,0 (s), 134,8 (s), 134,5 (d), 132,5 (s), 132,2 (d), 130,3 (d), 130,1 (d), 129,8 (d), 129,6 (d), 127,3 (d), 127,1 (d), 126,9 (d), 125,3 (d), 122,9 (d), 115,3 (t); MS m/z (%), fragment) (EI): 233 (100 %, M⁺), 118 (58 %); HRMS (m/z): [M+H]⁺ izračunato za C₁₇H₁₅N 234,1283 nađeno 234,1294.



Trans,trans-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (trans,trans-3), ulje; Rf (PE/E = 3:7) = 0,37; UV (EtOH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 240 (10559), 259 (Sh, 9624), 325 (20352); IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (NaCl): 3582, 2925, 2851, 1739, 1470, 985; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ/ppm : 8,66 (d, $J_{\text{py1,py2}} = 1,4$ Hz, 1H, H-py₁), 8,46 (d, $J_{\text{py1,py2}} = 1,4$ Hz, $J_{\text{py2,py3}} = 3,6$ Hz, 1H, H-py₂), 7,76 (dt, 1H, H-ar), 7,54-7,53 (m, 1H, H-ar), 7,47-7,45 (m, 1H, H-ar), 7,27-7,25 (m, 3H, H-ar,et_{2/3}), 7,08 (d, $J_{\text{et}} = 15,3$ Hz, 1H, H-et_{1/4}), 7,06 (dd, $J_{\text{b,c}} = 10,5$ Hz, $J_{\text{a,c}} = 17,3$ Hz, 1H, H-c), 6,87 (dd, $J_{\text{et}} = 10,5$ Hz, $J_{\text{et}} = 15,3$ Hz, 1H, H-et_{2/3}), 6,65 (d, $J_{\text{et}} = 15,3$ Hz, 1H, H-et_{1/4}), 5,65 (dd, $J_{\text{a,b}} = 1,2$ Hz, $J_{\text{a,c}} = 17,3$ Hz, 1H, H-a), 5,38 (dd, $J_{\text{a,b}} = 1,2$ Hz, $J_{\text{b,c}} = 10,5$ Hz, 1H, H-b); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ/ppm : 147,9 (d), 147,8 (d), 136,1 (s), 134,5 (s), 134,4 (d), 132,5 (s), 132,0 (d), 131,2 (d), 130,9 (d), 130,2 (d), 128,4 (d), 127,4 (d), 127,3 (d), 126,3 (d), 125,5 (d), 123,0 (d), 116,3 (t); MS m/z (%), fragment) (EI): 233 (100 %, M⁺), 118 (58 %).

4.2. FOTOKEMIJA⁴²

4.2.1. FOTOKEMIJA 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**1**)

a) Osvjetljavanje 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**1**) u UV kivetama

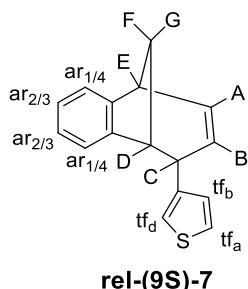
1,29 mg *cis,trans*-**1** otopi se u 100 mL 96 % etanola i 1,29 mg *trans,trans*-**1** u 100 mL 96 % etanola i osvjetjava u UV kiveti od 2 mL u fotoreaktoru s 3 UV lampe od 350 nm, slijedeći algoritam (2 x n)s, (n = 0, 1, 2, 4, 8, itd). Fotokemijske promjene praćene su UV/Vis spektroskopijom.

b) Preliminarna osvjetljavanja 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**1**)

Pripreme se tri uzorka otapanjem 12,20 mg smjese *cis,trans*- i *trans,trans*-**1** u 17 mL benzena ($c = 3 \times 10^{-3}$ mol/L) i prebače se u dvije kvarcene kivete i jednu običnu tikvicu. Propuhuje se argonom 10 minuta. Kvarcene kivete osvjetjavaju se s 16 UV lampi od 300 nm i 350 nm tijekom 4 sata u fotokemijskom reaktoru *Rayonetu*. Obična tikvica osvjetjava se s 16 UV lampi od 350 nm tijekom 4 sata u fotokemijskom reaktoru *Luchzemu*. Otapalo se otpari. Snime se spektri ¹H NMR. Nastaje **rel-3-[(9S)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (rel-(9S)-7)**.

c) Preparativna osvjetljavanja

114 mg spoja otopljen je u 159 mL benzena ($c = 3 \times 10^{-3}$ mol/L), prebačeno u kvarcnu kivetu te propuhano argonom kroz 30 minuta. Kvarcna kiveta osvjetjava se s 16 UV lampi od 300 nm u fotokemijskom reaktoru *Rayonet* tijekom 5,30 sati. Otapalo se otpari, a sirova fotokemijska smjesa odvoji se kolonskom kromatografijom koristeći petrol-eter kao eluens. Izolirano je 61 mg (64 %) spoja **rel-3-[(9S)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (rel-(9S)-7)**.



