Sinteza, izolacija izomera i spektroskopska karakterizacija 3- i 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina

Kraljević, Monika

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:021156

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Monika Kraljević

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Monika Kraljević

SINTEZA, IZOLACIJA IZOMERA I SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA 3- I 4-[4-(2-VINILFENIL)BUTA-1,3-DIENIL]PIRIDINA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Irena Škorić
Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Irena Škorić
dr. sc. Ivana Šagud
izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Zagreb, srpanj 2015.

Zahvala

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

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Ireni Škorić što mi je dala priliku da se dodatno upoznam s područjem Organske kemije, njezinoj ljubaznosti i pomoći. Zahvaljujem se dr. sc. Ivani Šagud jer je uvijek bila pristupačna i susretljiva prilikom rada u laboratoriju i izradi završnog rada. Također se zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Nevenki Vrbos što je pristala biti član komisije.

Zahvaljujem se svojim roditeljima što su mi omogućili da se obrazujem, teti Marici, braći Ivanu i Domagoju, kolegici Ivani i ostalim dragim ljudima koji su bili uz mene.

SAŽETAK

U cilju nastavka proučavanja utjecaja heterocikličke jezgre na fotokemijsko ponašanje konjugiranih butadienskih sustava razvijena je sinteza novih butadienskih derivata s piridinskom jezgrom. Wittigovom reakcijom sintetizirani su novi derivati, 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**1**) i 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**2**) kao smjese *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera. Za njihovu sintezu trebalo je pripraviti 3-(piridin-3/4-il)akrilaldehide (**3**, **4**) koji su sintetizirani Wittigovom reakcijom, a dobiveni su samo *trans*-izomeri akrilaldehida s obzirom na stabilnost upotrijebljenog ilida. Spojevi **1-4** okarakterizirani su modernim spektroskopskim metodama (jednodimenzionalni i dvodimenzionalni NMR, UV, IR spektroskopija).

Ključne riječi: piridin, Wittigova reakcija, butadieni, spektroskopija.

SUMMARY

As a continuation of the study of heterocyclic core on the photochemical behavior on the conjugated butadiene we developed a synthesis for new butadiene derivatives with pyridine.
We utilized Wittig reaction to synthesize new derivatives 3-[4-(2-vinylphenyl)buta-1,3-dienyl]pyridine (**1**) and 4-[4-(2-vinylphenyl)buta-1,3-dienyl]pyridine (**2**) as a mixture of *cis,trans*- and *trans,trans*-isomers. For the synthesis of the necessary acrylaldehydes (**3**, **4**) we used the Wittig reaction as well, but because of the stability of the ylide this Wittig reaction gave only *trans*-acrylaldehydes. Compounds **1**-**4** were isolated and characterized by modern spectroscopic methods (one- and two-dimensional NMR, UV and IR spectroscopy).

Ključne riječi: pyridine, Wittigov reaction, butadiene, spectroscopy.

SADRŽAJ

1.	**UVOD**	**i**
2.	**OPĆI DIO**	**1**
	2.1. WITTIGOVA REAKCIJA	**1**
	2.2. PIRIDINI	**5**
	2.3. STILBENI	**6**
	2.4. PIRIDINI U HETEROCIKLIČKIM SUSTAVIMA	**9**
	2.5. SPEKTROSKOPSKE METODE	**11**
3.	**REZULTATI I RASPRAVA**	**13**
	3.1. UVOD	**13**
	3.2. SINTEZA 3/4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (1, 2)	**15**
	3.3. SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA 3/4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (1, 2)	**17**
	3.4. PRELIMINARNA FOTOKEMIJSKA ISPITIVANJA	**27**
4. EKSPERIMENTALNI DIO		**29**
	4.1. OPĆE NAPOMENE	**29**
	4.2. SINTEZA 3-(3/4-piridil)akrilaldehida (3, 4)	**30**
	4.3. SINTEZA 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (1)	**31**
	4.4. Sinteza 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (2)	**33**
5. ZAKLJUČAK		**35**
6. LITERATURA		**36**
7. ŽIVOTOPIS		**37**

1. UVOD

Da bi se proširile studije ponašanja stilbena u pobuđenom stanju s raznim heterocikličkim jezgrama produžena je konjugacija i rađene su studije butadiena u pobuđenom stanju. Fotokemija mono- i nesupstituiranih butadiena te supstituiranih metilnom skupinom ili klorom[9,10] te furanskih derivata butadiena detaljno je proučena[8] i daje nove i zanimljive bicikličke derivate.

Da bi se dobilo produljenje konjugacije u sustav butadiena na čijem je jednom kraju heterociklički prsten, u našem slučaju piridin, trebalo je razviti učinkovitu metodu za dobivanje piridinakriladehida. Za ovo je korištena Wittigova reakcija, koja je korištena i za dobivanje samih butadienskih derivata.

Wittigova reakcija kao reakcija fosfornog ilida s aldehidom ili ketonom je jedna od najviše korištenih metoda supstitucije u kojoj karbanionski ugljikov atom zamjenjuje karbonilni kisikov atom. Kod Wittigove reakcije jako je bitno da se s obzirom na ilid koji se koristi mogu dobiti alkeni s visokom *E*- ili *Z*-stereoselektivnosti, što se lijepo vidjelo u toku izrade ovog rada, gdje je jedna Wittigova reakcija sa stabilnim ilidom dala samo *trans*-izomere, dok je druga s manje stabilnim ilidom dala smjesu izomera.

2. OPĆI DIO

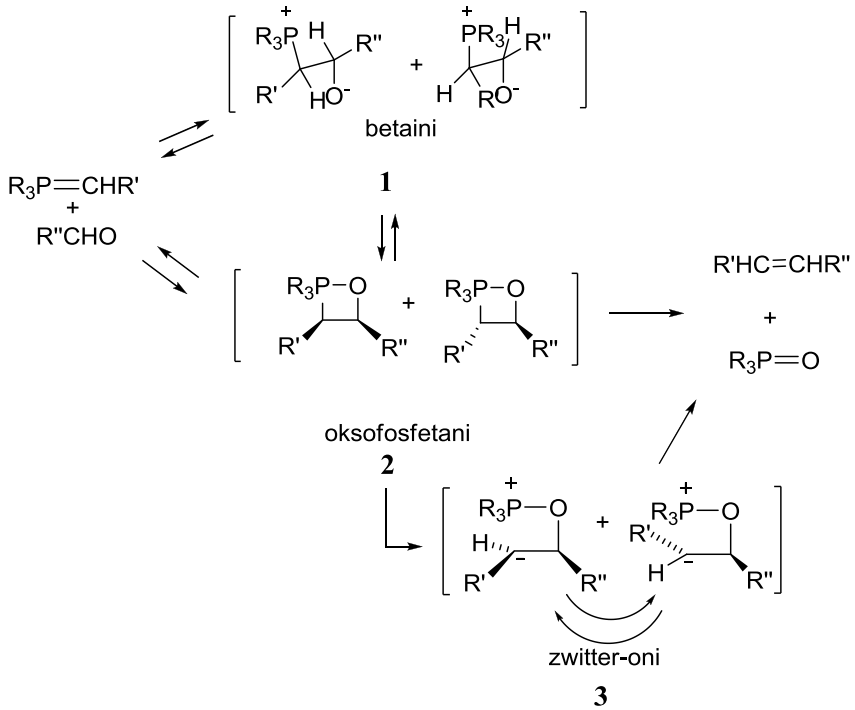
2.1.Wittigova reakcija

Prije otprilike trideset godina Wittigova reakcija iz aldehida i ketona funkcionirala je uz korištenje fosfonijevih soli i pokazala se ključnom u području organske kemije.

Jedna od važnijih značajki zašto se Wittigova reakcija koristi je činjenica da dozvoljava dobivanje produkata točno određene stereokemije. U istraživanju same reakcije otkriveno je da tip ilida i egzaktni reakcijski uvjeti igraju glavnu ulogu pri određivanju stereokemije. Na primjer, nestabilizirani fosforov ilid reagira s aldehidima dajući najčešće *Z* alkene izuzevši posebne uvjete, dok stabilni ilidi daju pretežito *E* alkene, ali djelomično stabilizirani ilidi u pravilu daju smjesu *Z/E* alkene s omjerom 50:50.

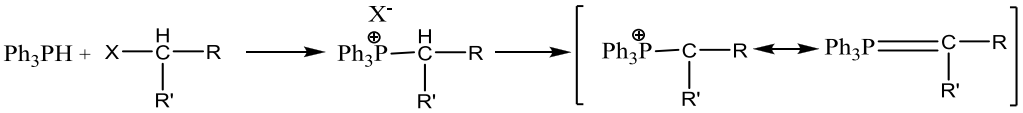
Wittigova reakcija je postala prepoznatljiva i uporabljiva zbog lakoće dobivanja C=C dvostruke veze na poznatom mjestu te zbog visoke stereoselektivnosti reakcije koja omogućuje pripravu termodinamički manje stabilnih *cis*-izomera.

Što se tiče samog mehanizma reakcije prikazanog na shemi 1, fosforov ilid reagira s aldehidom ili nesimetričnim ketonom kako bi se dobila dva bipolarna betainska intermedijera (shema 1), koji se raspadaju u *Z* i *E* alkene i fosfin oksid preko oksofosfetanske specije[1].



