Određivanje kvantnih iskorištenja fotokemijskih transformacija 2-, 3- i 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina

Milašinović, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:149:296729

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Milašinović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Milašinović

ODREĐIVANJE KVANTNIH ISKORIŠTENJA FOTOKEMIJSKIH TRANSFORMACIJA 2-, 3- I 4-2[(2-VINILFENIL)ETENIL]PIRIDINA

DIPLOMSKI RAD

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Irena Škorić
Neposredni voditelj rada: dr. sc. Ivana Šagud
Članovi ispitnog povjerenstva:
izv. prof. dr. sc. Irena Škorić
dr. sc. Ivana Šagud
izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Zagreb, srpanj 2016.

SAŽETAK

U cilju nastavka proučavanja utjecaja heterocikličke jezgre na fotokemijsko ponašanje supstituiranih *o*-divinilbenzena razvijena je sinteza novih supstituiranih *o*-divinilbenzena s piridinskom jezgrom. Wittigovom reakcijom sintetizirani su novi piridinski produkti 2-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (**1**), 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (**2**) i 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (**3**) kao smjese geometrijskih izomera. Iz smjesa izomera uspješno su izolirani *cis*- i *trans*-izomeri koristeći kolonsku i tankoslojnu kromatografiju te su isti u potpunosti spektroskopski opisani. Svi novi sintetizirani derivati **1**-**3** podvrgnuti su fotokemijskim reakcijama na 300 nm u uvjetima sa i bez kisika u smjeru priprave novih bicikličkih struktura. Početni spojevi pokazali su različito fotokemijsko ponašanje. Fotoreakcija spoja **1** dovodi do zatvaranja u ciklizacijski spoj 7-etenil-benzo[*f*]kinolin (**6**), a uz njega izolirana su i opisana i dva intermedijara 7-etenil-10a*H*,10b*H*-cikloheksa[*f*]kinolin (**4**) i 7-etenil-1*H*,4*H*-benzo[*f*]kinolin (**5**). Uz ciklizacijski produkt nastala su dva produkta reakcijama cikloadicije i to biciklički produkt 2-(triciklo[6.1.1.$0^{2,7}$]deka-2,4,6-trien-9-il)piridin (**7**) te 3-azatetraciklo-[7.6.1.$0^{2,7}$.$0^{10,15}$]heksadeka-4-6,10(15),11,13-pentaen (**8**). Osvjetljavanjem spoja **2** dolazi do stvaranja većinskog ciklizacijskog spoja 7-etenil-benzo[*f*]izokinolina (**9**) (60 %) i manjinskog ciklizacijskog spoja 7-etenil-benzo[*h*]kinolina (**10**) (20 %) te bicikličkog produkta 3-(triciklo[6.1.1.$0^{2,7}$]deka-2,4,6-trien-9-il)piridina (**11**) (8 %). Osvjetljavanjem spoja **3** pokazalo se kako on uopće ne reagira već isključivo dolazi do reakcije *trans*-*cis* izomerizacije. S ciljem upotpunjavanja našeg razumijevanja fotokemijskih procesa koji se odvijaju, izračunali smo kvantna iskorištenja korištenjem ferioksalatog aktinometra. Polazni spojevi **1**-**3** kao i njihovi fotoprodukti okarakterizirani su modernim spektroskopskim metodama (jednodimenzionalni i dvodimenzionalni NMR, UV, IR i MS). Novi potencijalni farmakološki interesantni spojevi dobiveni su jednostavnim pristupom koristeći svjetlo kao reagens i pogodni su za daljnje transformacije i funkcionalizacije.

Ključne riječi: fotokemija, *o*-divinilbenzen, piridin, biciklo-oktani, kvantno iskorištenje.

SUMMARY

As a continuation of the study of the effect of the heterocyclic ring on the photochemical behavior of *o*-divinylbenzenes, a syntheses of new derivatives with pyridine as a heterocycle were developed. New derivatives 2-2[(2-vinylphenyl)ethenyl]pyridine (**1**), 3-2[(2-vinylphenyl)ethenyl]pyridine (**2**) and 4-2[(2-vinylphenyl)ethenyl]pyridine (**3**) were synthesized by Wittig reaction as mixtures of isomers. Both of the isomers, *cis*- and *trans*-, were isolated by chromatographic and thin layer chromatographies and completely spectroscopically analyzed. All of the derivatives **1**-**3** were irradiated at 300 nm to see if they would react and give new bicyclic products. Derivatives of 2-, 3- and 4-pyridine showed versatile reactivity in given conditions. Photoreaction of 2-pyridine derivative (**1**) gave, by cyclisation reaction, compound 7-vinylbenzo[*f*]quinoline (**6**). We were also able to isolate 2 intermediates of this process, compounds 7-vinyl-10*a*,10*b*-dihydrobenzo[*f*]quinoline (**4**) and 7-vinyl-1,4-dihydrobenzo[*f*]quinoline (**5**). This derivative also gave, by reaction of cycloaddition, two new bicyclic compounds, 2-(tricyclo[6.1.1.$0^{2,7}$]deca-2,4,6-trien-9-yl)pyridine (**7**) and 3-azatetracyclo[7.6.1.$0^{2,7}$.$0^{10,15}$]hexadeca-4-6,10(15),11,13-pentaene (**8**). Irradiation of compound **2** gave one major and a minor product. Major product was 7-vinylbenzo[*f*]isoquinoline (**9**) (60 %) and the minor 7-vinylbenzo[*h*]quinoline (**10**) (20 %). These derivatives also gave a cycloaddition product 3-(tricyclo[6.1.1.$0^{2,7}$]deca-2,4,6-trien-9-yl)pyridine (**11**) (8 %). Irradiation of 4-pyridine derivative in various conditions showed that this compound did not react in other than in reactions of photoisomerisation. To enrich our understanding of the photochemical process taking place we calculated quantum yields by utilization of ferrioxalate actinometer. All of the compounds were characterized by spectroscopic methods (one- and two-dimensional NMR, UV, IR and MS).

Key words: photochemistry, *o*-divinylbenzene, pyridine, bicyclo-octane, quantum yield.

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

Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Ireni Škorić, na odabiru teme, vodstvu i stručnim savjetima.

Zahvaljujem poslijedoktorandici dr. sc. Ivani Šagud, na pristupačnosti, edukaciji, te na trudu i neizmjernoj pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela, kao i cijelog diplomskog rada.

I na kraju zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljima i Dariu, na velikoj potpori tijekom izrade diplomskog rada i cijelog razdoblja studiranja.

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 3
2.1. Fotokemija heteropolicikličkih spojeva 4
2.1.1. Fotokemija stilbena 4
2.1.2. Furanski derivati 6
2.1.2.1. *β*-(2-furil)-*o*-divinilbenzenski derivati 6
2.1.2.2. Benzofuranski derivati 9
2.1.2.3. *β,β´*-aril/heteroaril-2,3-divinilfurani 10
2.1.2.4. Fotokemija *ω*-(*o*-vinilfenil)-*ω´*-(fenil/2-furil)butadiena 11
2.1.2.5. Stiril-supstituirani furo-benzobiciklo[3.2.1]oktadienski derivati 12
2.1.3. Stilbenski analozi pirola 13
2.1.3.1. *N*-acetil-2-stirilpiroli 15
2.1.3.2. Indanilpirolni derivati 16
2.1.3.3. Pirolo-kondenzirani benzobiciklo[3.2.1]oktadieni 18
2.1.4. Sidnonski derivati *o*-divinilbenzena 18
2.1.5. Fotokemijske transformacije 2- i 3-tienilnih derivata *o*-divinilbenzena 19
2.1.6. Derivati oksazola 21
2.1.6.1. Fotokemijski pristup naftoksazolima i heterobenzoksazolima 21
2.1.6.2. Benzobiciklo[3.2.1]oktenski derivati 21
2.1.6.3. Benzo[*f*]kinolinski derivati iz oksazolnih derivata stilbena 22
2.2. Kemijska aktinometrija 23
2.2.1. Uranil-oksalatni aktinometar 24
2.2.2. Ferioksalatni aktinometar 25
2.2.3. Jodid-jodatni aktinometar (KI/KIO_3) 27
2.2.4. Fotokromni aktinometri 27
2.2.4.1. Azobenzen 27
2.2.4.2. Fulgid Aberchrome 540 29
2.2.5. Aktinometar Reineckeova sol 30
2.2.6. Drugi aktinometri 30
2.3. Wittigova reakcija 31

2.3.1. Reakcijski mehanizam klasične Wittigove reakcije 32
2.3.2. Fosfonijevi ilidi (Wittigov reagens) 33
3. REZULTATI I RASPRAVA 34
3.1. UVOD 35
3.2. Sinteza i spektroskopska svojstva 2/3/4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (1-3) 37
3.3. Fotokemija 2/3/4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (1-3) 49
3.3.1. Preliminarna fotokemijska ispitivanja u UV kivetama 49
3.3.2. Preparativna fotokemijska ispitivanja i identifikacija fotoprodukata 52
3.4. Aktinometrija 64
3.5. Mehanizmi fotokemijskih reakcija 65
4. EKSPERIMENTALNI DIO 67
4.1. OPĆE NAPOMENE 68
4.2. Sinteza 2-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (1) Wittigovom reakcijom 69
4.3. Sinteza 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (2) Wittigovom reakcijom 71
4.4. Sinteza 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (3) Wittigovom reakcijom 73
4.5. Fotokemija 2-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (1) 75
4.6. Fotokemija 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (2) 78
4.7. Fotokemija 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (3) 80
4.8. Određivanje kvantnih prinosa fotokemijske reakcije cikloadicije 82
5. ZAKLJUČAK 84
6. LITERATURA 86
7. ŽIVOTOPIS 88

1. UVOD

Fotokemija je studij kemijskih reakcija i fizikalnog ponašanja materije u pobuđenom stanju gdje je do pobude došlo pod utjecajem vidljivog ili ultraljubičastog svjetla. Fotokemijska reakcija uključuje reorganizaciju elektrona u molekuli iniciranu elektromagnetskim zračenjem gdje unutarnjom konverzijom i relaksacijom iz pobuđenog stanja početne molekule dolazi do intra- ili intermolekulskih transformacija te nastaje drugi spoj 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. Fotokemijski pristup sintezi organskih spojeva omogućava jednostavan način dobivanja specifičnih kemijskih struktura koje je nemoguće dobiti klasičnim sintetskim putem. Pri tome se koristi svjetlo kao čisti i dostupan izvor energije.

U istraživanjima na području organske fotokemije najviše su proučavane reakcije inter- i intramolekulske fotocikloadicije te reakcije elektrociklizacije. Prilikom studiranja fotokemijskog ponašanja piridinskih derivata *o*-divinilbenzena korištena je ova metodologija kako bi se dobili novi biciklički sustavi koje je lako dalje modificirati u vidu totalnih sinteza biološki aktivnih spojeva s biciklo-kosturom.

U ovom radu sintetizirani su novi supstituirani *o*-divinilbenzeni s piridinskom jezgrom koji su fotokemijskim putem prevedeni u bicikličke sustave. Za identifikaciju dobivenih piridinskih sustava te određivanje struktura fotoprodukata korištene su spektroskopske metode koje se u današnje vrijeme koriste u istraživanjima u organskoj kemiji. Korištene su jednodimenzionalne i dvodimenzionalne ^{1}H i ^{13}C NMR tehnike, zatim UV spektrofotometrija i masena spektrometrija.

Cilj ovog rada bio je odrediti i kvantna iskorištenja fotokemijskih reakcija te definirati mehanizme kojim reagiraju supstituirani *o*-divinilbenzeni s piridinskom jezgrom pod utjecajem svjetla.

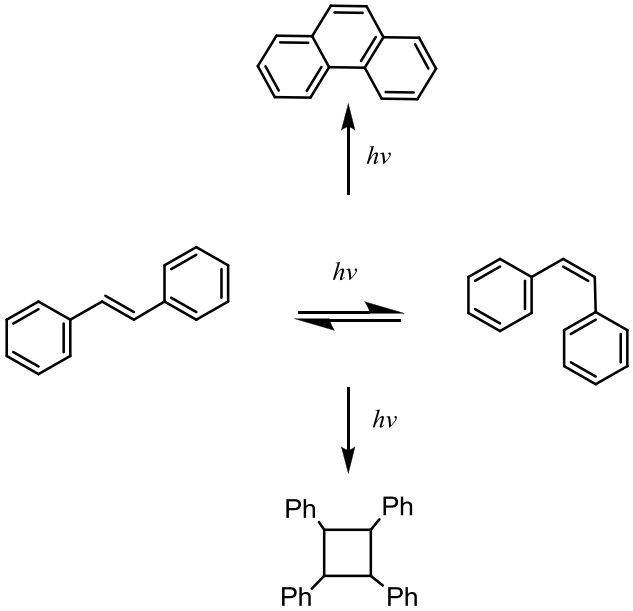
2. OPĆI DIO

2.1. Fotokemija heteropolicikličkih 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. Furanski i benzofuranski derivati daju intramolekulskom cikloadicijom, sudjelovanjem heterocikličkog prstena, biciklo[3.2.1]oktadienske strukture. Naftofuranski analozi daju ciklobutanske produkte nastale [2+2] intermolekulskom cikloadicijom. S druge strane, dušikovi analozi s pirolskom jezgrom daju dimerne produkte intermolekulskom adicijom pirola na dvostruku vezu, mehanizmom koji uključuje prijelaz elektrona nakon kojeg slijedi prijelaz protona i radikalska rekombinacija[1].

2.1.1. Fotokemija stilbena

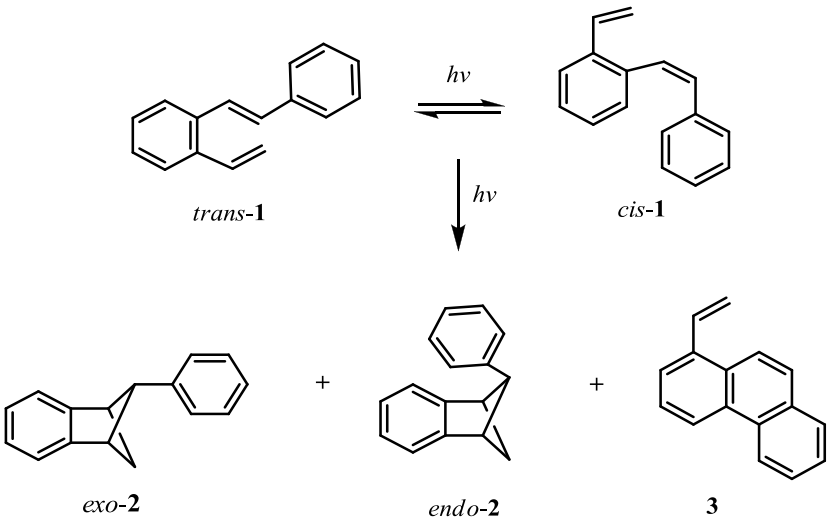
Za fotokemiju stilbena (shema 1) karakteristično je nekoliko tipova reakcija: cis-trans izomerizacija, konrotatorno elektrocikličko zatvaranje prstena u fenantren (ide preko oksidacije intermedijara dihidrofenantrena) i ciklodimerizacija.



Shema 1. Fotokemija stilbena.

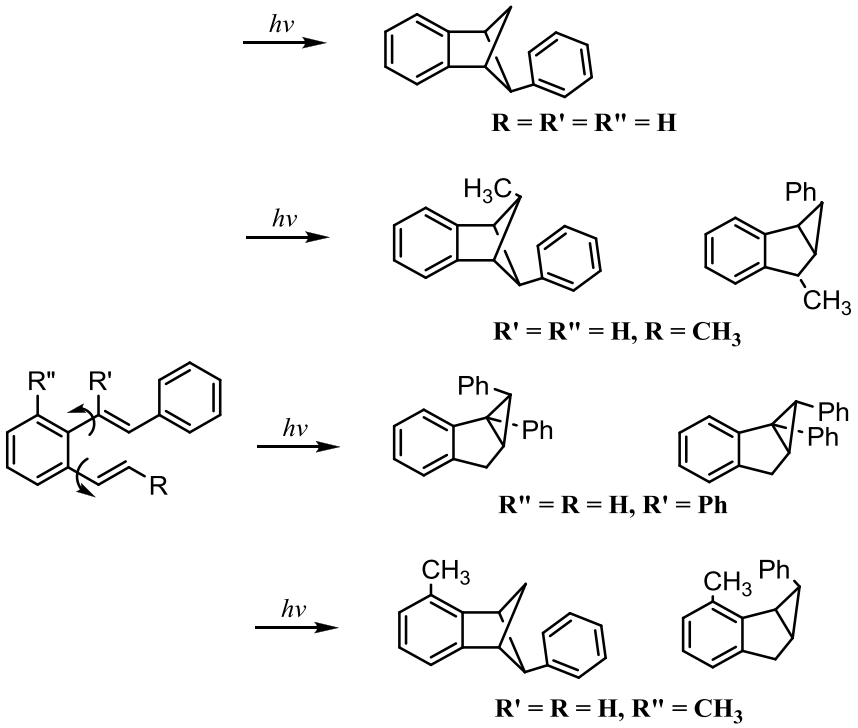
Uvođenjem drugih supstituenata na stilbensku jezgru broj mogućih reakcija se povećava. Osvjetljavanjem 2-vinilstilbena u anaerobnim i razrijeđenim otopinama (shema 2) kao glavni produkt nastaje *exo*- (***exo*-2**) i *endo*-5-fenilbenzobiciklo[2.1.1]heksen (***endo*-2**) [2+2]

intramolekulskom fotocikloadicijom. Također, dolazi do trans-cis izomerizacije i elektrociklizacije *cis*-izomera u 1-vinilfenantren (**3**).



Shema 2. Fotokemija 2-vinilstilbena.

Uvođenjem supstituenta u α- ili β-položaj vinilne skupine, i u *ortho*-položaj benzenskog prstena dolazi do [2+2] cikloadicije te formiranja spojeva strukture benzobiciklo[2.1.1]heksena i benzobiciklo[3.1.0]heksena, prikazanih na shemi 3[1].

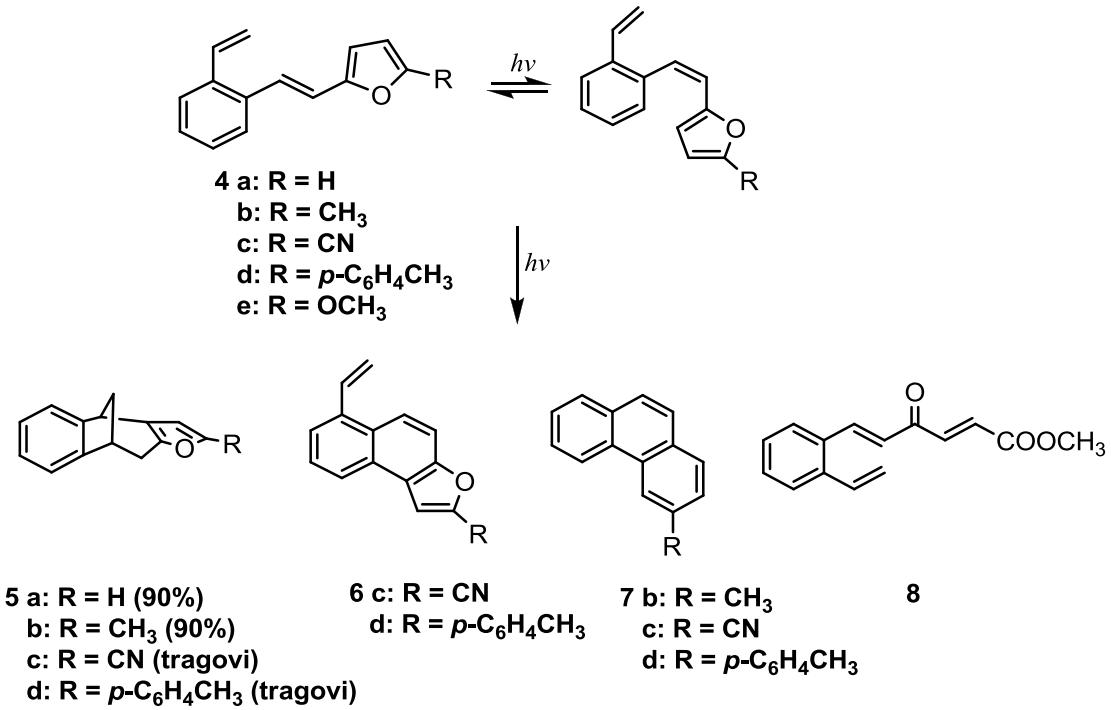


Shema 3. Fotokemija stilbena uvođenjem supstituenata u α- ili β-položaj vinilne skupine i u *ortho*-položaj benzenskog prstena.

2.1.2. Furanski derivati

2.1.2.1. *β*-(2-furil)-*o*-divinilbenzenski derivati

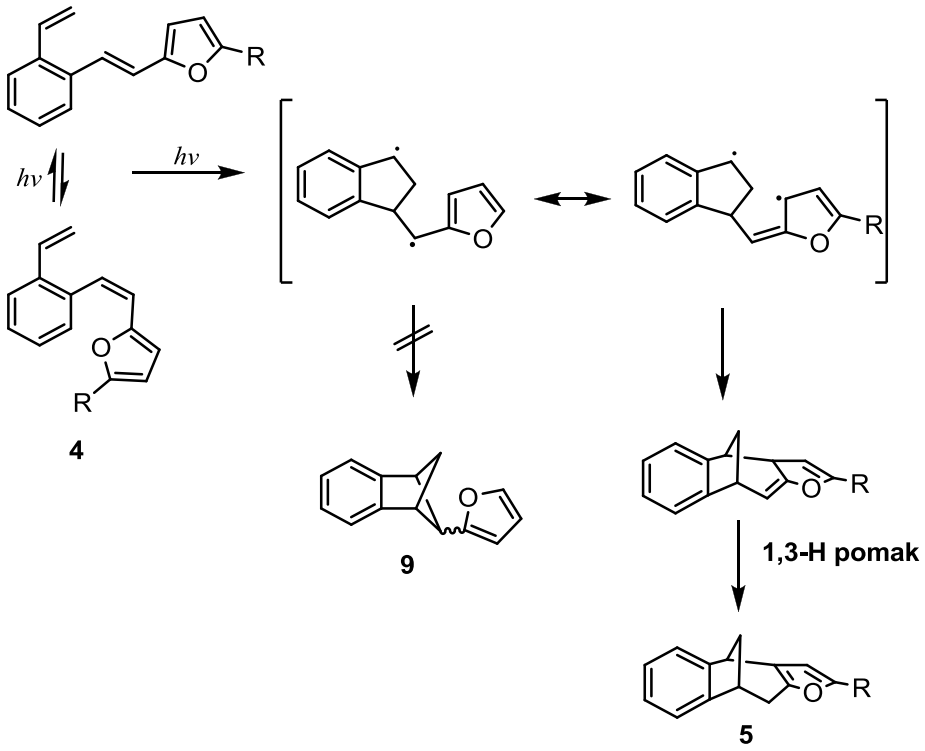
U usporedbi s fotokemijskim ponašanjem *β*-aril-*o*-divinilbenzena, koji podliježu [2+2] cikloadiciji i stvaranju benzobiciklo[2.1.1]heksenskih derivata, *β*-(2-furil)-*o*-divinilbenzeni (**4a-e**), u kojima je *β*-supstituent uključen u intramolekulsku cikloadiciju daje biciklo[3.2.1]oktadienske derivate u jako dobrom iskorištenju (shema 4), zajedno s manjim količinama vinilnaftofurana.



Shema 4. Fotokemija *β*-(2-furil)-*o*-divinilbenzena.

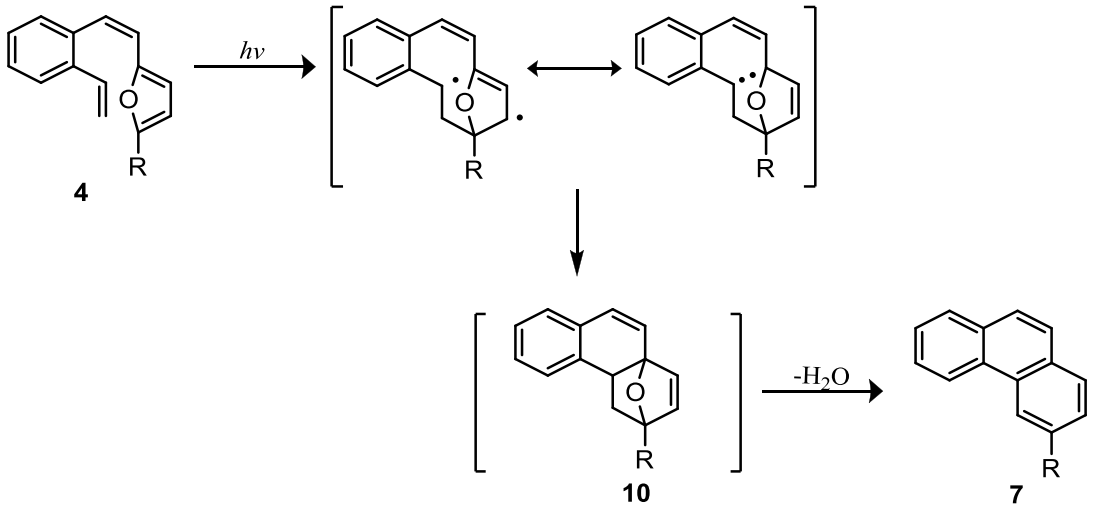
Priroda supstituenta ima velik utjecaj na intramolekulsku cikloadiciju. Dok u slučaju nesupstituiranog (**4a**) i metil-supstituiranog *β*-(2-furil)-*o*-divinilbenzena (**4b**) reakcija ide u jako dobrom iskorištenju, osvjetljavanjem cijano, toluenskih i metoksi derivata *β*-(2-furil)-*o*-divinilbenzena **4c-e** dolazi do izomerizacije dvostruke veze. Nastaju supstituirani fenantreni **7b-d** i tragovi bicikličkih struktura **5c-d**. Metoksi-derivat (**4e**) ne daje niti jedan od ovakvih produkata ali daje izomer **8**, kao rezultat cijepanja furanskog prstena.

Stvaranje fotoprodukta biciklo[3.2.1]oktadiena **5** (shema 5) objašnjava se stvaranjem 1,4-biradikala iz furanskog derivata **4**, praćenog cikloheksenskim zatvaranjem prstena i 1,3-pomakom vodika. Ukoliko je položaj 3 furanske jezgre vinilfurostilbena **4** supstituiran, ne dolazi do zatvaranja u cikloheksenski prsten, nego nastaje napetiji benzobiciklo[2.1.1]heksenski derivat **9**.



Shema 5. Stvaranje fotoprodukta biciklo[3.2.1]oktadiena.

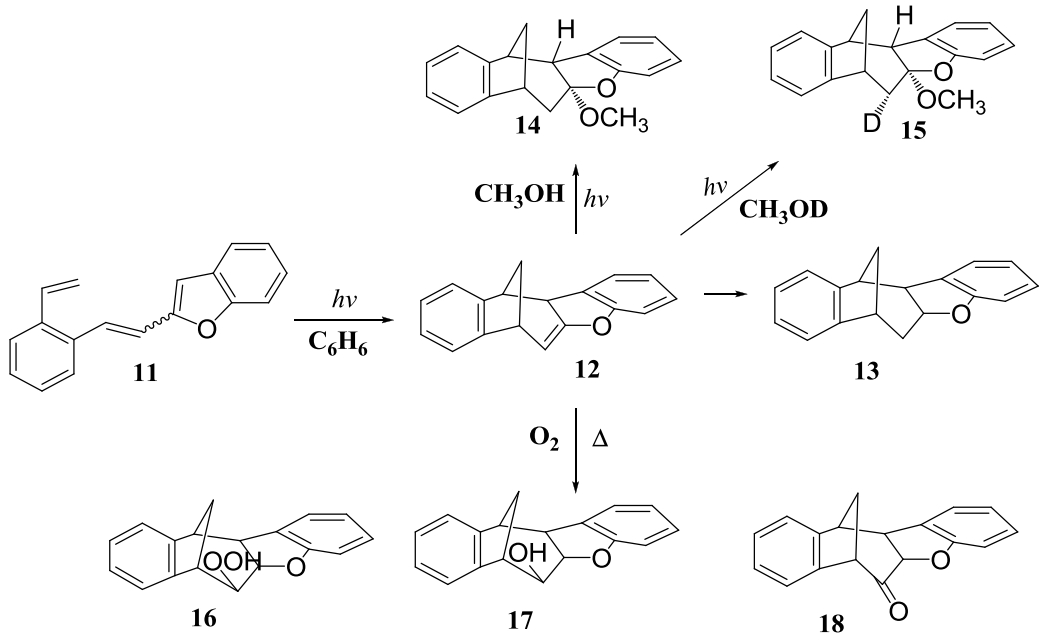
Uz [2+2] cikloadiciju, kao glavni fotokemijski proces, nastaju i fenantrenski derivati **7** [4+2] fotoinduciranom cikloadicijom, gdje iz *cis* konfiguracije početnog spoja **4** dolazi do zatvaranja prstena u epoksi derivat **10**, preko 1,4-biradikala. Produkt **10** gubi vodu i aromatizira se u produkt **7**[1,2] (shema 6).



Shema 6. Fotoinducirana cikloadicija.

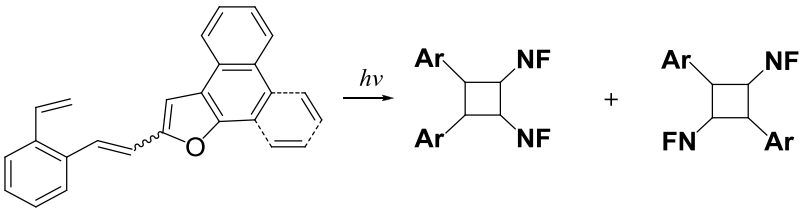
2.1.2.2. Benzofuranski derivati

Benzo[*b*]furanski derivat **11** u fotokemijskoj reakciji slično se ponaša kao i nesupstituirani *o*-vinilfurostilben **4** i daje benzobiciklo[3.2.1]oktadiensku strukturu **13**, kada se eksperiment provodi u razrijeđenom benzenu. S druge strane, kada se osvjetljavanje izvodi u metanolu i deuteriranom metanolu, formiraju se metoksi derivati **14** i **15**, preko intermedijara **12** (shema 7). Provođenjem eksperimenta propuhivanjem nepročišćenim dušikom nastaju hidroperoksidni produkt **16**, kao i alkohol **17** i keton **18**.



Shema 7. Fotokemija benzo[*b*]furanskih derivata.

U slučaju naftofuranskih derivata, nafto[2,1-*b*]- (**19a**) i nafto[1,2-*b*]furanski derivata (**19b**), osvjetljavanjem primarno dolazi do cis-trans izomerizacije, i nema intramolekulskih adicijskih produkata. Jedini produkti u tim uvjetima su dimerni ciklobutanski derivati, odnosno izomeri *glava-glava* (**20**) i *glava-rep* (**21**) izomeri. Iz navedenih se primjera vidi da se povećanjem anelacije povećava mogućnost jačih intermolekulskih π-π interakcija i nastajanja kompleksa koji daje dimerne produkte[1] (shema 8).

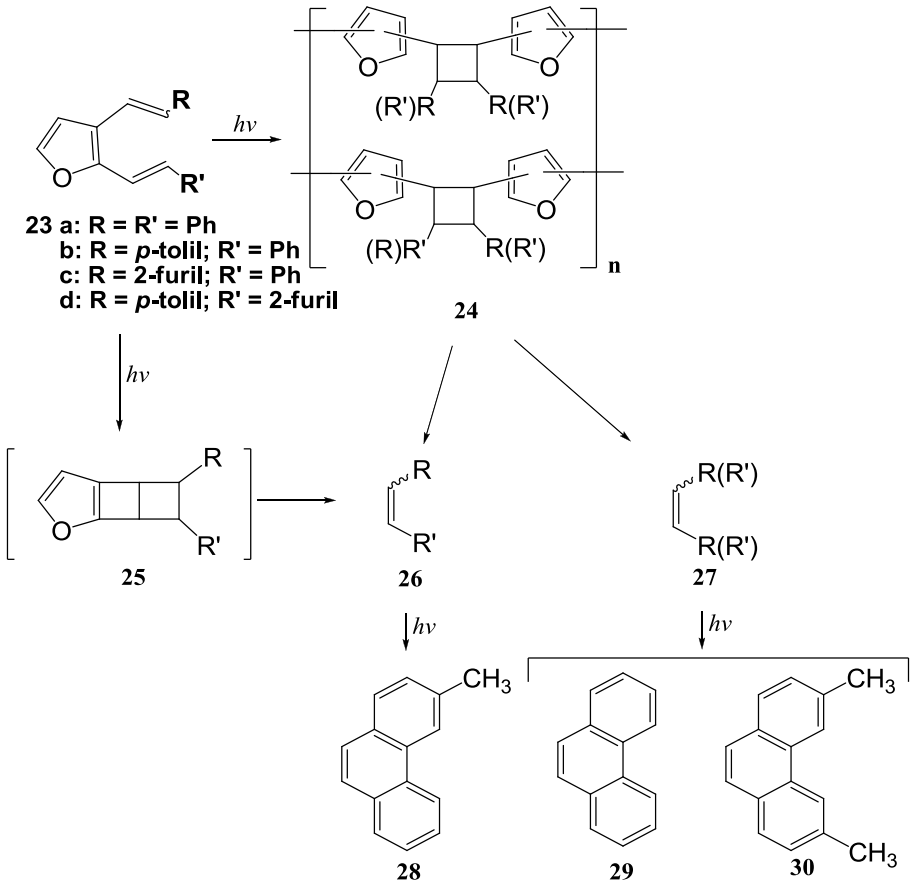


Shema 8. Fotokemija naftofuranskih derivata.

2.1.2.3. *β,β´*-aril/heteroaril-2,3-divinilfurani

Konjugirani heksatrienski sustavi s centralnom dvostrukom vezom u furanskom prstenu ponašaju se potpuno drugačije od heksatrienskih sustava s centralnom dvostrukom vezom u benzenskom prstenu, pod istim reakcijskim uvjetima. U ovom novom sustavu primarni proces je cis-trans izomerizacija u *trans,trans*-izomer. Zbog dienskog karaktera furanskog prstena i prevladavajuće konformacije furanske dvostruke veze, pobuda heksatriena uzrokuje [2+2] cikloadiciju etilenske veze. Fotokemijski proces unutar furanskog prstena je kompetitivan s intermolekulskom cikloadicijom i vodi do stvaranja fototranspozicije i visokomolekulskih produkata.

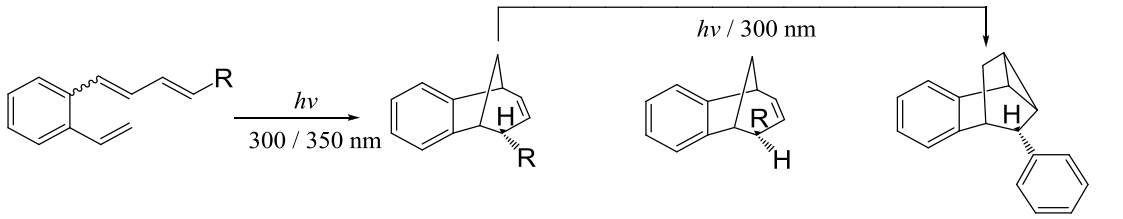
Osvjetljavanje *β,β´*-aril/heteroaril-2,3-divinilfuranskih derivata **23a-d** dovodi do stvaranja nesimetrično supstituiranih stilbena **26** i simetrično supstituiranih stirilfurana **27** kao i fenantrena **28**, **29** i **30**. Nastajanje spoja **26** osvjetljavanjem **23** objašnjava se termičkim raspadom intra- (**25**) ili intermolekulskih cikloadukata (**24**), koji su se formirali intra- ili intermolekulskom [2+2] cikloadicijom etilenske veze (shema 9). Fototranspozicijski produkti ne nastaju, već se polimeriziraju intermolekulskom cikloadicijom etilenske veze (**24**). Fenantrenski derivati su formirani elektrociklizacijskim reakcijama stilbena[3].