rel-3-[(9S)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (rel-(9S)-7): ulje; R_f (PE/E = 3:1) = 0,30; UV (EtOH) λ_{\max}/nm ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 243 (Sh 7525), 266 (Sh 4345), 312 (Sh 771); IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (NaCl): 2945, 1469, 751; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ/ppm : 7,18 (dd, $J_{\text{tfab}} = 5,0$ Hz, $J_{\text{tfad}} = 4,9$ Hz, 1H, H-tf_a), 7,10 (d, $J_{\text{ar}} = 7,3$ Hz, 1H, H-ar_{1/4}), 7,02 (dd, $J_{\text{ar}} = 7,3$ Hz, $J_{\text{ar}} = 8,6$ Hz, 1H, H-ar_{2/3}), 6,84 (dd, $J_{\text{ar}} = 7,3$ Hz, $J_{\text{ar}} = 8,6$ Hz, 1H, H-ar_{2/3}), 6,70 (dd, $J_{\text{tfab}} = 5,0$ Hz, $J_{\text{tfbd}} = 1,0$ Hz, 1H, H-tf_b), 6,52-6,51 (m, 1H, H-tf_d), 6,34 (d, $J_{\text{ar}} = 7,3$ Hz, 1H, H-ar_{1/4}), 6,32 (ddd, $J_{\text{A,B}} = 6,0$ Hz, $J_{\text{A,C}} = 5,2$ Hz, $J_{\text{A,E}} = 5,8$ Hz, 1H, H-A), 5,33 (ddd, $J_{\text{A,B}} = 6,0$ Hz, $J_{\text{B,C}} = 5,6$ Hz, $J_{\text{B,D}} = 4,5$ Hz, 1H, H-B), 4,06 (ddd, $J_{\text{A,C}} = 5,2$ Hz, $J_{\text{B,C}} = 5,6$ Hz, $J_{\text{C,E}} = 7,2$ Hz, 1H, H-C), 3,43 (dd, $J_{\text{B,D}} = 4,5$ Hz, $J_{\text{D,F}} = 7,9$ Hz, 1H, H-D), 3,27 (ddd, $J_{\text{A,E}} = 5,8$ Hz, $J_{\text{C,E}} = 7,2$ Hz, $J_{\text{E,F}} = 6,0$ Hz, 1H, H-E), 2,49 (ddd, $J_{\text{D,F}} = 7,9$ Hz, $J_{\text{F,G}} = 10,1$ Hz, $J_{\text{E,F}} = 6,0$ Hz, 1H, H-F), 2,33 (d, $J_{\text{F,G}} = 10,1$ Hz, 1H, H-G); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ/ppm : 152,1 (s), 142,9 (s), 141,9 (s), 134,2 (d, C-A), 127,3 (d, C-tf_b), 125,8 (d, C-B), 125,6 (d, C-ar), 125,3 (d, C-ar), 124,7 (d, C-ar), 124,1 (d, C-tf_a), 120,3 (d, C-tf_d), 119,7 (d, C-ar), 47,5 (d, C-D), 43,1 (t, C-F,G), 41,5 (d, C-C), 40,0 (d, C-E); MS m/z (%), fragment (EI): 238 (100 %, M⁺), 123 (30 %); HRMS (m/z): C₁₆H₁₄S-H⁺ izračunato za C₁₆H₁₄S 237,0738 nađeno 237,0728.

4.2.2. FOTOKEMIJA 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (2)

a) Osvjetljavanje 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (2) u UV kivetama

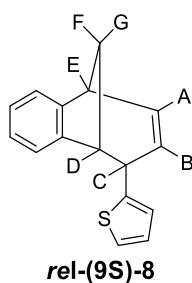
0,49 mg *cis,trans*-2 otopi se u 50 mL 96 % etanola i 0,9 mg *trans,trans*-2 u 50 mL 96 % etanola i osvjetjava u UV kiveti od 2 mL u fotoreaktoru s 3 UV lampe od 350 nm, slijedeći algoritam (2 x n)s, (n = 0, 1, 2, 4, 8, itd). Fotokemijske promjene praćene su UV/Vis spektroskopijom.

b) Preliminarna osvjetljavanja 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (2)

12,20 mg uzorka smjese *cis,trans*-**2** i *trans,trans*-**2** otopi se u 17 mL toluena ($c = 3 \times 10^{-3}$ mol/L) i prebaci u kvarcne kivete. Propuhuje se argonom 20 minuta i osvjetljava s 16 UV lampi od 300 nm tijekom 5h u fotokemijskom reaktoru *Rayonet*. Otapalo se otpari. Snime se spektari ^1H NMR. Nastaje smjesa 3 produkta *rel*-2-[*(9S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (*rel*-(*9S*)-**8**), *rel*-2-[*(10S*)-tetraciklo[7.2.1.0^{2,11}.0^{3,8}]dodeka-3,5,7-trien-10-il]tiofen (*rel*-(*10S*)-**9**) i neidentificiranog spoja u omjeru *rel*-(*9S*)-**8** : *rel*-(*10S*)-**9** = 1:1.