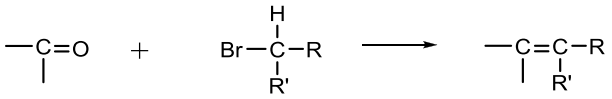
Shema 1. Prikaz Wittigove reakcije između fosfonijevog ilida i aldehida.

Fosfonijevi ilidi su najčešće pripremljeni reakcijom fosfonijeve soli s bazom. Fosfonijeve soli su obično pripremljene iz fosfina i alkil-halogenida kao što je prikazano na shemi 2.



Shema 2. Dobivanje fosfonijeve soli.

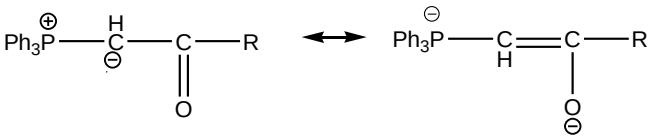
Fosfonijeve soli se također mogu pripremiti adicijom fosfina na Michael-ove alkene ili na druge načine. Fosfonijeve soli su često prevedene u ilide reakcijom s jakom bazom kao što je butil-litij, natrij-amid, natrij-hidrid ili natrij-alkoksid. Za $(Ph_3P^+)CH_2$ natrijev karbonat je dovoljno jaka baza. U Wittigovoj reakciji alken je nastao reakcijom aldehida ili ketona i alkil-halogenida u kojoj je na ugljik na kojem je halogen vezan barem jedan vodik (shema 3).



Shema 3. Nastajanje alkena.

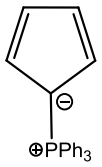
Ishod je sličan ishodu Reformatsky reakcije, ali ne treba postojati ester ili neka druga skupina u α položaju u odnosu na halogen.

Druga važna prednost Wittigove reakcije je da je pozicija novonastale dvostruke veze unaprijed poznata što nije slučaj kod Reformatsky reakcije i većine bazno kataliziranih kondenzacija. Aldehidi ili ketoni mogu biti alifatski, ravnolančani ili aromatski (uključujući diarilne ketone). Mogu sadržavati dvostruke, trostruke veze ili razne funkcionalne skupine kao što su OH, OR, NR_2 , aromatske nitro- ili halo-acetale ili čak esterske skupine. Dvostruka ili trostruka veza u konjugaciji s karbonilnom skupinom ne smeta, napad će se dogoditi na karbonilnom (C=O) ugljiku. Fosforov ilid također može imati dvostruku ili trostruku vezu i poznatu funkcionalnu skupinu. Jednostavni ilidi (R, R' = vodik ili alkil) su jako reaktivni te reagiraju s kisikom, vodom, kiselinama i alkoholima, karbonilnim spojevima i karboksilnim esterima, tako da reakcija mora biti vođena pod uvjetima gdje ovi spojevi nisu prisutni. Kad je elektron-odvlačeća skupina, na primjer COR, CN, COOR, CHO prisutna na α položaju, ilidi su mnogo stabilniji zato jer je naboj na ugljiku rezonancijom raspodijeljen (shema 4).



Shema 4. Rezonantna struktura ilida.

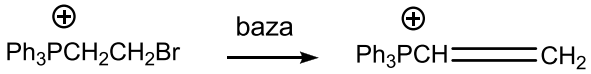
Ovakvi ilidi radije reagiraju s aldehidima, a sporije ili uopće ne reagiraju s ketonima. U specifičnim slučajevima, ilid ne reagira s ketonima ili aldehidima.



5

Slika 1. Prikaz ilida **5** koji ne reagira s aldehidima i ketonima.

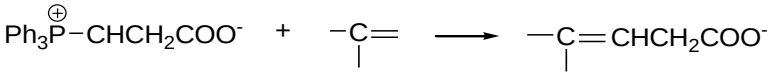
Osim ovih grupa, ilid može imati jedan ili dva *α* halogena, OR ili OAr grupu. U drugom slučaju produkt je enolni eter, koji može biti hidroliziran do aldehida tako da je ova reakcija način postizanja konverzije RCOR' u RR'CHCHO. Ako fosforova sol sadrži potencijalnu dobru odlazeću skupinu, kao što je Br ili OMe u *β* položaju, reakcija s bazom daje eliminaciju, umjesto ilida (shema 5).



6 **7**

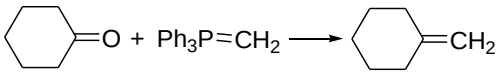
Shema 5. Reakcija fosforove soli i baze.

β COO^- skupina može biti prisutna i produkt je *β*, *γ* nezasićena kiselina (shema 6).



Shema 6. Prikaz *β*, *γ* nezasićene kiseline.

Ovo je jedini pogodan način za sintezu ovih spojeva, budući da eliminacija drugim načinima daje termodinamički stabilnije *α*, *β* nezasićene izomere. Ovo je prikaz upotrebe Wittigove reakcije za specifična mjesta dvostruke veze. Na shemi 7. prikazana je konverzija cikloheksana **8** u alken **10**.

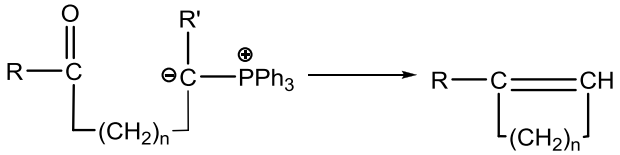


8 **9** **10**

Shema 7. Konverzija cikloheksana u alken.

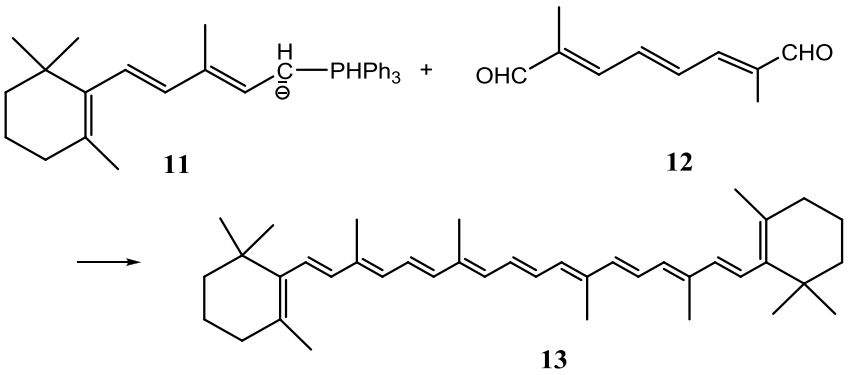
Drugi primjer je jednostavno stvaranje *anti*-Bredt bicikloalkena. *α,α'*-dihalofosforani mogu biti korišteni za pripravu 1,1-dihalo-alkena. Drugi način priprave ovakvih spojeva je tretiranje karbonilnih spojeva smjesom CX_4 (X= Cl, Br ili I) i trifenilfosfinom, sa ili bez dodatka cinkovog praha (koji dozvoljava manju upotrebu Ph_3P).

Wittigova reakcija je izvedena intramolekularno za pripremu prstenova koji sadrže pet do šesnaest ugljika (shema 8).



Shema 8. Prikaz Wittigove reakcije za dobivanje prstenova od pet do šesnaest ugljika.

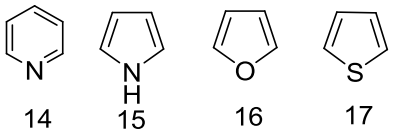
Wittigova reakcija je pomogla u sintezi prirodnih spojeva koji se teško mogu pripremiti na drugi način. Jedan od primjera je sinteza *β*-karotena dana na shemi 9[2].



Shema 9. Sinteza *β*-karotena.

2.2. Piridini

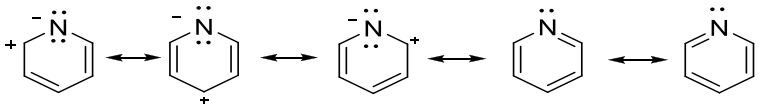
Heterocikli su najbrojnija skupina organskih spojeva. To su ciklički spojevi koji u prstenu imaju najmanje jedan atom koji nije ugljik/heteroatom. Heterocikli su vrlo rasprostanjeni u prirodi. Piridin (**14**), pirol (**15**), furan (**16**) i tiofen (**17**) su aromatski heterocikli koji se mogu dobiti iz katrana kamenog ugljena[3].



Slika 2. Prikaz strukture piridina, pirola, furana i tiofena.

2.2.1. Aromatski karakter piridina

Piridin je aza-analog benzena (dušikov atom zamjenjuje ugljik u prstenu) koji se prikazuje s dvije Kekuléove strukture. Dušikov atom ima sposobnost prihvaćanja negativnog naboja, a rezonantnom hibridu pridonose i rezonancijske strukture s razdvojenim nabojem.
Rezonantno stabiliziranje je puno manje u odnosu na benzen, a iznosi približno 110 kJ/mol (slika 3).



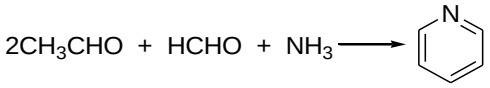
18

Slika 3. Strukture piridina.