Shema 9. Osvjetljavanje *β,β´*-aril/heteroaril-2,3-divinilfuranskih derivata.

2.1.2.4. Fotokemija *ω*-(*o*-vinilfenil)-*ω´*-(fenil/2-furil)butadiena

ω-(*o*-vinilfenil)-*ω´*-(fenil/2-furil)butadieni lako su dostupni supstrati prikladni za intramolekulske cikloadicije i formiranje policikličkih struktura u jednom stupnju. Eksperimenti osvjetljavanja 1-(*o*-vinilfenil)-4-(fenil/2-furil)butadiena (**31a,b)** daju *endo*-4-supstituirane benzobiciklo[3.2.1]oktadiene **32a** i **32b** (shema 10). U slučaju fenilnog derivata **31a** nastaje *endo*-6-fenil-6,9-dihidro5*H*-5,9-metano-benzocikloheptan (**32a)** i *endo*-7-fenil-2,3-benzotriciklo[3.2.1.0]okt-2-en (**33a)**, dok furilni derivat **31b** daje smjesu *endo*- i *exo*-izomera **32b**.



31a: R = Ph
31b: R = 2-furil

***endo*-32a: R = Ph (350 nm)**
***endo*-32b: R = 2-furil**

***exo*-32b: R = 2-furil**

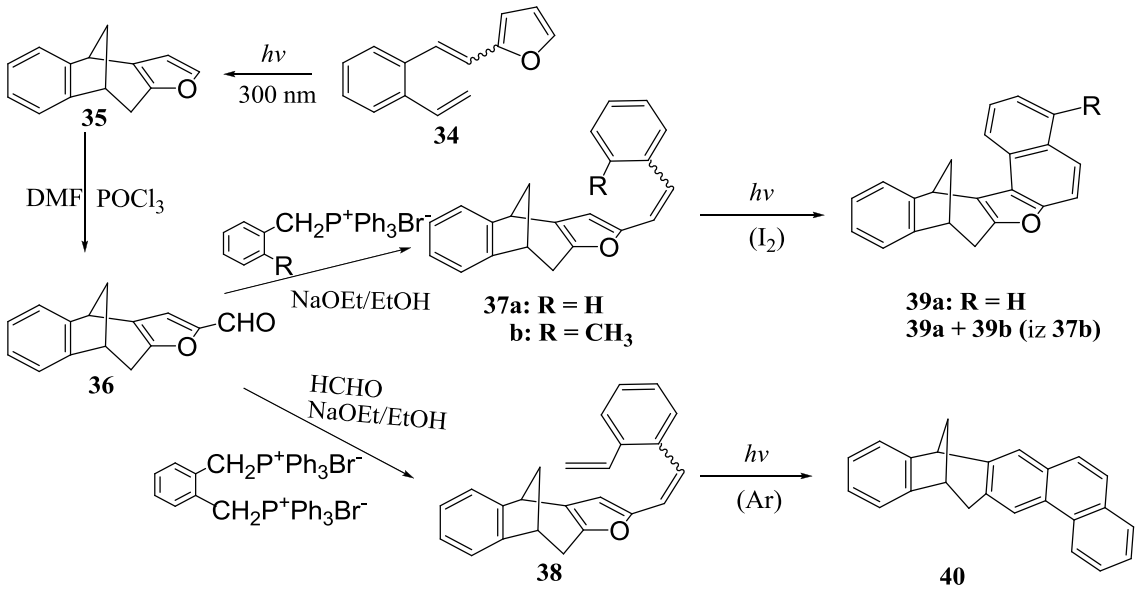
***endo*-33a (300 nm)**

Shema 10. Fotokemija *ω*-(*o*-vinilfenil)-*ω´*-(fenil/2-furil)butadiena.

Do stvaranja benzobicikličke strukture **32a,b** dolazi intramolekulskom cikloadicijom i stvaranjem rezonancijski stabiliziranog intermedijara što je praćeno 1,6-zatvaranjem prstena. Stvaranje benzotricikličkog spoja *endo*-**33a** praćeno je di-*π*-metanskim pregrađivanjem *endo*-**32a**[4].

2.1.2.5. Stiril-supstituirani furo-benzobiciklo[3.2.1]oktadienski derivati

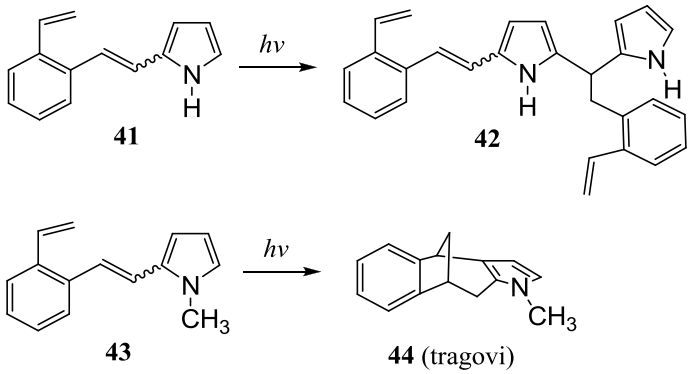
Benzobiciklo[3.2.1]oktadienski derivat **35** dobiven je iz *β*-furil supstituiranog *o*-divinilbenzena **34**, koji je transformiran preko formilnog derivata (**36**), praćeno Wittigovom reakcijom do stirilnih derivata **37a,b** i **38** (shema 11). Naftofuranski derivati **39a** i **39b** sintetizirani su 6π elektrociklizacijom stiril-benzobiciklo-furanskog derivata **37** gdje dolazi do aromatizacije te se gube molekule vodika i metana. Osvjetljavanjem 3**7a** nastaje benzobiciklo[3.2.1]oktadien **39a**, dok osvjetljavanjem metilnog derivata **37b** nastaje smjesa naftofuranskih derivata **39a** i **39b**. Fotocikloadicijskom reakcijom *o*-vinilstirilnog derivata **38**, nastaje fuzirani fenantrenski biciklički derivat **40**.[5]



Shema 11. Fotokemija benzobiciklo[3.2.1]oktadienskog derivata **35**.

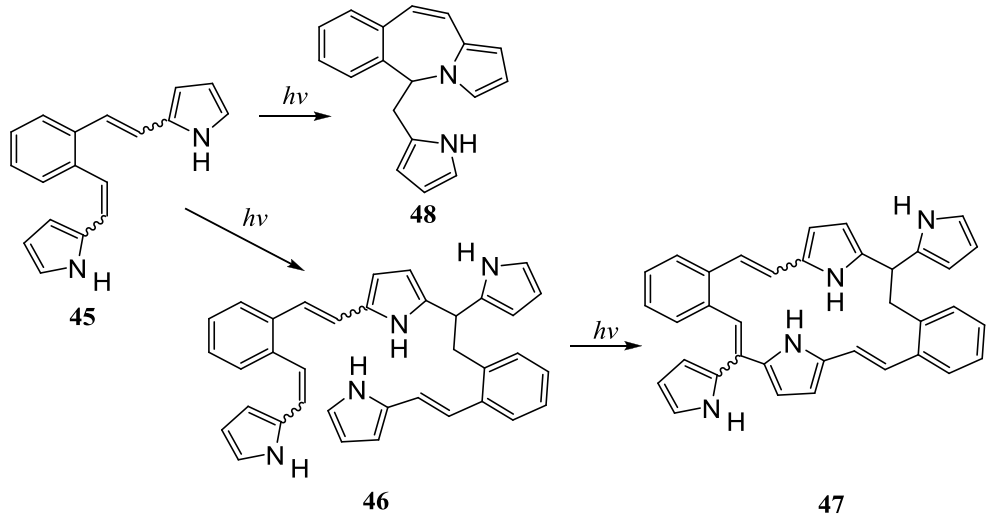
2.1.3. Stilbenski analozi pirola

Provođenjem eksperimenata s derivatima pirola ne nastaje niti jedan biciklički produkt formiran intramolekulskom adicijom, kao što se očekuje prema analogiji s furanima, već dolazi do intermolekulskih adicija i nastajanja dimernih produkata. Osvjetljavanjem pirolnog derivata **41** nastaje dimerni produkt **42** regiospecifičnom intermolekulskom adicijom pirola na dvostruku vezu (shema 12). S druge strane, *N*-metilpirolni derivat **43** osvjetljavanjem daje jedino tragove biciklo[3.2.1]oktadienskog produkta **44**. Do stvaranja dimernog produkta **42** dolazi zbog fotoinduciranog prijenosa elektrona, koji je praćen prijenosom protona i radikalskom kombinacijom, a mehanizam je analogan adiciji pirola na benzen, naftalen i stilben.

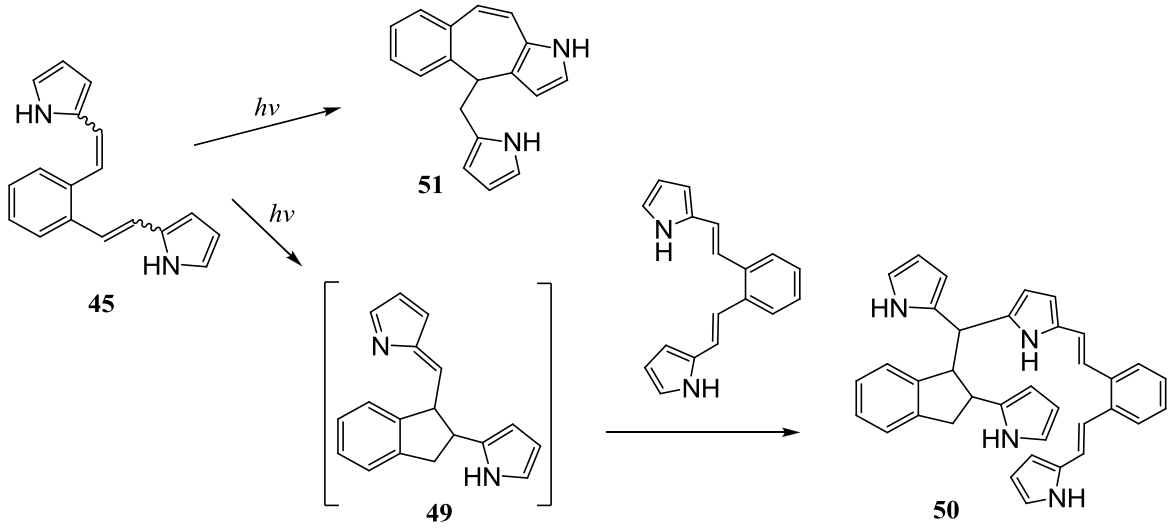


Shema 12. Intermolekulska adicija.

Dipirolni derivat **45** može dati intermolekulski adicijski produkt **46** koji zatvara aromatski sustav a izgledom je sličan porfirinu (**47**). Intramolekulskim zatvaranjem prstena nastaje spoj s aneliranim azepinom **48** (shema 13). Također, osvjetljavanjem benzenske otopine dipirolnog spoja **45**, nastaje smjesa dimernih stereoizomera **50** i intramolekulski produkt **51** (shema 14).



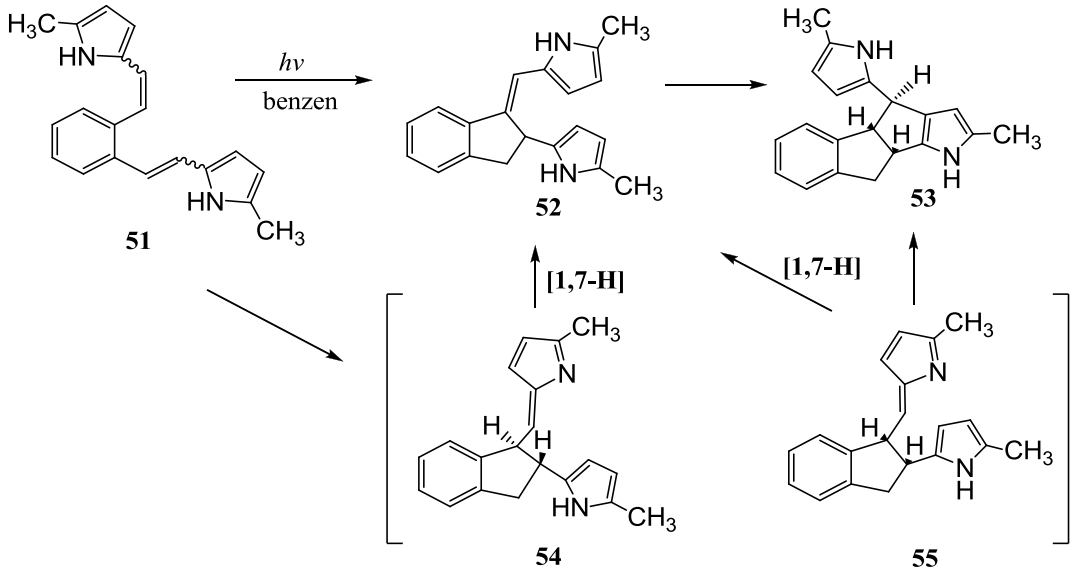
Shema 13. Fotokemija dipirolnog derivata **45**.



Shema 14. Osvjetljavanje benzenske otopine dipirolnog spoja **45**.

Uvođenjem metilnog supstituenta, u kojem je položaj 5 „blokiran“, dobivaju se fotoprodukti **52** i **53**. Oba intermedijara **54** i **55** mogu preko 1,7-pomaka vodika prijeći u indalinske

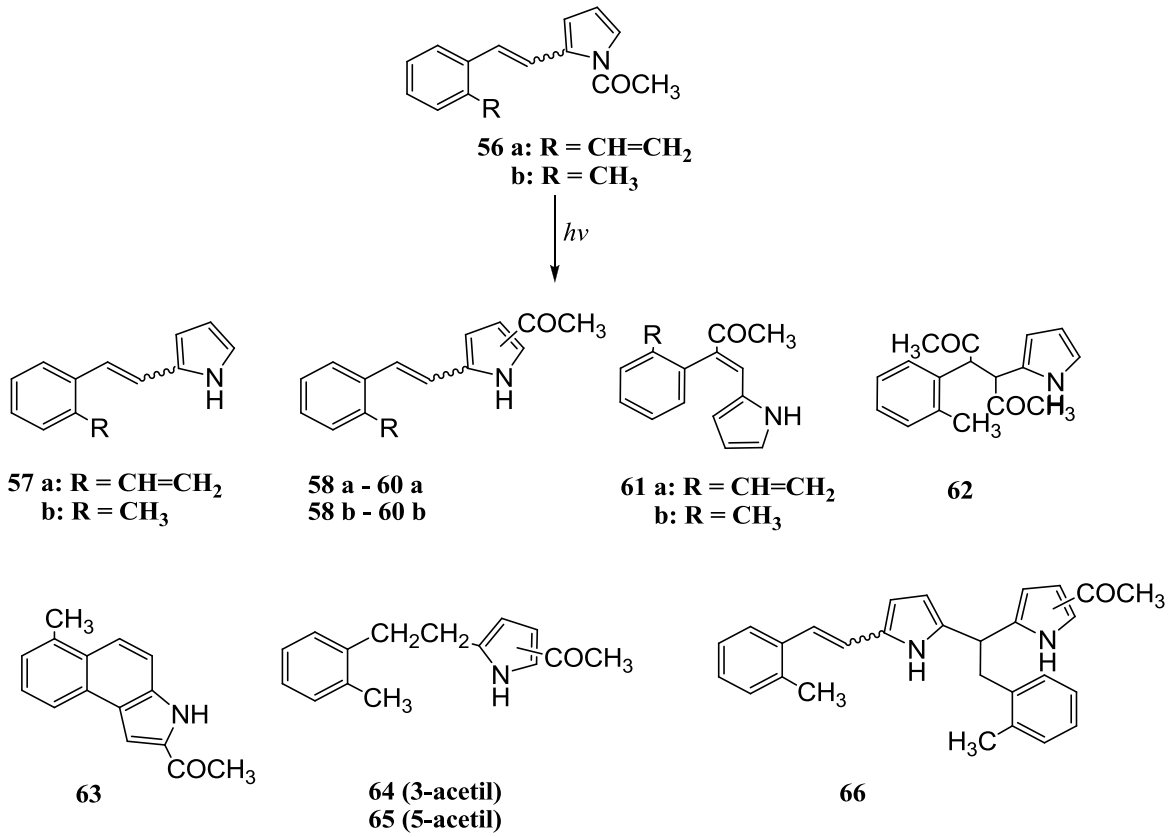
produkte **52**. Intermedijar **55** uključen je u sekundarnu intramolekulsku adiciju pirola na položaju 3 dajući benzopentaleno-pirolni derivat[1] **53** (shema 15).



Shema 15. Fotokemija metilnog dipirolnog derivata **51**.

2.1.3.1. *N*-acetil-2-stirilpiroli

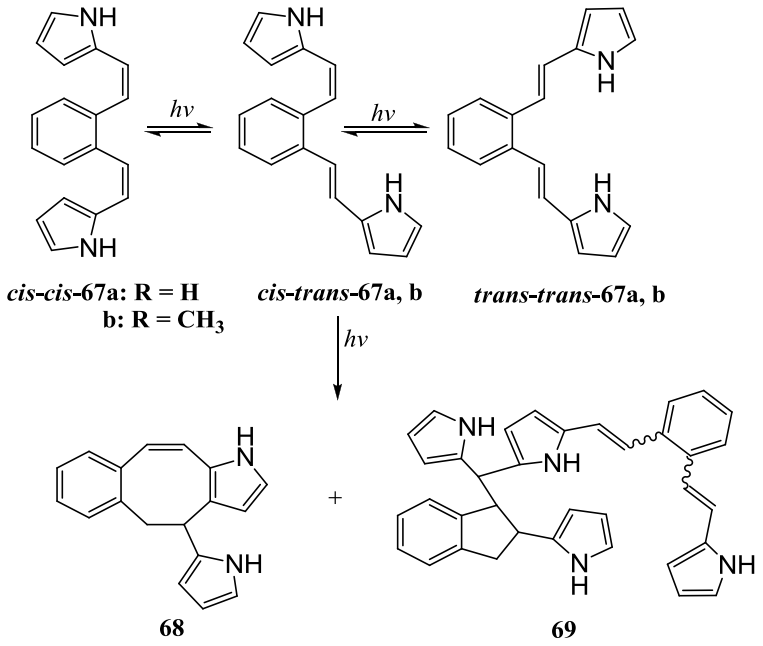
N-acetil-2-stirilpiroli (**56a**,**b**) ne podliježu reakcijama intramolekulske cikloadicije, već dolazi do deacetiliranja i nastaju produkti 2-[2-(2-vinilfenil)etenil]piroli (**57a)** i 2-[2-(2-metilfenil)etenil]piroli (**57b**), zatim fototranspozicijom acetilne grupe i cis-trans izomerizacijom nastaju produkti **58**-**61a** i **b**. Oksidativna elektrociklizacija formira 2-acetil-7-metilbenzo[*e*]indol (**63**) a adicija na dvostruku vezu daje produkte 2-[1,2-diacetil-2-(2-metilfenil)etenil]pirol (**62**), 2-[2-(2-metilfenil)etenil]-3-acetilpirol (**64**) i 2-[2-(2-metilfenil)etenil]-5-acetilpirol (**65**) dok se dimerizacijom formira produkt[6] **66** (shema 16).



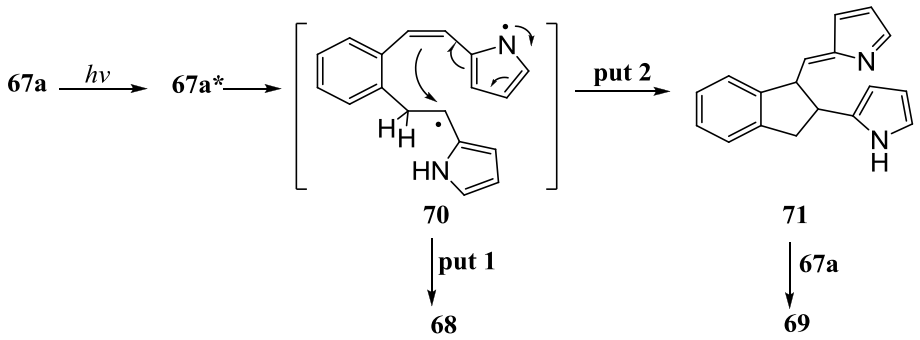
Shema 16. Fotokemija *N*-acetil-2-stirilpirola **56**.

2.1.3.2. Indanilpirolni derivati

Fotokemijski inducirana benzenska otopina **67a** intra- i intermolekulskim reakcijama daje izomere dipirola **69** i tragove 4,5-dihidro-4-(2-pirolil)benzo[5,6]ciklookta[1,2-b]pirola (**68**) (shema 17). Fotopobudom spoja **67a** dolazi do prijenosa elektrona koji je praćen prijenosom vodika i nastankom intemedijara **70**. On se može zatvoriti (**put 1**) u indanski derivat **71** koji reagira s početnim spojem **67a** i daje dimerni produkt **69**. Spoj **68** može se formirati iz intermedijara **70** različitim intramolekulskim zatvaranjem prstena (**put 2**) (shema 18).

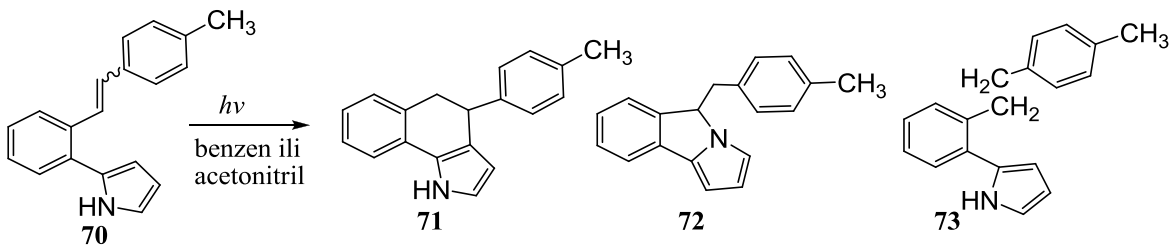


Shema 17. Fotokemija 2,2´-(1,2-fenilendivinilen)dipirola **67**.



Shema 18. Nastajanje indanskog derivata **71**.

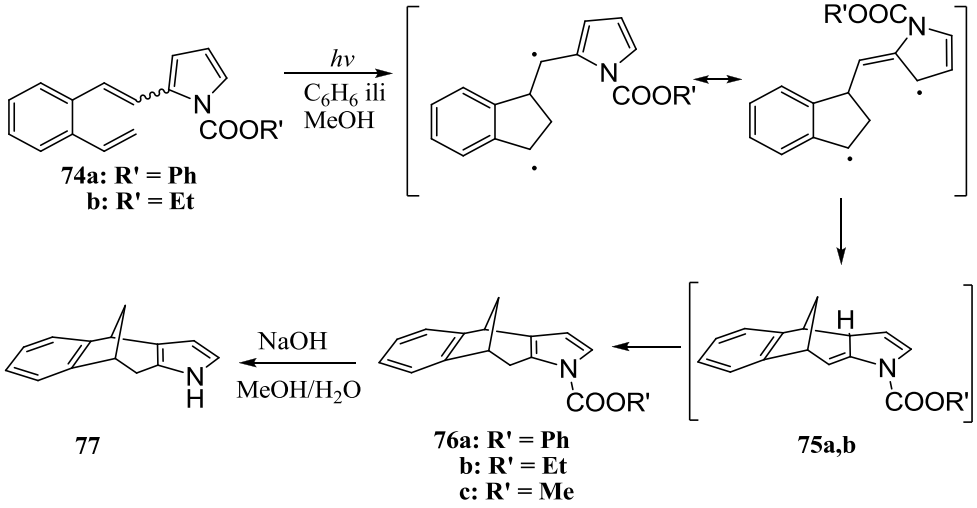
Osvjetljavanjem stilbenilpirola **70** izolirana su tri produkta (shema 19): 4,5-dihidro-4-(*p*-metilfenil)benzo[g]indol (**71**), 4*H*-4-(*p*-metilbenzil)pirolo[2,1-a]izoindol (**72**) i 2-{2-[2-(4-metilfenil)etil]fenil}pirol[7,8] (**73**).



Shema 19. Osvjetljavanje stilbenil-pirola **70**.

2.1.3.3. Pirolo-kondenzirani benzobiciklo[3.2.1]oktadieni

Alkoksikarbonilna skupina, kao supstituent na pirolnom dušiku, djeluje kao aktivacijska skupina za intramolekulsku fotocikloadicijsku reakciju i stvaranje pirol-kondenzirane benzobiciklo[3.2.1]oktadienske strukture. *N*-fenoksikarbonil- (**74a**) i *N*-etoksikarbonil-2-[2-(2-vinilfenil)]piroli (**74b**) osvjetljavanjem formiraju biciklo[3.2.1]oktadienske derivate *N*-fenoksicarbonil-1,4,9,10-tetrahidro-4,9-metanobenzo[4,5]ciklohepta[1,2-*b*]pirole (**76a** i **76b**) (shema 20) koji se lako transformiraju u 1,4,9,10-tetrahidro-4,9-metanobenzo[4,5]ciklohepta[1,2-*b*]pirol (**77**). Formiranje produkta **76** objašnjava se intramolekulskom cikloadicijom koja daje 1,4-indanski biradikal, praćen cikloheksanskim zatvaranjem prstena u spoj **75** i 1,3-pomakom vodika u spoj **76**[9].

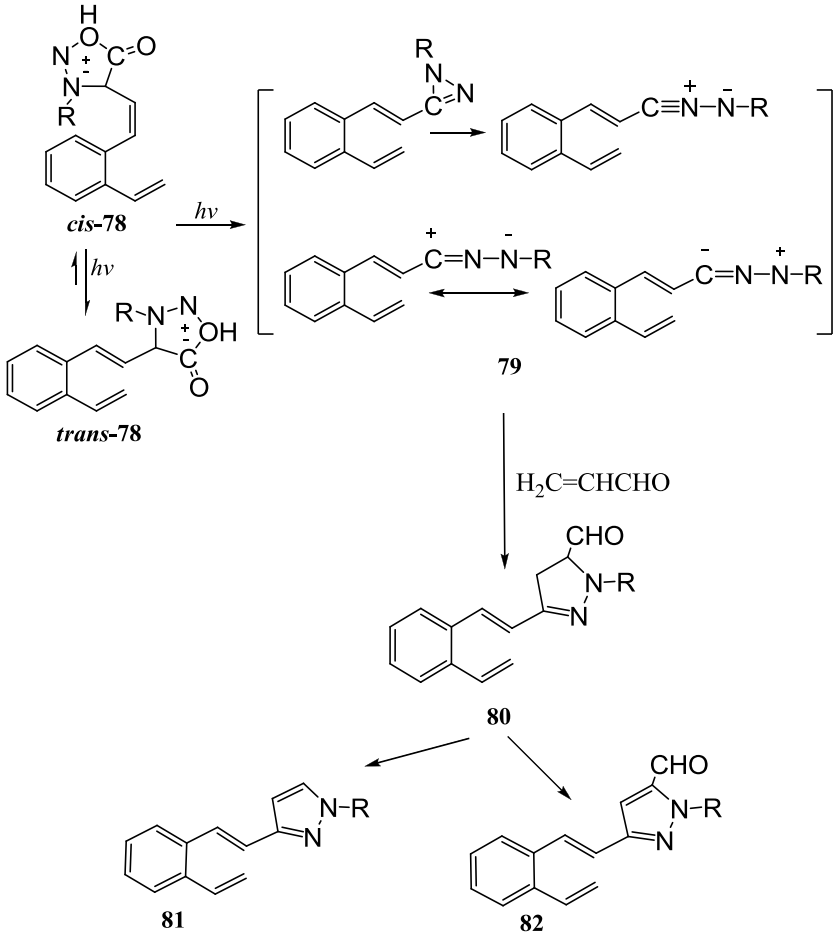


Shema 20. Osvjetljavanje *N*-fenoksikarbonil- i *N*-etoksikarbonil-2-[2-(2-vinilfenil)]pirola.

2.1.4. Sidnonski derivati *o*-divinilbenzena

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

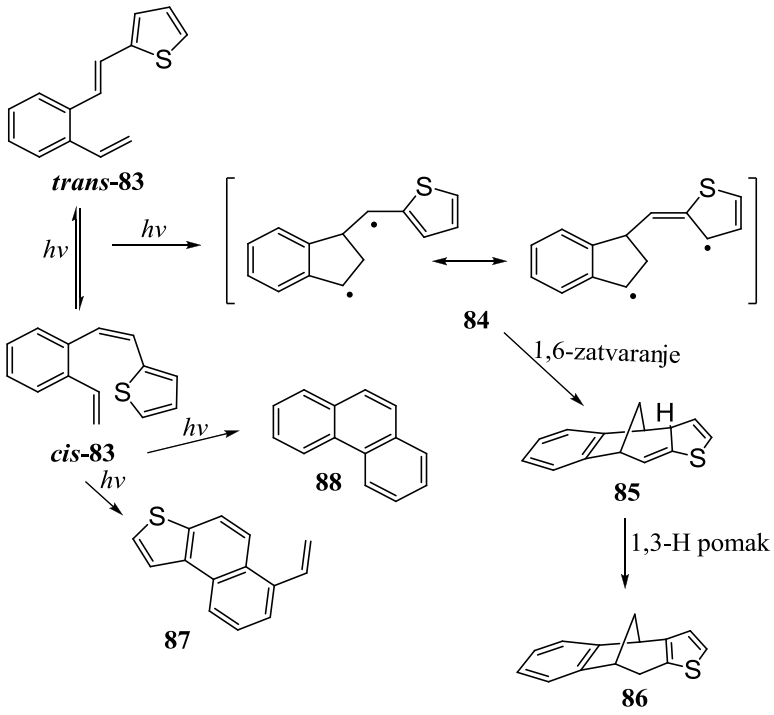
3-tolil-4-[2-(2-vinilfenil)etenil]sidnoni (**78**) podliježu brzim izomerizacijama u *trans*-izomere i fotolizi dajući nitril-imine **79** koji ne mogu reagirati intramolekulski. Osvjetljavanjem **79** regioselektivno se formira *trans*-stirilpirazolinski derivat (**80**) koji se aromatizira u pirazolne derivate *trans*-1-tolil-3-[2-(2-vinilfenil)etenil]pirazol (**81**) i *trans*-5-formil-1-tolil-3-[2-(2-vinilfenil)etenil]pirazol[10] (**82**) (shema 21).



Shema 21. Fotokemija 3-tolil-4-[2-(2-vinilfenil)etenil]sidnona **78** (R = CH_3).

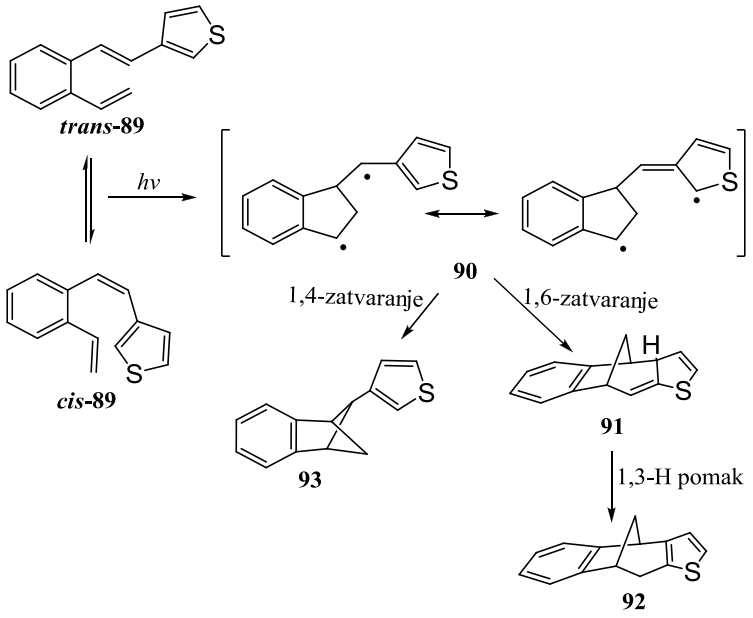
2.1.5. Fotokemijske transformacije 2- i 3-tienilnih derivata *o*-divinilbenzena

o-Vinil-tienostilbeni (**83**) pokazuju usporedivo fotokemijsko ponašanje s furanskim derivatima. Osvjetljavanjem 2-tienil supstituiranog *o*-divinilbenzena **83** (shema 22) nastaje tieno-fuzionirani benzobiciklo[3.2.1]oktadien 2,3-[3,2-*b*-tieno]-6,7-benzobiciklo[3.2.1]okta-2,6-dien (**86**), kao i male količine fenantrena (**88**) i 6-vinilnafto[2,1-*b*]tiofena (**87**). Mehanizam formiranja biciklo[3.2.1]oktadienskog derivata **86**, kao i u slučaju furanskih derivata, uključuje intramolekulsku cikloadiciju preko biradikalnog intermedijara **84** praćenu 1,6-zatvaranjem prstena u **85** i 1,3-pomakom vodika. Intramolekulska fotoinducirana [4+2] cikloadicija *cis*-**83**, praćena je eliminacijom H_2S te nastaje fenantren **88** dok fotokemijski elektrociklizacijski proces vodi do vinilnaftotiofena **87**.



Shema 22. Fotokemija *o*-vinil-tienostilbena.

Osvjetljavanjem 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofena (**89**) pod istim uvjetima kao i 2-tienilni derivat **83** daje biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **92** kao i u slučaju 2-tienil derivata **83** gdje nastaje biciklo[2.1.1]heksenski derivat *exo*-5-(3-tienil)benzobiciklo[2.1.1]-heks-2-en (**93**). Do stvaranja oba biciklička sistema dolazi preko istog intermedijara biradikala **90** nakon čega slijede 1,6- ili 1,4- zatvaranja prstena[11] (shema 23).

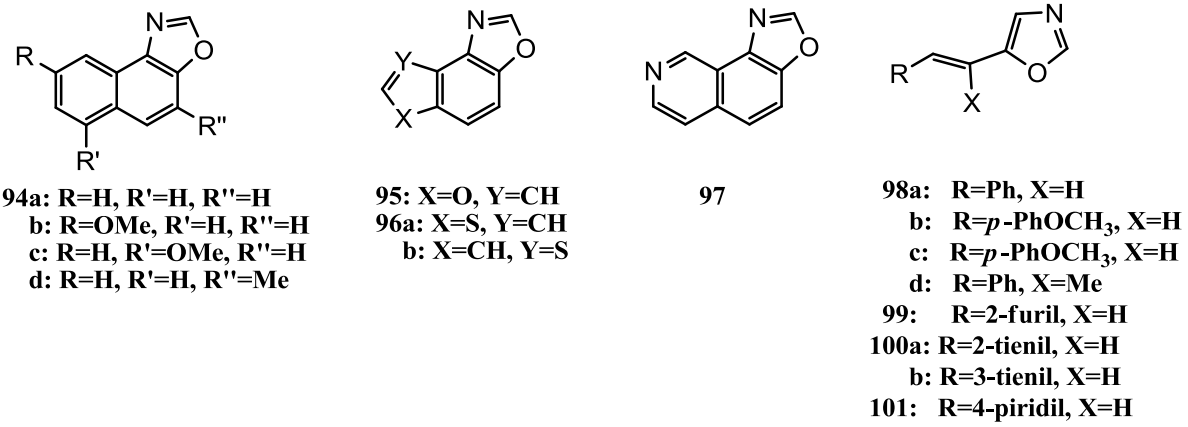


Shema 23. Osvjetljavanje 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofena.