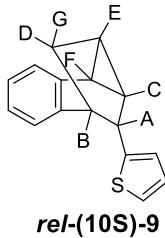
c) Preparativna osvjetljavanja

366 mg spoja otopljeno je u 30 mL toluena te je 2,9 mL otopine prebačeno u kvarcnu kivetu od 50 mL koja se nadopuni toluenom ($c = 3 \times 10^{-3}$ mol/L) i propuhuje argonom kroz 30 minuta. Kvarcna kiveta osvjetljava se s 16 UV lampi od 300 nm u fotokemijskom reaktoru *Rayonet* tijekom 5,30 sati. Otapalo se otpari, a sirova fotokemijska smjesa odvoji se tankoslojnom kromatografijom koristeći petrol-eter kao eluens. Izolirano je 10 mg (30 %) *rel*-2-[*(9S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofena (*rel*-(*9S*)-**8**) sa ~10 % neidentificiranog spoja uz male količine visoko molekularnih spojeva te 8 mg *rel*-2-[*(10S*)-tetraciklo[7.2.1.0^{2,11}.0^{3,8}]dodeka-3,5,7-trien-10-il]tiofena (*rel*-(*10S*)-**9**) (29 %).



***rel*-2-[*(9S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (*rel*-(*9S*)-**8**)**, ulje; R_f (PE/E = 30:1) = 0,7; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 7,20-7,19 (m, 1H, H-ar), 7,13-7,12 (m, 1H, H-ar), 7,09-7,08 (m, 1H, H-ar), 7,04-7,01 (m, 1H, H-ar), 6,87-6,86 (m, 1H, H-ar), 6,47 (d, $J_{\text{ar}} = 7,3$ Hz, 1H, H-ar), 6,41 (dd, $J_{\text{A,B}} = 5,5$ Hz, $J_{\text{A,E}} = 3,4$ Hz, 1H, H-A), 6,38-6,35 (m, 1H, H-ar), 5,36 (dd, $J_{\text{A,B}} = 5,5$ Hz, $J_{\text{B,C}} = 9,6$ Hz, 1H, H-B), 4,25 (dd, $J_{\text{B,C}} = 9,6$ Hz, $J_{\text{C,E}} = 4,3$ Hz, 1H, H-C), 3,49 (t, $J_{\text{C,D}} = J_{\text{D,F}} = 6,0$ Hz, 1H, H-D), 3,28 (ddd, $J_{\text{A,E}} = 3,4$ Hz, $J_{\text{C,E}} = 4,3$ Hz, $J_{\text{E,F}} = 6,3$ Hz, 1H, H-E), 2,50 (ddd, $J_{\text{D,F}} = 6,0$ Hz, $J_{\text{F,G}} = 10,3$ Hz, $J_{\text{E,F}} = 6,3$ Hz, 1H, H-F), 2,35 (d, $J_{\text{F,G}} = 10,3$ Hz, 1H, H-G); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 152,2 (s), 141,6 (s), 143,8 (d), 125,9 (d), 125,8 (d), 125,7 (d), 125,4 (d), 125,3 (d), 124,8 (d), 123,9 (d), 123,5 (d), 122,3 (d), 119,7

(d), 116,6 (s), 43,2 (t); HRMS (m/z): C₁₆H₁₄S-H⁺ izračunato za C₁₆H₁₄S 237,0738 nađeno 237,0733.



rel-2-[(10*S*)-tetraciclo[7.2.1.0^{2,11}.0^{3,8}]dodeka-3,5,7-trien-10-il]tiofen (*rel*-(10*S*)-9): bijeli kristali; T_t = 79-88 °C; R_f (PE/E = 30:1) = 0,65; UV (EtOH) λ_{\max} /nm ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 229 (7236), 320 (2826), 333 (Sh 2603), 349 (Sh 1442); IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (NaCl): 2943, 1731, 1636, 1486; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ/ppm : 7,29 (d, $J_{\text{ar}} = 7,4$ Hz, 1H, H-ar), 7,14 (dd, $J_{\text{ar}} = 8,5$ Hz, $J_{\text{ar}} = 9,8$ Hz, 1H, H-ar_{2/3}), 6,99 (dd, $J_{\text{ar}} = 9,8$ Hz, $J_{\text{ar}} = 8,5$ Hz, 1H, H-ar_{2/3}), 6,88 (d, $J_{\text{tf}} = 5,3$ Hz, 1H, H-tf_{a/c}), 6,82 (d, $J_{\text{ar}} = 7,4$ Hz, 1H, H-ar_{1/4}), 6,66 (dd, $J_{\text{tf}} = 4,8$ Hz, $J_{\text{tf}} = 5,3$ Hz, 1H, H-tf_b), 6,48 (d, $J_{\text{tf}} = 4,8$ Hz, 1H, H-tf_{a/c}), 3,64 (dd, $J_{\text{A,B}} = 4,5$ Hz, $J_{\text{A,E}} = 6,0$ Hz, 1H, H-A), 3,21 (dd, $J_{\text{A,B}} = J_{\text{B,D}} = 4,5$ Hz, 1H, H-B), 2,31 (dd, $J_{\text{C,E}} = J_{\text{C,F}} = 7,2$ Hz, 1H, H-C), 2,12 (ddd, $J_{\text{B,D}} = 4,5$ Hz, $J_{\text{D,F}} = 6,1$ Hz, $J_{\text{D,G}} = 11,74$ Hz, 1H, H-D), 1,96 (ddd, $J_{\text{A,E}} = 6,0$ Hz, $J_{\text{C,E}} = 7,2$ Hz, $J_{\text{E,F}} = 4,5$ Hz, 1H, H-E), 1,79 (ddd, $J_{\text{C,F}} = 7,2$ Hz, $J_{\text{D,F}} = 6,1$ Hz, $J_{\text{E,F}} = 4,5$ Hz, 1H, H-F), 1,21 (d, $J_{\text{D,G}} = 11,7$ Hz, 1H, H-G); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ/ppm : 143,9 (s), 136,1 (s), 135,0 (s), 125,6 (d, C-ar_{2/3}), 125,3 (d, C-ar_{1/4}), 125,3 (d, C-tf_b), 124,9 (d, C-ar_{1/4}), 123,9 (d, C-ar_{2/3}), 123,7 (d, C-tf_{a/c}), 122,8 (d, C-tf_{a/c}), 42,5 (d, C-B), 39,7 (d, C-A), 29,2 (t, C-D,G), 22,3 (d, C-E), 17,9 (d, C-C), 16,3 (d, C-F); HRMS (m/z): C₁₆H₁₄S-H⁺ izračunato za C₁₆H₁₄S 237,0738 nađeno 237,0730.