Aromatski karakter piridina proizlazi iz međudjelovanja šest π-elektrona iz tri dvostruke veze. Nevezani elektronski par dušika nije uključen u π sustav jer je smješten u sp^2-orbitali koja leži u ravnini prstena (okomito na *p*-orbitalu)[3]. Piridin je planarna molekula u kojoj se maksimalno preklapaju susjedne *p*-orbitale. Piridin ima manju bazičnost od alifatskih amina, pK_a vrijednost njegove konjugirane kiseline iznosi 5,2. Elektronski par kod piridina smješten je u sp^2–orbitali, a zbog višeg *s*-karaktera sp^2–orbitale, elektroni su manje dostupni reakcijama s protonom[3].

2.2.2. Dobivanje piridina

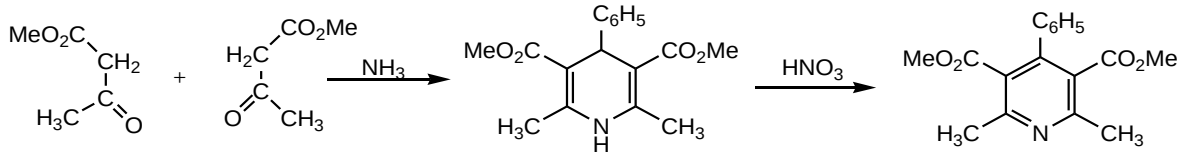
Piridini se dobivaju ciklizacijskim reakcijama karbonilnih spojeva. Glavni industrijski postupak priprave piridina je kondenzacija formaldehida i acetaldehida uz prisustvo amonijaka (shema 10).



19 **20** **21** **18**

Shema 10. Industrijsko dobivanje piridina.

U laboratoriju se koristi Hantzschova sinteza za pripravu supstutuiranih piridina. Dva mola *β*-keto-estera reagiraju s jednim molom aldehida uz prisustvo amonijaka pri čemu nastaje dihidropiridin koji se lako oksidira u aromatski produkt[3] (shema 11).



22 **23** **24** **25**

Shema 11. Hantzschova sinteza piridina.

2.3. Stilbeni

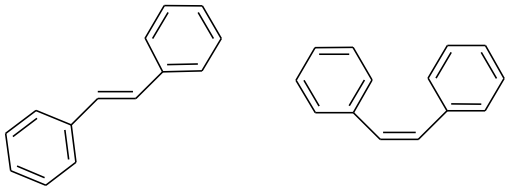
Stilbeni i njihovi derivati povezuju znanstvena polja kemije, biologije i fizike. Oko 3200 publikacija vezanih uz stilbene odnosi se na sintetsku organsku kemiju, a mnogobrojni derivati su obogatili fundamentalnu znanost i našli svoju primjenu. Svojstva kao što su fluorescencija, fosforescencija, fotokromizam, fotokemija i fotofizikalna svojstva zanimljiva su brojnim znanstvenicima. Zadnjih godina došlo je do novih otkrića vezanih uz:

a) eksperimentalno i teorijsko istraživanje mehanizma fotokemijskih i fotofizikalnih procesa uključujući fotokromizam i multifotonski fenomen, gdje su stilbeni dobar primjer upotrebe;
b) razvoj lijekova i antitumorskih agensa (resveratrol, pterostilben sudjeluje u biokemijskim i fiziološkim procesima biljaka);

c) istraživanja dinamičkih svojstava proteina i biomembrana pri čemu se stilbeni koriste kao molekularne sonde i markeri;
d) boje, optička bjelila, te izbjeljivače papira i tekstila;
e) optičke i minerale instrumente (boje u laserima, organski laseri i scintilatori, detektori za fosfor, neutron i radijaciju)[5].

2.3.1. Karakteristike stilbena i sinteza derivata stilbena

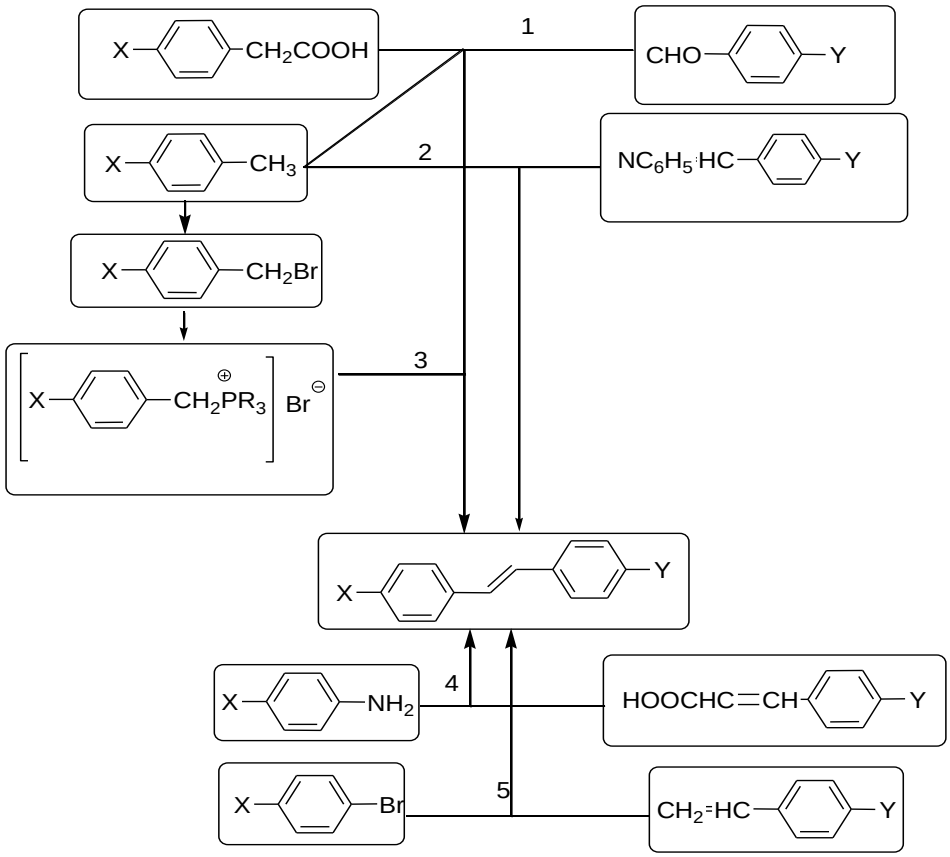
Stilbeni, 1,2-difenileteni, dobili su ime po grčkoj riječi *stilbos* što znači *sjajiti*. Stilben postoji u dvije izomerne forme: *trans*-stilben (**26)** i *cis*-stilben (**27)** (slika 4).



26 **27**

Slika 4. Struktura *trans*-stilbena i *cis*-stilbena.

Stilben je relativno nereaktivan, bezbojan i netopljiv u vodi. Talište *cis*-stilbena iznosi 6°C i niže je od tališta *trans*-stilbena koje iznosi 125°C[6]. *Trans*-stilben prelazi u *cis*-stilben primjenom svjetla, a prijelaz *cis*-stilbena u *trans*-stilben pod utjecajem topline. Zahvaljujući planarnoj strukturi *trans*-stilben apsorbira na višim valnim duljinama u odnosu na *cis*-stilben. Tijekom apsorpcije svjetla dolazi do pobude π-elektrona dvostruke veze u π^* orbitale i različitih dinamičkih procesa. Stilbeni nisu dobar početni materijal za sintezu različito supstituiranih stilbenskih derivata zbog velike stabilnosti fenilnih skupina 1,2-difenileten. Derivati stilbena pripravljaju se različitim sintetskim postupcima, od kojih su shematski prikazano najvažnijih pet (shema 12).



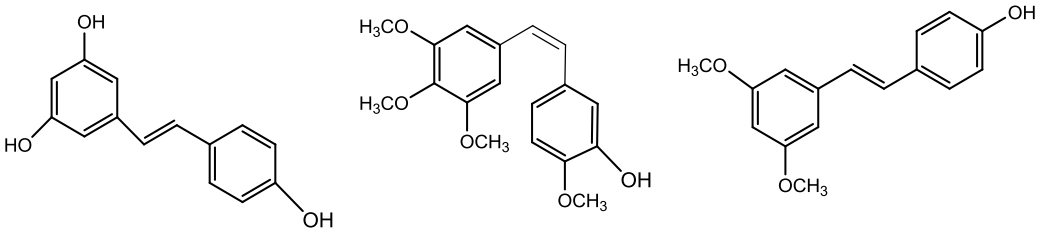
Shema 12. Sintetske metode dobivanja derivata stilbena.

Metode prikazane na shemi 12 su slijedeće:

1. Aldolna kondenzacija – aktivirani metilaren ili 2-feniloctena kiselina reagira s aromatskim aldehidom uz prisustvo baze (piperidin).
2. Siegristova metoda – aktivirani metilaren reagira s *N*-benziliden-benzenaminom uz *tert*-BuOK kao bazu i u DMF kao otapalu;
3. Wittigova reakcija – aldehid ili keton reagira s benziltrifenilfosforovim ilidom uz RONa kao bazu i ROH kao otapalo;
4. Preko diazonijeve soli – dobivene diazotacijom anilina te reakcijom s 3-fenilakrilnom kiselinom (HCl/NaNO2/0°C/Cu1);
5. Heckova reakcija – reakcija nezasićenog halogenida ili triflata s alkenom uz organometalni katalizator [(Pd(OAc)2R3P/DMF/(C2H5)3N][7].