2.1.6. Derivati oksazola

2.1.6.1. Fotokemijski pristup naftoksazolima i heterobenzoksazolima

Fotociklizacijske reakcije su jako osjetljive na utjecaj elektrona u arilnom ili heteroarilnom prstenu. Fotokemijska transformacija 5-ariletenil-/5-heteroariloksazola preko dihidrointermedijara, u naftoksazole i furo-, tieno-, i piridinobenzoksazole prikazana je na shemi 24. Elektron-donorski supstituent u *ortho* ili *para* položaju stirilne skupine povećava iskorištenje na 8- i 6-metoksinafto[1,2-*d*]oksazolu **94b,c**. Kada je benzenski prsten u stirilnoj skupini zamijenjen piridinom, kao u spoju **101**, iskorištenje na ciklizacijskom produktu **97** se snižava. Iskorištenja furo- i tieno[3,2-*e*]benzoksazola **95** i **96a** su usporediva s iskorištenjima stirilnih derivata koji posjeduju elektron-donorske supstituente. U slučaju derivata tieno[2,3-*e*]benzoksazola **96b** iskorištenje je niže uspoređujući s 2-tiofenskim i 2-furanskim derivatima[12].



94a: R=H, R'=H, R''=H
b: R=OMe, R'=H, R''=H
c: R=H, R'=OMe, R''=H
d: R=H, R'=H, R''=Me

95: X=O, Y=CH
96a: X=S, Y=CH
b: X=CH, Y=S

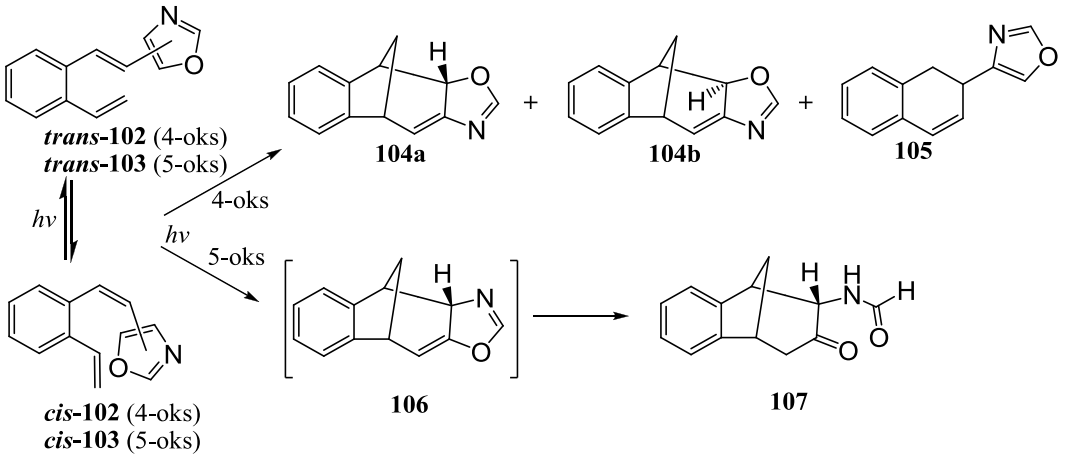
97

98a: R=Ph, X=H
b: R=*p*-PhOCH$_3$, X=H
c: R=*p*-PhOCH$_3$, X=H
d: R=Ph, X=Me
99: R=2-furil, X=H
100a: R=2-tienil, X=H
b: R=3-tienil, X=H
101: R=4-piridil, X=H

Shema 24. Naftoksazoli i furo-, tieno- i piridinobenzoksazoli.

2.1.6.2. Benzobiciklo[3.2.1]oktenski derivati

Fotokemijski fuzionirani oksazolin-benzobiciklo[3.2.1]oktadienski produkti **104** i **105** formirani su fotokemijskom intramolekulskom cikloadicijom 4- (**102**) i 5-(-2-vinilstiril)oksazola (**103**). U slučaju *cis/trans*-4-(-2-vinilstiril)oksazola (**102**) nastaju dva produkta **104a** i **104b** kao i male količine dihidronaftalenskog derivata **96**. S druge strane, u slučaju *cis/trans*-5-(-2-vinilstiril)oksazola (**103**) nastaje produkt **106,** koji spontano podliježe otvaranju oksazolinskog prstena i stvaranju benzobiciklo[3.2.1]oktenonskog derivata[13] **107** (Shema 25).

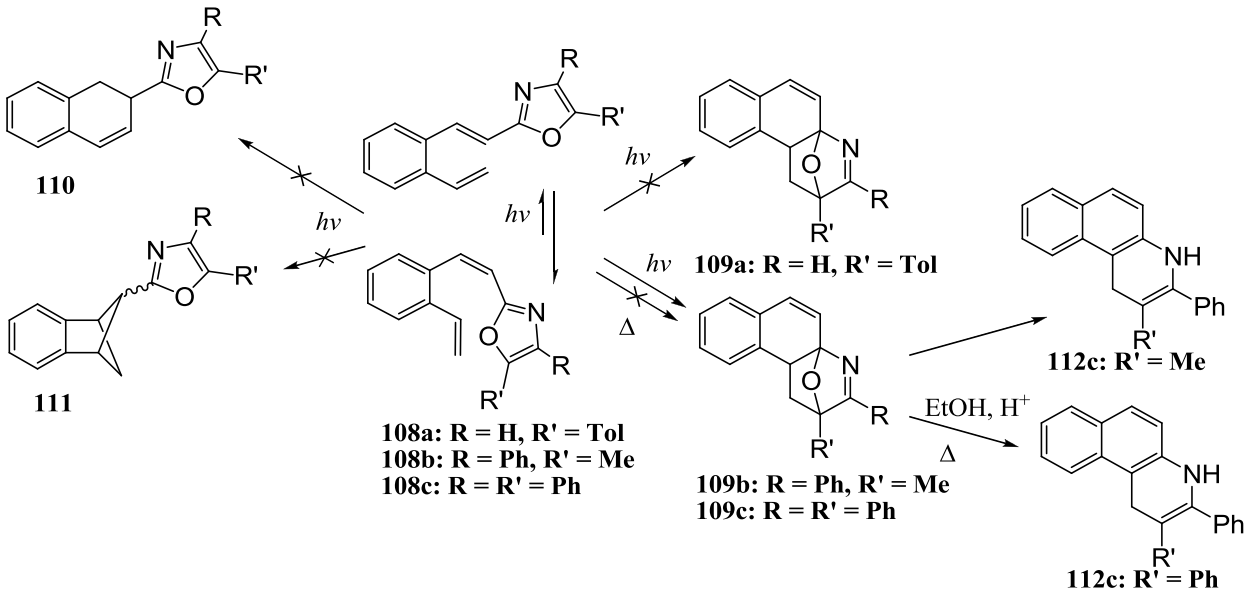


Shema 25. Fotokemija 4- i 5-(-2-vinilstiril)oksazola.

2.1.6.3. Benzo[*f*]kinolinski derivati iz oksazolnih derivata stilbena

Benzo[*f*]kinolini (nafto[2,1-*b*]piridini) su strukturni izomeri azafenantrena i postoje brojni sintetski putevi za dobivanje ovih derivata. Jedna od najučinkovitijih i jednostavnijih metoda je oksidativna fotociklizacija 2-stirilpiridinskih derivata.

Osvjetljavanje 5-metil-4fenil-[2-(2-vinilfenil)etenil]oksazola (**108b**) i 4,5-difenil-2[2-(2-vinilfenil)etenil]oksazola (**108c**) rezultira u potpuno neočekivanom fotokemijskom procesu: intramolekulskoj [4+2] cikloadiciji i stvaranju okso-premoštenih kinolinskih derivata 12-metil-13-fenil- i 12,13-difenil-15-oksa-14-azatetraciklo[10.2.1.0.0]pentadeka-2,4,6,8,13-pentaena (**109b**,**c**). Fenilni supstituent na oksazolnom prstenu ima veliki utjecaj na fotociklizacijski proces te u suprotnosti s derivatima s fenilnim supstituentom u poziciji 4 na oksazolu **108b**,**c** daje selektivno nove okso-premoštene derivate **109b**,**c** (shema 26).



Shema 26. Fotokemijska reakcija 2-(2-vinilstiril)oksazola.

U navedenom fotokemijskom procesu ne dolazi do stvaranja mogućeg fotoprodukta **110** (rezultat 6π elektrociklizacijskog procesa *o*-divinilbenzenskog dijela), kao niti do nastajanja benzobiciklo[2.1.1]heksenskog fotoprodukta **111**. Fotokemijski produkt **109b** ne može se izolirati jer se spontano transformira u 2-metil-3-fenil-1*H*,4*H*-benzo[*f*]kinolin **112b**. Fotoprodukt **109c** je stabilan i teže dolazi do otvaranja okso-mosta i transformiranja u 2,3-difenil-1*H*,4*H*-benzo[*f*]kinolin[14] **112c**.

2.2. Kemijska aktinometrija

Pobuđena specija može se vratiti iz pobuđenog stanja u osnovno različitim fotokemijskim i/ili fotofizikalnim procesima. Kvantno iskorištenje ili kvantni prinos nam govori koliko je pojedini proces učinkovit, odnosno predstavlja omjer količine molekula n_A koje podliježu određenom fotokemijskom ili fotofizikalnom procesu i količine apsorbiranih fotona n_F koje se mjere u molovima ili Ajnštajnima.

$$\Phi = \frac{n_A}{n_F}$$

Kod računanja kvantnog iskorištenja bitno je o kojemu se procesu radi. Ako se radi o kemijskoj reakciji onda se kvantno iskorištenje može računati kao omjer broja molekula koje podliježu određenoj reakciji i broja apsorbiranih fotona.

$$\Phi = \frac{broj\ molekula\ koje\ reagiraju\ u\ određenoj\ reakciji}{broj\ fotona\ koje\ su\ molekule\ apsorbirale}$$

Vrijednost kvantnog iskorištenja u pravilu se kreće u rasponu od 0 do 1. Ako nastali fotokemijski produkt podliježe daljnjim sekundarnim reakcijama koje se odvijaju iz međuprodukata nastalih primarnim fotokemijskim procesom, kvantno iskorištenje može biti veće od jedan, a vrijednost veća od dva ukazuje na lančane reakcije[15].

Aktinometrija kao mjerna metoda određuje tok fotona u sustavu specifične geometrije i u dobro definiranom spektralnom području. Aktinometar može biti fizički uređaj kao fotomultiplikator, fotodioda, bolometar, i koristi se za UV i vidljivi dio spektra, a pretvara energiju ili broj upadnih fotona u mjerljivi električni signal. Ipak, najčešće upotrebljavana aktinometrijska metoda temelji se na kemijskim aktinometrima. Kemijski aktinometar je referentna tvar koja podliježe fotokemijskoj reakciji poznatog kvantnog iskorištenja i apsorpcijskog koeficijenta kod date valne duljine za određivanje intenziteta svjetla.

U principu, svaka fotoaktivna tvar čije je kvantno iskorištenje poznato može se koristiti kao aktinometar. Za dobar aktinometar, kvantno iskorištenje treba biti, koliko je moguće, neovisno o valnoj duljini pobude, temperaturi, koncentraciji, tragovima nečistoća i kisiku. Osim toga, broj reagiranih molekula treba biti određen s prikladnim i brzim analitičkim metodama, ipak brojni predloženi aktinometri u literaturama ne zadovoljavaju sve navedene kriterije[16].

2.2.1. Uranil-oksalatni aktinometar

Uranil-oksalatni aktinometar je bio standardni aktinometar u otopini prije uvođenja kalijeva ferioksalata. Fotokemijska reakcija je:

$$H_2C_2O_4 \xrightarrow{h\nu,\ UO_2^{2+}} CO_2 + CO + H_2O$$

gdje se UO_2^{2+} ponaša kao fotosenzibilizator. Spektralno područje je 208-426 nm, s kvantnim iskorištenjem gotovo konstantnim (Φ_{CO} = 0,5-0,6). Kvantno iskorištenje za utrošak oksalata je neovisan o pH kad je on između 1 i 5 ali opada izvan toga područja. Broj oksalatnih iona transformiranih u fotokemijskom procesu određuje se titracijom aktinometrijske otopine prije i nakon osvjetljavanja s kalijevim permanganatom.

Glavne prednosti korištenja uranil-oksalata, u odnosu na fizikalne metode mjerenja svjetla, su konstantno kvantno iskorištenje i visoki apsorpcijski faktor u širokom području valnih duljina,

velika osjetljivost i preciznost, zajedno s jednostavnošću rukovanja i dostupnosti fotokemijskog materijala[16,17].

2.2.2. Ferioksalatni aktinometar

Ferioksalat je najpouzdaniji i najpraktičniji aktinometar za UV i vidljivu svjetlost do 500 nm a predložili su ga Hatchard i Parker 1956. godine. Pod svjetlosnom pobudom kalijev ferioksalat se raspada prema slijedećim jednadžbama:

$$Fe(C_2O_4)_3^{3-} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + C_2O_4^{\cdot -} + 2C_2O_4^{2-}$$

$$Fe(C_2O_4)_3^{3-} + C_2O_4^{\cdot -} \xrightarrow{\Delta} Fe^{2+} + 2CO_2 + 3\,C_2O_4^{2-}$$

Količina željeznih iona formiranih tijekom perioda osvjetljavanja prati se pretvorbom u crveno obojani fenantrolinski kompleks (ε =11100 L mol^{-1} cm^{-1} kod λ_{max} = 510 nm), a apsorbancija otopine je mjera količine svjetlosti koju je apsorbirao aktinometar. Molovi željeznih iona formirani u osvjetljavanom volumenu su dani prema izrazu

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

gdje je V_1 osvijetljeni volumen, V_2 je alikvot osvijetljene otopine uzete za određivanje željeznih iona, V_3 je konačni volumen nakon kompleksiranja sa fenantrolinom (sve u mL), l je duljina optičkog puta osvjetljavane ćelije, ΔA(510 nm) optička razlika u apsorbanciji između osvijetljene otopine i one neosvijetljene, ε(510 nm) je molarni apsorpcijski koeficijent kompleksa Fe(fenan)$_3^{2+}$. Prema tome, molovi fotona apsorbirani osvjetljavanjem otopine prema jedinici vremena ($Nh\nu / t$) su:

$$Nh\nu / t = \frac{molovi\ Fe^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F}$$

gdje je Φ_λ kvantno iskorištenje željeznih iona proizvedeni pri osvjetljavanoj valnoj duljini, t je vrijeme osvjetljavanja, i F je srednji dio svijetla koji je apsorbirala ferioksalatna otopina (to je bitno kada je osvjetljavanje provedeno u vidljivom dijelu spektra, gdje aktinometrijska otopina ne apsorbira svu upadnu svijetlost). Ovisnost kvantnog iskorištenja o valnoj duljini osvjetljavanja je opsežno proučavana, tablica 1 daje većinu dostupnih podataka.

Tablica 1. Kvantna iskorištenja nastajanja željezovih iona iz kalijeva ferioksalata kao funkcija valne duljine pobude.

λ (nm)	$[Fe(C_2O_4)_3^{3-}]$ (mol L^{-1})	Φ_{Fe}^{2+}
222	0.006	0.50
230	0.006	0.67
238-240	0.006	0.68
248	0.006	1.35
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
363.8	0.006	1.28
365.6	0.006	1.21
365.6	0.005	1.20
365.6	0.006	1.26
392	0.006	1.13
405-407	0.006	1.14
406.7	0.006	1.19
416	0.006	1.12
436	0.006	1.11
436	0.15	1.01
436	0.005	1.07
458	0.15	0.85
458	0.015	1.10
468	0.15	0.93
480	0.15	0.94
488	0.08	1.08
509	0.15	0.86
514.5	0.16-0.20	0.90
520	0.15	0.65
530	0.15	0.53
546	0.15	0.15
550	0.15	0.15

Otopina kalijevog ferioksalata(III) može se prirediti neposredno pred mjerenje miješanjem otopina $Fe_2(SO_4)_3$ i $K_2C_2O_4$, ali je preferirana upotreba krute kompleksne soli.

Kalijev ferioksalat predstavlja idealnu opću namjenu kemijskog aktinometra za upotrebu preko širokog raspona valnih duljina, i za mnoge namjene je superioran uranil oksalatu. Njegove prednosti su: visoka selektivnost, visoka preciznost, nisko područje valnih duljina,

dobra stabilnost fotolitičkih produkata i produkata fotolize, jednostavnost rukovanja, primjena preko širokog područja intenziteta i kvantno iskorištenje koje nije ovisno o sastavu otopine[16,17].

2.2.3. Jodid-jodatni aktinometar (KI/KIO_3)

Jodid-jodatni aktinometar je uveo Rahn, koji spektrometrijski mjerio kvantno iskorištenje produkta I_3^-. Aktinometar je pogodan za područje valnih duljina od 200-320 nm, zapravo 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. Kvantna iskorištenja ovog aktinometra pri različitim valnim duljinama ozračivanja su poznata i dostupna u literaturama, a reakcija koja se događa pri osvjetljavanju je:

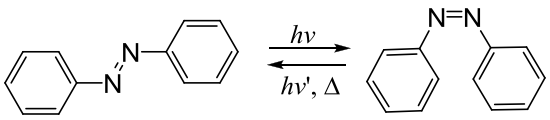
$$8I^- + IO_3^- + 3H_2O \xrightarrow{h\nu} I_3^- + 6OH^-$$

2.2.4. Fotokromni aktinometri

Fotokromni aktinometri baziraju se na fotokromnoj reakciji, fotoreverzibilnoj ili termoreverzibilnoj, stoga aktinometrijska otopina može biti regenerirana osvjetljavanjem ili zagrijavanjem, s prednostima jednostavnne upotrebe, preciznosti i višekratnog korištenja.

2.2.4.1. Azobenzen

Azobenzen podliježe karakterističnoj *trans-cis* fotoizomerizaciji (shema 27):



Shema 27. *trans-cis* fotoizomerizacija azobenzena.

Termički ili fotokemijski reverzibilne reakcije mogu se koristiti za obnavljanje aktinometrijskih otopina, čineći ih ponovno upotrebljivima, ali podrazumijeva se da

temperatura mora biti održavana što je moguće niža, iako su temperature između 15° i 25°C van utjecaja na vrijednosti kvantnog iskorištenja.

Za termičku *cis* → *trans* reakciju u izooktanu dobivena konstanta brzine je $k = 1.37\times10^{-4}$ min^{-1}. Obje fotoreakcije i napredna (*trans* → *cis*) i povratna (*cis* → *trans*) opširno su proučavane u mnogim otapalima (tablica 2), i koriste se kao aktinometrijske reakcije, prva u rasponu 275-340 nm, druga u rasponu 350-440 nm i također za 254 nm.

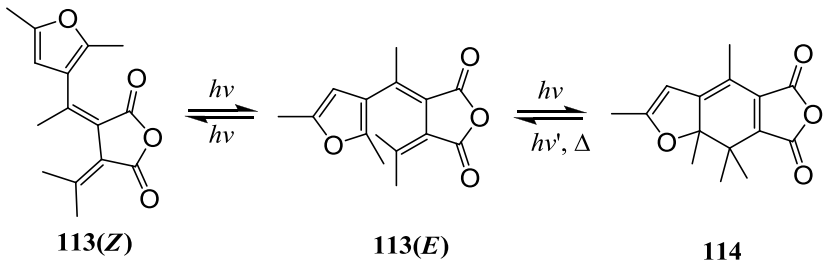
Tablica 2. Kvantna iskorištenja za izomerizaciju azobenzena kao funkcija valne duljine pobude.

λ (nm)	**[azobenzen] (mol L^{-1})**	**T(°C)**	**Solvent**	**$\Phi_{t\rightarrow c}$**	**$\Phi_{c\rightarrow t}$**
254	2.5×10^{-5}	25	izooktan	0.13	0.44
254	6×10^{-4}	sobna temperatura	metanol	0.26	0.31
280	6×10^{-4}	sobna temperatura	metanol	0.12	0.34
313	6×10^{-4}	sobna temperatura	metanol	0.13	0.30
313	4×10^{-5}-2×10^{-3}	sobna temperatura	metanol	0.14	
313	2×10^{-5}-5×10^{-4}	20	metanol		0.37
313	10^{-5}-10^{-4}	sobna temperatura	etanol	0.12	0.31
313	1×10^{-5}-2×10^{-3}	15-25	etanol	0.22	0.69
313	4×10^{-5}-2×10^{-3}	sobna temperatura	izopropanol	0.10	0.50
313	2×10^{-5}-5×10^{-4}	20	H_2O-EtOH		0.40
313	2×10^{-5}-5×10^{-4}	20	MeCN		0.35
313	2×10^{-5}-5×10^{-4}	20	THF		0.40
313	2.5×10^{-5}/1×10^{-3}	25	izooktan	0.10	0.41/0.42
313	4×10^{-5}-2×10^{-3}	sobna temperatura	cikloheksan	0.10	0.42
313	2×10^{-5}-5×10^{-4}	20	cikloheksan		0.40
313	2×10^{-5}-5×10^{-4}	20	*n*-heksan		0.44
334	6×10^{-4}	sobna temperatura	metanol	0.15	0.30
365	6×10^{-4}	sobna temperatura	metanol	0.15	0.35
365	1×10^{-5}-2×10^{-3}	15-25	etanol	0.20	0.60
365	2.5×10^{-5}/1×10^{-3}	25	izooktan	0.12	0.48
365	4×10^{-5}-2×10^{-3}	sobna temperatura	cikloheksan	0.14	
405	6×10^{-4}	sobna temperatura	metanol	0.20	0.57
405	2.5×10^{-5}/1×10^{-3}	25	izooktan	0.23/0.21	0.55/0.51
436	4×10^{-5}-2×10^{-3}	sobna temperatura	metanol	0.28	
436	6×10^{-4}	sobna temperatura	metanol	0.22	0.63
436	1×10^{-5}-2×10^{-3}	15-25	etanol	0.36	0.45
436	10^{-5}-10^{-4}	sobna temperatura	etanol	0.24	0.53
436	4×10^{-5}-2×10^{-3}	sobna temperatura	izopropanol	0.26	0.42
436	2.5×10^{-5}/1×10^{-3}	25	izooktan	0.28/0.27	0.55
436	4×10^{-5}-2×10^{-3}	sobna temperatura	cikloheksan	0.28	0.55
436	10^{-3}	25	benzen	0.26	0.46

U UV području mogu se koristiti uvjeti potpune apsorpcije svjetlosti, dok u vidljivom, kada je *cis*-izomer osvijetljen, prethodno osvjetljavanje *trans*-izomera je potrebno da bi se proizvelo fotostacionarno stanje. Kinetička analiza se može napraviti iz spektrometrijskih podataka koristeći dvije različite metode: a) tangenta izomerizacije u originu i b) Mauserova metoda za linearizaciju kinetičke krivulje, korištena od Gauglitza i Hubiga.

2.2.4.2. Fulgid Aberchrome 540

Svijetlo žuti fulgid (*E*)-2-[1-(2,5-dimetil-3-furil)-etiliden]-3-izopropiliden jantarni anhidrid (**113**), komercijalnog imena Aberchrome 540 (shema 28), smatra se prikladnim aktinometrom u bliskom UV i vidljivom području, zbog njegove reverzibilne fotociklizacije u crveni ciklizirani izomer 7,7a-dihidro-2,4,7,7,7a-pentametilbenzo(b)furan-5,6-dikarboksilni anhidrid (**114**). Kvantno iskorištenje ove fotociklizacije (Φ = 0.2) neovisno je o temperaturi u rasponu od 10° do 40°C i ciklizaciji za fotokoloraciju. Fotokoloracija kod 254 nm praćena je fotodegradacijom i nije preporučljivo korištenje aktinometra ispod 300 nm.



Shema 28. Fulgid Aberchrom 540.

Navedeni spoj više nije dostupan od Aberchromicsa, ali može se sintetizirati prema Darcyevoj metodi. Prema Helleru i Langanu, jedna od glavnih prednosti ovog fulgida je kemijska stabilnost i reverzibilnost fotociklizacijske reakcije. Aktinometar se može koristiti u području 310-370 nm i 435-545 nm. Ipak, reverzibilna fotociklizacija se natječe s 113(*E*)⇌113(*Z*) fotoizomerizacijskom reakcijom, čija kvantna iskorištenja kod 365,6 nm su 0,13 (*E*→*Z*) i 0,12 (*Z*→*E*). Fotostacionarno stanje ovisi o valnoj duljini osvjetljavanja. Stoga je predloženo ne koristiti ponovno osvijetljenu otopinu kada je aktinometar korišten u području 310-370 nm[16].

2.2.5. Aktinometar Reineckeova sol

Ovaj aktinometar temelji se na fotosupstitucijskoj reakciji kojoj je podvrgnuta Reineckova sol u vodenoj otopini. Osvjetljavanje UV i vidljivom svjetlošću uzrokuje supstituciju SCN^- liganda molekulom vode:

$$[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^- + H_2O \xrightarrow{h\nu} [Cr(NH_3)_2(SCN)_3(H_2O)] + SCN^-$$

Broj fotona određen je iz otpuštenih SCN^- iona. Ti ioni su kompleksirani dodatkom željezova nitrata i apsorpcija rezultirajućeg crvenog kompleksa je mjerena kod λ_{max} = 450 nm (ε = 4300 $L^{-1}cm^{-1}$):

$$Fe^{3+} + SCN^- \longrightarrow Fe(SCN)^{2+}$$

Kvantno iskorištenje fotoreakcije pokazuje jedino malu ovisnost o valnoj duljini osvjetljavanja u području 316-750 nm. S obzirom da kvantno iskorištenje ovisi o pH bitno je prije osvjetljavanja odrediti da li je pH vodene otopine Reineckove soli između 5,3 i 5,5. Reineckova sol komercijalno je dostupna kao amonijeva sol[16].

2.2.6. Drugi aktinometri

Drugi odabrani aktinometri u tekućoj fazi prikazani su u tablici 3. Odabir kriterija je pouzdanost procedure korištene za osvjetljavanje i jednostavnost analitičke metodologije[16].

Tablica 3. Odabrani aktinometri u tekućoj fazi.

Spoj	λ (nm)	Otapalo	Analitička metoda
trans-2-nitrocimtaldehid	313,366	MeOH	Abs. 440, HPLC
penta-1,3-dien/benzofenon	313,366	benzen	GC
cikloheksa-1,3-dien/benzofenon	313,366	benzen	GC
9,10-dimetil-antracen	334-395	Freon 113	Abs. 324 nm
2,2'4,4'-tetraizopropilazobenzen	350-390	*n*-heptan	Abs. 365 nm
$Ru(bpy)_3^{2+}/Co(NH_3)_5Cl^{2+}$	360-540	voda	Fotostruja
$Ru(bpy)_3^{2+}$/peroksidi-sulfat	366,405,436	voda	Abs. 450
hematoforfirin/TAN	366-546	voda	EPR
5,12-difeniltetracen	405-500	Freon 113	Abs. 383
DCM stiren boja	410-540	$CHCl_3$, MeOH	HPLC
mezo-difenilheliantren	475-610	toluen	Abs. 429 nm
mezo-difenilheliantren/metilen plavo	610-670	$CHCl_3$	Abs. 405
mezo-difenilheliantren/HITC	670-795	$CHCl_3$	Abs. 405

2.3. Wittigova reakcija

U 1954. godini, Georg Wittig objavio je metodu za sintezu alkena iz aldehida i ketona koristeći spojeve zvane fosforni ilidi i za svoj rad dobio je 1979. Nobelovu nagradu za kemiju.

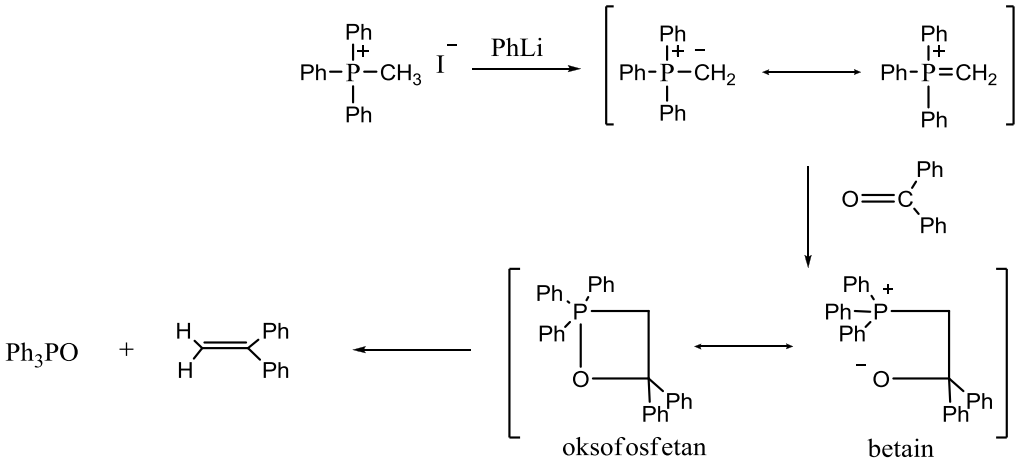
Wittigova reakcija ima široku primjenu u organskoj sintezi za pripremu alkena, a karakterizira je reakcija aldehida ili ketona s trifenil fosfonijevim ilidom (tzv. Wittigov reagens). Reakcija ima niz prednosti u odnosu na druge metode dobivanja nove dvostruke C=C veze, jer u Wittigovoj reakciji položaj dvostruke veze u produktu je nedvosmislen i točno određen, a visoka selektivnost osigurava da alken uvijek izravno zamjenjuje karbonilnu skupinu.

Wittigove reakcije razvijene su u pouzdane postupke za sintezu širokog raspona alkena često s visokom *E*- ili *Z*-stereoselektivnosti. Primjenom nestabilizirajućih ilida reakcija rezultira gotovo isključivo *Z*-alkenskim produktima. S druge strane za dobivanje *E*-alkena koriste se stabilizirajući ilidi, ili nestabilizirajući ilidi ali pomoću Schlosserove modifikacije Wittigove reakcije. Pažljivim izborom fosfornih reagensa i uvjeta reakcije može se utjecati na *E*- i *Z*-stereoselektivnost. Prema tome obzirom na njihovu prirodu, Wittigove reakcije moguće je podijeliti na tri glavne skupine: klasična Wittigova reakcija upotrebom fosfonijevih ilida, Horner-Wadsworth-Emmons-ova (HWE) reakcija fosfonatnih aniona i Horner-Wittigova reakcija fosfinoksidnih aniona. Svaka od navedenih reakcija ima svoje prednosti i nedostatke što uvelike utječe na odabir metode za određenu ciljanu sintezu. Pa tako su fosfonati u HWE reakciji znatno reaktivniji od klasične Wittigove reakcije gdje su stablizirani ilidima, i zato reagiraju s ketonima i aldehidima. Još jedna prednost HWE reakcije u odnosu na klasičnu Wittigovu reakciju je ta što su produkti fosfora topljivi u vodi i stoga se lako odvajaju od željenog produkta.

U slučaju Horner-Wittigovih (HW) reakcija, upotreba litijeve baze omogućava izoliranje i odvajanje dijastereomernih intermedijara *β*-hidroksi-fosfinoksida. Svaki dijastereomer se tada može posebno tretirati bazom da bi se dobio odgovarajući alken visoke geometrijske čistoće. HW reakcija, kao i HWE reakcije, dovodi do nusprodukta fosfinata koji je topiv u vodi i time se lako odvaja od ciljanog alkena.

2.3.1. Reakcijski mehanizam klasične Wittigove reakcije

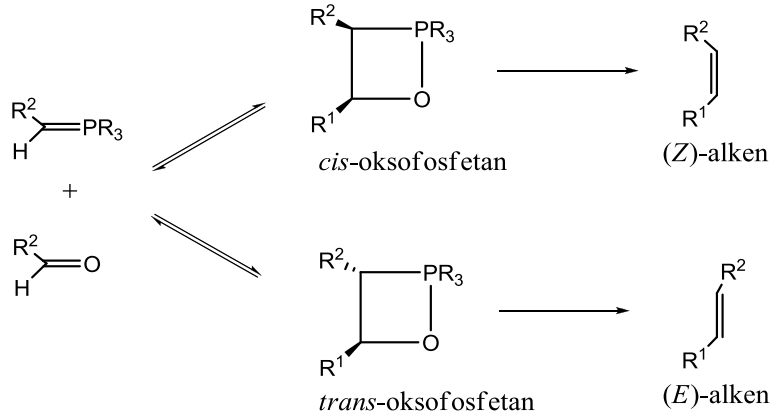
Mehanizam Wittigove reakcije u kojoj fosfonijev ilid reagira s aldehidom ili ketonom pri čemu dobivamo odgovarajući alken i fosfin-oksid prikazan je na shemi 29.



Shema 29. Mehanizam Wittigove reakcije.

Prvi korak uključuje stvaranje nove veze između nukleofila i elektrofila, gdje nukleofilni fosforni ilid s elektrofilnim karbonilnim ugljikom aldehida ili ketona daje dipolarni intermedijar betain. U drugom koraku iz betaina se formira četveročlani oksofosfetanski prsten. I u zadnjem koraku raspada se oksofosfetan i daje trifenilfosfin-oksid i alken.

Nedavna istraživanja pokazala su da se predstavljeni reakcijski mehanizam ne može uzeti u obzir za sve eksperimentalne rezultate. Postojanje i pretvorba betaina još uvijek je predmet rasprave i u tijeku istraživanja. Postoje dokazi da fosfonijevi ilidi mogu reagirati s karbonilnim spojevima preko [2 + 2] cikloadicije izravno iz oksofosfetana (shema 30).

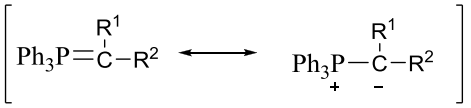


Shema 30. Intermedijari u Wittigovoj reakciji.

Stereoselektivnost produkta povezana je s mehanizmom same reakcije, stoga reakcija karbonilnog spoja s ilidom stvara *cis*- i *trans*-oksofosfetan koji u konačnici daju *Z*- i *E*-alkene.

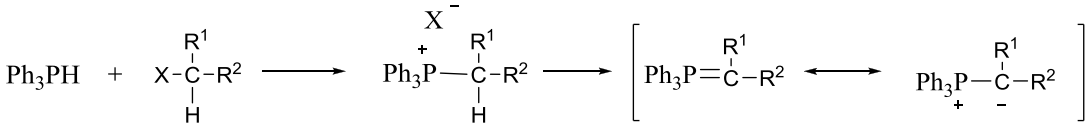
2.3.2. Fosfonijevi ilidi (Wittigov reagens)

Fosfonijevi ilidi su rezonantni hibridi s negativnim nabojem na ugljiku i imaju karakter karbaniona koji je odgovoran za nukleofilni napad na karbonilni ugljik (shema 31).



Shema 31. Rezonantni hibrid fosfonijevog ilida.

Fosfonijevi ilidi najčešće su pripremljeni reakcijom fosfonijeve soli s bazom a fosfonijeva sol se obično priprema iz fosfina i alkil-halogenida kao što je prikazano na shemi 32.