4.3. ODREĐIVANJE KVANTNIH PRINOSA FOTOKEMIJSKE REAKCIJE

CIKLOADICIJE

Kvantni prinosi fotokemijske reakcije 2-, 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**1,2**) i 3-, 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (**3,4**) u svim mjerjenjima određivani su u Ar-propuhanim otopinama toluena, kojima je izmjerena apsorbancija pri 300 nm. Uz otopine spojeva, istovremeno su ozračivane i otopine aktinometra u posudama potpuno jednake geometrije (u kivetama za snimanje UV/Vis spektara s optičkim putem $l = 1$ cm) i uz jednak volumen svih ozračivanih otopina.

Ozračivanje je provedeno u *Luzchem* reaktoru s 3 niskotlačne Hg-lampe na 300 nm. Sve kivete su tijekom ozračivanja postavljene na jednakoj udaljenosti od izvora zračenja, kako bi se osiguralo da jednak fotonski tok dolazi iz izvora do svakog uzorka/aktinometra. Na taj način će ozračenost svih otopina biti jednaka (ozračenost je množina fotona koja pada na jedinicu površine). Korišteni su ferioksalatni ($\Phi_{300} = 1,24$),³³ jodid-jodatni ($\Phi_{284} = 0,30$)^{35,36} i aktinometar valerofenon ($\Phi_{300} = 0,33$).^{44,45}

Kvantni prinos fotokemijske reakcije je po definiciji:

$$\phi = \frac{n(\text{fotoprodukta})}{n(\text{apsorbiranih fotona})} \quad (1)$$

Kod korištenih aktinometara pri 300 nm apsorbancija je jako velika ($A < 3$), pa je dobra aproksimacija da je množina apsorbiranih fotona jednaka ukupnoj množini fotona koja pada na površinu kivete. Ova aproksimacija vrijedi i za otopine derivata tiofena i piridina s obzirom da im je apsorbancija kod 300 nm viša od 3. Za otopine spojeva čije su apsorbancije u rangu od 0,4 do 0,8 ova aproksimacija nije dobra i ukupan broj fotona treba podijeliti s članom $1 - T$. Bit mjeranja je odrediti brojnik i nazivnik u jednadžbi (1). Brojnik (množina nastalog fotoprodukta) se dobiva iz mjeranja konverzije početnog spoja u fotoprodukt (GC-MS analizom), a nazivnik (množina apsorbiranih fotona) iz konverzije aktinometra i transmitancije otopine spoja.

Množina apsorbiranih (tj. ukupni broj) fotona za ferioksalatni aktinometar određena je iz:

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) \approx n(\text{ukupno fotona}) = \frac{\Delta A_{510} \cdot V_{ozr.}}{\varepsilon_{510} \cdot l \cdot \Phi_{lit.}} \cdot \frac{V_{phen}}{V_{ozr.}} \quad (2)$$

gdje su:

ΔA_{510} razlika u apsorbancijama pri 510 nm za ozračeni i neozračeni uzorak

$V_{ozr.}$ ozračeni volumen otopine

V_{phen} dodani volumen otopine fenantrolina

ε_{510} molarni apsorpcijski koeficijent kompleksa $[Fe(phen)_3]^{2+}$

l duljina optičkog puta, obično 1 cm

$\Phi_{lit.}$ kvantni prinos aktinometra poznat iz literature; $\Phi = 1,24$

Izračunata razlika u apsorbancijama za ozračeni i neozračeni uzorak aktinometra:

$$A_{510}(\text{phen mrak}) = 0,3736$$

$$A_{510}(\text{phen ozr.} \cdot 10 \text{ min}) = 2,6149$$

$$\Delta A_{510} = A_{510}(\text{phen ozr.}_{10 \text{ min}}) - A_{510}(\text{phen mrak})$$

$$\Delta A_{510} = 2,6149 - 0,3736 = 2,2413$$

Množina apsorbiranih fotona:

$$\Delta A_{510} = 2,2413$$

$$V_{ozr.} = 2,5 \text{ mL} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$\varepsilon_{510} = 11100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 11100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$l = 1 \text{ cm}$$

$$\Phi = 1,24$$

$$V_{phen} = 0,5 \text{ mL} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = \frac{\Delta A_{510} \cdot V_{ozr.}}{\varepsilon_{510} \cdot l \cdot \Phi_{lit.}} \cdot \frac{V_{phen}}{V_{ozr.}}$$