2.3.2. Biološki aktivni stilbeni

Derivati stilbena su rasprostranjeni u prirodi, najviše u biljkama. Najviše su rasprostranjeni resveratrol (**28**), kombretastatin (**29**) i pterostilben (**30**).



28 **29** **30**

Slika 5. Biološki aktivni derivati stilbena.

Resveratrol je prirodni fitoaleksin kojim se pojedine biljke štite od napada patogena, npr. gljivica i bakterija. Prisutan je u grožđu, sastojak je brusnice i crvenog vina. Iskoristivost resveratrola još nije dokazana što se tiče medicine, ali istraživanja pokazuju da produžuje životni vijek kvaščevih gljivica, crva i voćnih mušica.

Pterostilben je sličan resveratrolu, nalazi se u borovnicama i grožđu. Karakteriziraju ga antitumorska svojstva, snižava kolesterol i trigliceride, također je koristan za suzbijanje kognitivnog propadanja[5].

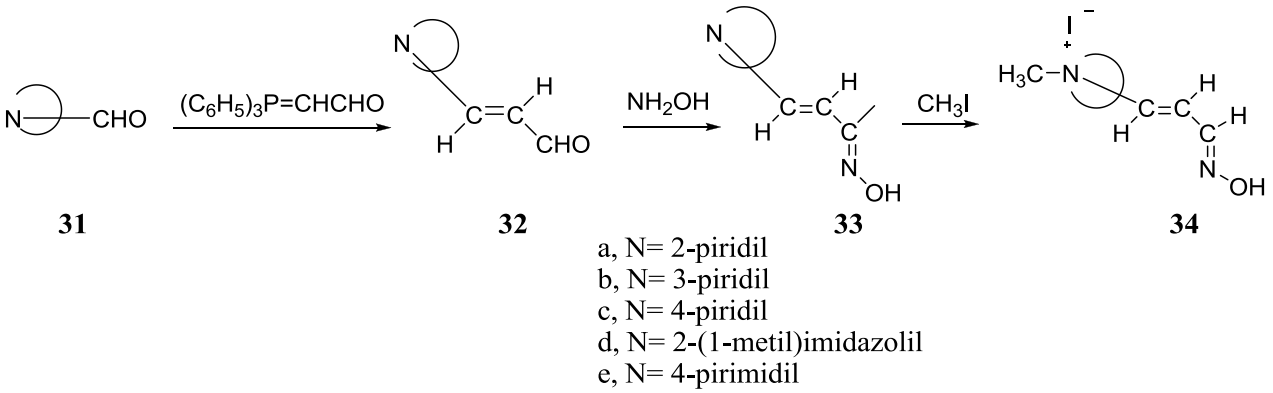
2.4. Piridini u konjugiranim sustavima

N-heterociklički akraldoksimi

Kao primjere piridinske jezgre unutar sustava stilbena možemo navesti *N*-heterocikličke akraldoksime, u kojima su heterociklički dijelovi 2-, 3- i 4-piridin, 2-(1-metil)imidazol ili 4-pirimidin, koji su priređenii te je testirana njihova sposobnost inhibicije na acetilkolinesterazi. Kvaterne soli nekih *N*-heterocikličkih aldoksima su dobri reaktivatori organofosfornih inhibitora acetilkolinesteraza. 1-metilimidazol-2-aldoksim i 4-piridinaldoksim su osobito aktivni. Pripremljeni su na dva načina:

Akraldoksim **33** supstituiran na β poziciji s piridin-2-(1-metil)imidazolom ili 4-piridinskim dijelom pripravljani su refluksom odgovarajućeg aldehida **31** sa metanolnom otopinom NH_2OHCl. Spojevi **32** su pripremljeni, u visokom iskorištenju, klasičnom Wittigovom

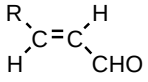
sintezom formilnih derivata **31** i formil-metiltrifosforana (shema 13, slika 6). U slučaju formil derivata **31e** dobiven je 5-(pirimidin-4-il)penta-2,4-dienal (**34**).



31 **32** **33** **34**

a, N= 2-piridil
b, N= 3-piridil
c, N= 4-piridil
d, N= 2-(1-metil)imidazolil
e, N= 4-pirimidil

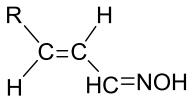
Shema 13. Priprema akraldehida.

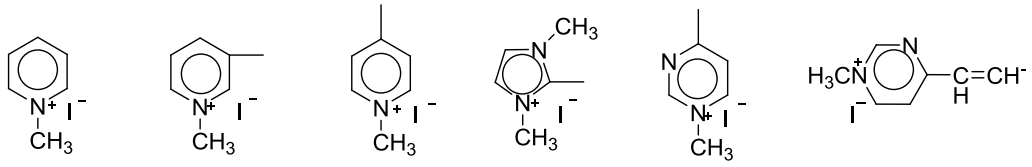


32a 2-piridil
32b 3-Piridil
32c 4-piridil
32d 2-(1-metil)imidazolil
32e 4-pirimidil

Slika 6. Spojevi **32a**-**32e**.

Oksimi **34a-e** dobivaju se iz aldehida **32**, reakcijom sa MeI u acetonu na sobnoj temperaturi, te dajući odgovarajuće kvaterne soli **35a-e** i **36** (Slika **7**).





35a **35b** **35c** **35d** **35e** **36**

Slika 7. Spojevi **35a-e** i **36**.

Biološka aktivnost produkata **35a-e** i **36** određena je *in vitro* inhibicijom diizopropilfosforo-fluoridata (DFP)[8].

2.5. Spektroskopske metode

Spektroskopske metode koje se najčešće primjenjuju u organskoj kemiji su: nuklearna magnetska rezonancija (NMR), infracrvena (IR) i ultraljubičasta/vidljiva (UV/Vis) spektroskopija, te spektrometrija masa (MS). Prije primjene metoda određeni spoj treba odvojiti od sporednih produkata tvari. Najčešći postupci su destilacija tekućina i kristalizacija krutina, no ako je takvo odvajanje otežano primjenjuje se kromatografija kao metoda separacije spojeva na osnovi različite sorpcije na određenim tekućim ili krutim tvarima.

NMR je vrlo rasprostranjena metoda za ispitivanje strukture organskih spojeva. Podaci o strukturi molekule dobivaju se ispitivanjem magnetskih svojstava pojedinih atoma unutar molekula. NMR se primjenjuje na jezgre koje imaju magnetski moment. To su obično jezgre s neparnim masenim brojem (^{1}H, ^{11}B, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{31}P itd.). Zajedničkim djelovanjem vanjskoga magnetskog polja i radio zračenja za vrijeme NMR-analize jezgre se energetski perturbiraju, odnosno prelaze iz paralelnog u antiparalelno stanje. Kada se energija koju je primila jezgra izjednači s razlikom energija stanja spina, postignut je uvjet za rezonanciju. Energija se apsorbira kad se jezgra "zakrene" iz jednoga stanja spina u drugo. Apsorpciju i zatim emisiju energije vezanu uz zakretanje spina detektira radiofrekventivni prijemnik, što se bilježi kao signal u NMR-spektru.

IR područje odgovara energiji koja u molekuli izaziva vibracije veza između različitih atoma. Spoj izložen zračenju, uz kontinuiranu promjenu njegove valne duljine, apsorbira u spektrometru upadno zračenje koje po energiji odgovara pojedinim molekulskim vibracijama. Spektrometar obično obuhvaća područja apsorpcija koja su u vezi s deformacijom i rastezanjem veza u molekuli. Energije rasteznih vibracija organskih molekula odgovaraju IR zračenju s valnim brojevima između 1200-4000 cm^{-1}. Taj dio spektra se naziva područjem funkcionalnih skupina jer su položaj i karakteristike apsorpcijskih vrpci većine funkcionalnih skupina organskih spojeva razmjerno nepromjenjive. Područje frekvencija ispod $1600cm^{-1}$ sadrži veliki broj vrpci. Obično je prisutno previše signala da bi ih se moglo pouzdano pripisati određenim vrstama vibracija. Ovo područje je korisno za završnu analizu uzorka i taj dio spektra se zove područje „otiska prsta". Mogu se snimiti IR-spektri čvrstih, tekućih i plinovitih uzoraka. Najčešće se koriste ćelije NaCl-a, veliki kristali kuhinjske soli se cijepaju u ploče koje sliče prozirnome prozorskom staklu. Uzorci ne smiju sadržavati tragove vode.

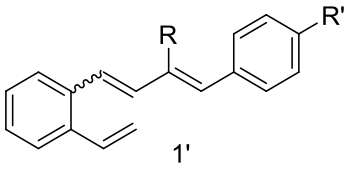
Djelovanjem UV i vidljivog područja EMZ dobiva se energija koja premješta elektrone neke molekule iz njihovog osnovnog stanja u pobuđeno stanje. Promjene nastaju zračenjem valnih duljina između 200 i 400nm, tj. vidljivim svjetlom do oko 800nm. Zračenje daje energiju potrebnu za pobuđivanje π elektrona i neveznih elektrona, i to najčešće u konjugiranim molekulama. UV spektri se snimaju s otopinama uzoraka u otapalima koja ne apsorbiraju (etanol, heksan), a koji put se uzima plinoviti uzorak. Spektar se snima uz porast valne duljine (smanjenje energije) slijeva udesno. Valna duljina s apsorpcijskim maksimumom obilježava se sa λ_{max} , navodi se izračunati molarni apsorpcijski koeficijent i upotrijebljeno otapalo.