Shema 32. Mehanizam priprave ilida.

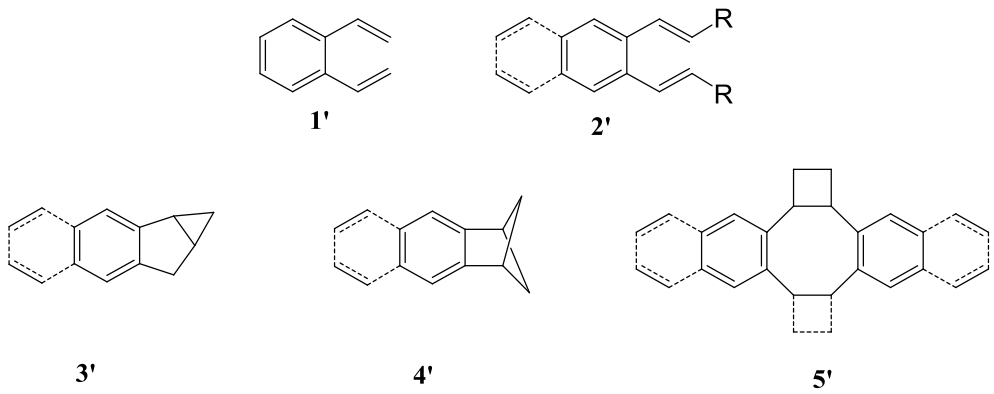
Stabilizirajući ilidi su oni koji posjeduju elektron-akceptorsku skupinu (npr. R = CN; CO_2CH_3). Takvi ilidi su manje reaktivni od drugih ilida i obično reagiraju samo s aldehidima pod termodinamičkim uvjetima dajući *E*-alkene. Prema tome, manje steričkih smetnji i preferirani *trans*-oksofosfetan dovode do nastanka *E*-alkena. S druge strane nestabilizirajući ilidi posjeduju elektron-donorsku skupinu (npr. alkilna skupina), te reakcijom s aldehidima ili ketonima pod kinetičkom kontrolom nastaju *Z*-alkeni. Dodavanjem drugog ekvivalenta jake baze, obično alkillitija, u reakcijama s nestabilizirajućim ilidima preferirano nastaju *E*-alkeni[18].

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. UVOD

Fotokemijske [2+2] cikloadicije pripadaju boljim sintetskim putevima za stvaranje ciklobutanskih i oksetanskih derivata koji mogu služiti kao intermedijari za druge spojeve posebno za pripremu prirodnih produkata. Sa stajališta mehanističke i preparativne fotokemije među najistraživanijim od svih organskih kromofora su stilbeni i stilbenoidni spojevi što može biti pronađeno u brojnim radovima i istraživanjima. *o*-Vinil supstituirani heterostilbenski derivati prikladni su supstrati za jednostupanjska zatvaranja prstena u fuzionirane heteroaromatske benzobiciklo[3.2.1]oktadiene[1].

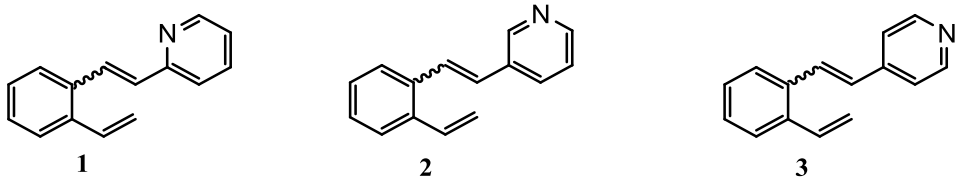
Tako su Pomerantz, Meinwald i Mazzochi, s ciljem proučavanja heksatrienskih sustava i sinteza policikličkih struktura objavili prve fotokemijske reakcije *o*-divinilbenzena (**1'**, slika 1) prije četrdeset godina. Intramolekulskom fotokemijskom ciklizacijom spoja **1'** kao i srodnih alkilnih derivata **2'** a zatim vinilciklopropan-ciklopentenskim pregrađivanjem dobivene su benzobiciklo[3.1.0]heksenske strukture tipa **3'**. U tom mehanizmu nastajanja bicikličke strukture sudjeluju 2 benzenska π-elektrona analogno fotoreakcijama 1,3,5-heksatrienskog sustava.[2]



Slika 1. Fotokemijske reakcije *o*-divinilbenzena.

Daljnjim studijem *o*-divinilnaftalena nađeno je da 1,2-divinilnaftalen također daje strukturu tipa **3'**, dok 2,3-divinilnaftalen (**2**; R = R' = H) daje i biciklo[2.1.1]heksensku strukturu tipa **4'**. Nastajanje strukture **4'** usporedivo je s fotokemijskim ponašanjem 1,5-heksadiena. Mono- i disupstituirani derivati *o*-divinilbenzena **2'** koji reagiraju u smislu intra- i/ili intermolekulske fotocikloadicije daju policikličke spojeve strukture tipa **3'**–**5'**. Priroda samog supstituenta kao i njegov položaj u mono- i disupstituiranim derivatima *o*-divinilbenzena pokazali su znatan utjecaj na tijek fotokemijske reakcije i formiranje različitih policikličkih spojeva sa strukturama[2] **3'**–**5'** (Slika 1).[2]

U ovom radu sintetizirani su spojevi s piridinskom jezgrom vezanom u položaju 2, 3 i 4 na stilbenski sustav odnosno spojevi 2-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (**1**), 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (**2**) i 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (**3**) (slika 2) te je detaljno studirano njihovo ponašanje u pobuđenom stanju koje je opisano mehanistički i aktinometrijskim mjerenjima.

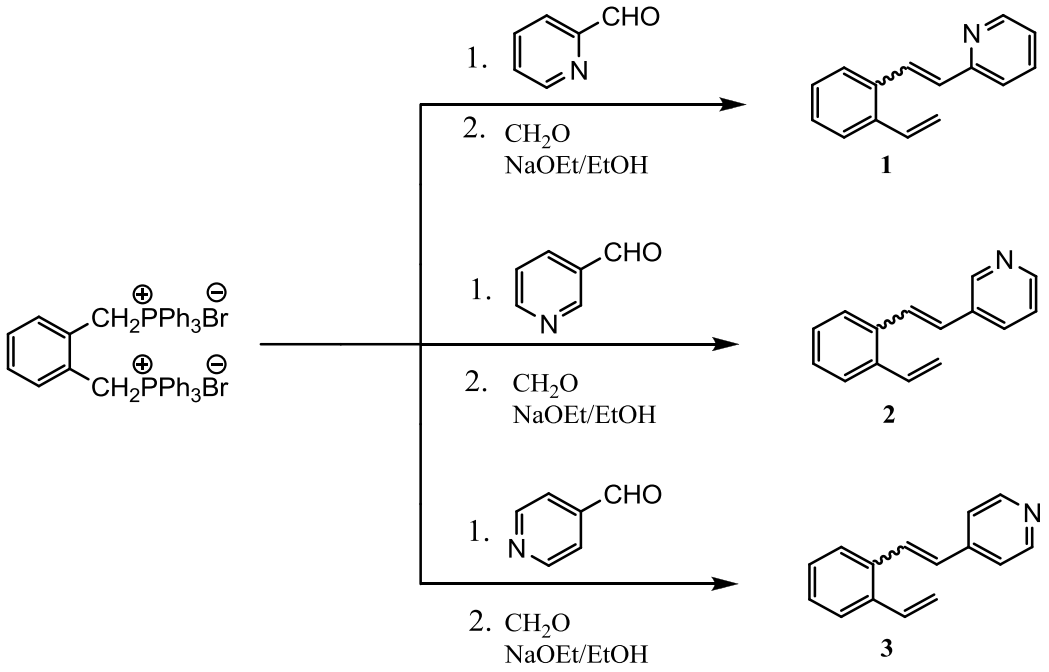


1 **2** **3**

Slika 2. Sintetizirani spojevi **1**-**3** s piridinskom jezgrom.

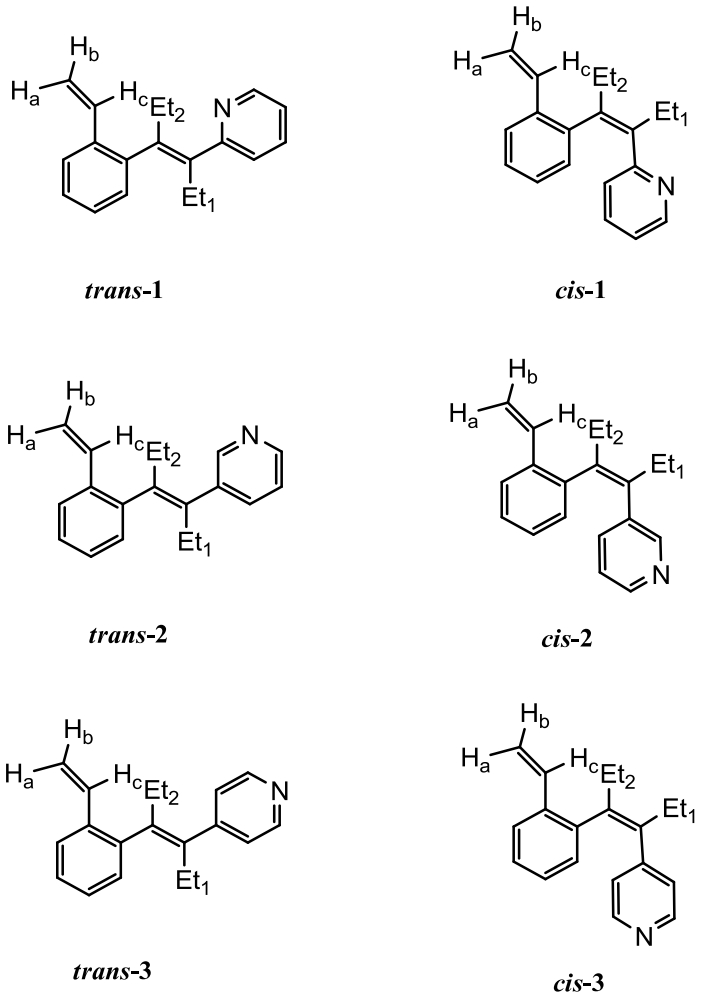
3.2. Sinteza i spektroskopska svojstva 2/3/4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (1-3)

Za sintezu spojeva 2-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**1**), 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**2**) i 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**3**) korištena je Wittigova reakcija (shema 1), opisana u teorijskom uvodu (poglavlje 2.3., shema 27), iz jednog ekvivalenta difosfonijeve soli *α, α′-o*-ksilendibromida, jednog ekvivalenta 2/3/4-piridinkarbaldehida (**4**, **5**, **6**) i pet ekvivalenata paraformaldehida uz natrijev etoksid kao bazu (shema 1).



Shema 1. Sinteza 2/3/4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**1**,**2**,**3**).

Prikazanom Wittigovom reakcijom nastaje smjesa *cis*- i *trans*- izomera (slika 3), obzirom na relativnu stabilnost ilida.

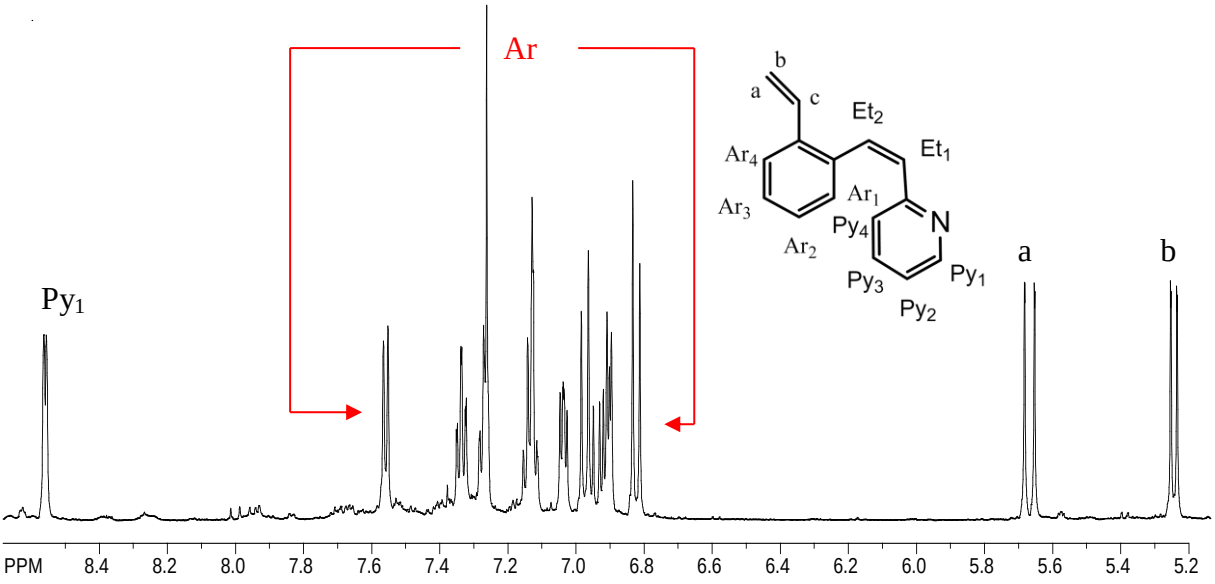


Slika 3. Konfiguracijski izomeri 2-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**1**), 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**2**) i 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**3**).

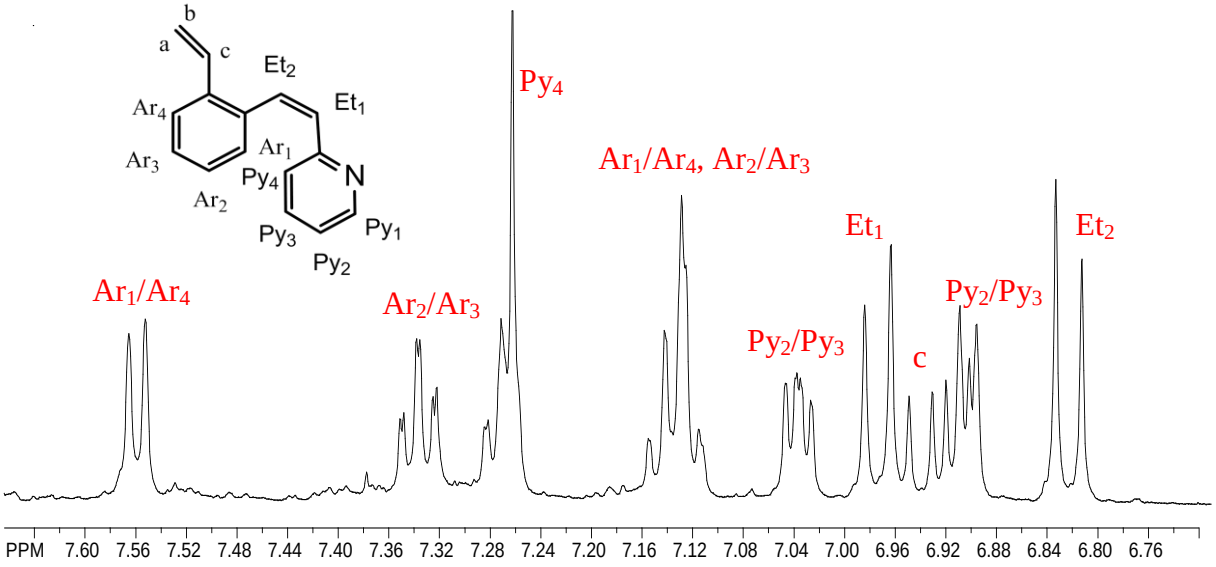
U svim slučajevima dobivene su smjese geometrijskih izomera pojedinih spojeva. Prema ^{1}H NMR spektrima u reakcijskoj smjesi omjer dobivenih *cis*- i *trans*- izomera spoja **1** iznosio je 2:3, a omjer dobivenih *cis*- i *trans*- izomera spojeva **2** i **3** 1:3. Izomeri su odvojeni uzastopnim kolonskim kromatografijama na silikagelu uz petroleter/dietileter (~8:2) kao eluens. Struktura izomera potvrđena je raznim spektroskopskim metodama.

Snimljeni su ^{1}H i ^{13}C NMR spektri čistih izomera spojeva *cis*- i *trans*- **1**-**3**.

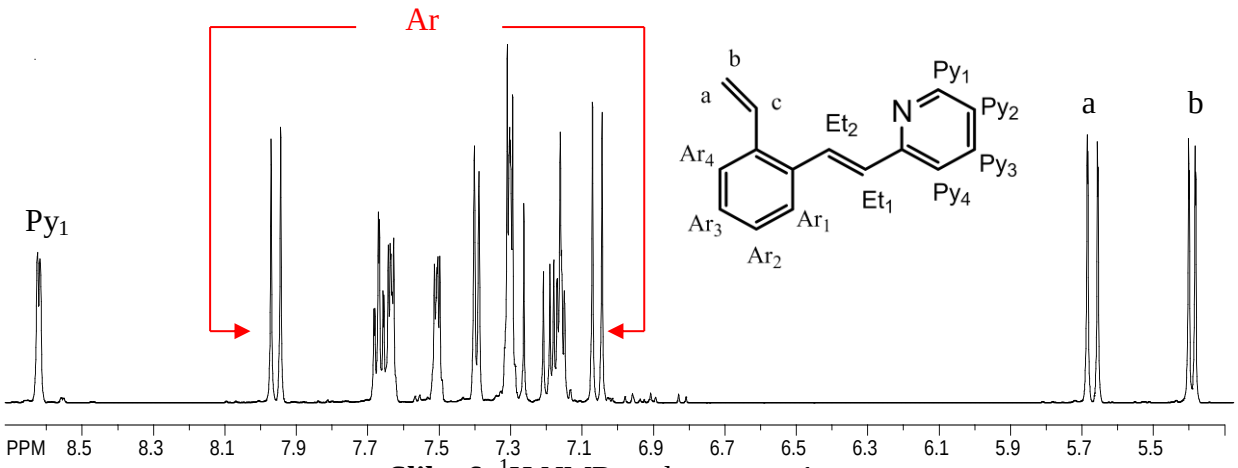
Na slikama 4-7 prikazani su dijelovi ^{1}H NMR spektra u kojem se nalaze karakteristični signali za etenske, vinilne, piridinske i aromatske protone *cis*- i *trans*- izomera spoja **1**.



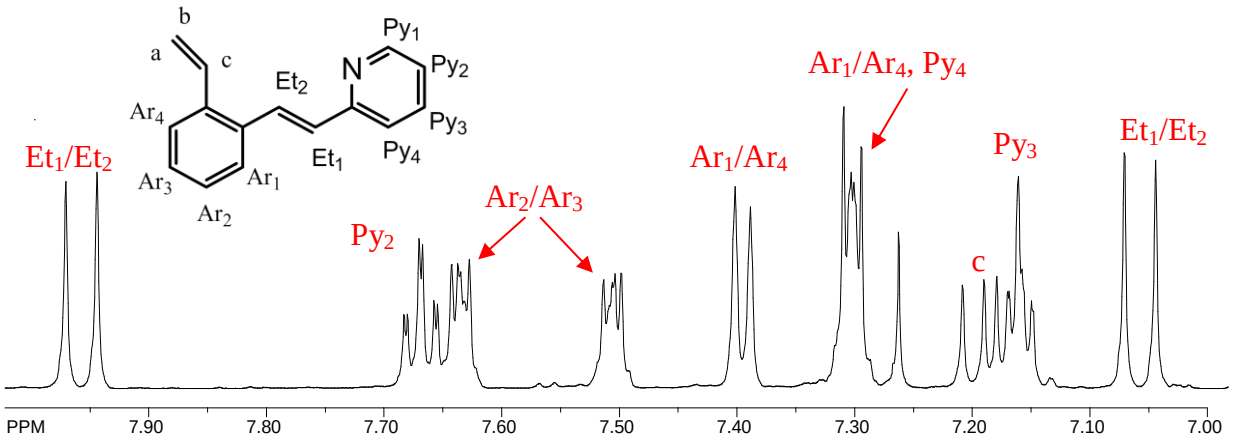
Slika 4. ^{1}H NMR spektar *cis*-**1**.



Slika 5. Aromatski dio ^{1}H NMR spektra *cis*-**1**.



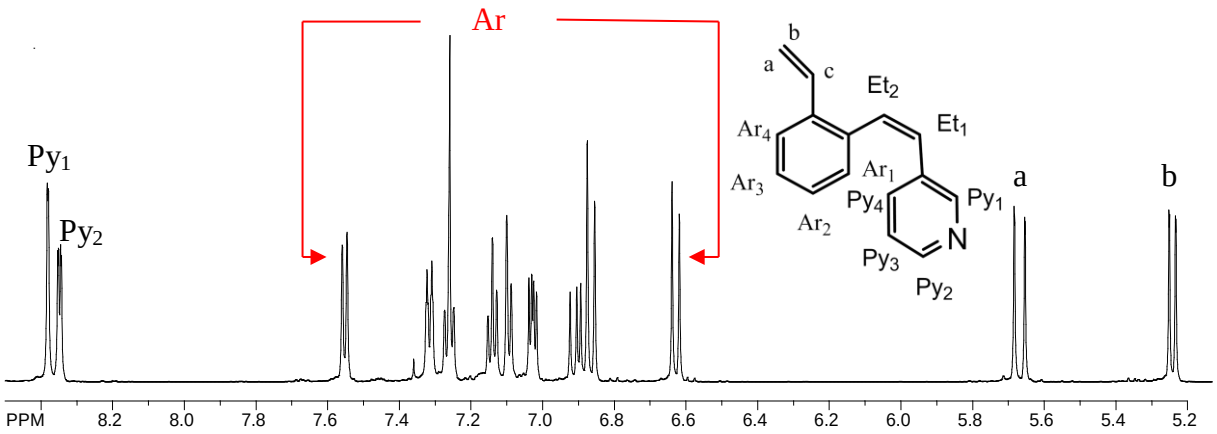
Slika 6. ^{1}H NMR spektar *trans*-**1**.



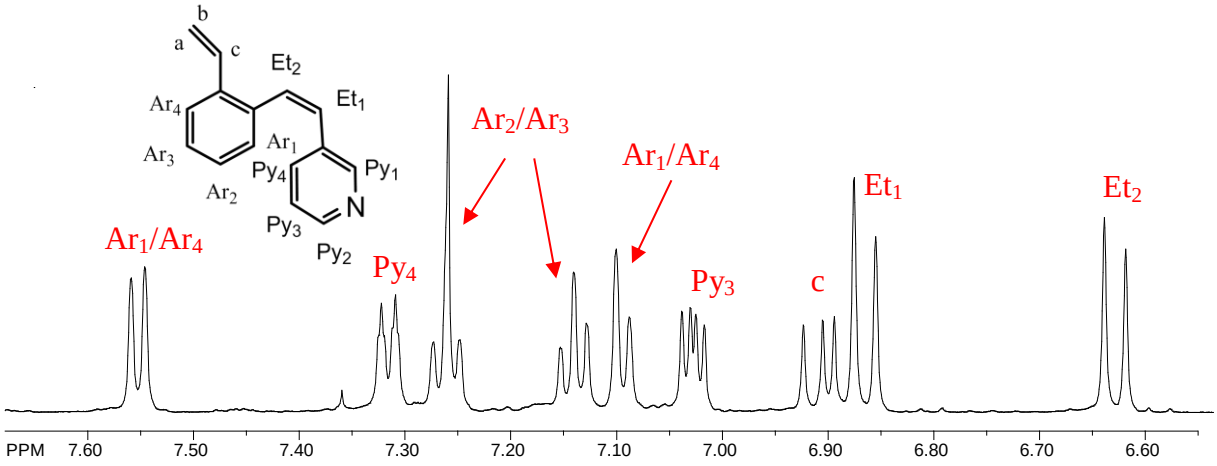
Slika 7. Aromatski dio ^{1}H NMR spektra *trans*-**1**.

Za *cis*-**1** izomer (slika 4 i 5) vidljiv je dublet-dubleta na 6,93 ppm, koji se pripisuje c protonu koji se nalazi na *α*–položaju *o*-supstituirane vinilne skupine. Isti proton kod *trans*-**1** izomera (slika 6 i 7) nalazi se na 7,19 ppm. Pomak protona u niže magnetsko polje objašnjava se većom planarnošću sustava kod *trans*-geometrijskih izomera. Nadalje na 6,97 ppm vidljiv je dublet sa konstantom sprege 12,3 Hz, kao i dublet na 6,82 ppm s identičnom konstantom sprege. Sprega od ~12 Hz označava *cis*-konfiguraciju i time smo potvrdili o kojem se izomeru radi. Etenski dubleti, kod *trans*-izomera, nalaze se na 7,95 i 7,05 ppm sa spregom od 16 Hz, koja je karakteristična za *trans*- sustave i to je bio način potvrde izomera kojeg smo proučavali. Kod *cis*-sustava na 8,56 ppm vidljiv je dublet sa spregom 4,4 Hz koji pripada protonu Py_1, a na 7,03 i 6,90 ppm vidljivi su protoni Py_2/Py_3, pri čemu ne možemo sa sigurnošću odrediti koji signal pripada Py_2, a koji Py_3 protonu. A kod *trans*-sustava proton Py_1 vidljiv je na 8,56 ppm, dok su protoni Py_2/Py_3 vidljivi na 7,67 i 7,16 ppm. Iz usporedbe spektara vidljivo je da su piridinski protoni pomaknuti u spektru prema nižem polju.

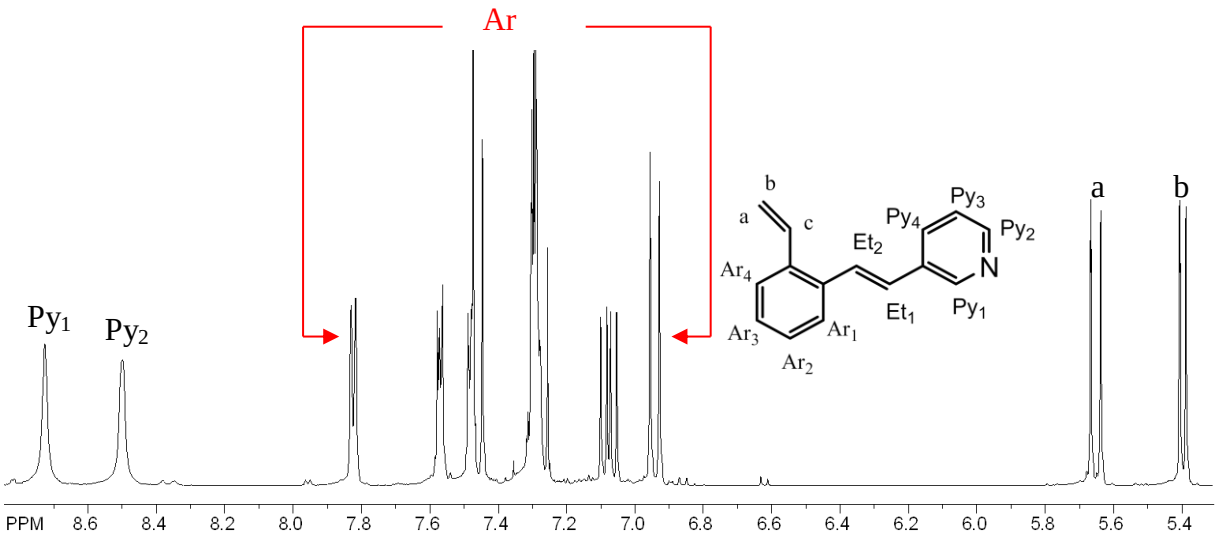
Na slikama 8-11 prikazani su dijelovi ^{1}H NMR spektra u kojem se nalaze karakteristični signali za etenske, vinilne, piridinske i aromatske protone *cis*- i *trans*-izomera spoja **2**.



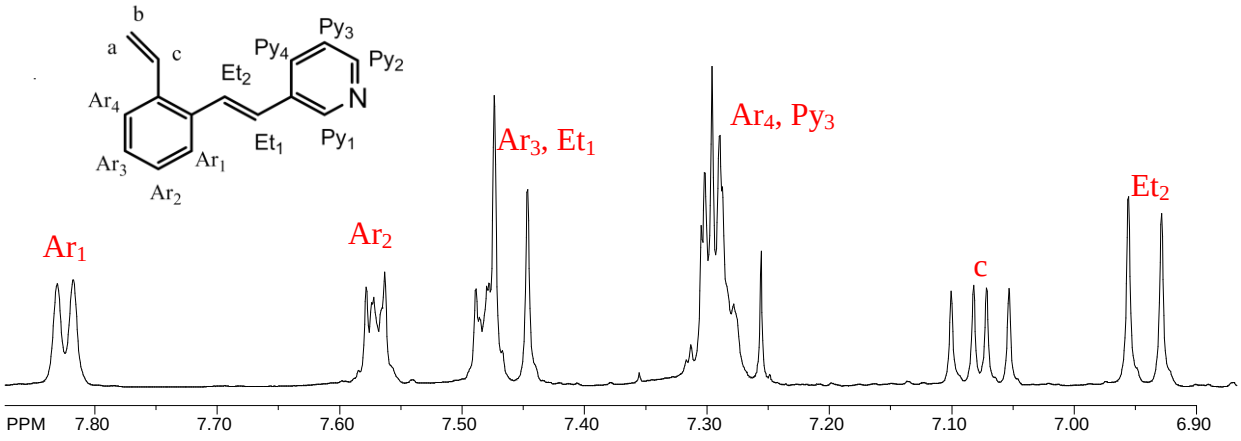
Slika 8. ^{1}H NMR spektar *cis*-**2**.



Slika 9. Aromatski dio ^{1}H NMR spektra *cis*-**2**.

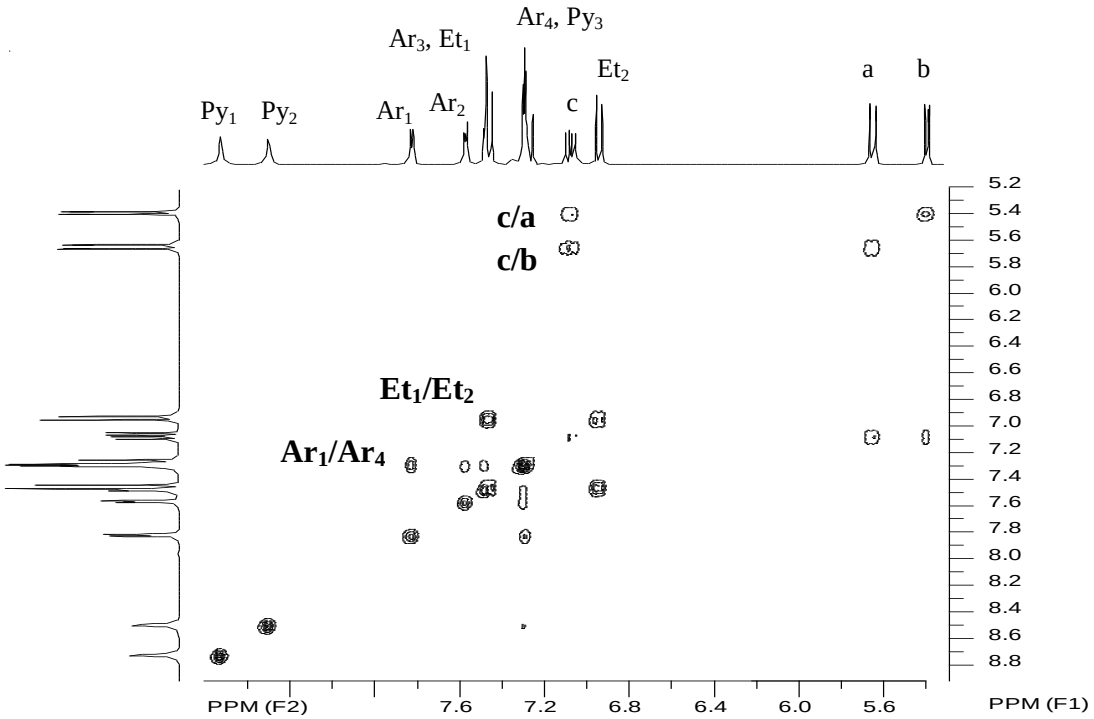


Slika 10. ^{1}H NMR spektar *trans*-**2**.



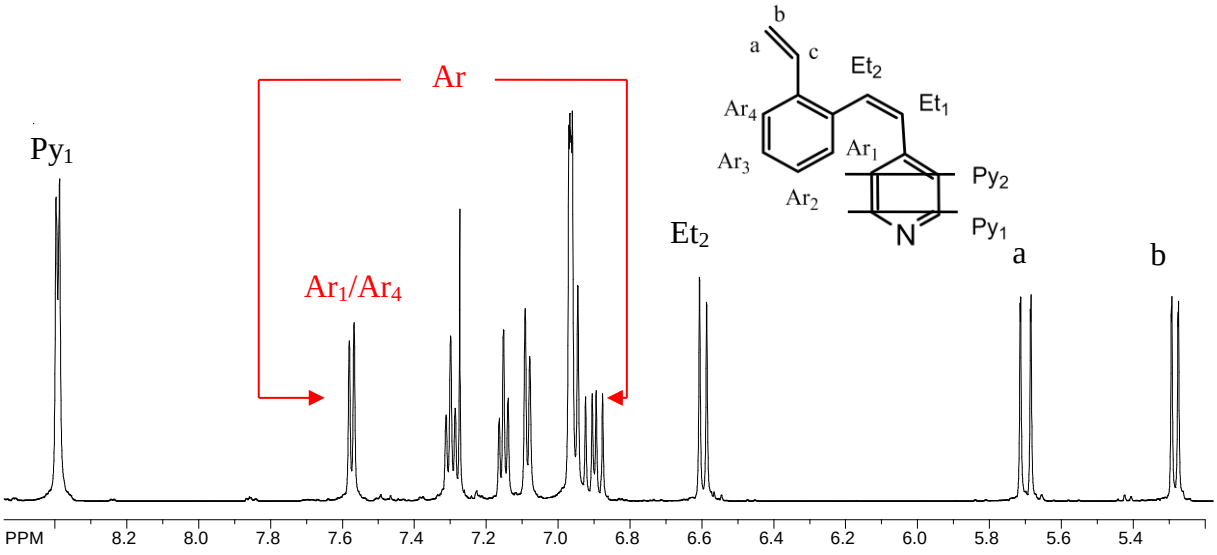
Slika 11. Aromatski dio ^{1}H NMR spektra *trans*-**2**.

Za *cis*-**2** izomer (slika 8 i 9) vidljiv je dublet-dubleta na 6,90 ppm, koji se pripisuje c protonu koji se nalazi na *α*–položaju *o*-supstituirane vinilne skupine. Isti proton kod *trans*-**2** izomera (slika 10 i 11) nalazi se na 7,08 ppm. Pomak protona u niže magnetsko polje objašnjava se većom planarnošću sustava kod *trans*-geometrijskih izomera. Nadalje na 6,63 ppm vidljiv je dublet s konstantom sprege od 12,1 Hz, kao i dublet na 6,86 ppm s identičnom konstantom sprege. Sprega od ~12 Hz označava *cis*-konfiguraciju i to je bio način pomoću kojeg smo potvrdili konfiguraciju. Kod *trans*-izomera jedan Et_2 dublet nalazi se na 6,95 ppm sa spregom od 16,4 Hz, a drugi je bilo vrlo teško odrediti zbog mnogobrojnih multipleta koji se nalaze u spektru. Primjenom COSY spektra (slika 12) odredili smo da je multiplet na 7,47 ppm u sprezi sa Et_2 i pomoću toga zaključili da se tamo nalazi Et_1. Konstanta sprege od ~16 Hz je karakteristična za *trans*-sustave i to je bio način potvrde izomera kojeg smo proučavali. Na 8,38 ppm vidljiv je dublet sa spregom od 1,70 Hz koji pripada protonu Py_1, a na 8,35 ppm vidljiv je proton Py_2 s istom konstantom sprege od 1,70 Hz kod *cis*- sustava, a kod *trans*-sustava proton Py_1 vidljiv je na 8,73 ppm, a Py_2 na 8,50 ppm. Iz usporedbe spektara vidljivo je da su piridinski protoni pomaknuti u spektru prema nižem polju.