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = \frac{2,2413 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{11100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 1,24} \cdot \frac{0,5 \text{ mL}}{2,5 \text{ mL}}$$

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = 8,14 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

Za IOD aktinometar množina apsorbiranih fotona računa se prema jednadžbi:

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = \frac{\Delta A_{352} \cdot V_{ozr.}}{\varepsilon_{352} \cdot l \cdot \Phi_A} \quad (3)$$

gdje su:

ΔA_{352} razlika u apsorbancijama pri 352 nm za ozračeni i neozračeni uzorak

$V_{ozr.}$ ozračeni volumen otopine

ε_{352} molarni apsorpcijski koeficijent za I_3^- u otopini koja sadrži jodide i jodate

l duljina optičkog puta, obično 1 cm

Φ_A korigirani kvantni prinos aktinometra

Izračunata razlika u apsorbancijama za ozračeni i neozračeni uzorak aktinometra:

$$A_{352}(\text{phen mrak}) = 0,0014$$

$$A_{352}(\text{phen ozr.}_{10 \text{ min}}) = 3,8000$$

$$\Delta A_{352} = A(\text{phen ozr.}_{10 \text{ min}}) - A(\text{phen mrak})$$

$$\Delta A_{352} = 3,8000 - 0,0014 = 3,7986$$

Izračunata množina apsorbiranih fotona:

$$\Delta A_{352} = 3,7986$$

$$A_{300} = 0,50398$$

$$V_{ozr.} = 2,5 \text{ mL} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$\varepsilon_{352} = 27600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} = 27600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$l = 1 \text{ cm}$$

$$\Phi_{lit.} = 0,30$$

$$T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$c(I^-) = \frac{1,061}{A_{300}} = \frac{1,061}{0,50398}$$

$$c(I^-) = 2,105 \text{ [M]}$$

$$\Phi_A = \Phi_{lit.} \cdot [1 + 0,02 \cdot (T - 20,7 \text{ }^{\circ}\text{C})] \cdot [1 + 0,23 \cdot (c(I^-) - 0,577)]$$

$$\Phi_A = 0,424$$

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = \frac{\Delta A_{352} \cdot V_{ozr.}}{\varepsilon_{352} \cdot l \cdot \Phi_A}$$

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = \frac{3,7986 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{27600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 0,424}$$

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = 0,75 \cdot 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = 6,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

Za aktinometar valerofenon množina apsorbiranih (tj. ukupni broj) fotona računa se prema jednadžbi:

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = \frac{A_{300} \cdot V_{ozr.} \cdot x(\text{acetofenon})}{\varepsilon_{300} \cdot l \cdot \Phi_{lit.} \cdot (1 - T_{300})} \quad (4)$$

gdje su:

A_{300} apsorbancija pri 300 nm za uzorak acetofenona

$V_{ozr.}$ ozračeni volumen otopine

$x(\text{acetofenon})$ množinski udio nastalog fotoproducta

| | |
|---------------------|--|
| ε_{300} | molarni apsorpcijski koeficijent acetofenona |
| l | duljina optičkog puta, obično 1 cm |
| $\Phi_{lit.}$ | kvantni prinos aktinometra poznat iz literature; $\Phi = 0,33$ |
| T_{300} | transmitancija |

Izračunata množina apsorbiranih fotona:

$$A_{300} = 0,62778$$

$$V_{ozr.} = 2,5 \text{ mL} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$x(\text{acetofenon}) = 0,1$$

$$\varepsilon_{300} = 6366 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} = 6366 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$l = 1 \text{ cm}$$

$$\Phi = 0,33$$

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = \frac{A_{300} \cdot V_{ozr.} \cdot x(\text{acetofenon})}{\varepsilon_{300} \cdot l \cdot \Phi_{lit.}}$$

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = \frac{0,62778 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,1}{6366 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 0,33}$$

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = 7,50 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

Ukoliko se povežu konverzija spoja u fotoprodukt s množinom apsorbiranih fotona, jednadžba (1) poprima oblik:

$$\Phi = \frac{A_{300} \cdot V_{ozr.} \cdot x(\text{fotoprodukt})_{GC-MS}}{\varepsilon_{300} \cdot l \cdot n(\text{apsorbiranih fotona})} \quad (5)$$

gdje su:

| | |
|---------------------------------|---|
| A_{300} | rapsorbancija neozračene otopine spoja pri 300 nm |
| $V_{ozr.}$ | ozračeni volumen otopine |
| $x(\text{fotoprodukt})_{GC-MS}$ | množinski udio nastalog fotoprodukta |
| ε_{300} | molarni apsorpcijski koeficijent za početni spoj |
| l | duljina optičkog puta, obično 1 cm |
| $n(\text{apsorbiranih fotona})$ | množina fotona izračunata iz konverzije aktinometra |

Pomoću ove jednadžbe odredi se kvantni prinosi fotokemijske reakcije 2-, 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**1,2**) koristeći ferioksalatni, IOD aktinometre i valerofenon, te kvantni prinosi fotokemijske reakcije 3-, 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (**3,4**) koristeći ferioksalatni aktinometar i valerofenon. Količina nastalih fotoprodukata spojeva 2-,

3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**1,2**) i 3-, 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (**3,4**) određivana je pomoću GC-MS vezanog sustava, odnosno očitanja iz kromatograma i masenih spektara.