Spektrometrija masa je analitička metoda kojom se molekule ioniziraju, a potom se ioni razdvajaju prema njihovoj masi. Primjenjuje se za određivanje relativnih molekulskih masa, a preko njih molekulskih formula. Uključuje dva procesa: ionizacija uzorka pa razdvajanje i određivanje iona. Najstariji postupak za ionizaciju je bombardiranje molekula u plinovitom stanju snopom elektrona pri visokom vakuumu[2-4].

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1 Uvod

Fotokemija mono- i nesupstituiranih butadiena (**1'a**) detaljno je proučena[9]. Također je istražena i fotokemija butadienskih derivata supstituiranih metilnom skupinom te klorom (**1'b-d**)(slika 1)[9,10].

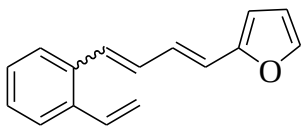


1'a: R = H R' = H
b: R = CH_3 R' = H
c: R = Cl R' = H
d: R = H R' = Cl

Slika 1. Strukture poznatih butadienskih derivata **1'a-d**.

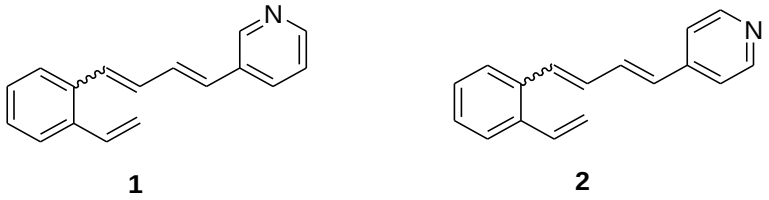
Proučavan je utjecaj metilne skupine kao supstituenta na dvostrukoj vezi ovih visoko konjugiranih kromofora na reakciju intramolekulske [2+2] fotocikloadicije i nastajanje benzobiciklo[3.2.1]oktadienskih produkata. Očekivano je da bi metilna skupina u **1'b** mogla uzrokovati velike geometrijske promjene[11,12] i time utjecati na reakcijske putove i iskorištenja. Metilna skupina na butadienskom dijelu molekule jako utječe na mogućnosti fotokemijskih reakcija zbog smanjenja polarnosti i konjugacije sustava. Općenito govoreći, priroda i položaj supstituenata utječu na reakcijske mehanizme što se može iskoristiti za usmjeravanje reakcija prema raznim zanimljivim fotoproduktima.

U svrhu daljnjeg istraživanja fotokemije konjugiranih butadienskih sustava, sintetizirani su novi butadienski derivati supstituirani klorom **(1'c, 1'd)** (slika 1), a da bi se studije na reakcijama fotokemije butadienskih sustava proširile i dalje, jedna aromatska jezgra zamijenjena je heterocikličkom. Za prvi heterocikl odabran je furan (Slika 2).



Slika 2. Struktura butadienskog derivata s furanom (2-[4-(*o*-vinilfenil)buta-1,3-dienil]furan) **2'**.

S obzirom da su i butadienski spojevi ove vrste dali zanimljive rezultate u reakcijama u pobuđenom stanju odlučili smo studiju proširiti na nove heterocikličke jezgre. Tako su u ovom radu sintetizirani spojevi sa piridinskom jezgrom vezanom u položaju 3, odnosno 4 na butadineski ostatak, 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**1**) i 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**2**).



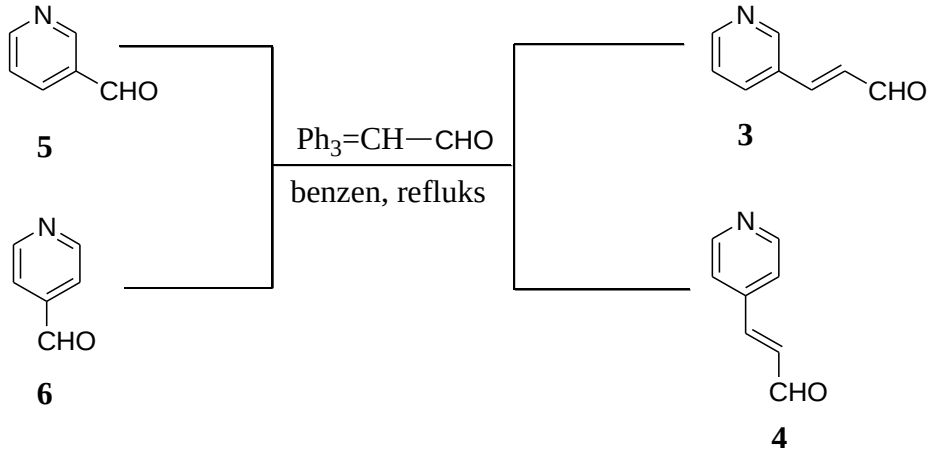
1 **2**

Slika 3. Spojevi 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**1**) i 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**2**).

3. 2. Sinteza 3/4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (1, 2)

3.2.1. Sinteza Sinteza 3-(3/4-piridil)akrilaldehida (3, 4)

Reakcija koju smo koristili za sintezu akrilaldehida je Wittigova reakcija. Ona pripada skupini reakcija koje ireverzibilno vežu aldehid ili keton na karbonilni ugljik. Wittigova reakcija zapravo je reakcija između aldehida ili ketona i trifenilfosfonijevog ilida, kojom nastaje dvostruka veza tj. alken i kao ostatak trifenilfosfin oksid[1,2]. Spojevi 3-(3/4-piridil)akrilaldehid (**3, 4**) sintetizirani su iz odgovarajućih aldehida (**5, 6**) te (trifenilfosforaniliden)acetaldehida po sintezi opisanoj u radu Haegedorna iz 1975.g.[12] i dobivena su iskorištenja od 90% do 92%.

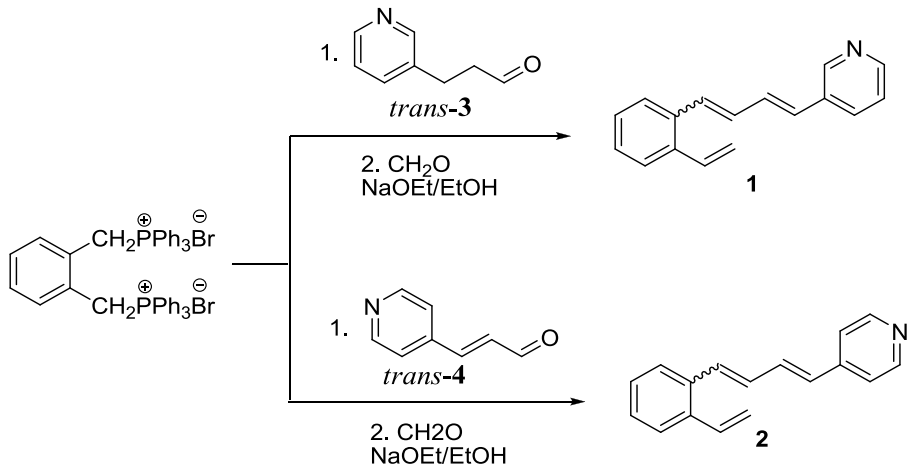


Shema 1. Spojevi 3-(3/4-piridil)akrilaldehid (**3, 4**).

Ovakvom kondenzacijom dobiveni su nezasićeni aldehidi u *trans*-konfiguraciji što je jasno vidljivo iz *trans*-konstante etenskih protona u spektrima ^{1}H NMR ($J_{et} \approx 16$ Hz). Ovo je posljedica stabilnog ilida koji je stabiliziran C=O skupinom pri čemu u ovoj Wittigovoj reakciji nastaje termodinamički produkt.

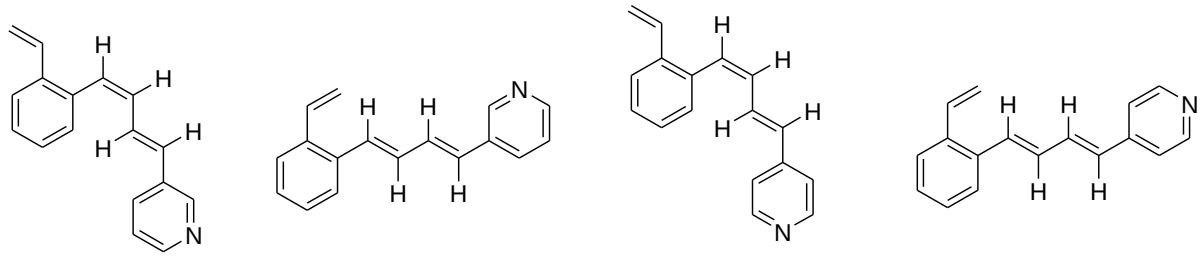
3.2.2. Sinteza 3/4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (1, 2)

Za sintezu novih butadineskih derivata **1** i **2** također je korištena „ one-pot“ Wittigova reakcija s difosfonijevom soli[11]. Reakcija dobivanja spojeva **1** i **2** provedena je Wittigovom reakcijom (shema 2), opisanom u prethodnom poglavlju (poglavlje 2.1.), iz jednog ekvivalenta difosfonijeve soli *αα'-o*-ksilendibromida, jednog ekvivalenta 3-(3/4-piridil)akrilaldehida (**3,4)** i jednog ekvivalenta paraformaldehida uz natrijev etoksid kao bazu (shema 2).