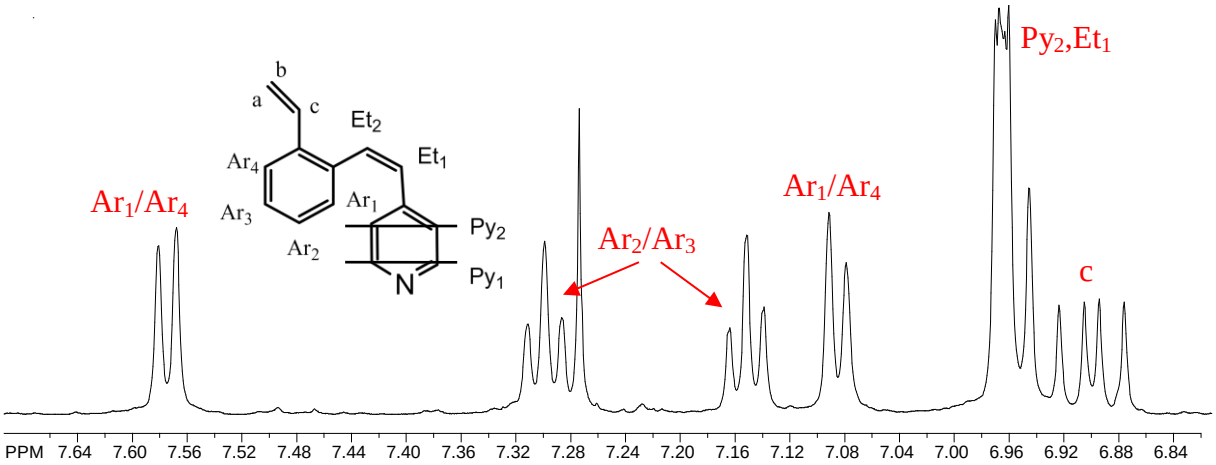


Slika 12. COSY spektar izomera *trans*-**2**.

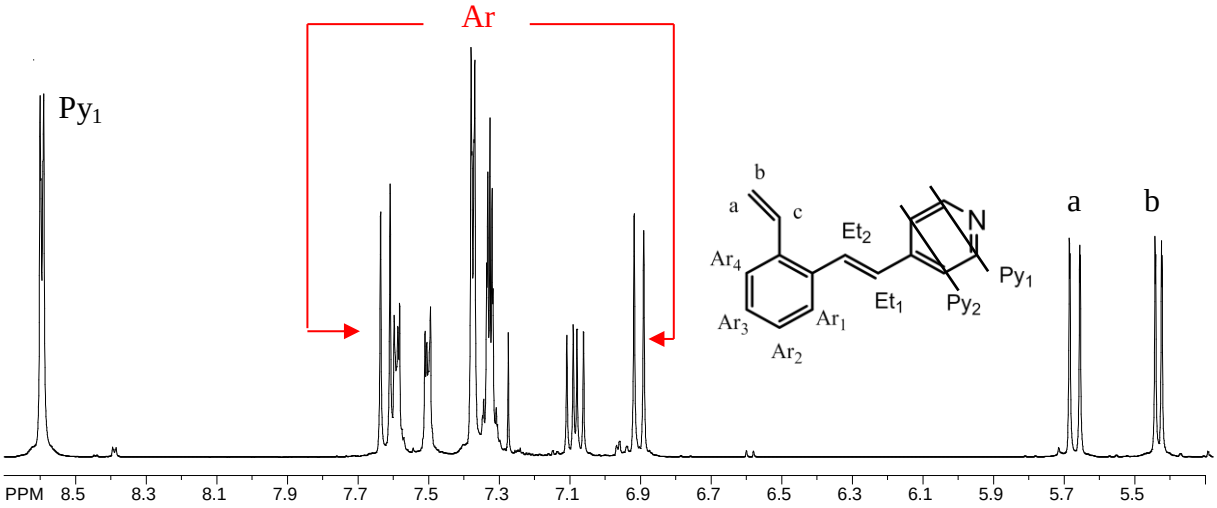
Na slikama 13-16 prikazani su dijelovi ^{1}H NMR spektra u kojem se nalaze karakteristični signali za etenske, vinilne, piridinske i aromatske protone *cis*- i *trans*-izomera spoja **3**.



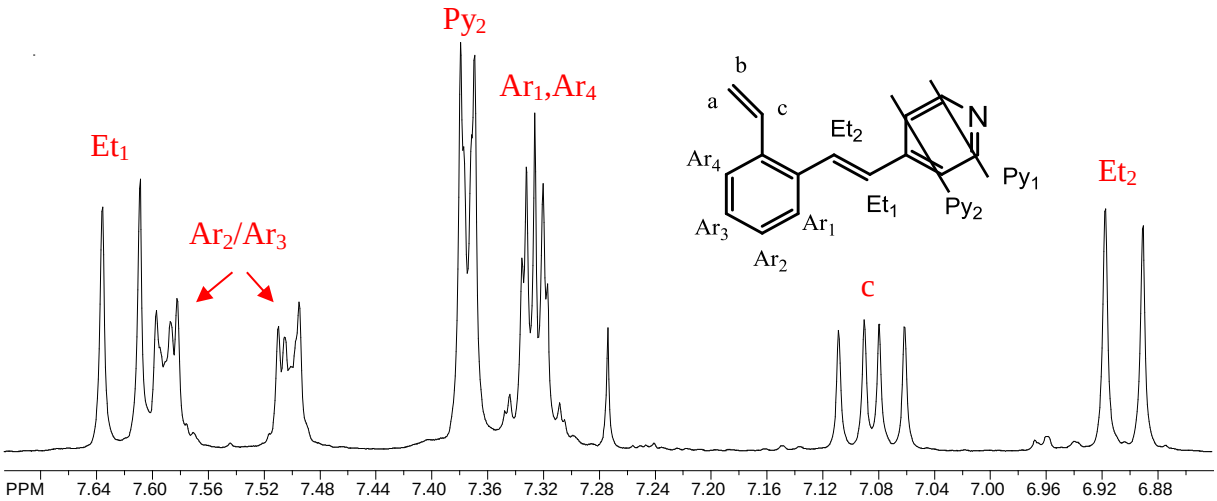
Slika 13. ^{1}H NMR spektar *cis*-**3**.



Slika 14. Aromatski dio ^{1}H NMR spektra *cis*-**3**.



Slika 15. ^{1}H NMR spektar *trans*-**3**.



Slika 16. Aromatski dio ^{1}H NMR spektra *trans*-**3**.

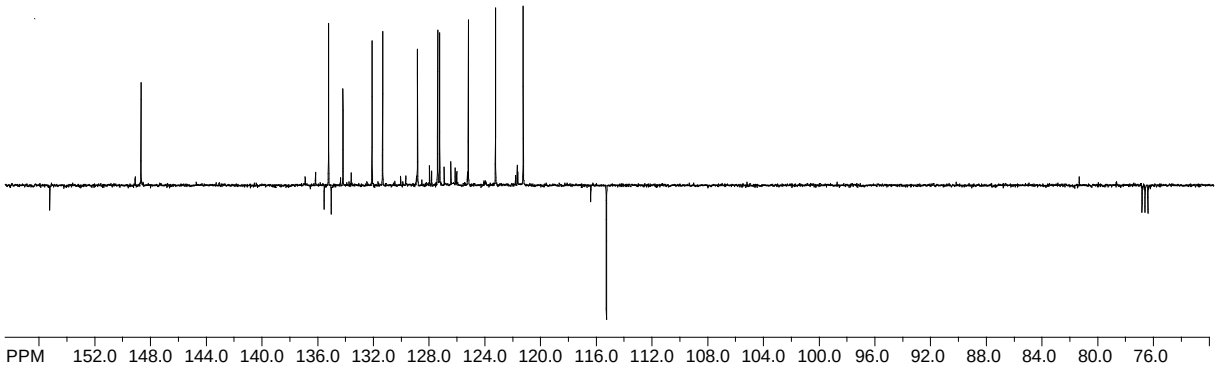
Za *cis*-**3** izomer (slika 13 i 14) vidljiv je dublet-dubleta na 6,88 ppm, koji se pripisuje c protonu na *α*–položaju *o*-supstituirane vinilne skupine. Isti proton kod *trans*-**2** izomera (slika 15 i 16) nalazi se na 7,06 ppm, dakle, pomaknut je u niže polje. Pomak protona u niže magnetsko polje objašnjava se većom planarnošću sustava kod *trans*-geometrijskih izomera. Nadalje, na 6,58 ppm vidljiv je dublet s konstantom sprege od 12,16 Hz, a na 6,95 nalazi se multiplet u kojem je određeno da se nalazi drugi etenski proton. Sprega od ~12 Hz označava *cis*-konfiguraciju i to je bio način pomoću kojeg smo utvrdili da se radi o tom izomeru. Kod *trans*-izomera jedan Et_2 dublet nalazi se na 6,88 ppm sa spregom od 16,18 Hz, a Et_1 se nalazi na 7,60 ppm s konstantom sprege od 16,25 Hz. Možemo reći da su konstante sprege oba etenska protona jednake i predstavljaju konstantu sprege koja je karakteristična za *trans*-sustave. Na 8,38 ppm vidljiv je dublet sa spregom od 6,19 Hz koji pripada protonima Py_1, a na 6,95 ppm u multipletu određeno je da se nalaze protoni Py_2 kod *cis*-sustava, a kod *trans*-sustava proton Py_1 vidljiv je na 8,58 ppm, a Py_2 na 5,90 ppm. Zbog prisutnosti dušika u aromatskom prstenu vodik u njegovoj blizini pomaknut je u niže polje.

Tablica 1. Kemijski pomaci piridinskih, vinilnih i etenskih protona *cis*- i *trans*- izomera spojeva **1**-**3**.

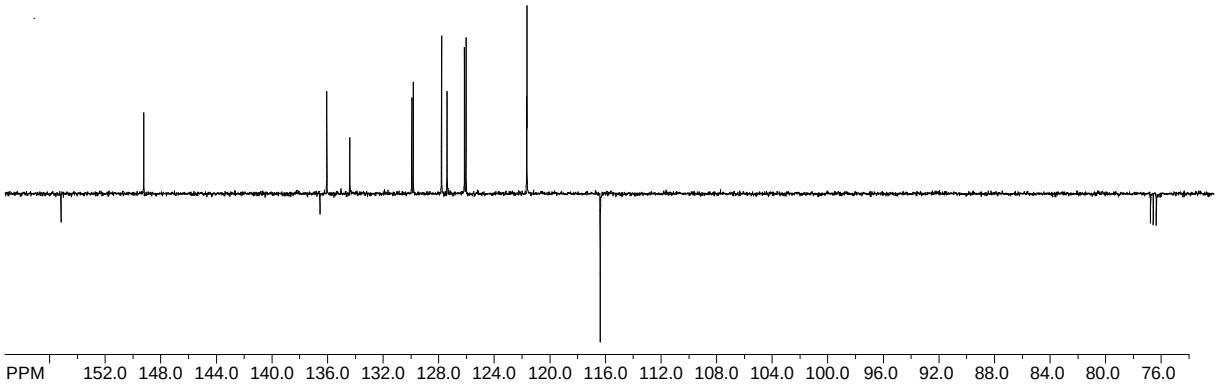
δ/ppm	piridinski		etenski		vinilni		
	Py_1	Py_2	Et_1	Et_2	a	b	c
cis-**1**	8,56	7,03 / 6,90	6,97	6,82	5,67	5,24	6,93
cis-**2**	8,38	8,35	6,86	6,63	5,67	5,24	6,90
cis-**3**	8,38		6,95	6,58	5,68	5,26	6,88
trans-**1**	8,62	7,67 / 7,16	7,29	7,05	5,66	5,39	7,19
trans-**2**	8,73	8,50	7,47	6,95	5,65	5,40	7,08
trans-**3**	8,58		7,60	6,88	5,65	5,41	7,06

Iz tablice 1 vidljivo je da su spojevi *cis*-**1**-**3** sličniji po svim pomacima protona navedenih u tablici nego *cis*-**1** i *trans*-**1**. Isto vrijedi i za spojeve *trans*-**1**-**3**.

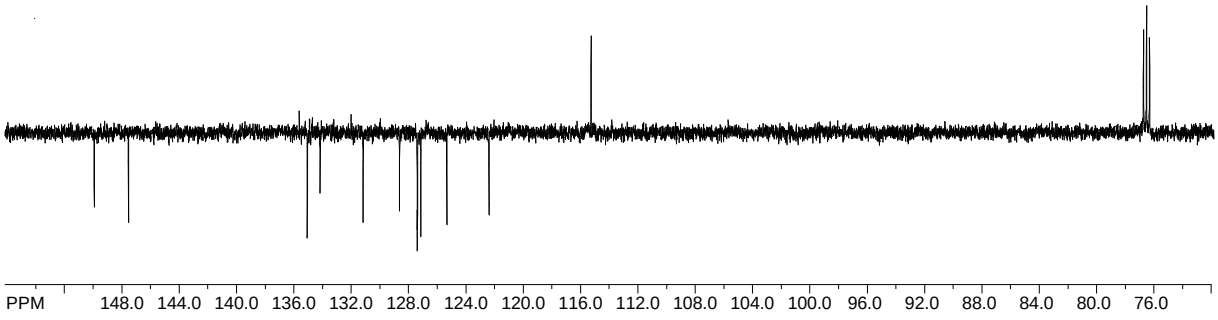
Na slikama 17 – 22 dani su ^{13}C spektri spojeva **1**, **2** i **3**.



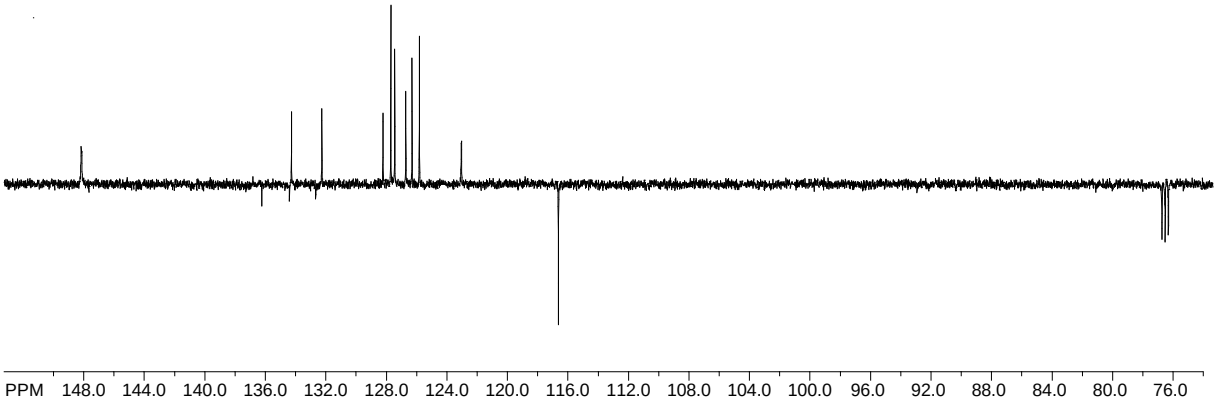
Slika 17. ^{13}C NMR (APT) spektar *cis*-**1**.



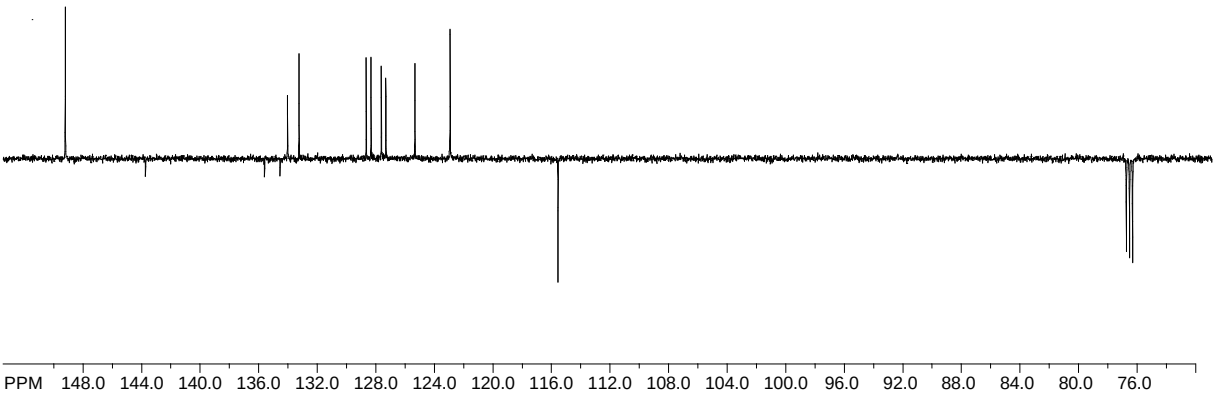
Slika 18. ^{13}C NMR (APT) spektar *trans*-**1**.



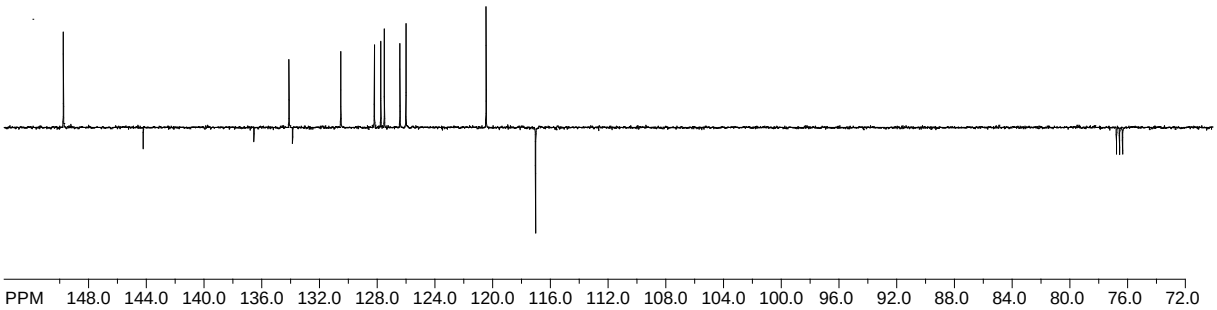
Slika 19. ^{13}C NMR (APT) spektar *cis*-**2**.



Slika 20. ^{13}C NMR (APT) spektar *trans*-**2**.



Slika 21. ^{13}C NMR (APT) spektar *cis*-**3**.



Slika 22. ^{13}C NMR (APT) spektar *trans*-**3**.

Kemijske pomake prikazali smo i tablično radi lakše usporedbe (tablica 2).

Tablica 2. Pomaci u ^{13}C NMR spektrima izomera **1**-**3**.

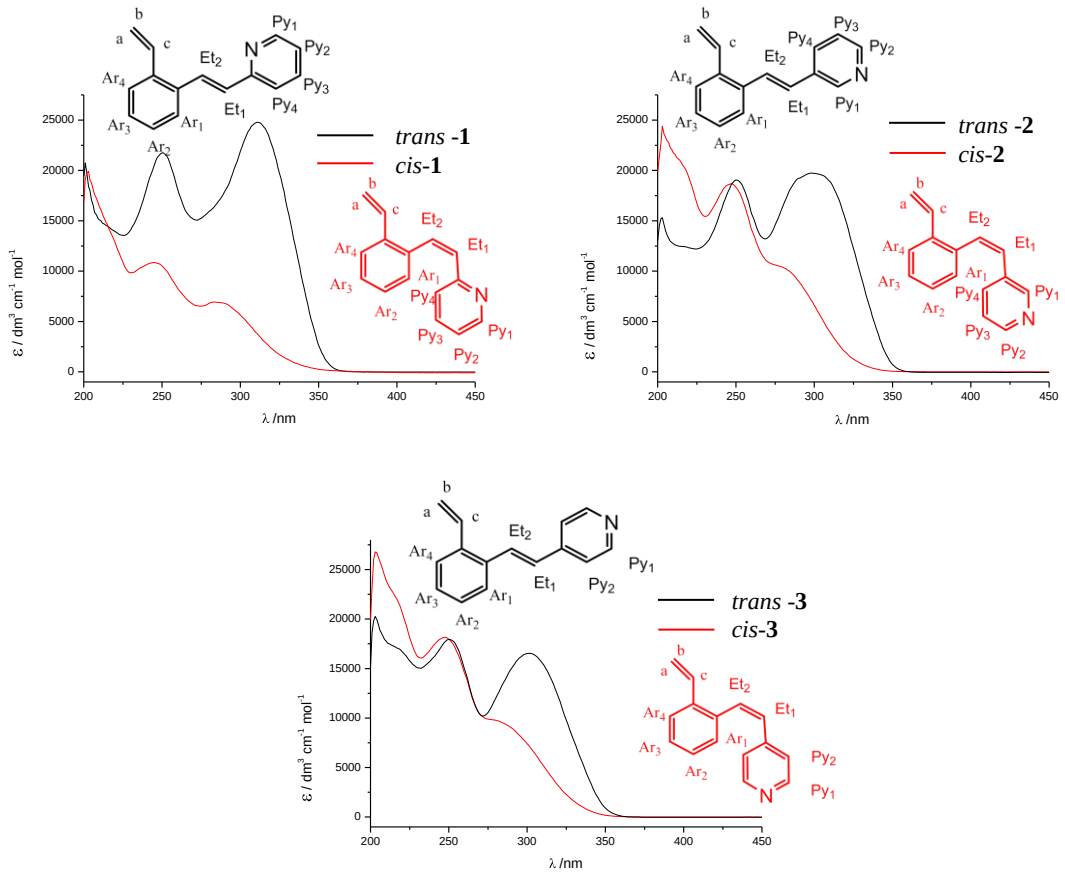
SPOJ	SINGLET/δ/ppm			DUBLET/δ/ppm					TRIPLET/δ/ppm
cis-**1**	155,23	135,53	135,03	148,68	135,21	134,18	132,10	131,34	115,27
				128,83	127,38	127,24	125,19	123,23	
				121,25					
trans-**1**	155,18	136,54		149,23	136,06	134,40	129,94	129,83	116,38
				127,80	127,40	126,14	126,03	121,67	
				121,65					
cis-**2**	136,11	135,40	132,51	149,92	147,54	135,56	134,67	131,67	115,75
				129,13	127,89	127,87	127,64	125,82	
				122,88					
trans-**2**	136,24	134,40	132,67	148,17	148,13	134,27	132,26	128,22	116,63
				127,70	127,45	126,72	126,30	125,81	
				123,04					
cis-**3**	143,73	135,60	134,54	149,21	134,03	133,24	128,65	128,33	115,56
				127,60	127,31	125,33	122,92		
trans-**3**	144,20	136,54	133,86	149,73	134,11	130,52	128,19	127,75	117,02
				127,50	126,42	126,00	120,45		

Iz tablice 2 vidljivo je da su tripleti kod *cis*-**1**, *trans*-**1**, *cis*-**2**, *trans*-**2** i kod *cis*-**3**, *trans*-**3** na sličnom kemijskom pomaku. Singleti kod spoja **1** su na sličnim pomacima kao i singleti kod spojeva **2** i **3**. Dubleti su na sličnim pomacima kod svih izomera.

3.3. Fotokemija 2/3/4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (1-3)

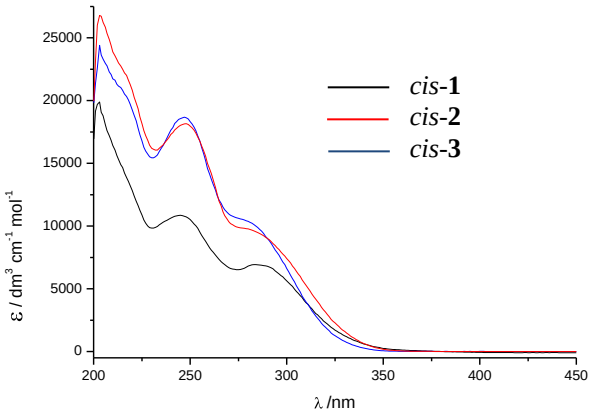
3.3.1. Preliminarna fotokemijska ispitivanja u UV kivetama

Kao uvod u proučavanje ponašanja u pobuđenom stanju snimljeni su UV spektri čistih izomera. U UV spektrima čistih izomera spojeva **1**, **2** i **3** (slika 23) vidljivo je da oni apsorbiraju UV zračenje u području valnih duljina od ~ 240 nm do 300 nm za *cis*-izomere i od 240 nm do 325 nm za *trans*-izomere. U UV spektrima čistih izomera spojeva **1**, **2** i **3** (slika 23) vidljivo je da se radi o konjugiranom π sustavu u kojem *trans*-izomeri imaju veći molarni apsorpcijski koeficijent te batokromni i hiperkromni pomak maksimuma kao posljedicu veće planarnosti molekule, veće delokalizacije elektrona odnosno vjerojatnosti elektronskih prijelaza.



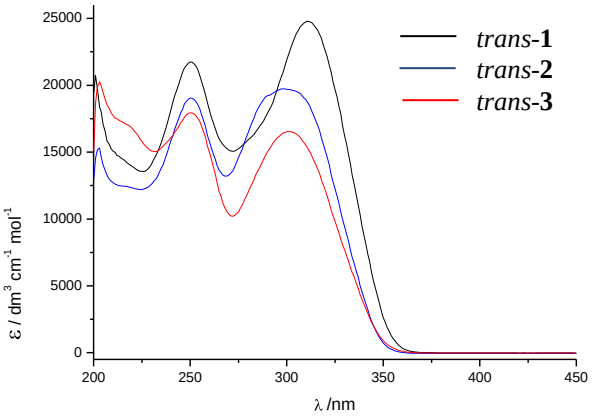
Slika 23. Usporedba UV spektara *trans*-**1** i *cis*-**1**, *trans*-**2** i *cis*-**2**, te *trans*-**3** i *cis*-**3** u 96%-tnom EtOH.

Usporedbom *cis*-izomera 2-, 3- i 4-supstituiranog derivata piridina vidi se slabi batokromni pomak apsorpcije 4-supstituiranog izomera s obzirom na 3-supstituirani izomer za 3 nm, te hipokromni pomak 2-supstituiranog izomera u odnosu na izomere 3- i 4-supstituiranih derivata piridina (slika 24).



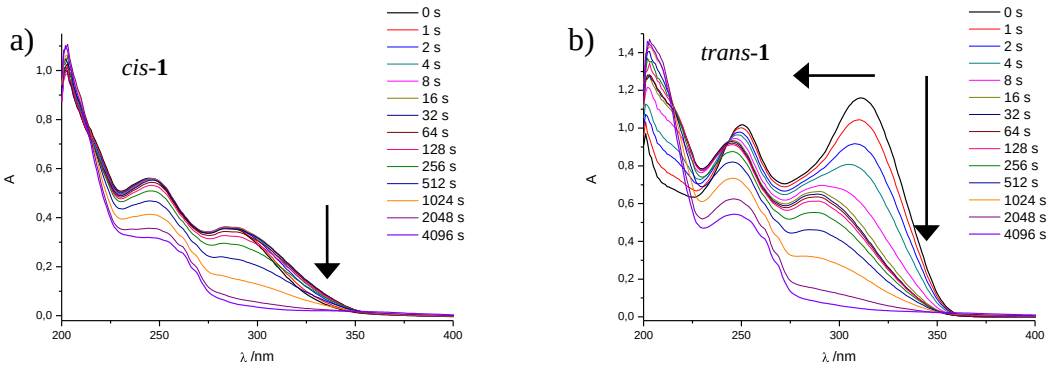
Slika 24. Usporedba UV spektara *cis*-**1**, *cis*-**2** i *cis*-**3** izomera u 96%-tnom EtOH.

Uspoređujući *trans*-izomere 2-, 3- i 4-supstituiranih derivata piridina, vidljiv je batokromni pomak za 5 nm 3-supstituiranog izomera u odnosu na 4-supstituirani izomer i vidi se veći apsorpcijski maksimum, hiperkromni pomak. 2-supstituirani izomer ima hiperkromni pomak i batokromni pomak s obzirom i na 3- i 4-supstituirane izomere (slika 25).

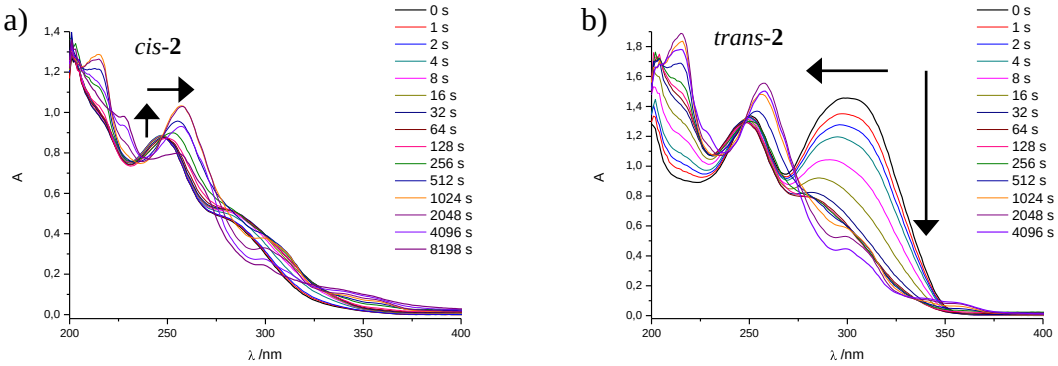


Slika 25. Usporedba UV spektara *trans*-**1**, *trans*-**2** i *trans*-**3** izomera u 96%-tnom EtOH.

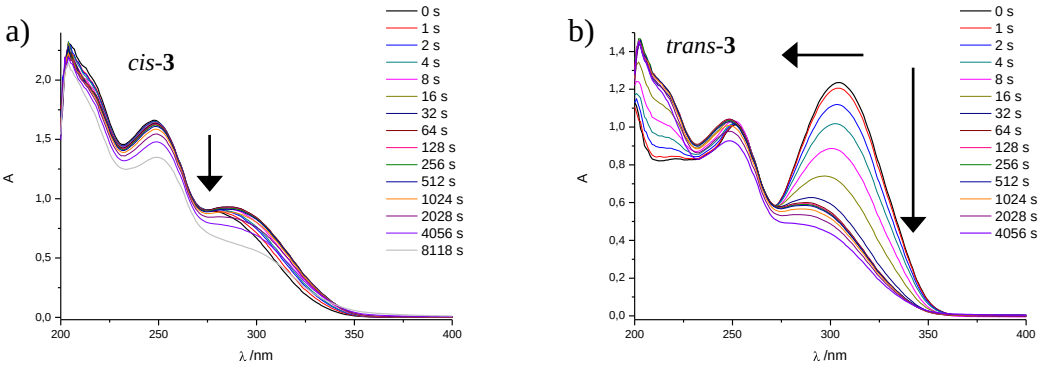
Izomeri su osvjetljavani u UV kivetama na 300 nm u kratkim periodima vremena pri čemu su promjene praćene UV/Vis spektroskopijom prikazane na slikama 26, 27 i 28.



Slika 26. Fotoliza izomera a) *cis*-**1** i b) *trans*-**1**.

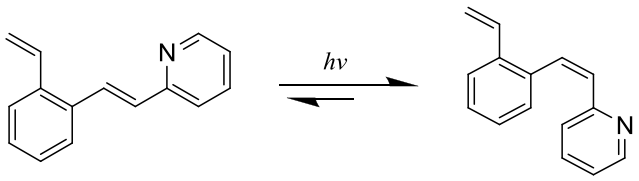


Slika 27. Fotoliza izomera a) *cis*-**2** i b) *trans*-**2**.



Slika 28. Fotoliza izomera a) *cis*-**3** i b) *trans*-**3**.

Fotoliza *cis*-**1** i *cis*-**3** pokazuje kako je reakcija izomerizacije pomaknuta prema *trans*-izomeru, pri čemu do pada ukupnog apsorpcijskog maksimuma dolazi nakon 32s kod *cis*-**1**, te nakon 256s (2 min i 16 s) kod *cis*-**3**, što upućuje na sekundarne procese (slika 26a i 28a). Kod *cis*-**2** izomera dolazi do batokromnog pomaka te rasta apsorpcijskog maksimuma nakon 8 s osvjetljavanja, što ukazuje da se ravnoteža pomiče prema *trans*-izomeru. Tek nakon 2048s (34 min i 8 s) kreće puni pad apsorpcije. Kod *trans*-**1** i -**2** izomera dolazi do značajnog pada apsorpcijskog maksimuma već od prve sekunde osvjetljavanja (slika 26b i 27b) iz čega možemo zaključiti da primarno dolazi do procesa izomerizacije gdje je proces *trans-cis* izomerizacije favorizirani (shema 2). U fotostacionarnoj ravnoteži favoriziran je *cis*-izomer.



trans-**1** *cis*-**1**

Shema 2. Proces izomerizacije *trans*-**1** u *cis*-**1**.

Za *trans*-**3** izomer vidljivo je da je jedini proces koji se događa proces *trans-cis* izomerizacija, pri čemu nema vidljivog ukupnog pada apsorpcije koji bi indicirao daljnje reakcije, što je dodatno i dokazano kasnijim preparativnim osvjetljavanjima.

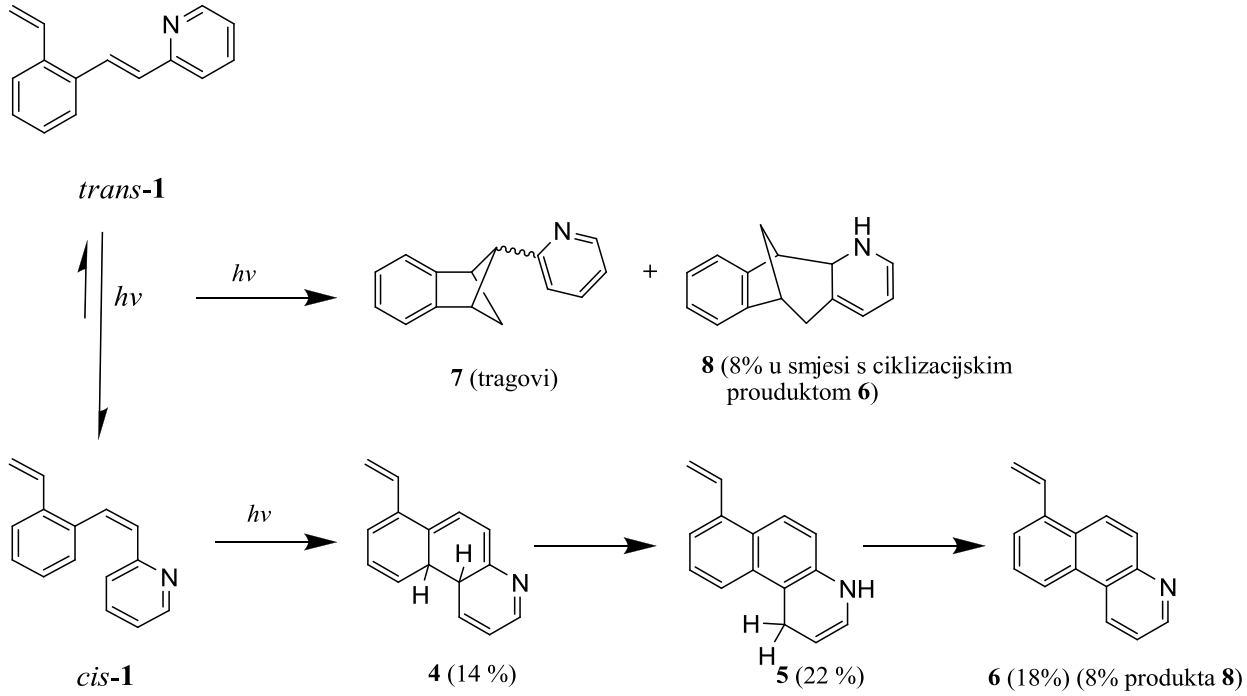
3.3.2. Preparativna fotokemijska ispitivanja i identifikacija fotoprodukata

Da bi odredili optimalne uvjete za reakcije u pobuđenom stanju, uzorci spojeva **1**, **2** i **3**, prethodno propuhani argonom, osvjetljavani su u kivetama od 17 mL na 300 nm u Rayonet i Luzchem kemijskim reaktorima u različitim vremenskim periodima.