S obzirom da je postupak izračunavanja kvantnih prinosa bicikličkih fotoprodukata spojeva **1-4** jednak za sva tri aktinometra, u nastavku će biti prikazan izračun kvantnih prinosa prema ferioksalatnom aktinometru:

Kvantni prinos za *rel*-3-[*(9S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (*rel*-**(9S)-7**) određen prema ferioksalatnom aktinometru:

$$A_{300} = 0,4948$$

$$V_{ozračeno} = 2,5 \text{ mL} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$\varepsilon_{300} = 12425 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} = 12425 \text{ dm}^3\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$l = 1 \text{ cm}$$

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = 8,14 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

$$x(\text{fotoprodukt})_{GC-MS} = 0,0882$$

$$\Phi = \frac{A_{300} \cdot V_{ozr.x(fotoprodukt)}_{GC-MS}}{\varepsilon_{300} \cdot l \cdot n(\text{apsorbiranih fotona})}$$

$$\Phi = \frac{0,4948 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 0,0882}{12425 \text{ dm}^3\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 8,14 \cdot 10^{-8} \text{ mol}}$$

$$\Phi = \mathbf{0,11}$$

Kvantni prinos za *rel*-2-[*(9S*)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (*rel*-**(9S)-8**) određen prema ferioksalatnom aktinometru:

$$A_{300} = 0,46715$$

$$V_{ozračeno} = 2,5 \text{ mL} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$\varepsilon_{300} = 4910 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} = 4910 \text{ dm}^3\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$l = 1 \text{ cm}$$

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = 8,14 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

$$x(\text{fotoprodukt})_{GC-MS} = 0,024$$

$$\Phi = \frac{A_{300} \cdot V_{ozr.x(fotoprodukt)}_{GC-MS}}{\varepsilon_{300} \cdot l \cdot n(\text{apsorbiranih fotona})}$$

$$\Phi = \frac{0,46715 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 0,024}{4910 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 8,14 \cdot 10^{-8} \text{ mol}}$$

Φ = 0,07

Kvantni prinos za *rel*-3-[(9S)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]piridin (***rel*-(9S)-10**) određen prema ferioksalatnom aktinometru:

$$A_{300} = 0,57031$$

$$V_{ozračeno} = 2,5 \text{ mL} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$\varepsilon_{300} = 15471 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 15471 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$l = 1 \text{ cm}$$

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = 8,14 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

$$x(\text{fotoprodukt})_{GC-MS} = 0,004$$

$$\Phi = \frac{A_{300} \cdot V_{ozr.} \cdot x(\text{fotoprodukt})_{GC-MS}}{\varepsilon_{300} \cdot l \cdot n(\text{apsorbiranih fotona})}$$

$$\Phi = \frac{0,57031 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 0,004}{15471 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 8,14 \cdot 10^{-8} \text{ mol}}$$

Φ = 0,01

Kvantni prinos za *rel*-4-[(9S)-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]piridin (***rel*-(9S)-11**) određen prema ferioksalatnom aktinometru:

$$A_{300} = 0,51127$$

$$V_{ozračeno} = 2,5 \text{ mL} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$\varepsilon_{300} = 14548 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 14548 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$l = 1 \text{ cm}$$

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) = 8,14 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

$$x(\text{fotoprodukt})_{GC-MS} = 0,03$$

$$\Phi = \frac{A_{300} \cdot V_{ozr.} \cdot x(\text{fotoprodukt})_{GC-MS}}{\varepsilon_{300} \cdot l \cdot n(\text{apsorbiranih fotona})}$$

$$\Phi = \frac{0,51127 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 0,03}{14548 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 8,14 \cdot 10^{-8} \text{ mol}}$$