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

Spojevi **3** i **4** prilikom reakcije zadržavaju *trans*-konfiguraciju pa je ovom novom Wittigovom reakcijom dobivena smjesa *cis,trans*- i *trans,trans*- izomera (slika 4), s obzirom na relativnu stabilnost ilida.



cis,trans-**1** *trans,trans*-**1** *cis,trans*-**2** *trans,trans*-**2**

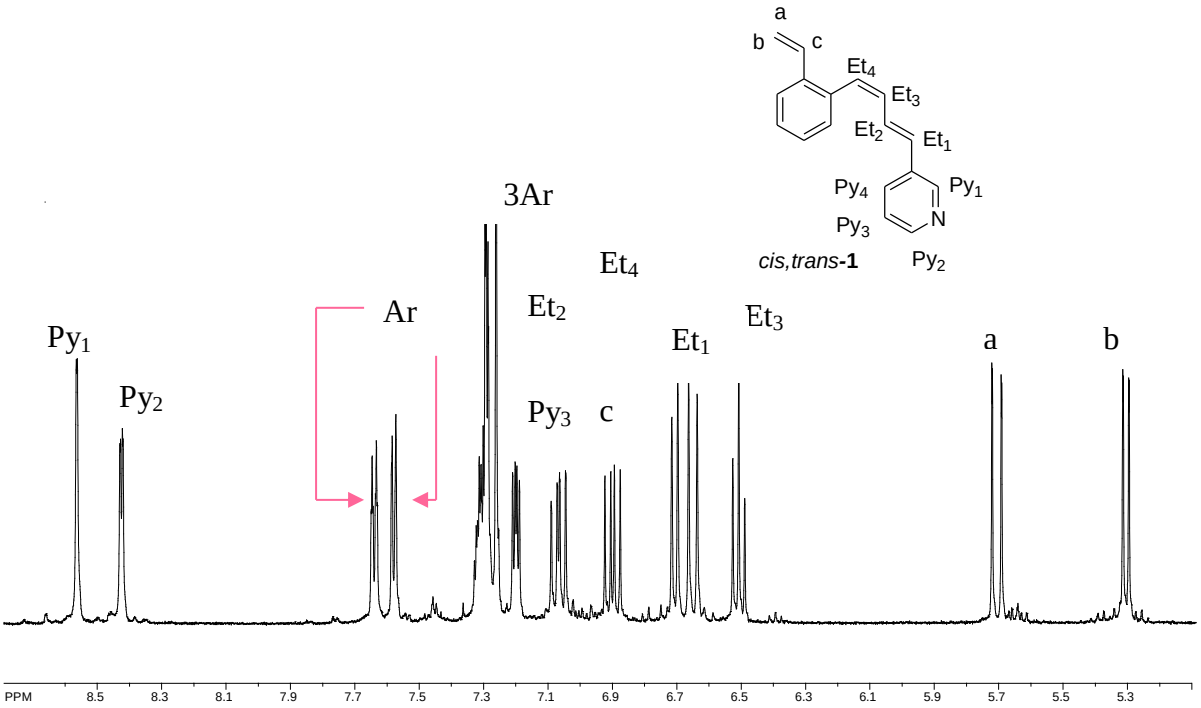
Slika 4. Smjesa *cis,trans*- i *trans,trans*- izomera.

U svim slučajevima dobivene su smjese geometrijskih izomera pojedinih spojeva. Prema ^{1}H NMR spektrima u reakcijskoj smjesi omjer dobivenih *cis,trans*- i *trans,trans*- izomera iznosio je ~ 3 : 4 za spoj **1**, te ~ 2 : 3 za spoj **2**. Izomeri su odvojeni uzastopnim kolonskim kromatografijama na silikagelu uz petroleter/eter (7:3) kao eluens. Struktura izomera potvrđena je raznim spektroskopskim metodama.

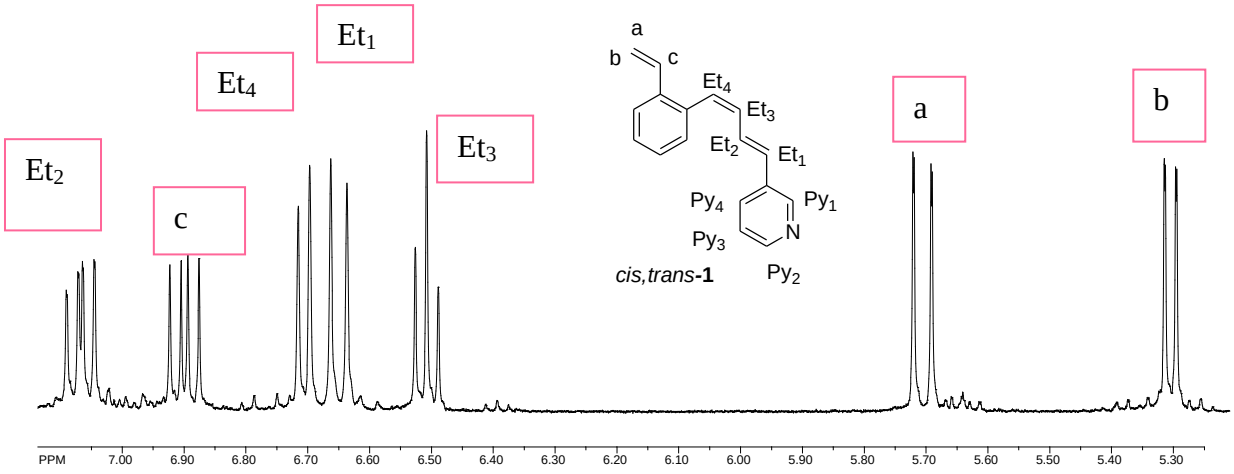
3. 3. Spektroskopska karakterizacija 3/4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (1, 2)

3.3.1. ^{1}H i ^{13}C NMR

Snimljeni su ^{1}H i ^{13}C NMR spektri čistih izomera spojeva *cis,trans*- i *trans,trans*-**1** i **2**.