Već iz preliminarnih ispitivanja u UV kivetama dalo se naslutiti da će 2-piridinski derivat (**1**) i 3-piridinski derivat (**2**) brže reagirati, odnosno osvjetljavanjem u UV kivetama 4-piridinskog derivata pokazalo se kako on uopće ne reagira već isključivo dolazi do reakcije *trans-cis* izomerizacije. To je osvjetljavanjem u kivetama od 17 mL u anaerobnim uvjetima i potvrđeno, pri čemu nakon 6h kod spoja **2** dolazi do potpune konverzije početnog spoja u

produkte, a kod spoja **1** u istom vremenu iz ^{1}H NMR spektra vidljivi su produkti, ali i neizreagirani početni spoj.

Pomoću podataka dobivenih preliminarnim osvjetljavanjem napravljena su preparativna osvjetljavanja. Spoj **1** dao je velik broj produkata od kojih su neki u potpunosti izolirani, a svi su okarakterizirani (shema 3). Nastali su 7-etenil-10a*H*,10b*H*-cikloheksa[*f*]kinolin (**4**) u 14 %-tnom iskorištenju, 7-etenil-1*H*,4*H*-benzo[*f*]kinolin (**5**) u 22 %-tnom iskorištenju, 18 % spoja 7-etenil-benzo[*f*]kinolina (**6**) (8% produkta **8**), 2-(triciklo[6.1.1.$0^{2,7}$]deka-2,4,6-trien-9-il)piridin (**7**) u tragovima i 3-azatetraciklo[7.6.1.$0^{2,7}$.$0^{10,15}$]heksadeka-4-6,10(15),11,13-pentaen (**8**) (8% u smjesi s ciklizacijskim prouduktom **6**).

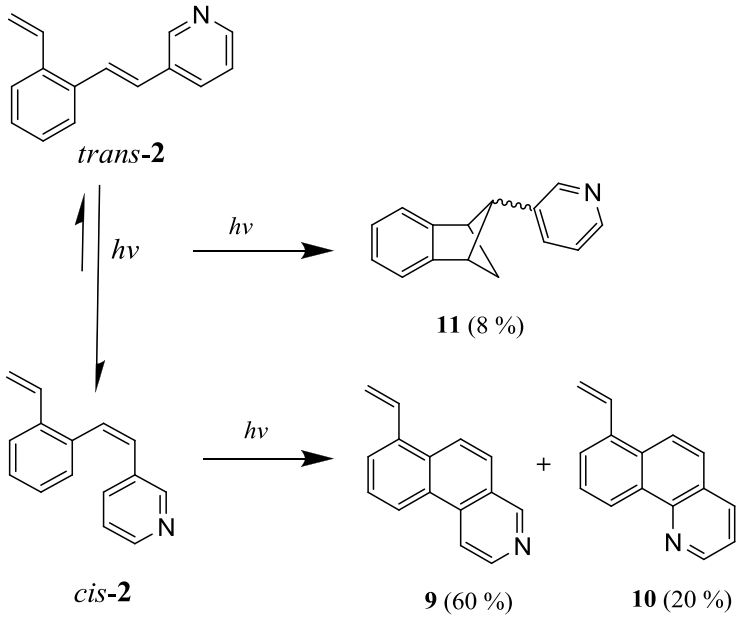


Shema 3. Fotokemijska osvjetljavanja 2-piridina (**1**).

S druge strane, spoj **2** dao je smjesu tri produkta (shema 4). Nastali su 7-etenil-benzo[*f*]izokinolin (**9**) u 60 %-tnom iskorištenju, 7-etenil-benzo[*h*]kinolin (**10**) u 20 %-tnom iskorištenju i 3-(triciklo[6.1.1.$0^{2,7}$]deka-2,4,6-trien-9-il)piridin (**11**) (8 %).

S obzirom da su u eksperimentima gdje je otopina propuhana argonom dobiveni većinski ciklizacijski produkti napravljeni su i eksperimenti gdje otopine nisu propuhane argonom i gdje je uz to još dodan i jod. Međutim u ovim eksperimentima dobiveni su samo visokomolekulski produkti. To je lako objasniti slobodnom vinilnom skupinom koja je sklona

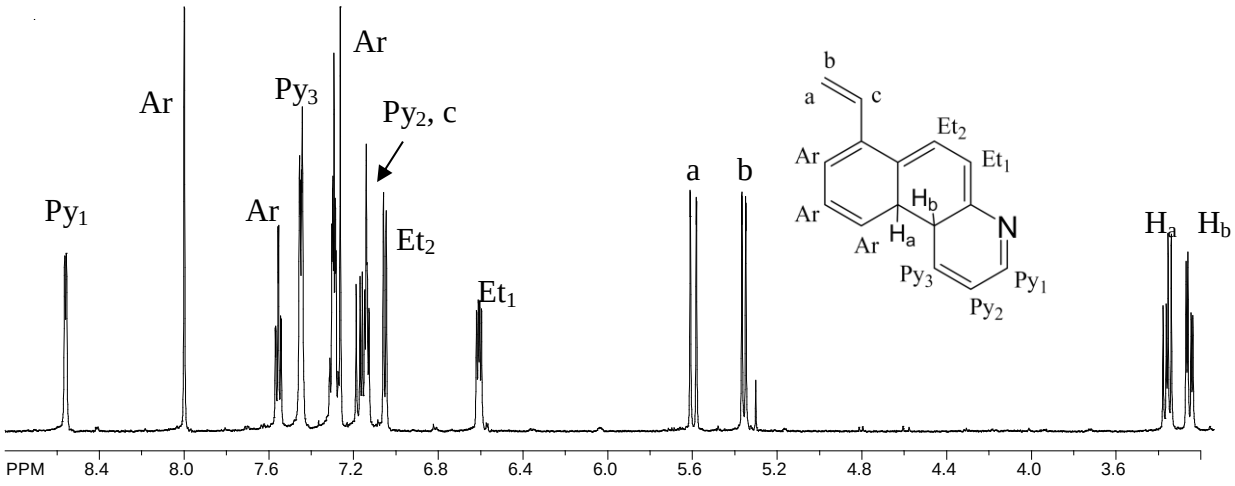
reakcijama nekontrolirane polimerizacije kojoj dodatno pogoduje prisustvo veće količine kisika u otopinama koje nisu propuhane argonom.



Shema 4. Fotokemijska osvjetljavanja 3-piridina (**2**).

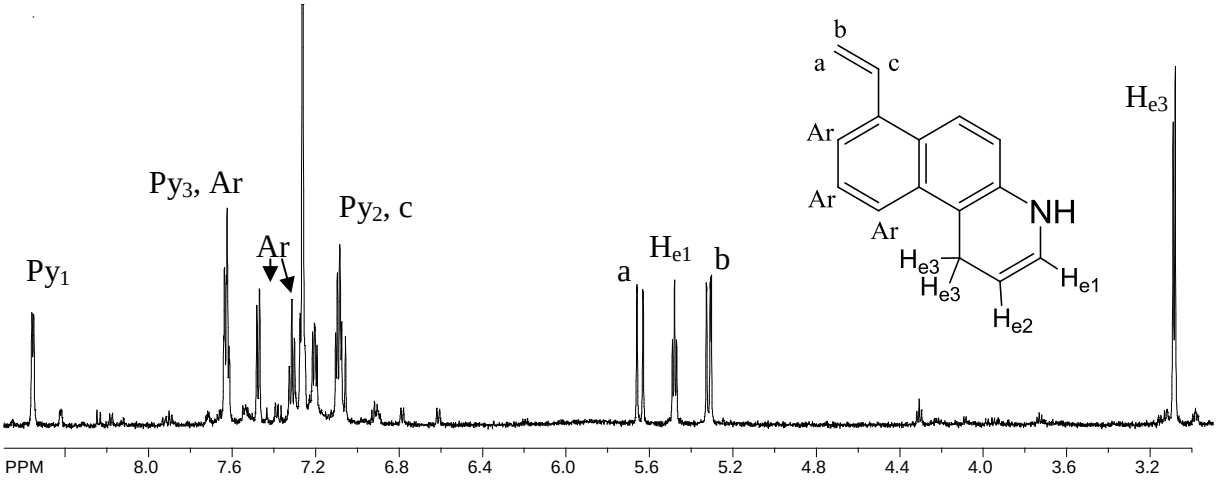
Produkti osvjetljavanja 2-piridina, spojevi **4**, **5**, **6**, **7** i **8**, izolirani su kolonskom kromatografijom koristeći smjesu petroleter/dietiletera (9:1) kao eluensa, te pročišćeni tankoslojnom kromatografijom koristeći smjesu petroleter/dietileter (1:1). Produkti ciklizacije **9**, **10** te produkt cikloadicije, biciklo[2.1.1]-derivat **11**, izolirani su iz smjese kolonskom kromatografijom koristeći smjesu petroleter/dietileter (9:1) kao eluens, te pročišćeni tankoslojnom kromatografijom koristeći smjesu petroleter/dietileter (1:1) Svi spojevi su u potpunosti spektroskopski okarakterizirani.

Na slici 29 prikazan je ^{1}H NMR spektar spoja **4**.



Slika 29. ^{1}H NMR spektar spoja **4**.

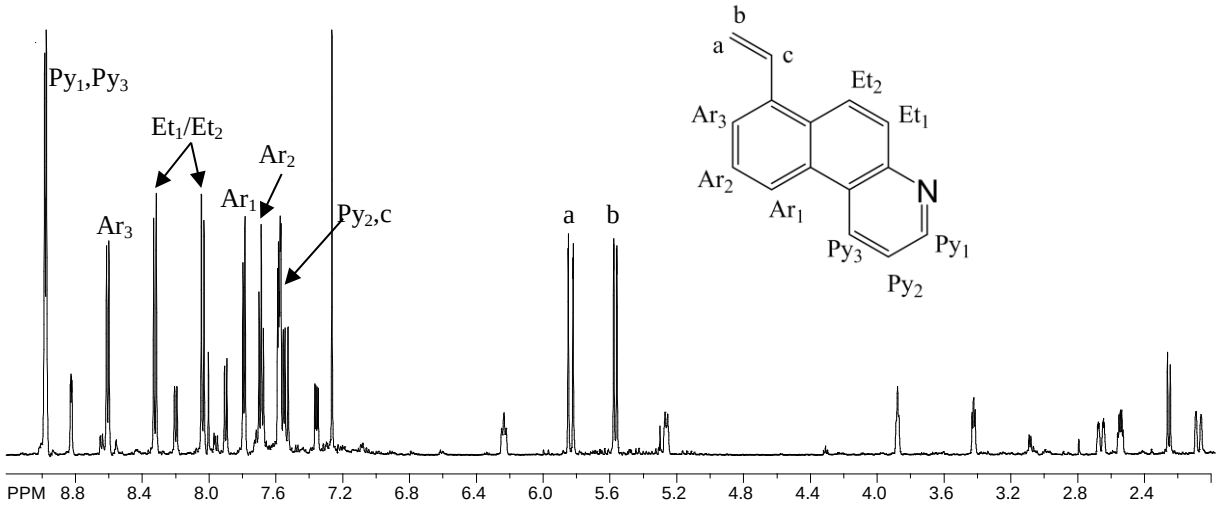
Na slici 30 prikazan je ^{1}H NMR spektar spoja **5**.



Slika 30. ^{1}H NMR spektar spoja **5**.

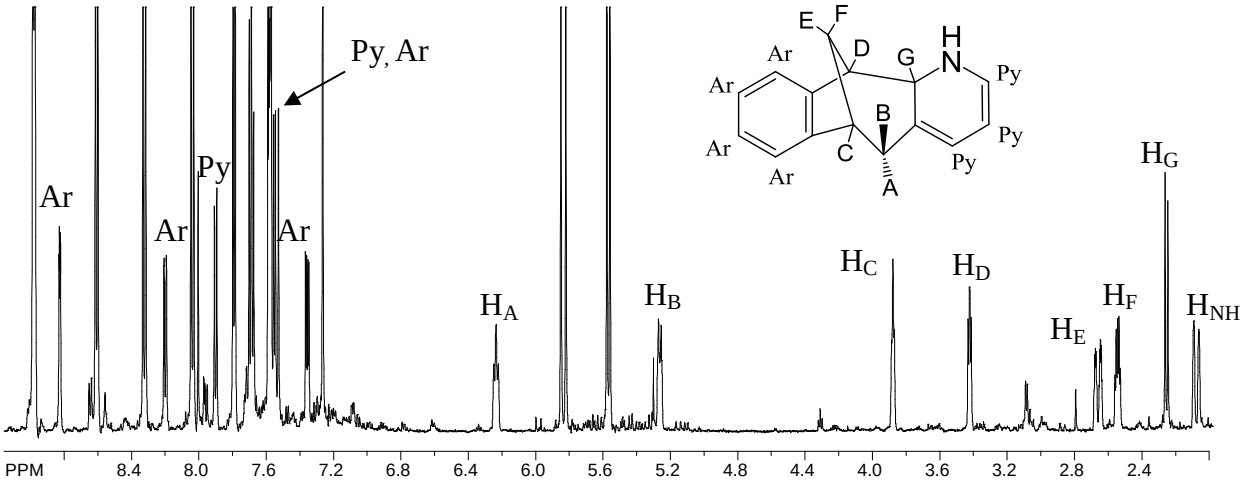
Karakterističnі piridinski signali spoja **4** pojavljuju se kao dublet i dublet-dubleta na 8,55 i 7,13 ppm s konstantom sprege od 5 Hz (slika 29). Na 3,33 i 3,23 ppm vidljiva su dva signala dublet-dubleta koja pripadaju protonima H_a i H_b, gdje H_b pokazuje spregu s Et_1, utvrđenu COSY spektrom (slika 36), konstante sprege 5 Hz. Etenski protoni nalaze se na 7,05 i 6,61 ppm i imaju konstantu sprege od 8 Hz. Na slici 30 vidljivo je da se pridinski signal za proton H_{Py1} spoja **5** pojavljuje kao dublet na 8,55 ppm, kao i kod spoja **4**, dok se signal protona H_{Py2} vidi unutar multipleta na 7,08 ppm. Signal integrala 2 na 3,08 ppm predstavlja dva protona H_{e3} koji se nalaze na istome ugljiku, a na 5,48 ppm utvrđeno je da se nalazi signal protona H_{e1}, konstante sprege 6 Hz.

Na slikama 31 i 32 prikazani su ^{1}H NMR spektri smjese spojeva **6** i **8**.



Slika 31. ^{1}H NMR spektar smjese spojeva **6** i **8**, definiran za spoj **6**.

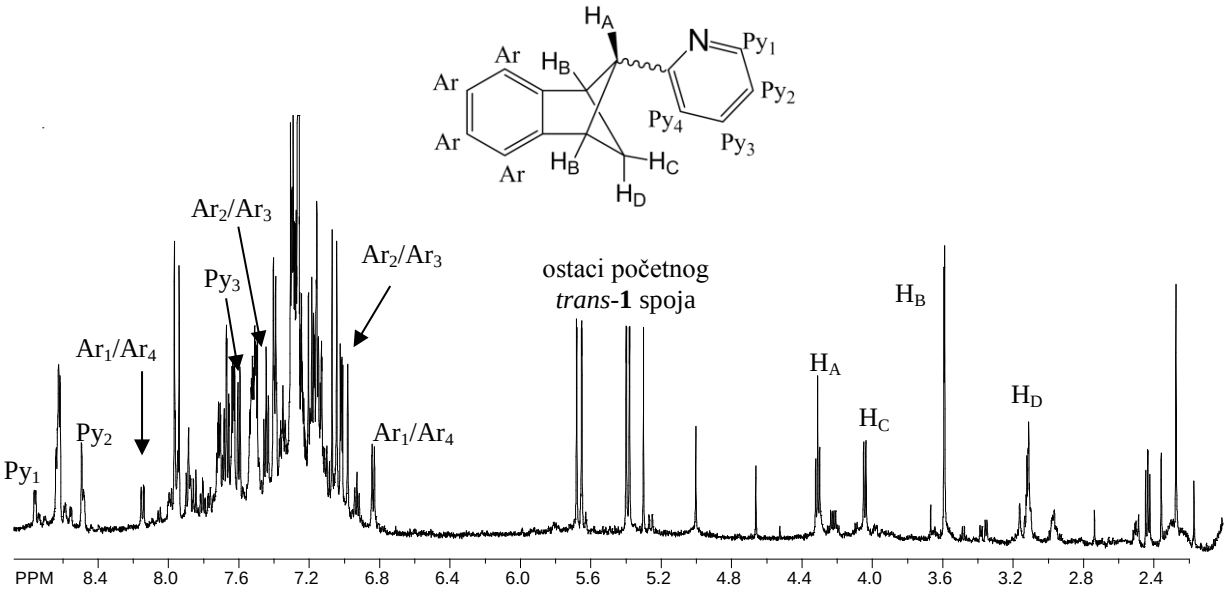
Spektar na slici 31 prikazuje signale za ciklizacijski produkt (**6**) 2-piridinskog derivata i signale za biciklički [3.2.1] produkt **8**. Na 8,97 vidljiv je signal integrala 2 koji predstavlja piridinske protone H_{Py1} i H_{Py3} za spoj **6**, konstante sprege 5,6 Hz.. Etenski protoni pomaknuti su u niže polje u prikazanom spektru na 8,32 i 8,03 ppm sa spregom od 9,4 Hz. Signal za H_{Py2} vidljiv je kao dublet-dubleta na 7,57 ppm.



Slika 32. ^{1}H NMR spektar smjese spojeva **6** i **8**, definiran za spoj **8**.

Na slici 32 dan je ^{1}H NMR spektar spoja **8** koji je nastao procesom cikloadicije pri čemu nije došlo do pomaka vodikovih protona u smislu aromatizacije piridinskog prstena već je nastao spoj dan na spektru sa svojim specifičnim pomacima protona H_A-H_G.

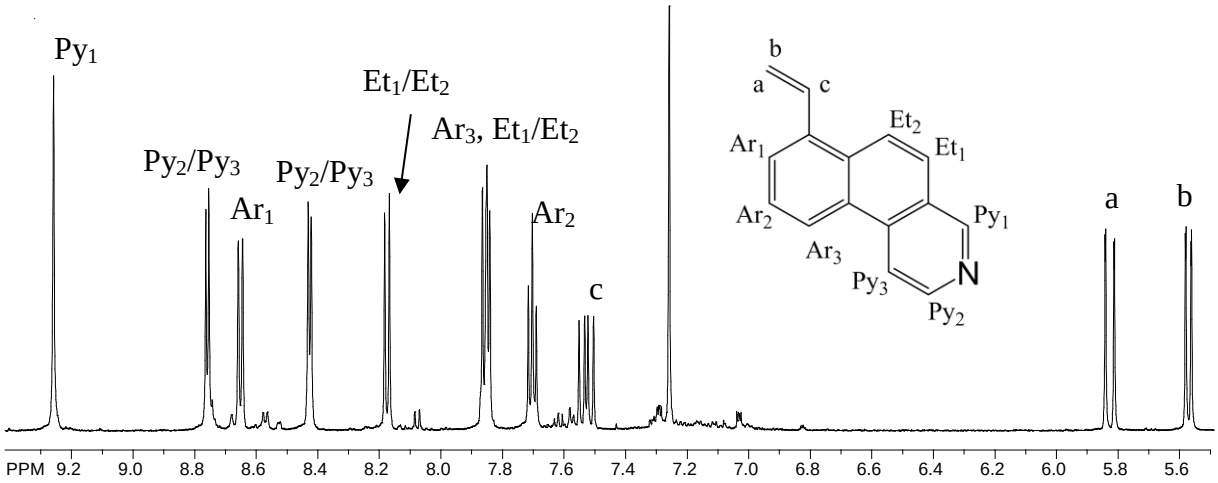
Na slici 33 prikazan je ^{1}H NMR spektar spoja **7**.



Slika 33. ^{1}H NMR spektar spoja **7** uz *trans*-**1**.

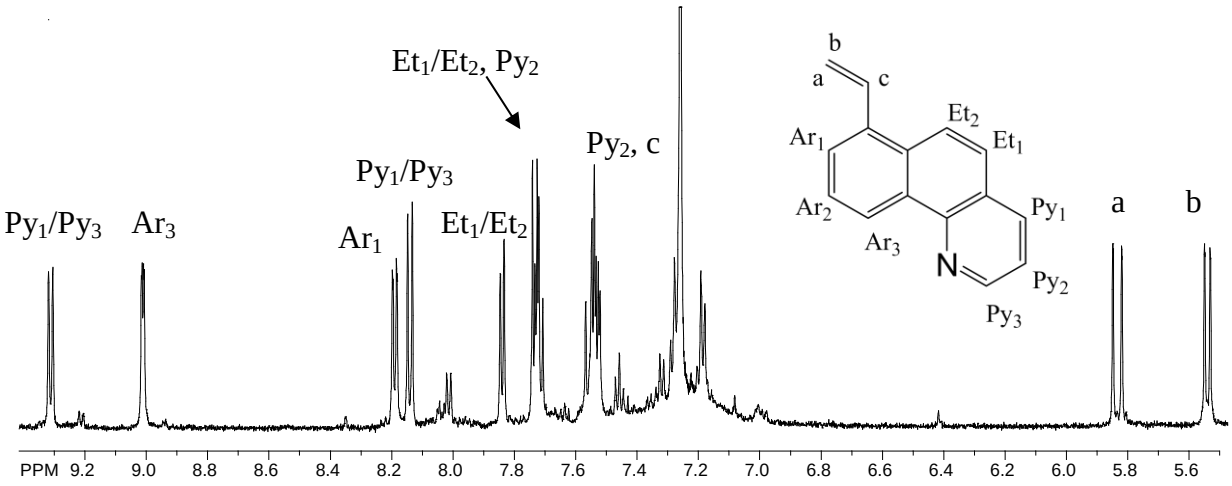
Spektar na slici 33 prikazuje signale za početni *trans*-izomer 2-piridinskog derivata i signale za biciklo[2.1.1] produkt **7**. Piridinski protoni vidljivi su kao dublet na 8,76 ppm i kao dublet-dubleta na 8,49 ppm, gdje signal u višem polju pripada protonu H_{Py2} a signal u nižem polju protonu H_{Py1}. Protoni H_A i H_D pokazuju interakciju s više protona te se proton H_A vidi kao triplet na 4,31 ppm, dok se H_D vidi kao dublet-dubleta na 3,11 ppm. Proton H_C, koji se nalazi na istom ugljiku kao i proton H_D, daje signal na 4,04 ppm i spreže se s protonom H_A spregom od 7 Hz. Signal na 3,59 ppm prikazuje signal za dva protona koja pripadaju protonima H_B i imaju spregu od 2,5 Hz s H_D protonom.

Na slici 34 prikazan je ^{1}H NMR spektar spoja **9**.



Slika 34.^{1}H NMR spektar spoja **9**.

Na slici 35 prikazan je ^{1}H NMR spektar spoja **10**.

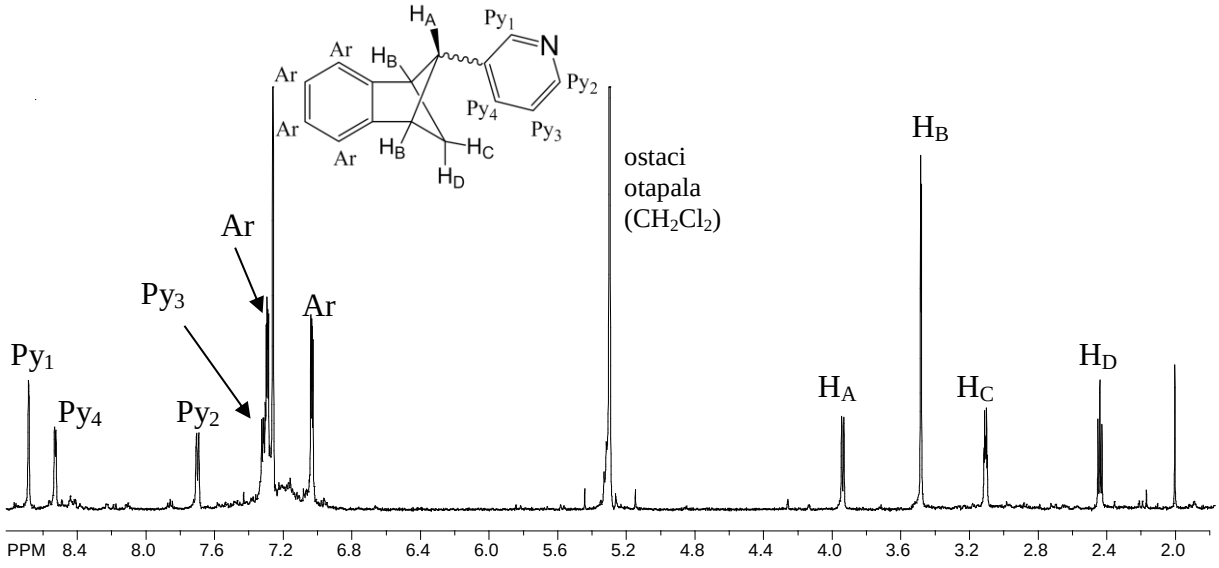


Slika 35.^{1}H NMR spektar spoja **10**.

Položaj dušika u piridinskom prstenu većinskog ciklizacijskog spoja **9** (slika 34) potvrdili smo prema signalu za proton H_{Py1} koji se nalazi kao singlet na 9,26 ppm. Na 8,76 i 8,43 ppm nalaze se signali za protone $H_{Py2/\ Py3}$, gdje nismo mogli sa sigurnošću utvrditi koji signal točno pripada H_{Py2} a koji H_{Py3} protonu. Kod manjinskog ciklizacijskog spoja **10** (slika 35) na 9,31 ppm nalazi se dublet koji pripada protonu $H_{Py1/Py3}$, također dublet sa sličnom konstantom sprege vidimo i na 8,14 ppm. Etenski protoni spoja **9** nalaze se na 8,17 i 7,85 ppm s konstantom sprege od 9,1 Hz, dok se kod spoja **10** nalaze na 7,84 i 7,73 ppm s konstantom sprege od 7,2 Hz. Signali za protone a i b (dubleti-dubleta) nalaze se na približno jednakim

kemijskim pomacima kod oba spoja, za spoj **9** vidljivi su na 5,83 i 5,57 ppm, i kod spoja **10** na 5,84 i 5,54 ppm.

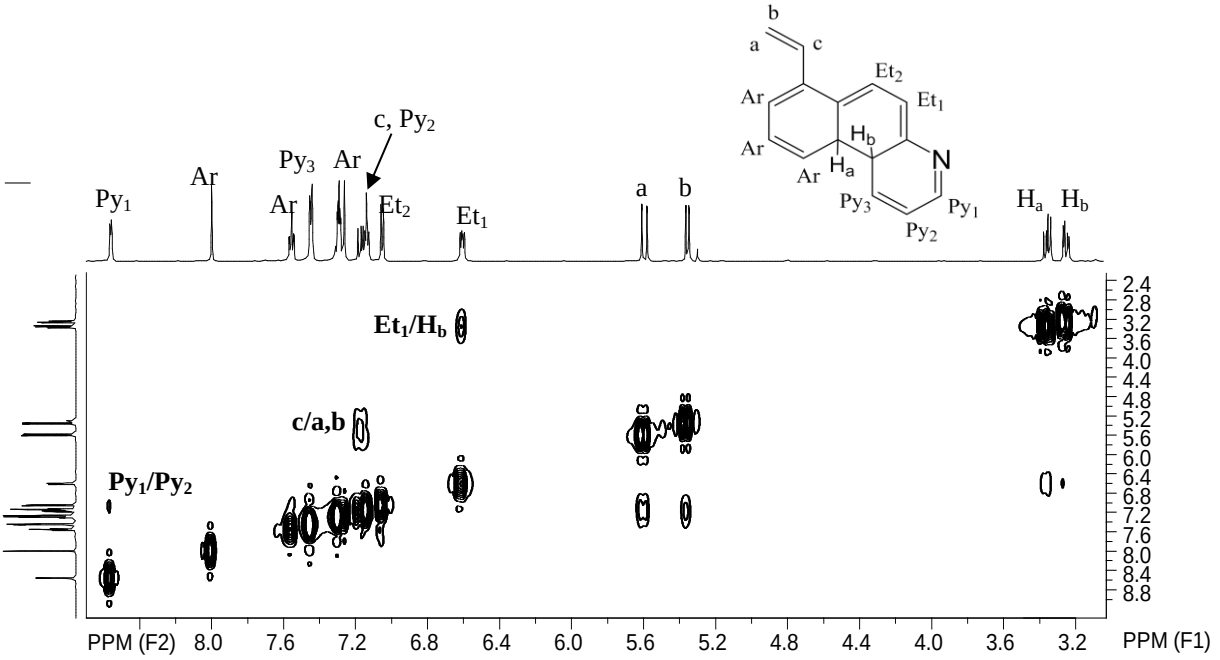
Na slici 36 prikazan je ^{1}H NMR spektar spoja **11**.



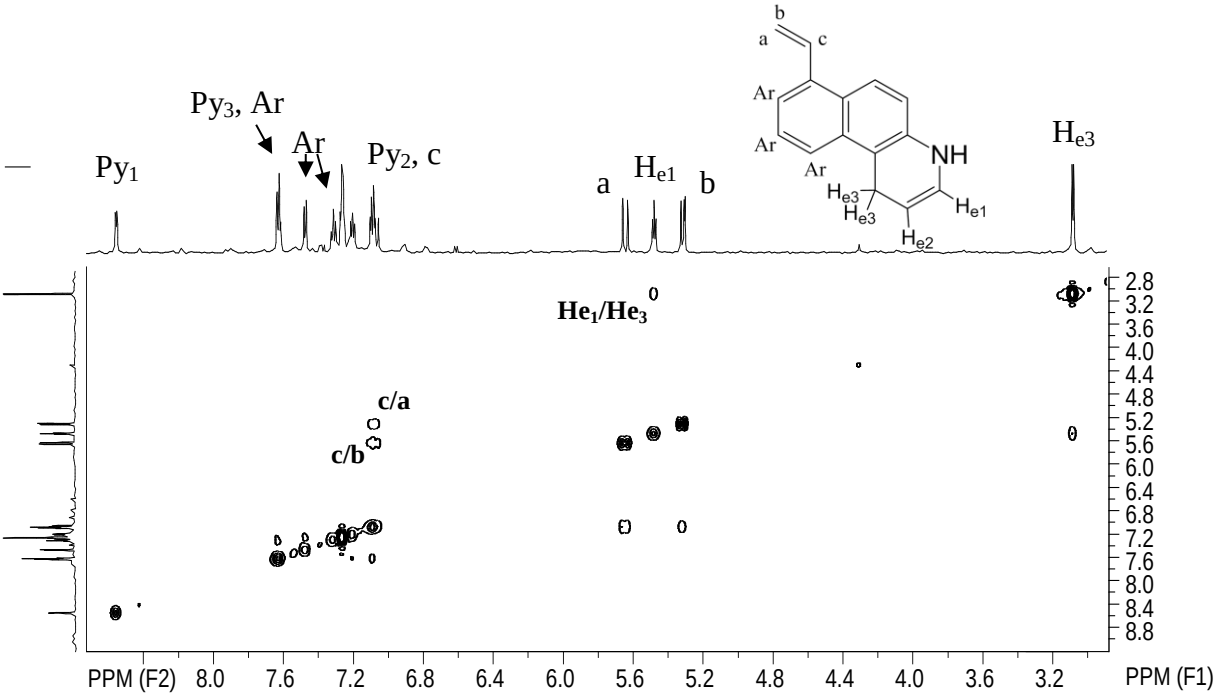
Slika 36. ^{1}H NMR spektar spoja **11**.

Karakteristični piridinski protoni bicikličkog spoja **11** (slika 36) vidljivi su kao singlet na 8,68 ppm za proton H_{Py1}, kao dubleti na 8,53 i 7,7 ppm za protone H_{Py4} i H_{Py2}, te kao dublet-dubleta na 7,32 ppm za proton H_{Py3}. Protoni H_C i H_D pokazuju interakciju s više protona te su vidljivi signali dublet-dubleta na 3,11 i 2,44 ppm. Proton H_A daje signal na 3,94 ppm i spreže se s protonom H_D, konstantom sprege od 7,4 Hz. Signal na 3,48 ppm prikazuje signal za dva protona koja pripadaju H_B i sprezanjem sa protonom H_C imaju konstantu sprege od 2,5 Hz.

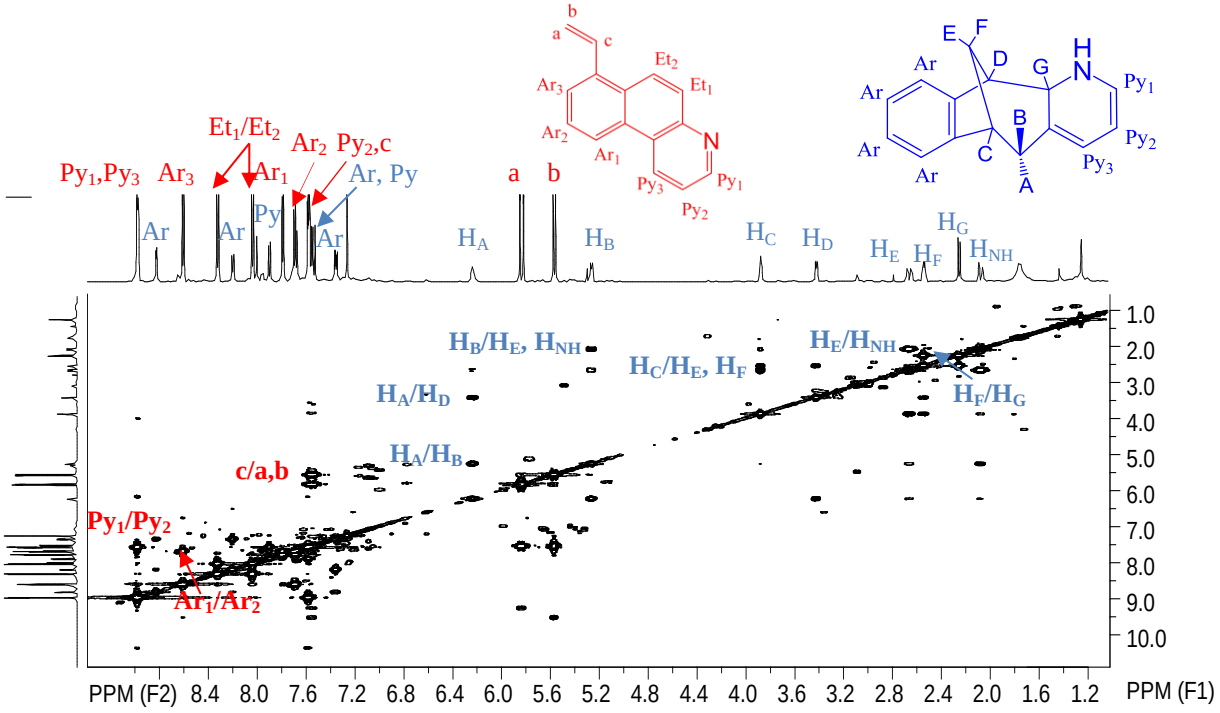
Da bi mogli u potpunosti okarakterizirati fotokemijske produkte i odrediti stereokemiju na stereogenom centru snimane su i 2D NMR tehnike (COSY, NOESY i HETCOR).
Pomoću COSY spektara određene su međusobne interakcije aromatskih te specifičnih alifatskih protona na bicikličkom kosturu (slike 37-42).