Φ = 0,03

5. ZAKLJUČAK

1. Izračunati kvantni prinos za biciklički fotoprodukt *rel*-3-[*(9S)*-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (***rel*-(9S)-7**) iznosi $\Phi = 0,11$.
2. Izračunati kvantitativni prinos za biciklički fotoprodukt *rel*-2-[*(9S)*-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (***rel*-(9S)-8**) iznosi $\Phi = 0,07$.
3. Izračunati kvantitativni prinos za biciklički fotoprodukt *rel*-3-[*(9S)*-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]piridin (***rel*-(9S)-10**) iznosi $\Phi = 0,03$.
4. Izračunati kvantitativni prinos za biciklički fotoprodukt *rel*-4-[*(9S)*-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]piridin (***rel*-(9S)-11**) iznosi $\Phi = 0,01$.
5. Kod 2-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena (**2**) te 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (**4**) nastaju i triciklički fotoprodukti, ***rel*-(10S)-9** i ***rel*-(10S)-12**, te je za pretpostaviti da je trošenje dijela apsorbiranih fotona sustava za njihov nastanak jedan od uzroka manjeg kvantnog prinsa bicikličkih fotoprodukata *rel*-2-[*(9S)*-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]tiofen (***rel*-(9S)-8**) i *rel*-4-[*(9S)*-triciklo[6.3.1.0^{2,7}]dodeka-2,4,6,10-tetraen-9-il]piridin (***rel*-(9S)-11**).
6. Korištenjem IOD sekundarnog aktinometra dobiveni su kvantni prinosi tiofenskih derivata ($\Phi = 0,01$ za ***rel*-(9S)-7** i $\Phi = 0,006$ za ***rel*-(9S)-8**). Međutim, kvantni prinosi ispali su manje nego kod ferioksalatnog, te se pretpostavlja da je uzrok tome pogreška mjerena s obzirom da IOD aktinometar nije u potpunosti dobar za sve valne duljine i u mjerjenje se unosi velika pogreška. Dakle, pokazalo se da IOD aktinometar nije dobar za ovaj sustav.
7. Korištenjem sekundarnog aktinometra valerofenona dobiveni su kvantni prinosi tiofenskih ($\Phi = 0,12$ za ***rel*-(9S)-7** i $\Phi = 0,08$ za ***rel*-(9S)-8**) i piridinskih derivata ($\Phi = 0,04$ za ***rel*-(9S)-10** i $\Phi = 0,01$ za ***rel*-(9S)-11**). Dobiveni kvantni prinosi su skoro jednaki kao kod ferioksalatnog aktinometra, te se pokazalo kako je ovaj aktinometar dobar za ove sustave.
8. S obzirom da su oba kvantna prinsa u rasponu od 0,07 do 0,11 prema ferioksalatnom aktinometru, očito je da se energija troši i na druge procese (emitiranje topline, radikalne reakcije, reakcije polimerizacije vinilne veze).
9. Izračunati kvantni prinosi bicikličkih spojeva su mali, međutim ovim fotokemijskim reakcijama nastaju policikličke strukture s biciklo[3.2.1]oktadienskim strukturama koje klasičnim sintetskim putem nije moguće dobiti. Također, valja naglasiti da je kao izvor energije korišteno svjetlo kao čisti i dostupan izvor energije.

6. POPIS SIMBOLA

TsOH – toluensulfonska kiselina

LDA – litij-diizopropil-amid

THF – tetrahidrofuran

7. LITERATURA

1. a) Presset, M., Coquerel, Y., Rodriguez, J., *Chem. Rev.*, **113** (2013) 525; b) Filippini, M. H., Rodriguez, J., *Chem. Rev.*, **99** (1999) 27.
2. Youssef, A. A., Baum, M. E., Walborsky, H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 4709.
3. McDougal, N. T., Schaus, S. E., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45** (2006) 3117.
4. Bhunia, S., Liu, R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 16488.
5. a) Basarić, N., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *J. Org. Chem.*, **68** (2003) 7524; b) Kikaš, I., Škorić, I., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *Tetrahedron Lett.*, **66** (2010) 9405.
6. a) Alexakis, A., Chapdelaine, M. J., Posner, G. H., *Tetrahedron Lett.*, (1978) 4209; b) Yamada, K., Nagase, H., Hayakawa, Y., Aoki, K., Hirata, Y., *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4963.
7. Horton, M., Pattenden, G., *Tetrahedron Lett.*, **24** (1983) 2125.
8. Hong, B.-C., Hong, J.-H., *Tetrahedron Lett.*, **38** (1997) 255.
9. a) Stork, G., Clarke, F. H. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 1072; b) Stork, G., Clarke, F. H. Jr., *J. Org. Chem.*, **26** (1961) 3114; c) Stevens, K. E., Yates, P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 990.
10. a) Beames, D. J., Mander, L. N., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 498; b) Beames, D. J., Halleday, J. A., Mander, L. N., *Aust. J. Chem.*, **25** (1972) 137.
11. Wittig, G., Geissler G., *Liebigs Ann. Chem.*, (1953) 44.
12. Maercker, A., *Org. React.*, **14** (1965) 270.
13. Maryanoff, B. E., Reitz, A. B., *Chem. Rev.*, **89** (1989) 863.
14. Vedejs, E., Peterson, M. J., *Top. Stereochem.*, **21** (1994) 1.
15. Vedejs, E., Snoble, K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 5778.
16. Vedejs, E., Meier, G. P., Snoble, K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 2826.
17. Ramirez, F., Smith, C. P., Pilot, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 6722.
18. Schlosser, M., Christmann, K. F., *Liebigs Ann. Chem.*, **708** (1967) 1.
19. Schlosser, M., Christmann, K. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **5** (1966) 126.
20. Khiar, N., Singh, K., Garcia, M., Martin-Lomas, M., *Tetrahedron Lett.*, **40** (1999) 5779.
21. Pottier, R. H., Russell, D. A., *Photobiological Techniques*, New York, Plenum Press, 4 (1991) 45.
22. Šindler-Kulyk, M., Basarić, N., *Kem. Ind.*, **51** (2002) 169.
23. Meinwald, J., Young, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 725.
24. Meinwald, J., Young, J. W., Walsh, E. J. Curtin, A., *Pure Appl. Chem.*, **24** (1970) 509.