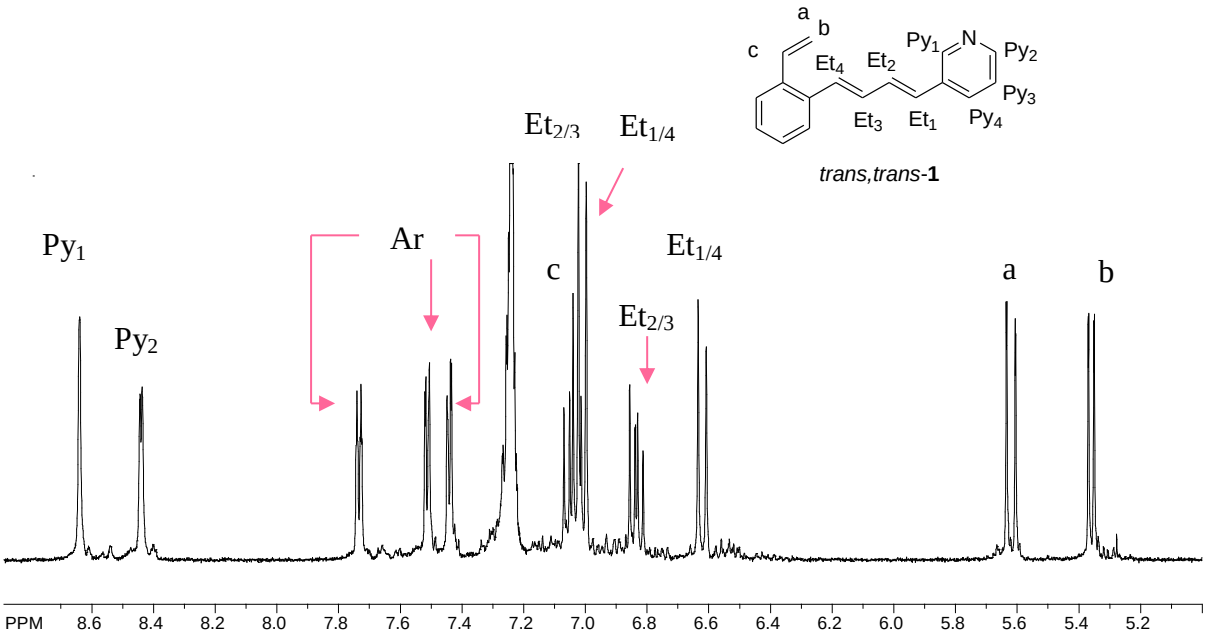


Slika 5. ^{1}H NMR spektar *cis,trans*-**1.**

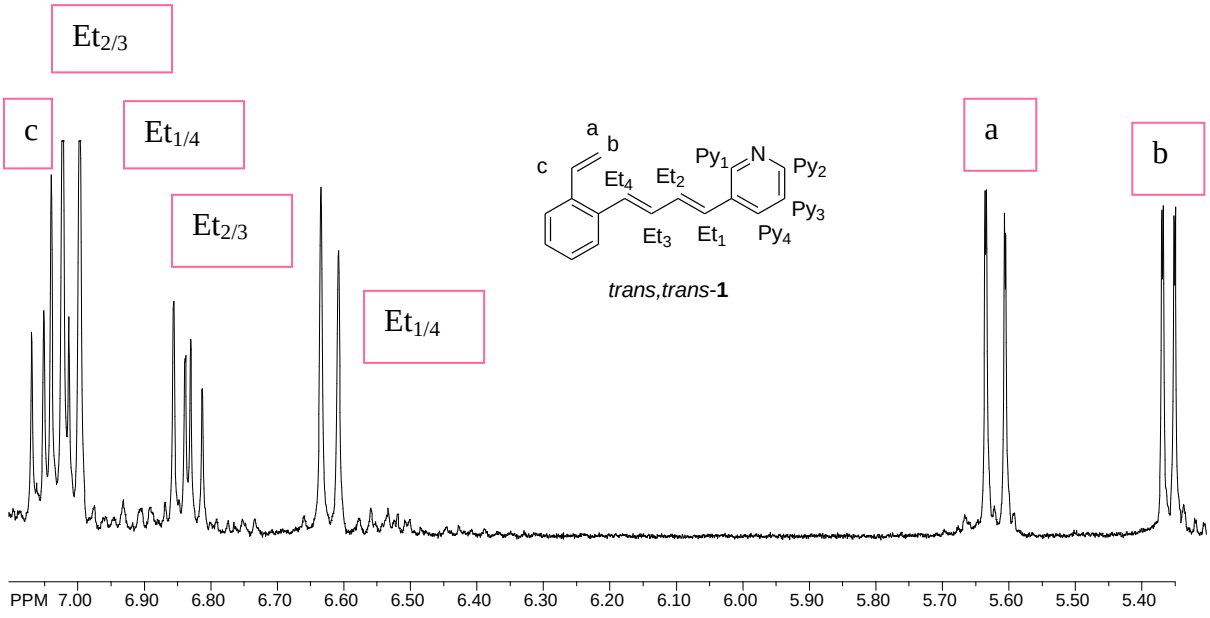


Slika 6. Aromatski dio ^{1}H NMR spektra *cis,trans*-**1.**

Na slikama 5-8. prikazan je dio ^{1}H NMR spektra u kojem se nalaze karakteristični signali za etenske i vinilne protone *cis,trans*- i *trans,trans*- izomera spoja **1**.



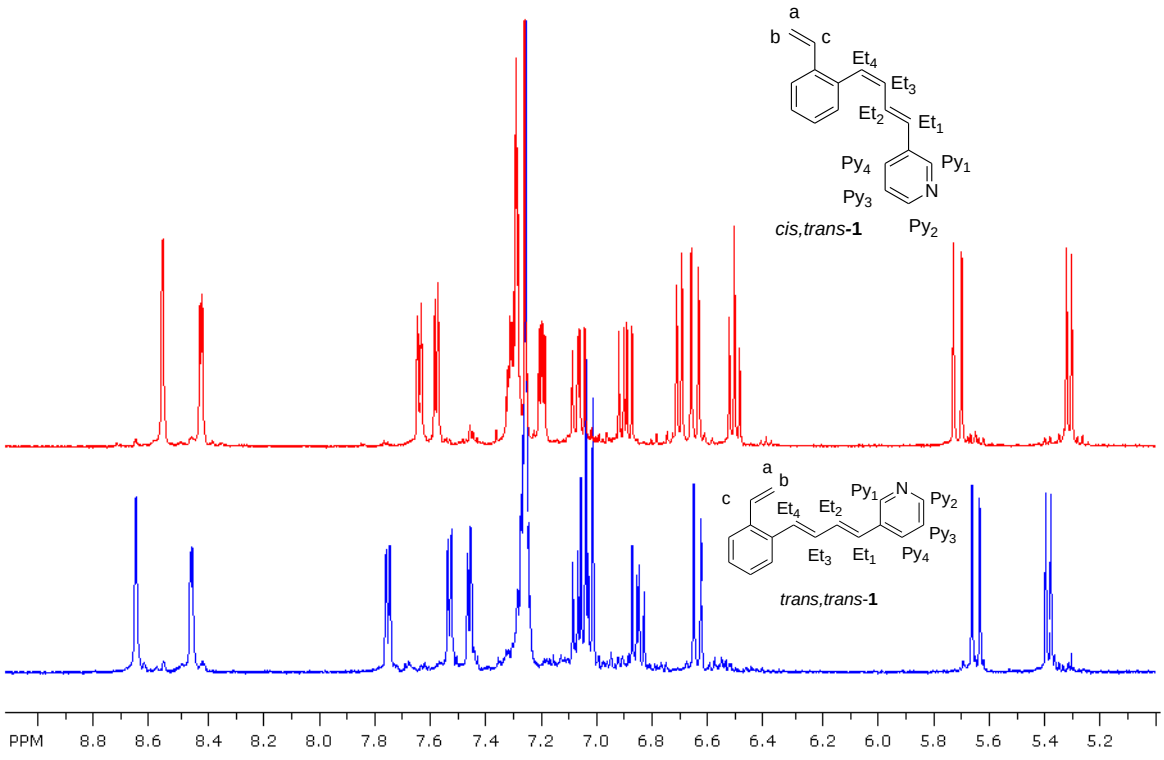
Slika 7. ^{1}H NMR spektar *trans,trans*-**1.**



Slika 8. Aromatski dio ^{1}H NMR spektra *trans, trans*-**1.**

Za *cis,trans*-izomer (Slika 5 i 6) 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,trans-**1** izomera (Slika 7 i 8) nalazi se na 7,06 ppm, dakle pomaknut je u niže polje. To se objašnjava većom planarnošću sustava kod *trans*-geometrijskih izomera. Nadalje, kod *cis,trans*-**1** izomera vidljiv je dublet na 6,0 ppm s konstantom sprege od 11,4 Hz. On pripada Et_4 protonu dok je s istom konstantom sprege u višem polju vidljiv dublet dubleta na 6,51 ppm. On pripada Et_3 protonu koji je u sprezi sa Et_4 protonom. Između njih je vidljiv dublet koji pripada Et_1 protonu na 6,65 ppm s konstantom sprege koja iznosi 15,6 Hz. S istom konstantom sprege u nižem polju vidljiv je dublet dubleta koji pripada protonu Et_2. Na 8,56 ppm vidljiv je dublet sa spregom 1,70 Hz koji pripada protonu Py_1. S istom spregom na višem polju vidljiv je dublet dubleta koji pripada protonu Py_2. Na 7,20 ppm vidljiv je dublet dubleta koji je u sprezi sa Py_2 i pripada protonu Py_3. Kod *trans,trans*-**1** izomera signali etenskih protona pomaknuti su u niže polje (Slika 9).

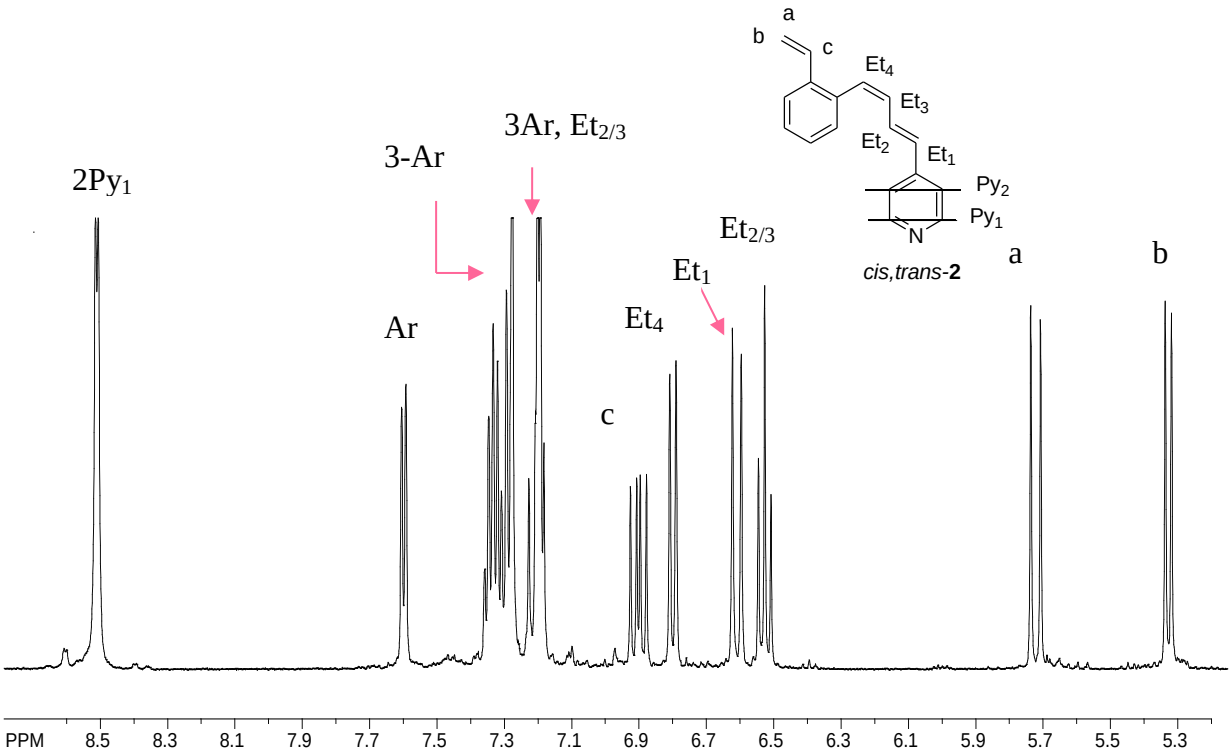


Slika 9. Usporedba ^{1}H NMR spektara *cis,trans*-**1** i *trans,trans*-**1**.