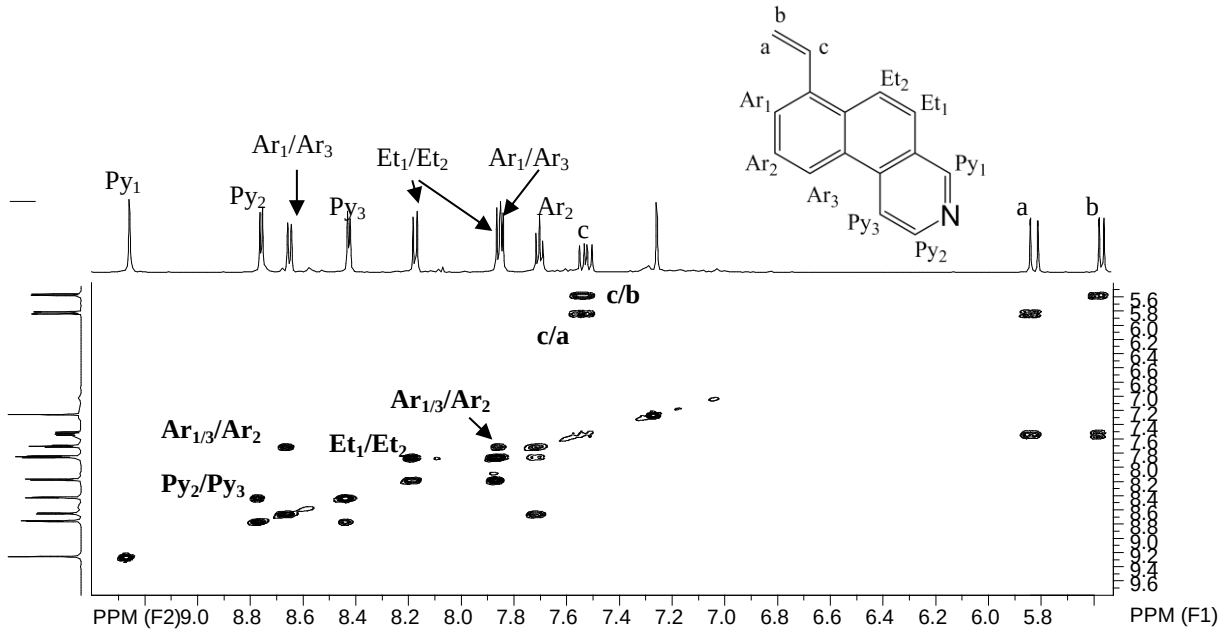
Slika 37. COSY spektar spoja **4**.



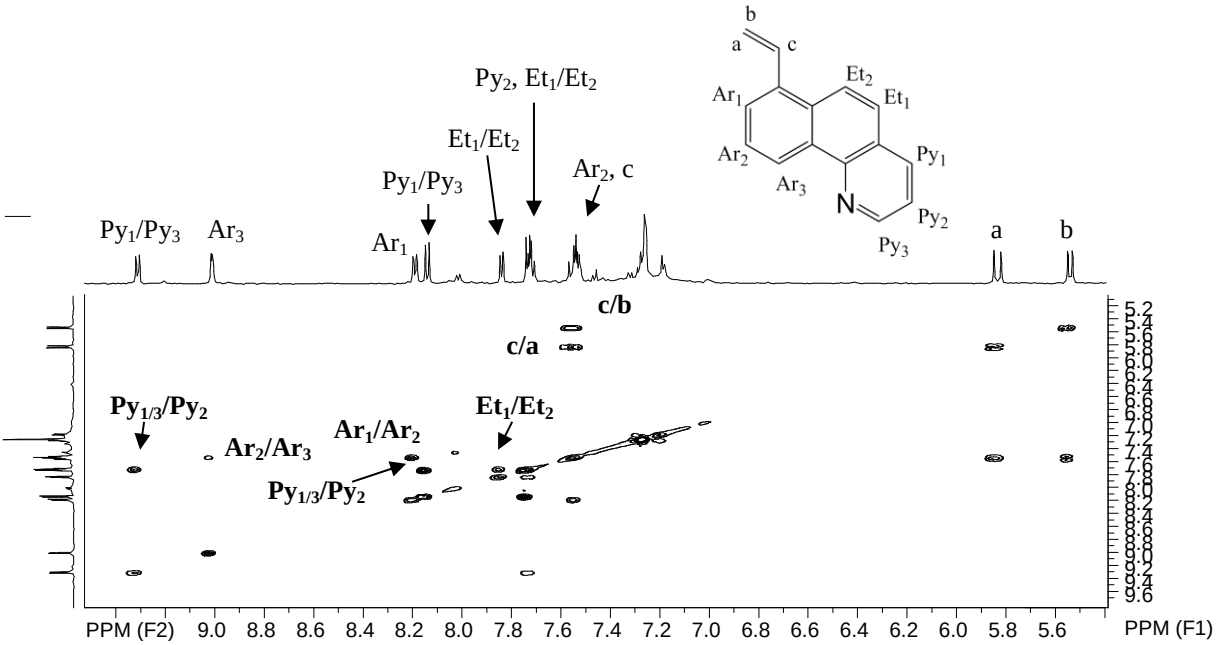
Slika 38. COSY spektar spoja **5**.



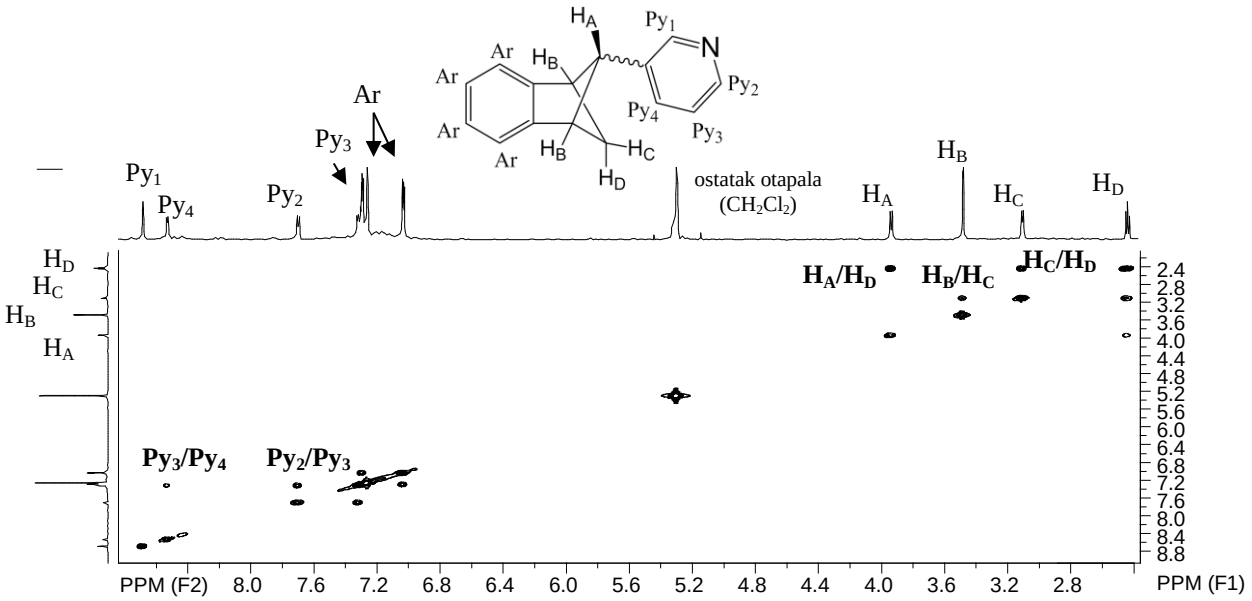
Slika 39. COSY spektar spoja **6** i **8**.



Slika 40. COSY spektar spoja **9**.

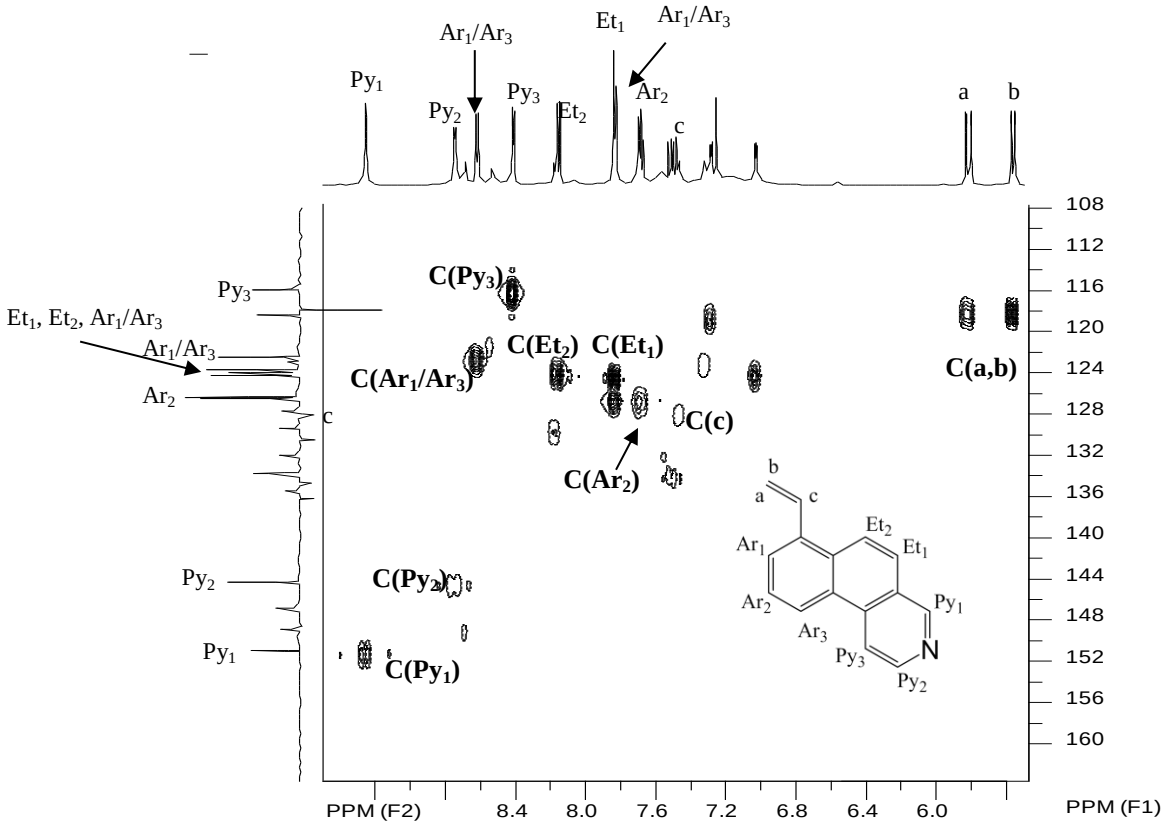


Slika 41. COSY spektar spoja **10**.



Slika 42. COSY spektar spoja **11**.

Da bi mogli odrediti koji proton leži na kojem C atomu korištena je heteronuklearna magnetska rezonancijska tehnika, a na slici 43 prikazana je za spoj **9**.



Slika 43. HETCOR spektar spoja **9**.

Da bi odredili sterokemiju na stereogenom centru spoja **11** korišten je NOESY spektar iz kojeg je vidljivo da proton A nema sprege kroz prostor s ostalim protonima na mostu, što znači da je okrenut od mosta, a da je piridinska jezgra okrenuta prema mostu.

3.4. Aktinometrija

Kvantni prinosi fotokemijske reakcije 2-, 3- i 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina u svim mjerenjima određivani su u Ar-propuhanim otopinama toluena, kojima je izmjerena apsorbancija pri 300 nm i koja je u rasponu 0,4-0,8. 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 4 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). Kao aktinometar korišten je ferioksalat (Φ_{254} = 1,25).[16,19]

Tablica 3. Vrijednosti kvantnih iskorištenja za 2-, 3- i 4-derivata piridina nakon 10 minuta i 1 sat osvjetljavanja.

SPOJ	**2-piridin**	**3-piridin**	**4-piridin**
VRIJEME OSVJETLJAVANJA	**KVANTNO ISKORIŠTENJE, Φ**		
10 min	1,12	0,80	/
1 h	0,18	0,61	/

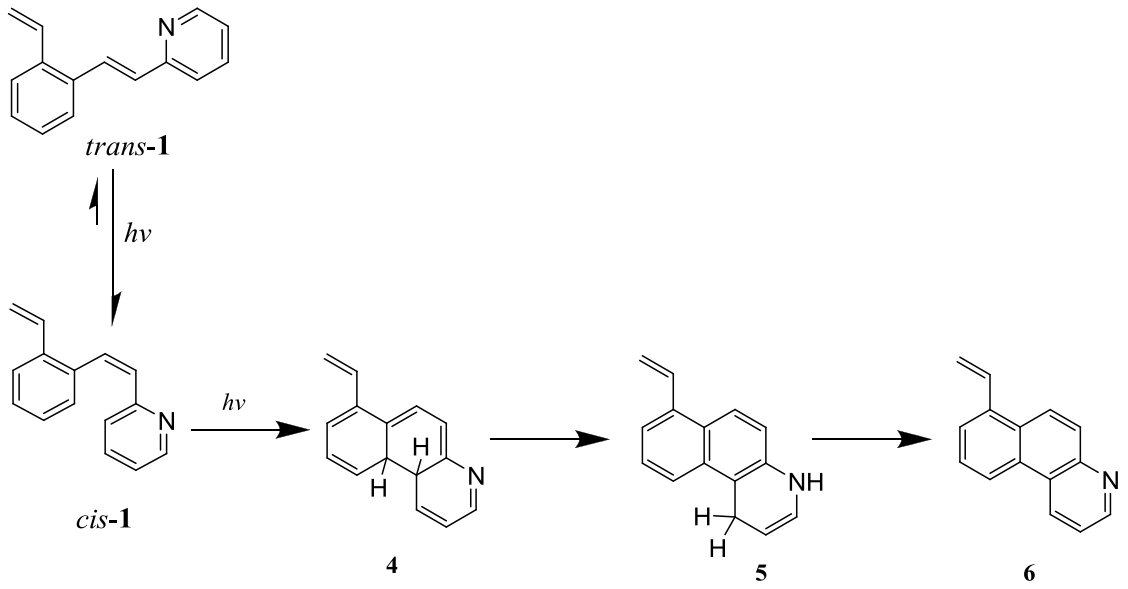
Za određivanje kvantnog iskorištenja korištena su očitanja iz HPLC spektrometra, pri čemu je praćena konverzija početnog spoja u ciklizacijski produkt. Ostali produkti nisu uzeti u obzir. Iz tablice se vidi da je kvantno iskorištenje reakcije ciklizacije nakon 10 minuta veće nego ono mjereno nakon 1h osvjetljavanja. Razlog za to može se pronaći u činjenici da spojevi **1** i **2** u svojoj strukturi imaju vinilnu skupinu, koja ne sudjeluje u reakciji ciklizacije. S obzirom da je ova skupina jako sklona reakcijama polimerizacije, cjelokupna reakcijska smjesa u vremenu ubrzano propada i prelazi u visokomolekulske produkte. Za spoj **1** uspjeli smo izolirati iz reakcijske smjese dva intermedijara, a to dodatno govori u prilog tome da dulje vrijeme ciklizacije pogoduje sporednim reakcijama. Intermedijar 1 (**4**) može se opet otvoriti u početni spoj i polimerizirati, što se možda i događa radije nego da dođe do reakcije dehidrohalogeniranja i nastanka ciklizacijskog produkta. Vidi se znatna razlika između pomašanja 2-piridinskog (**1**) i 3-piridinskog (**2**) reaktanta. Kvantno iskorištenje je više za produkt spoja **2**, što se poklapa s preparativnim eksperimentima, gdje je dobiveno više

iskorištenje na ciklizacijskim produktima, nema reakcija cikloadicije i nisu „ulovljeni“ intermedijari.

Možemo zaključiti, da se mjerenja kvantnog iskorištenja dobro slažu s preparativnim eksperimentima i pomažu u razjašnjavanju mehanizma samih reakcija koje se događaju u pobuđenom stanju kod spojeva **1** i **2**.

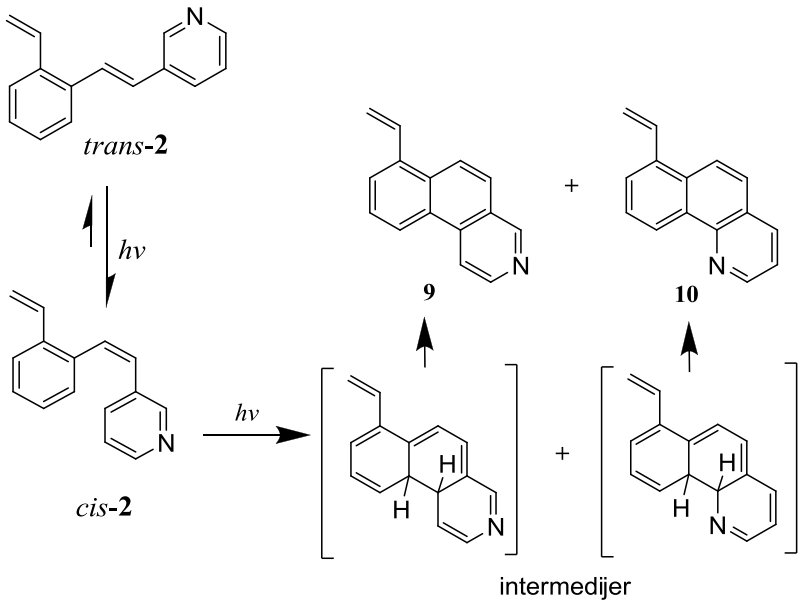
3.5. Mehanizmi fotokemijskih reakcija

Nastajanje produkata ciklizacije može se objasniti trans-cis izomerizacijom nakon koje slijedi elektrociklizacija iz *cis*-izomera i nastajanje produkta reakcije preko dihidro-intermedijara **4** koji smo izolirali kod spoja **1** (shema 5). Ovaj intermedijar **4** pomakom vodika prelazi u drugi intermedijar **5**, koji smo također izolirali te na kraju dolazi i do dehidrohalogenacije i nastanka ciklizacijskog produkta **6**.



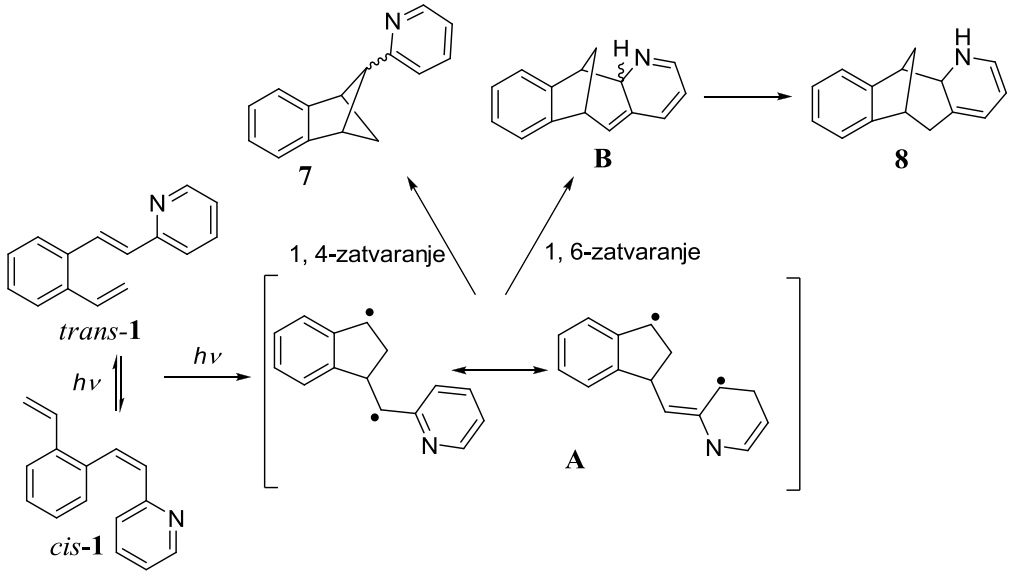
Shema 5. Mehanizam nastajanja produkata ciklizacije 2-piridinskog derivata.

Za spoj **2** nije ulovljen intermedijar ali zato nastaju dva spoja s obzirom da se radi o 3-piridinskom derivatu (shema 6).



Shema 6. Mehanizam nastajanja produkata ciklizacije 3-piridinskog derivata.

Nastajanje bicikličkih fotokemijskih produkata (2-(triciklo[6.1.1.$0^{2,7}$]deka-2,4,6-trien-9-il)piridina (**7**), 3-azatetraciklo[7.6.1.$0^{2,7}$.$0^{10,15}$]heksadeka-4-6,10(15),11,13-pentaen (**8**) i 3-(triciklo[6.1.1.$0^{2,7}$]deka-2,4,6-trien-9-il)piridina (**11**), može se objasniti mehanizmom prikazanim na shemi 7. Nastajanje bicikličkih derivata uključuje intramolekulsku cikloadiciju preko biradikalskog intermedijara **A** nakon čega slijedi 1,6-zatvaranje prstena u produkt **8** te 1,4-zatvaranje u produkt **7**.



Shema 7. Nastajanje bicikličkih derivata.

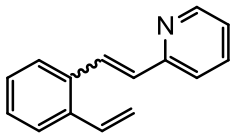
4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. OPĆE NAPOMENE

Eksperimenti osvjetljavanja provedeni su u fotokemijskom reaktoru (Rayonet RPR 100 i Luzchem CCP-ICH2), opremljenim s 16 žarulja uskog spektra (RPR 300 nm i RPR 350 nm) u kvarcnim ili Pyrex kivetama. 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 (^{1}H i ^{13}C NMR), infracrvena spektroskopija (IR), ultraljubičasta spektrofotometrija (UV), masena spektrometrija (MS). Spektri ^{1}H i ^{13}C NMR snimljeni su na instrumentima Varian Gemini 300 na 300 MHz (^{1}H NMR) odnosno 75 MHz (^{13}C NMR) te Bruker AV-600 na 600 MHz (^{1}H NMR) odnosno 150 MHz (^{13}C NMR). Svi NMR spektri snimani su u $CDCl_3$ kao otapalu, koristeći tetrametilsilan kao unutarnji standard. Za asignaciju signala korištene su dodatne tehnike: 2D-CH korelacija (HSQC), 2D-HH-COSY i NOESY. IR spektri snimljeni su na Spectrum One FTIR spektrofotometru u području 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 Cappilary 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.

4.2. Sinteza 2-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (1) Wittigovom reakcijom

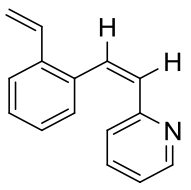


1

U trogrloj tikvici od 250 mL otopi se 5,92 g (7,51 mmol, 1 ekv) difosfonijeve soli *αα'-o*-ksilendibromida u 50 mL apsolutnog etanola te se doda 0,804 g (7,51 mmol, 1 ekv) aldehida. Nakon što se smjesa miješa 20 minuta uz propuhivanje dušikom, dokapa se polovica prethodno pripremljene otopine natrijevog etoksida iz 0,175 g (7,61 mmol, 1,1 ekv) natrija i 25 mL apsolutnog etanola. Nakon dokapavanja reakcijska smjesa miješa se 2h na sobnoj temperaturi, nakon čega se uvodi plinoviti paraformaldehid (1,06 g) uz istovremeno dokapavanje drugog dijela otopine natrijevog etoksida. Reakcijska smjesa miješa se preko noći bez daljnjeg propuhivanja dušika. Obrada reakcijske smjese sastoji se od uklanjana etanola pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Ostatku se doda 50 mL destilirane vode. Vodeni sloj ekstrahira se toluenom (3 x 30 mL) i suši nad bezvodnim magnezijevim sulfatom, filtrira i upari pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Dobiveni produkt pročišćava se kolonskom kromatografijom uz petroleter/eter (8:2) kao eluens.

Opisanom reakcijom dobije se 0,598 g (40 %) smjese *cis*- i *trans*-izomera u omjeru *cis*:*trans* = 2:3. Smjesa izomera odijeli se kromatografijom na koloni punjenoj silikagelom uz eluens petroleter/eter promjenjivog omjera. Prvi s kolone silazi *trans*-**1** (0,268 g), a zatim *cis*-**1** (0,087 g).

***Cis*-2-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*cis*-1)**

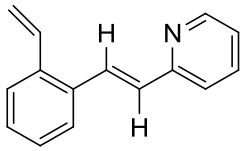


cis-**1**

***Cis*-2-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*cis*-1)**, ulje: UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}): 245 nm (10778), 285 nm (Sh, 6898); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 8,56 (d, $J_{Py1/Py2}$ = 4,4 Hz, 1H, H-Py_1), 7,56 (d, $J_{Ar1/Ar4}$ = 7,8 Hz, 1H, H-Ar_1/Ar_4), 7,34 (t, $J_{Ar1/Ar2} = J_{Ar2/Ar3}$ = 7,8 Hz,

1H, H-Ar_2/Ar_3), 7,27 (d, $J_{Py3/Py4}$ = 5,5 Hz, 1H, H-Py_4), 7,13 (m, 2H, H-Ar_1/Ar_4, H-Ar_2/Ar_3), 7,03 (dd, $J_{Py1/Py2}$ = 5 Hz, $J_{Py2/Py3}$ = 7,5 Hz, 1H, H- Py_2/Py_3), 6,97 (d, J_{Et} = 12,3 Hz, 1H, H-Et_1/ Et_2), 6,93 (dd, $J_{a,c}$ = 17,4 Hz, $J_{b,c}$ = 4,9 Hz, 1H, H-c), 6,90 (dd, $J_{Py1/Py2}$ = 4,5 Hz, $J_{Py2/Py3}$ = 7,5 Hz, 1H, H- Py_2/Py_3), 6,82 (d, J_{Et} = 12,4 Hz, 1H, H-Et_1/ Et_2), 5,67 (dd, $J_{a,c}$ = 17 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-a), 5,24 (dd, $J_{b,c}$ = 11 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ/ppm: 155,2 (s), 148,7 (d, C-Py_1), 135,5 (s), 135,2 (d, C-Py_4), 135,0 (s), 134,1 (d, C-c), 132,1 (d, C-Et), 131,3 (d, C-Ar_1/Ar_4), 128,8 (d, C-Ar_2/Ar_3), 127,4 (d, C- Ar_1/Ar_4), 127,2 (d, C-Et), 125,2 (d, C-Py_2/Py_3), 123,2 (d, C-Py_2/Py_3), 121,2 (d, C-Ar_2/Ar_3), 115,3 (t, C-a/b); MS *m/z* (%, fragment) (ESI): 208,7 (100%, $[M+1]^+$).

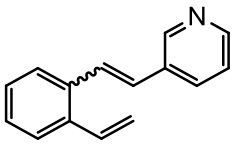
***Trans*-2-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*trans*-1)**



trans-**1**

***Trans*-2-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*trans*-1)**, ulje: UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$): 250 nm (21696), 311 nm (Sh, 24708); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 8,62 (d, $J_{Py1/Py2}$ = 5 Hz, 1H, H-Py_1), 7,95 (d, $J_{Et1/Et2}$ = 16 Hz, 1H, H-Et_1), 7,67 (dd, $J_{Py1/Py2}$ = 5 Hz, $J_{Py2/Py3}$ = 7,7 Hz, 1H, H-Py_2/Py_3), 7,63 (dd, $J_{Ar1/Ar2}$ = 6 Hz, $J_{Ar2/Ar3}$ = 5 Hz, 1H, H-Ar_2/Ar_3), 7,50 (dd, $J_{Ar1/Ar2}$ = 6 Hz, $J_{Ar2/Ar3}$ = 5 Hz, 1H, H-Ar_2/Ar_3), 7,39 (d, $J_{Ar1/Ar2}$ = 7,8 Hz, 1H, H-Ar_1/Ar_4), 7,29 (m, 2H, H-$Ar_{1/4}$, H-Et_1/Et_2), 7,19 (dd, $J_{a,c}$ = 17,4 Hz, $J_{b,c}$ = 4,9 Hz, 1H, H-c), 7,16 (t, $J_{Py1/Py2}$ = $J_{Py2/Py3}$ = 7,7 Hz, 1H, H-Py_2/Py_3), 7,05 (d, J_{Et} = 15,9 Hz, 1H, H-Et_1/Et_2), 5,66 (dd, $J_{a,c}$ = 17,4 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-a), 5,39 (dd, $J_{b,c}$ = 11 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ/ppm: 155,2 (s), 149,2 (d, C-Py_1), 136,5 (s), 136,6 (d, C-Py_4), 134,4 (d, C-c), 129,9 (d, C-Ar_1/Ar_4), 129,8 (d, C-Et), 127,8 (d, C-Ar_1/Ar_4), 127,4 (d, C-Et), 126,1 (d, C-Ar_2/Ar_3), 126,0 (d, C-Ar_2/Ar_3), 121,7 (d, C-Py_2/Py_3), 121,6 (d, C-Py_2/Py_3), 116,4 (t, C-a/b); MS *m/z* (%, fragment) (ESI): 208,7 (100%, $[M+1]^+$).

4.3. Sinteza 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (2) Wittigovom reakcijom

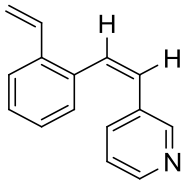


2

U trogrloj tikvici od 250 mL otopi se 5,560g (7,06 mmol, 1 ekv) difosfonijeve soli *αα*'-*o*-ksilendibromida u 30 mL apsolutnog etanola te se doda 0,940g (0,00706 mol, 1 ekv) aldehida. Nakon što se smjesa miješa 20 minuta uz propuhivanje dušikom, dokapa se polovica prethodno pripremljene otopine natrijevog etoksida iz 0,179g (7,77 mmol, 1,1 ekv) natrija i 25 mL apsolutnog etanola. Nakon dokapavanja reakcijska smjesa miješa se 2h na sobnoj temperaturi, nakon čega se uvodi plinoviti paraformaldehid (1,060g) uz istovremeno dokapavanje drugog dijela otopine natrijevog etoksida. Reakcijska smjesa miješa se preko noći bez daljnjeg propuhivanja dušika. Obrada reakcijske smjese sastoji se od uklanjana etanola pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Ostatku se doda 50 mL destilirane vode. Vodeni sloj ekstrahira se toluenom (3 x 30 mL) i suši nad bezvodnim magnezijevim sulfatom, filtrira i upari pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Dobiveni produkt pročišćava se kolonskom kromatografijom uz petroleter/eter (8:2) kao eluens.

Opisanom reakcijom dobije se 0,766 g (49%) smjese *cis*- i *trans*-izomera u omjeru *cis*:*trans* = 1:3. Smjesa izomera odijeli se kromatografijom na koloni punjenoj silikagelom uz eluens petroleter/eter promjenjivog omjera. Prvi s kolone silazi *cis*-**2** (0,131 g), a zatim *trans*-**2** (0,148 g).

***Cis*-3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*cis*-2)**

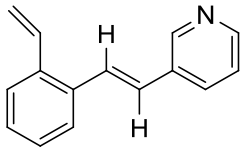


cis-**2**

***Cis*-3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*cis*-2)**, ulje: UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}): 247 nm (18711), 283 nm (Sh, 10192); IR ν_{max}/cm^{-1} (NaCl): 3082, 1626, 1417, 768; ^{1}H NMR

($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 8,38 (d, $J_{Py1/Py2}$ = 1,7 Hz, 1H, H-Py_1), 8,35 (dd, $J_{Py1/Py2}$ = 1,7 Hz, $J_{Py2/Py3}$ = 4,8 Hz, 1H, H-Py_2), 7,55 (d, $J_{Ar1/Ar4}$ = 7,9 Hz, 1H, H-Ar_1/Ar_4), 7,32 (d, $J_{Py3/Py4}$ = 4,9 Hz, 1H, H-Py_4), 7,26 (t, $J_{Ar1/Ar2}$ = $J_{Ar2/Ar3}$ = 7,9 Hz, 1H, H-Ar_2/Ar_3), 7,14 (t, $J_{Ar1/Ar2}$ = $J_{Ar2/Ar3}$ = 7,9 Hz, 1H, H-Ar_2/Ar_3), 7,10 (d, $J_{Ar3/Ar4}$ = 7,9 Hz, 1H, H-Ar_1/Ar_4), 7,03 (dd, $J_{Py3/Py4}$ = 7,9 Hz, $J_{Py2/Py3}$ = 4,9 Hz, 1H, H-Py_3), 6,90 (dd, $J_{a,c}$ = 17,4 Hz, $J_{b,c}$ = 4,9 Hz, 1H, H-c), 6,86 (d, J_{Et} = 12,1 Hz, 1H, H-Et_1), 6,63 (d, J_{Et} = 12,1 Hz, 1H, H-Et_2), 5,67 (dd, $J_{a,c}$ = 17,4 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-a), 5,24 (dd, $J_{b,c}$ = 11,2 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ/ppm: 149,9 (d, C-Py_1), 147,5 (d, C-Py_2), 136,1 (s), 135,6 (d, C-Py_4), 135,4 (s), 134,7 (d, C-c), 132,5 (s), 131,7 (d, C-Et), 129,1 (d, C-Ar_1/Ar_4), 127,9 (d, C-Ar_2/Ar_3), 127,9 (d, C-Ar_1/Ar_4), 127,6 (d, C-Et), 125,8 (d, C-Py_3), 122,9 (d, C-Ar_2/Ar_3), 115,8 (t, C-a/b); MS *m/z* (%, fragment) (ESI): 207 (100%, $[M+1]^+$), 115 (85%).