25. Šindler-Kulyk, M., *Doktorska disertacija*, „The Photochemistry of *o*-vinylstilbenes“, Nijmegen, 1976.
26. Škorić, I., Šindler-Kulyk, M., *Kem. Ind.*, **56** (2007) 135.
27. Butković, K., Basarić, N., Lovreković, K., Marinić, Ž., Višnjevac, A., Kojić-Prodić, B., Šindler-Kulyk, M., *Tetrahedron Lett.*, **45** (2004) 9057.
28. Šagud, I., Božić, S., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *J. Org. Chem.*, **10** (2014) 2222.
29. Vuk, D., Potroško, D., Šindler-Kulyk, M., Marinić, Ž., Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Škorić, I., *J. Mol. Struct.*, **1051** (2013) 1.
30. Škorić, I., Šmehil, M., Marinić, Ž., Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Šindler-Kulyk, M., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **207** (2009) 190.
31. Vuk, D., Marinić, Ž., Škorić, I., *Croat. Chem. Acta*, **87** (2014) 465.
32. Škorić, I., Kikaš, I., Kovács, Margit, Fodor, L., Marinić, Ž., Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Horváth, O., *J. Org. Chem.*, **76** (2011) 8641.
33. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L., Gandolfi, M. T., *Handbook of Photochemistry, Third Ed.*, Florida, CRC Press, 12 (2006) 601.
34. Hatchard, C.G., Parker, C.A., *Proc. Roy. Soc.*, **A235** (1956) 518.
35. Rahn, R. O., *Photochem. Photobiol.*, **66** (1997) 450.
36. Rahn, R. O., *Photochem. Photobiol.*, **58** (1993) 874.
37. Rahn, R. O., Bolton, J., Stefan, M., I., *Photochem. Photobiol.*, **82** (2006) 611.
38. Kuhn, H.J., Braslavsky, E. E., Schmidt, R., *Pure Appl. Chem.*, **76** (2004) 2105.
39. Levačić, M., *Završni rad*, „Sinteza, izolacija izomera i spektroskopska karakterizacija 2- i 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3dienil]tiofena“, Zagreb, 2015.
40. Levačić, M., *Individualni znanstveni rad nagrađen Rektorovom nagradom, „Optimizacija Wittigove reakcije za sintezu butadienskih derivata tiofena kao pogodnih kromofora za fototransformacije u nove potencijalno biološki aktivne heteropolicikle“*, Zagreb, 2016.
41. Husak, A., *Diplomski rad*, „Fotokemija 3- i 4- [4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina“, Zagreb, 2015.
42. Šagud, I., Levačić, M., Marinić, Ž., Škorić, I., *Eur. J. Org. Chem.*, accepted article, 10.1002/ejoc.201700481.
43. Šindler-Kulyk, M., Stiplošek, Z., Vojnović, D., Metelko, B., Marinić, Ž., *Heterocycles*, **32** (1991) 2357.
44. Wagner, P. J., Kelso, P. A., Zepp, R. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 7480.
45. Wagner, P. J., Kemppainen, A. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 7495.

Marko Levačić [REDACTED]. Osnovnoškolsko obrazovanje završio je 2007. godine u Osnovnoj školi Štrigova. Tokom osnovnoškolskog obrazovanja pohađao je glazbenu školu Suita u kojoj je završio 6. stupanj na synthesizeru i 1. stupanj na harmonici. Maturirao je 2011. godine u Gimnaziji Josipa Slavenskog Čakovec, program opće gimnazije. Iste je godine upisao Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemija i inženjerstvo materijala. Tokom preddiplomskog studija stručnu praksu odradio je u proizvodnom pogonu Wachem, gdje je usvojio nova znanja u području proizvodnje kozmetičkih i higijenskih proizvoda i sudjelovao u rješavanju problema korozije na spremnicima za sirovinu. Završni rad izradio je na Zavodu za organsku kemiju uz mentorstvo prof. dr. sc. Irene Škorić s temom „Sinteza, izolacija izomera i spektroskopska karakterizacija 2- i 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]tiofena“. 2015. godine upisao je diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. U veljači 2016. sudjelovao je na XI. Susretu mladih kemijskih inženjera, a u travnju naredne godine na 25. Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera s posterskim priopćenjem koje je obuhvatilo dotadašnje rezultate istraživanja. U akademskoj godini 2015./2016. primio je Rektorovu nagradu za individualni znanstveni rad pod nazivom „Optimizacija Wittigove reakcije za sintezu butadienskih derivata tiofena kao pogodnih kromofora za fototransformacije u nove potencijalno biološki aktivne heteropolicikle“. Istraživanje započeto u sklopu završnog rada, ove je godine rezultiralo znanstvenim člankom objavljenim u European Journal of Organic Chemistry u kojem je jedan od autora. Tokom studiranja sudjelovao je na radionicama i projektima u organizaciji Fakulteta te bio član Studentskog zbora u akademskim godinama 2015./2016. i 2016./2017.