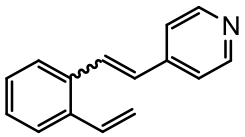
***Trans*-3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*trans*-2)**



trans-**2**

***Trans*-3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*trans*-2)**, ulje: UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$): 250 nm (19058), 299 nm (Sh, 19696); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 8,73 (s, 1H, H-Py_1), 8,50 (d, $J_{Py2/Py3}$ = 3,9 Hz, 1H, H-Py_2), 7,83 (d, $J_{Ar1/Ar2}$ = 7,84 Hz, 1H, H-Ar_1), 7,57 (m, 2H, H-Py_4, H-Ar_2), 7,47 (m, 2H, H-Ar_3, H-Et_1), 7,30 (m, 2H, H-Py_3, H-Ar_4), 7,08 (dd, $J_{a,c}$ = 17,45 Hz, $J_{b,c}$ = 11,1 Hz, 1H, H-c), 6,95 (d, J_{Et} = 16,4 Hz, 1H, H-Et_2), 5,65 (dd, $J_{a,c}$ = 17,26 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-a), 5,40 (dd, $J_{b,c}$ = 11 Hz, $J_{a,b}$ = 1,1 Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ/ppm: 148,2 (d, C-Py_1), 148,1 (d, C-Py_2), 136,2 (s), 134,4 (s), 134,3 (d, C-c), 132,7 (s), 132,3 (d, C- Ar_1), 128,2 (d, C-Et), 127,7 (d, C- Ar_4), 127,5 (d, C-Et), 126,7 (d, C-Ar_3), 126,3 (d, C-Ar_2), 125,8 (d, C-Py_4), 123,0 (d, C-Py_3), 116,6 (t, C-a/b); MS *m/z* (%, fragment) (ESI): 207 (100%, $[M+1]^+$), 115 (65%).

4.4. Sinteza 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (3) Wittigovom reakcijom

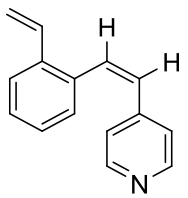


3

U trogrloj tikvici od 250 mL otopi se 5,560g (7,06 mmol, 1 ekv) difosfonijeve soli *αα'-o*-ksilendibromida u 30 mL apsolutnog etanola te se doda 0,940g (0,00706 mol, 1 ekv) aldehida. Nakon što se smjesa miješa 20 minuta uz propuhivanje dušikom, dokapa se polovica prethodno pripremljene otopine natrijevog etoksida iz 0,179g (7,77 mmol, 1,1 ekv) natrija i 25 mL apsolutnog etanola. Nakon dokapavanja reakcijska smjesa miješa se 2h na sobnoj temperaturi, nakon čega se uvodi plinoviti paraformaldehid (1,060g) uz istovremeno dokapavanje drugog dijela otopine natrijevog etoksida. Reakcijska smjesa miješa se preko noći bez daljnjeg propuhivanja dušika. Obrada reakcijske smjese sastoji se od uklanjana etanola pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Ostatku se doda 50 mL destilirane vode. Vodeni sloj ekstrahira se toluenom (3 x 30 mL) i suši nad bezvodnim magnezijevim sulfatom, filtrira i upari pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Dobiveni produkt pročišćava se kolonskom kromatografijom uz petroleter/eter (8:2) kao eluens.

Opisanom reakcijom dobije se 0,203 g (13 %) smjese *cis*- i *trans*-izomera u omjeru *cis*:*trans* = 1:3. Smjesa izomera odijeli se kromatografijom na koloni punjenoj silikagelom uz eluens petroleter/eter promjenjivog omjera. Prvi s kolone silazi *cis*-**2** (0,088 g), a zatim *trans*-**2** (0,105 g).

***Cis*-4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*cis*-3)**

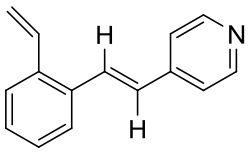


cis-**3**

***Cis*-4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*cis*-3)**, ulje: UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}): 248 nm (18180), 282 nm (Sh, 9759); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 8,38 (d, $J_{Py1/Py2}$ = 6,19

Hz, 2H, H-Py_1), 7,56 (d, $J_{Ar1/Ar2}$ = 7,83 Hz, 1H, H-Ar_1/Ar_4), 7,28 (t, $J_{Ar1/Ar2}$ = $J_{Ar2/Ar3}$ = 7,48 Hz, 1H, H-Ar_2/Ar_3), 7,14 (t, $J_{Ar1/Ar2}$ = $J_{Ar2/Ar3}$ = 7,48 Hz, 1H, H-Ar_2/Ar_3), 7,07 (d, $J_{Ar3/Ar4}$ = 7,80 Hz, 1H, H-Ar_1/Ar_4), 6,95 (m, 3H, H-Py_2, H-Et_1), 6,88 (dd, $J_{b,c}$ = 11,07 Hz, $J_{a,c}$ = 17,6 Hz, 1H, H-c), 6,58 (d, J_{et} = 12,16 Hz, 1H, H-Et_2), 5,68 (dd, $J_{a,c}$ = 17,23 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-a), 5,26 (dd, $J_{b,c}$ = 11,1 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ/ppm: 149,2 (d, C-Py_1), 143,7 (s), 135,6 (s), 134,5 (s), 134,0 (d, C-c), 133,2 (d, C-Et), 128,7 (d, C-Et), 128,3 (d, C-Ar_4/Ar_1), 127,6 (d, C-Ar_2/Ar_3), 127,3 (d, C-Ar_2/Ar_3), 125,3 (d, C-Ar_1/Ar_4), 122,9 (d, C-Py_2), 115,6 (t, C-a/b); MS *m/z* (%, fragment) (ESI): 207 (100%, $[M+1]^+$).

***Trans*-4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*trans*-3)**



trans-**3**

***Trans*-4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*trans*-3)**, ulje: UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$): 250 nm (17951), 301 nm (Sh, 16549); IR ν_{max}/cm^{-1} (NaCl: 3026, 1594, 1413, 967; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 8,58 (d, $J_{Py1/Py2}$ = 6,05 Hz, 2H, H-Py_1), 7,60 (d, J_{Et} = 16,25 Hz, 1H, H-Et_1), 7,57 (t, $J_{Ar1/Ar2}$ = $J_{Ar2/Ar3}$ = 8,9 Hz, 1H, H-Ar_2/Ar_3), 7,14 (t, $J_{Ar1/Ar2}$ = $J_{Ar2/Ar3}$ = 7,48 Hz, 1H, H-Ar_2/Ar_3), 7,35 (d, $J_{Py1/Py2}$ = 5,90 Hz, 2H, H-Py_2), 7,30 (m, 2H, H-Ar_1, H-Ar_4), 7,06 (dd, $J_{b,c}$ = 11,0 Hz, $J_{a,c}$ = 17,3 Hz, 1H, H-c), 6,88 (d, J_{Et} = 16,18 Hz, 1H, H-Et_2), 5,65 (dd, $J_{a,c}$ = 17,3 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-a), 5,41 (dd, $J_{b,c}$ = 11,0 Hz, $J_{a,c}$ = 1 Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ/ppm: 149,7 (d, C-Py_1), 144,2 (s), 136,5 (s), 134,1 (d, C-c), 133,9 (s), 130,5 (d, C-Et), 128,2 (d, C-Ar_1/Ar_4), 127,8 (d, C-Et), 127,5 (d, C-Ar_1/Ar_4), 126,4 (d, C-Ar_2/Ar_3), 126,0 (d, C-Ar_2/Ar_3), 120,5 (d, C-Py_2), 117,0 (t, C-a/b); MS *m/z* (%, fragment) (ESI): 207 (100%, $[M+1]^+$), 115 (83%).

4.5. Fotokemija 2-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (1)

a) Osvjetljavanje 2-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**1**) u UV kivetama

0,97 mg *cis*-**1** ili 1,07 mg *trans*-**1** otopi se u 100 mL 96%-tnog etanola i osvjetljava u UV kiveti od 2 mL, u fotoreaktoru s 4 UV lampe od 300 nm, slijedeći algoritam (2 × n)s, (n = 0, 1, 2, 4, 8, itd). Fotokemijske promjene praćene su UV/Vis spektroskopijom.

b) Preliminarna osvjetljavanja 2-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**1**)

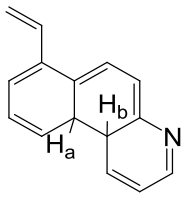
9,945 mg uzorka smjese *cis*-**1** i *trans*-**1** otopi se u 15 mL toluena ($c = 3 \times 10^{-3}$ mol/L) i prebaci u kvarcne kivete. Propuhuje se argonom 15 minuta i osvjetljava s 16 UV lampi od 300 nm tijekom 6h u fotokemijskom reaktoru Rayonetu. Otapalo se otpari. Snime se spektri 1H NMR.

c) Preparativna osvjetljavanja

117 mg spoja otopljeno je u 180 mL benzena, prebačeno u kvarcnu kivetu te propuhano argonom kroz 15 minuta i osvjetljavano s 16 UV lampi od 300 nm u Rayonet fotokemijskom rekatoru tijekom 48 h. Nakon provedenog eksperimenta otapalo je otpareno, a sirova fotokemijska smjesa odvajana je kolonskom kromatografijom te tankoslojnom kromatografijom na silikagelu koristeći smjesu petroleter/eter kao eluens. Izolirano je 10 mg (14 %) spoja **7-etenil-10a*H*,10b*H*-cikloheksa[*f*]kinolin** (**4**), 16 mg (22 %) spoja **7-etenil-1*H*,4*H*-benzo[*f*]kinolin** (**5**), 13 mg (18 %) smjese spoja **7-etenil-benzo[*f*]kinolin** (**6**) (8% produkta **8**) i **3-azatetraciklo[7.6.1.$0^{2,7}$.$0^{10,15}$]heksadeka-4-6,10(15),11,13-pentaen** (**8**), te u tragovima spoja **2-(triciklo[6.1.1.$0^{2,7}$]deka-2,4,6-trien-9-il)piridin** (**7**).

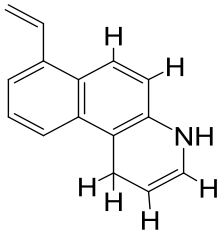
d) Preparativna osvjetljavanja s I_2

29 mg spoja otopljeno je u 45 mL benzena, prebačeno u kvarcnu kivetu te dodan I_2 (mala količina na vrhu špatule), nije propuhivano argonom. Osvjetljavano je s 16 UV lampi na 300 nm u Rayonet fotokemijskom reaktoru tijekom 24 h. Nakon provedenog eksperimenta otapalo je otpareno. Snimljen je ^{1}H NMR spektar sirove fotokemijske smjese, u kojemu su vidljivi samo visokomolekulski produkti i smole.



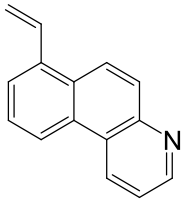
4

7-etenil-10a*H*,10b*H*-cikloheksa[*f*]kinolin (**4**); ulje; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 8,55 (d, $J_{Py1/Py2}$ = 5 Hz, 1H, H-Py_1), 8,00 (s, 1H, H-Ar), 7,55 (t, J_{Ar} = 8 Hz, 1H, H-Ar), 7,44 (d, $J_{Py3/Py2}$ = 5 Hz, 1H, H-Py_3), 7,29 (dd, J_{Ar} = 8 Hz, 1H, H-Ar), 7,16 (dd, $J_{a,c}$ = 17 Hz, $J_{b,c}$ = 11,2 Hz, 1H, H-c), 7,13 (dd, $J_{Py1/Py2}$ = 5 Hz, $J_{Py2/Py3}$ = 5 Hz 1H, H-Py_2), 7,05 (d, $J_{Et1/Et2}$ = 7,7 Hz, 1H, H-Et_2), 6,61 (dd, $J_{Et1/Et2}$= 8 Hz, $J_{Et1/Hb}$ = 5 Hz, 1H, H-Et_1), 5,58 (dd, $J_{a,c}$ = 17 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-a), 5,33 (dd, $J_{b,c}$ = 11 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-b), 3,33 (dd, $J_{Ar/Ha}$ = 9 Hz, $J_{Ha/Hb}$ = 14 Hz, 1H, H-H_a), 3,23 (dd, $J_{Et1/Hb}$ = 5 Hz, $J_{Ha/Hb}$ = 14 Hz, 1H, H-H_b); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ/ppm: 148,9 (d, C-Py_1), 136,9 (s), 135,8 (d, C-c), 133,5 (d, C-Ar), 127,5 (d, C-Et), 127,4 (d, C-Ar), 125,9 (d, C-Et), 125,6 (d, C-Ar), 123,4 (d, C-Py_2/ Py_3), 121,2 (d, C-Py_2/ Py_3), 116,5 (s), 115,9 (s), 72,1 (d, C-H_a), 44,3 (t, C-a/b), 29,8 (d, C-H_b); MS *m/z* (%, fragment) (ESI): 208,7 (100%, $[M+1]^+$).



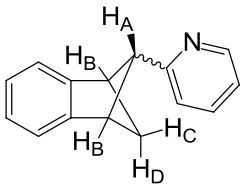
5

7-etenil-1*H*,4*H*-benzo[*f*]kinolin (**5**); ulje; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 8,55 (d, $J_{Py1/Py2}$ = 5 Hz, 1H, H-Py_1), 7,62 (m, 2H, H-Py_3, H-Ar), 7,47 (d, J_{Ar} = 7,5 Hz, 1H, H-Ar), 7,31 (d, J_{Ar} = 8 Hz, 1H, H-Ar), 7,08 (m, 2H, H-Py_2, H-c), 5,65 (dd, $J_{a,c}$ = 17 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-a), 5,48 (t, $J_{H\text{-}N/e1}$ = $J_{e1/e2}$ = 6 Hz, 1H, H-e_1), 5,32 (dd, $J_{b,c}$ = 11 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-b), 3,08 (d, $J_{e2/e3}$ = 6 Hz, 2H, H-e_3).



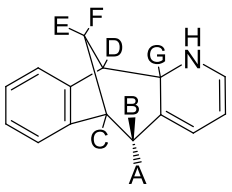
Ciklizacijski produkt **6**

7-etenil-benzo[*f*]kinolin (**6**) (8% produkta **8**); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 8,97 (d, $J_{Py1/Py2}$ = 5,6 Hz, $J_{Py2/Py3}$ = 5,6 Hz, 2H, H-Py_1, H-Py_3), 8,60 (d, $J_{Ar2/Ar3}$ = 7 Hz, 1H, H-Ar_3), 8,32 (d, $J_{Et1/Et2}$ = 9,4 Hz 1H, H-Et_1/Et_2), 8,03 (d, $J_{Et1/Et2}$ = 9,4 Hz 1H, H-Et_1/Et_2), 7,78 (d, $J_{Ar1/Ar2}$ = 7,2 Hz, 1H, H-Ar_1), 7,68 (t, $J_{Ar1/Ar2}$ = $J_{Ar2/Ar3}$ = 7,7 Hz, 1H, H-Ar_2), 7,57 (dd, $J_{Py1/Py2}$ = 4 Hz, $J_{Py2/Py3}$ = 4 Hz, 1H, H-Py_2), 7,53 (dd, $J_{a,c}$ = 17 Hz, $J_{b,c}$ = 11 Hz, 1H, H-c), 5,83 (dd, $J_{a,c}$ = 17,4 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-a), 5,56 (dd, $J_{b,c}$ = 11 Hz, $J_{a,c}$ = 1 Hz, 1H, H-b); MS *m/z* (%, fragment) (ESI): 206,7 (100%, $[M+1]^+$), (%).



7

2-(triciklo[6.1.1.0^{2,7}]deka-2,4,6-trien-9-il)piridin (**7**) (tragovi); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 8,76 (d, $J_{Py1/Py2}$ = 5 Hz, 1H, H-Py_1), 8,49 (dd, $J_{Py1/Py2}$ = 5 Hz, $J_{Py2/Py3}$ = 7 Hz 1H, H-Py_2), 8,15 (d, $J_{Ar1/Ar2}$ = 8,3 Hz 1H, H-Ar_1/Ar_4), 7,6 (d, $J_{Py2/Py3}$ = 7 Hz, 1H, H-Py_3), 7,44 (dd, $J_{Ar1/Ar2}$ = 8 Hz, $J_{Ar2/Ar3}$ = 7 Hz 1H, H-Ar_2/Ar_3), 7,01 (dd, $J_{Ar1/Ar2}$ = 8 Hz, $J_{Ar2/Ar3}$ = 7 Hz 1H, H-Ar_2/Ar_3), 6,83 (d, $J_{Ar3/Ar4}$ = 8 Hz 1H, H-Ar_1/Ar_4), 4,31 (t, $J_{A/C}$ = J = 7 Hz, 1H, H-A), 4,04 (d, $J_{A/C}$ = 7 Hz, 1H, H-C), 3,59 (d, $J_{B/D}$ = 2,5 Hz, 2H, H-B), 3,11 (dd, $J_{B/D}$ = 2,5 Hz, $J_{C/D}$ = 7 Hz, 1H, H-D).



8

3-azatetraciklo[7.6.1.0^{2,7}.0^{10,15}]heksadeka-4-6,10(15),11,13-pentaen (**8**) (8% u smjesi s ciklizacijskim produktom **6**); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 8,82 (d, J_{Ar} = 4,4 Hz, 1H, H-Ar), 8,2 (d, J_{Ar} = 8,44 Hz 1H, H-Ar), 7,9 (d, J_{Py} = 8,46 Hz 1H, H-Py),7,54 (m, 2H, H-Ar, H-Py), 7,35 (dd, J_{Ar} = 4,4 Hz, J_{Ar} = 8,4 Hz 1H, H-Ar), 6,23 (dd, $J_{D/A}$ = 8 Hz, $J_{A/B}$ = 8 Hz, 1H H-A), 5,25 (1H, $J_{A/B}$, $J_{B/E}$, $J_{B/NH}$, H-B), 3,87 (t, $J_{E/C}$ = $J_{C/F}$ = 5 Hz, 1H, H-C), 3,41 (dd, $J_{D/F}$ = 5

Hz, $J_{D/A}$ = 7 Hz, 1H, H-D), 2,67 (d, $J_{E/NH}$ = 19 Hz, 1H, H-E), 2,54 (d, $J_{F/G}$ = 10 Hz, 1H, H-F), 2,25 (d, $J_{G/F}$ = 10 Hz, 1H, H-G), 2,08 (d, $J_{E/H}$ = 19 Hz, 1H, H-NH).

4.6. Fotokemija 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (2)

a) Osvjetljavanje 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**2**) u UV kivetama

1,20 mg *cis*-**2** ili 1,65 mg *trans*-**2** otopi se u 100 mL 96%-tnog etanola i osvjetljava u UV kiveti od 2 mL, u fotoreaktoru s 2 UV lampe od 300 nm, slijedeći algoritam (2 × n)s, (n = 0, 1, 2, 4, 8, itd). Fotokemijske promjene praćene su UV/Vis spektroskopijom.

b) Preliminarna osvjetljavanja 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**2**)

9,945 mg uzorka smjese *cis*-**2** i *trans*-**2** otopi se u 15 mL toluena (c = 3 × 10^{-3} mol/L) i prebaci u kvarcne kivete. Propuhuje se argonom 15 minuta i osvjetljava s 16 UV lampi od 300 nm tijekom 6h u fotokemijskom reaktoru Rayonetu. Otapalo se otpari. Snime se spektri ^{1}H NMR.

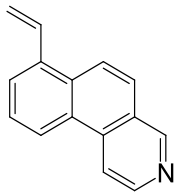
c) Preparativna osvjetljavanja

137 mg spoja otopljeno je u 130 mL benzena, prebačeno u kvarcnu kivetu te propuhano argonom kroz 15 minuta i osvjetljavano s 16 UV lampi od 300 nm u Rayonet fotokemijskom rekatoru tijekom 27 h. Nakon provedenog eksperimenta otapalo je otpareno, a sirova fotokemijska smjesa odvajana je kolonskom kromatografijom te tankoslojnom kromatografijom na silikagelu koristeći smjesu petroleter/eter kao eluens. Izolirano je 15 mg (60 %) većinskog ciklizacijskog spoja**7-etenil-benzo[*f*]izokinolin** (**9**), 5 mg (20 %) manjinskog ciklizacijskog spoja **7-etenil-benzo[*h*]kinolin** (**10**) te 2 mg (8 %) produkta **3-(triciklo[6.1.1.0^{2,7}]deka-2,4,6-trien-9-il)piridin** (**11**).

d) Preparativna osvjetljavanja s I_2

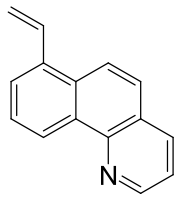
29 mg spoja otopljeno je u 45 mL benzena, prebačeno u kvarcnu kivetu te dodan I_2 (mala količina na vrhu špatule), nije propuhivano argonom. Osvjetljavano je s 16 UV lampi na 300

nm u Rayonet fotokemijskom reaktoru tijekom 24 h. Nakon provedenog eksperimenta otapalo je otpareno. Snimljen je ^{1}H NMR spektar sirove fotokemijske smjese, u kojemu su vidljivi samo visokomolekulski produkti i smole.



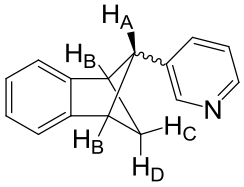
9

7-etenil-benzo[*f*]izokinolin (**9**); ulje; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 9,26 (s, 1H, H-Py_1), 8,76 (d, $J_{Py2/Py3}$ = 5,8 Hz, 1H, H-Py_2/Py_3), 8,65 (d, $J_{Ar1/Ar2}$ = 8 Hz, 1H, H-Ar_1), 8,43 (d, $J_{Py2/Py3}$ = 5,8 Hz, 1H, H-Py_2/Py_3), 8,17 (d, $J_{Et1/Et2}$ = 9,1 Hz, 1H, H-Et_1/Et_2), 7,85 (m, 2H, H-Et_1/Et_2, H-Ar_3), 7,7 (t, $J_{Ar1/Ar2}$ = $J_{Ar2/Ar3}$ = 8 Hz, 1H, H-Ar_2), 7,52 (dd, $J_{a,c}$ = 17,4 Hz, $J_{b,c}$ = 11,2 Hz, 1H, H-c), 5,83 (dd, $J_{a,c}$ = 17,26 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-a), 5,57 (dd, $J_{b,c}$ = 11,2 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ/ppm: 151,0 (d, C-Py_1), 148,9 (d, C-Py_2), 136,1 (s), 134,7 (s), 133,7 (d, C-c), 130,4 (s), 128,0 (s), 126,4 (d, C-Ar_2), 124,2 (d, C-Et_1), 123,9 (d, C-Et_2), 123,7 (d, C-Ar_1/Ar_3), 122,4 (d, C-Ar_1/Ar_3), 117,9 (t, C-a/b), 115,9 (d, C-Py_3); MS *m/z* (%, fragment) (ESI): 206,7 (%, $[M+1]^+$).



10

7-etenil-benzo[*h*]kinolin (**10**); ulje; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 9,31 (d, $J_{Py1/Py2}$ = 8,2 Hz, 1H, H-Py_1/Py_3), 9,01 (d, $J_{Ar2/Ar3}$ = 4,2 Hz, 1H, H-Ar_3), 8,19 (d, $J_{Ar1/Ar2}$ = 8 Hz, 1H, H-Ar_1), 8,14 (d, $J_{Py2/Py3}$ = 9,1 Hz, 1H, H-Py_1/Py_3), 7,84 (d, $J_{Et1/Et2}$ = 7,2 Hz, 1H, H-Et_1/Et_2), 7,73 (m, 2H, H-Py_2, H-Et_1/Et_2), 7,55 (m, 2H, H-Ar_2, H-c), 5,84 (dd, $J_{a,c}$ = 17,4 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-a), 5,54 (dd, $J_{b,c}$ = 11 Hz, $J_{a,b}$ = 1 Hz, 1H, H-b); MS *m/z* (%, fragment) (EI): MS *m/z* (%, fragment) (ESI): 206,7 (%, $[M+1]^+$).



11

3-(triciklo[6.1.1.0^{2,7}]deka-2,4,6-trien-9-il)piridin (**11**); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 8,68 (s, 1H, H-Py$_1$), 8,53 (d, $J_{Py3/Py4}$ = 4,3 Hz, 1H, H-Py$_4$), 7,7 (d, $J_{Py2/Py3}$ = 7,4 Hz, 1H, H-Py$_2$), 7,32 (dd, $J_{Py2/Py3}$ = 7,4 Hz, $J_{Py3/Py4}$= 4,5 Hz, 1H, H-Py$_3$), 7,29 (dd, J_{Ar} = 5, J_{Ar} = 3,2, 2H, H-Ar), 7,03 (dd, J_{Ar} = 5, J_{Ar} = 3,2, 2H, H-Ar), 3,94 (d, $J_{A/D}$ = 7,4 Hz, 1H, H-A), 3,48 (d, $J_{B/C}$ = 2,5 Hz, 2H, H-B), 3,11 (dd, $J_{B/C}$ = 2,5 Hz, $J_{C/D}$ = 7 Hz, 1H, H-C), 2,44 (dd, $J_{A/D}$ = 7,5 Hz, $J_{C/D}$ = 7 Hz, 1H, H-D); MS *m/z* (%, fragment) (ESI): 208,7 (%, $[M+1]^+$).

4.7. Fotokemija 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (3)

a) Osvjetljavanje 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**3**) u UV kivetama

2,12 mg *cis*-**3** ili 1,37 mg *trans*-**3** otopi se u 100 mL 96%-tnog etanola i osvjetljava u UV kiveti od 2 mL, u fotoreaktoru s 2 UV lampe od 300 nm, slijedeći algoritam (2 × n)s, (n = 0, 1, 2, 4, 8, itd). Fotokemijske promjene praćene su UV/Vis spektroskopijom.

b) Preliminarna osvjetljavanja 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**3**)

9,945 mg uzorka smjese *cis*-**3** i *trans*-**3** otopi se u 15 mL toluena (c = 3 × 10^{-3} mol/L) i prebaci u kvarcne kivete. Propuhuje se argonom 15 minuta i osvjetljava s 16 UV lampi od 300 nm tijekom 6h u fotokemijskom reaktoru Rayonetu. Otapalo se otpari. Snime se spektri ^{1}H NMR.

c) Preparativna osvjetljavanja

62,0 mg spoja otopljeno je u 106 mL toluena, prebačeno u kvarcnu kivetu te propuhano argonom kroz 15 minuta i osvjetljavano s 16 UV lampi od 300 nm u Rayonet fotokemijskom rekatoru tijekom 50 h. Nakon provedenog eksperimenta otapalo je otpareno. iz ^{1}H NMR spektara vidljiv je samo početni spoj **3**.

d) Preparativna osvjetljavanja s I_2

29 mg spoja otopljeno je u 45 mL benzena, prebačeno u kvarcnu kivetu te dodan I_2 (mala količina na vrhu špatule), nije propuhivano argonom. Osvjetljavano je s 16 UV lampi na 300 nm u Rayonet fotokemijskom reaktoru tijekom 22 h. Nakon provedenog eksperimenta otapalo je otpareno. Snimljen je ^{1}H NMR spektar sirove fotokemijske smjese, u kojemu su vidljivi samo visokomolekulski produkti i smole.

4.8. Određivanje kvantnih prinosa fotokemijske reakcije cikloadicije

Kvantni prinosi fotokemijske reakcije 2-, 3- i 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina u svim mjerenjima određivani su u Ar-propuhanim otopinama toluena, kojima je izmjerena apsorbancija pri 300 nm i koja je u rasponu 0,4-0,8. 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 4 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). Kao aktinometar korišten je ferioksalat (Φ_{254} = 1,25).[16,19]

Kvantni prinos fotokemijske reakcije je po definiciji:

$$\Phi = \frac{n(\text{fotoprodukta})}{n(\text{apsorbiranih fotona})} \qquad (1)$$

Kod ferioksalatnog aktinometra je pri 300 nm apsorbancija jako velika (A<3), pa je dobra aproksimacija da je množina apsorbiranih fotona jednaka ukupnoj množini fotona koja pada na površinu kivete. Konverzije su za spojeve i aktinometar određene HPLC-om te UV/Vis spektroskopijom.

Bit mjerenja je odrediti brojnik i nazivnik u izrazu (1). Brojnik (množina nastalog fotoprodukta) se dobiva iz mjerenja konverzije početnog spoja u fotoprodukt (HPLC analizom), a nazivnik (množina apsorbiranih fotona) iz konverzije aktinometra i transmitancije otopine spoja.

Broj apsorbiranih (tj. ukupni broj) fotona za ferioksalatni aktinometar određen je iz:

$$n(\text{apsorbiranih fotona}) \approx n(\text{ukupno fotona}) = \frac{\Delta A_{510} \times V_{irr}}{\varepsilon_{510} \times l \times \Phi_{lit}} \times \frac{V_{phen}}{V_{irr}} \qquad (2)$$

gdje su:

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

V_{irr} volumen otopine koji je ozračen

V_{phen} volumen dodane otopine fenantrolina

ε_{510} molarni apsorpcijski koeficijent za $[Fe(phen)_3]^{2+}$, koji iznosi 11100 mol^{-1} dm^3 cm^{-1}

l duljina optičkog puta (1 cm u svim eksperimentima)

Φ_{lit} kvantni prinos aktinometra, poznat iz literature, [16,19] $\Phi_{254} = 1,25$

Ukoliko se povežu konverzija spoja u fotoprodukt s koncentracijom spoja, izraz (1) poprima oblik:

$$\Phi = \frac{A_{254} \times V_{irr} \times x(\text{fotoprodukta})}{\varepsilon_{254} \times l \times n(\text{fotona})(1-T)} \quad (3)$$

gdje su:

ΔA_{254} apsorbancija otopine spoja pri 254 nm, izmjerena prije ozračivanja

V_{irr} volumen otopine koji je ozračen

x(fotoprodukta) množinski udio nastalog fotoprodukta

ε_{254} molarni apsorpcijski koeficijent za početni spoj

l duljina optičkog puta (1 cm u svim eksperimentima)

n(fotona) množina fotona izračunata iz konverzije aktinometra

Tablica 1. Vrijednosti kvantnih iskorištenja za 2-, 3- i 4-piridin nakon 10 minuta i 1 sat osvjetljavanja.

SPOJ	**2-piridin**	**3-piridin**	**4-piridin**
VRIJEME OSVJETLJAVANJA	**KVANTNO ISKORIŠTENJE, Φ**		
10 min	1,12	0,80	/
1 h	0,18	0,61	/

5. ZAKLJUČAK

Sintetizirani spojevi **1**-**3** dobiveni su u vrlo dobrim iskorištenjima, kao smjese dvaju izomera (*cis*- i *trans*-). U UV spektrima čistih izomera spojeva **1**-**3** vidljivo je da se radi o konjugiranom sustavu u kojem *trans*-izomer ima veći molarni apsorpcijski koeficijent te pokazuje batokromni pomak maksimuma kao posljedicu planarnosti molekule i veće delokalizacije elektrona odnosno vjerojatnosti prijelaza.

Sintetizirani spojevi apsorbiraju UV zračenje u području valnih duljina od 250 do 350 nm. Stoga su fotokemijski eksperimenti provođeni na 300 nm. Osvjetljavanjem smjese izomera spoja **1** kao glavni fotoprodukt dobiven je ciklizacijski produkt 7-etenil-benzo[*f*]kinolin (**6**), a uz njega izolirana su i opisana i dva intermedijara, 7-etenil-10a*H*,10b*H*-cikloheksa[*f*]kinolin (**4**) i 7-etenil-1*H*,4*H*-benzo[*f*]kinolin (**5**). Uz ciklizacijski produkt nastala su dva produkta rekacijama cikloadicije i to biciklički produkt 2-(triciklo[6.1.1.$0^{2,7}$]deka-2,4,6-trien-9-il)piridin (**7**) te 3-azatetraciklo[7.6.1.$0^{2,7}$.$0^{10,15}$]heksadeka-4-6,10(15),11,13-pentaen (**8**). Za razliku od fotokemije spoja **1**, osvjetljavanjem smjese izomera spoja **2**, dobivena je smjesa produkata većinskog ciklizacijskog spoja 7-etenil-benzo[*f*]izokinolina (**9**) (60 %) i manjinskog ciklizacijskog spoja 7-etenil-benzo[*h*]kinolina (**10**) (20 %) te bicikličkog produkta 3-(triciklo[6.1.1.$0^{2,7}$]deka-2,4,6-trien-9-il)piridina (**11**) (8 %). Osvjetljavanjem spoja **3** pokazalo se kako on uopće ne reagira već isključivo dolazi do reakcije *trans*-*cis* izomerizacije.

Kvantno iskorištenje određivano je za konverziju početnog spoja u ciklizacijski produkt, te je mjereno nakon 10 minuta i nakon 1 sata osvjetljavanja. 3-piridinski produkt ima više kvantno iskorištenje u odnosu na 2-piridinski produkt, što je u skladu s preparativnim eksperimentima, gdje je dobiveno više iskorištenje na ciklizacijskim produktima.

6. LITERATURA

1. Šindler-Kulyk, M., Basarić, N.: Heteropolycyclics by Photochemistry, *Kem.Ind.* **51** (2002) 169-175.
2. Škorić, I., Šindler-Kulyk, M.: Svjetlom do heteropolicikličkih spojeva, *Kem.Ind.* **56** (2007) 135-143.
3. Škorić, I., Flegar, I., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *Tetrahedron* (2006) 1-12.
4. Škorić, I., Šmehil, M., Marinić, Ž., Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Šindler-Kulyk, M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **207** (2009) 190-196.
5. Kikaš, I., Škorić, I., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *Tetrahedron* **66** (2010) 9405-9414.
6. Basarić, N., Iveković, D., Zimmermann, B., Marinić, Ž., Klowski, K., Rademacher, P., Šindler-Kulyk, M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **154** (2003) 123-130.
7. Basarić, N., Tomašić, S., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *Tetrahedron* **56** (2000) 1587-1593.
8. Basarić, N., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *Tetrahedron Letters* **44** (2003) 7337-7340.
9. Basarić, N., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *J. Org. Chem.* **68** (2003) 7524-7527.
10. Butković, K., Basarić, N., Lovreković, K., Marinić, Ž., Višnjevac, A., Kojić-prodić, B., Šindler-Kulyk, M., *Tetrahedron Letters* **45** (2004).
11. Vidaković, D., Škorić, I., Horvat, M., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *Tetrahedron* **64** (2008) 3928-3934.
12. Šagud, I., Faraguna, F., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *J. Org. Chem.* **76** (2011) 2904-2908.
13. Šagud, I., Božić, S., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *Beilstein J. Org. Chem.* **10** (2014) 2222-2229.
14. Šagud, I., Antol, I., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., *J. Org. Chem.*
15. Odak, I., Škorić, I., Organska fotokemija – principi i primjena (prijedlog sveučilišnog udžbenika u postupku recenzije), Zagreb, 2016, 26-32.
16. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L., Gandolfi. M.T., Handbook of Photochemistry, Third Edition, CRC Press: Boca Raton Florida (SAD) (2006), poglavlje 12.
17. Hatchard, C.G., Parker, C.A., *Proc. Roy. Soc.* **A235** (1956) 518-536
18. Edmonds M., Abell A., The Wittig reaction u *Modern Carbonyl Olefination*, WILEY-VCH Verlag, **2004**
19. S. Goldstein, J. Rabani, *J. Photochem. Photobiol.* **193** (2008) 50-55.

7. ŽIVOTOPIS

Valentina Milašinović rođena je 26. ožujka 1992. u Zagrebu. Osnovnu školu završila je u Jasenovcu, nakon čega upisuje Opću gimnaziju u Novskoj. Maturirala je 2011. s odličnim uspjehom te iste godine upisala preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, studij Primijenjena kemija. Za vrijeme preddiplomskog studija, odradila je stručnu praksu u Petrokemiji d.o.o na odjelu Troškovni centar, Kontrola kvalitete. Završni rad izradila je na Zavodu za analitičku kemiju uz mentorstvo izv. prof. dr. sc. Danijele Ašperger s temom *Određivanje konstante razdjeljenja oktanol/voda za veterinarske farmaceutike.* 2014. upisuje diplomski studij Primijenjena kemija, modul Primijenjena organska kemija, na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.