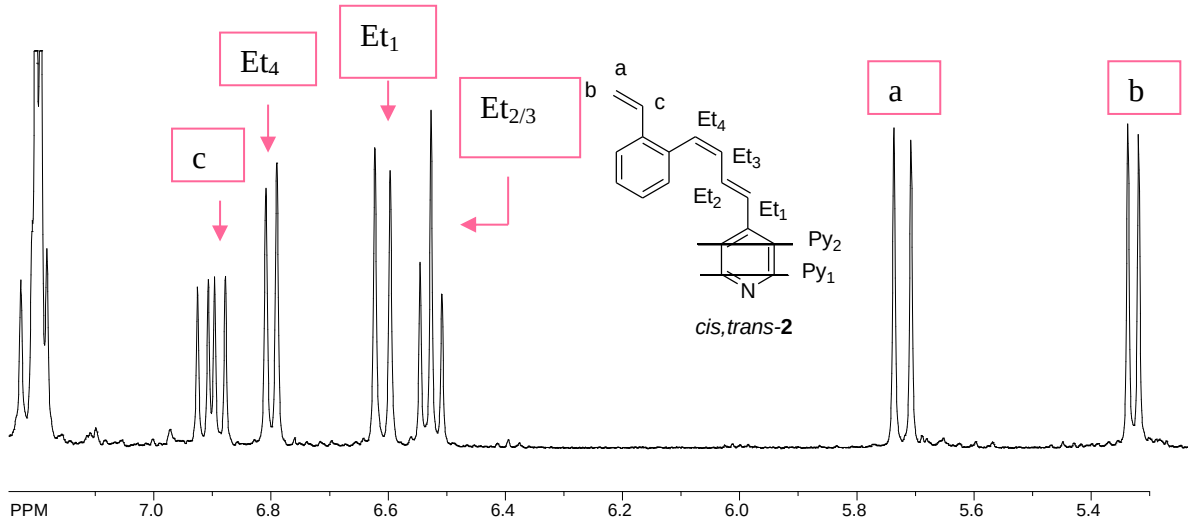
Kod *trans,trans*-**1** izomera ne možemo razlikovati Et_1 od Et_4 jer protona imaju *trans*-konstantne sprege s protonima Et_2 i Et_3 koje su iste veličine, dok se kod *cis*-izomera može

razlikovati Et_1 i Et_4 jer Et_1 ima *cis*-konstantu sprege s Et_2, a Et_4 ima *trans*-konstantu sprege s Et_3.

Na slici 10. i 11. prikazan je dio ^{1}H NMR spektra u kojem se nalaze karakteristični signali za etenske i vinilne protone *cis,trans* izomera spoja **2**.



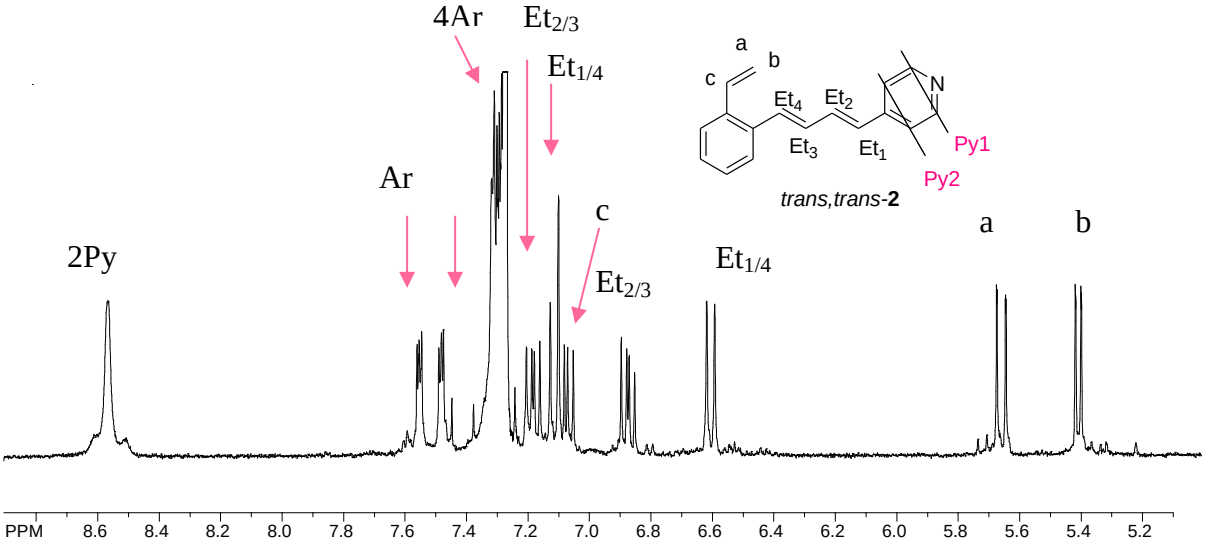
Slika 10. ^{1}H NMR spektar *cis,trans*-**2.**



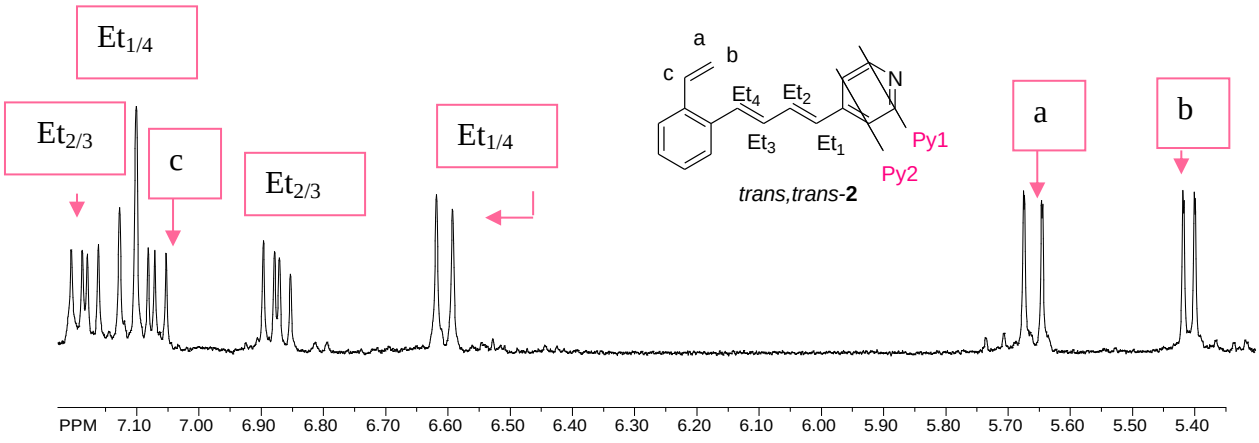
Slika 11. Aromatski dio ^{1}H NMR spektra *cis,trans*-**2.**

Za *cis,trans*-**2** izomer (Slika 10 i 11) 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,trans-**2** izomera (slika 11 i 12) nalazi se na 7,06 ppm, dakle pomaknut je u niže polje. To se objašnjava objašnjava većom planarnošću sustava kod *trans*-geometrijskih izomera. Nadalje, kod *cis,trans*-**2** izomera vidljiv je dublet na 5,64 ppm s konstantom sprege od 17,5 Hz. On pripada a protonu dok je s istom konstantom sprege u višem polju vidljiv dublet dubleta na 5,39 ppm. On pripada b protonu koji je u sprezi sa b protonom. Kod *trans,trans*-**2** izomera, signali za ove protone pomaknuti su u niže polje, a jedan od njih čak u aromatski dio spektra.

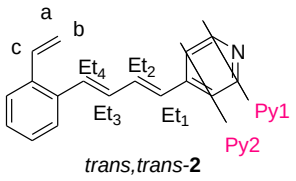


Slika 12. ^{1}H NMR spektar *trans,trans*-**2.**



Slika 13. Aromatski dio ^{1}H NMR spektra *trans,trans*-**2**.

Zbog prisutnosti dušika u aromatskom prstenu vodik u njegovoj blizini je pomaknut u niže polje.

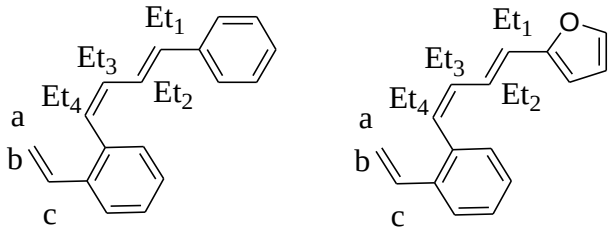


trans,trans-**2**

Slika 14. Prikaz *trans,trans*-**2** izomera.

Tablica 1. Kemijski pomaci butadienskog derivata (**1'a**), derivata s furanom (**2'**) (slika 15), *cis,trans*-izomera spojeva **1** i **2.**

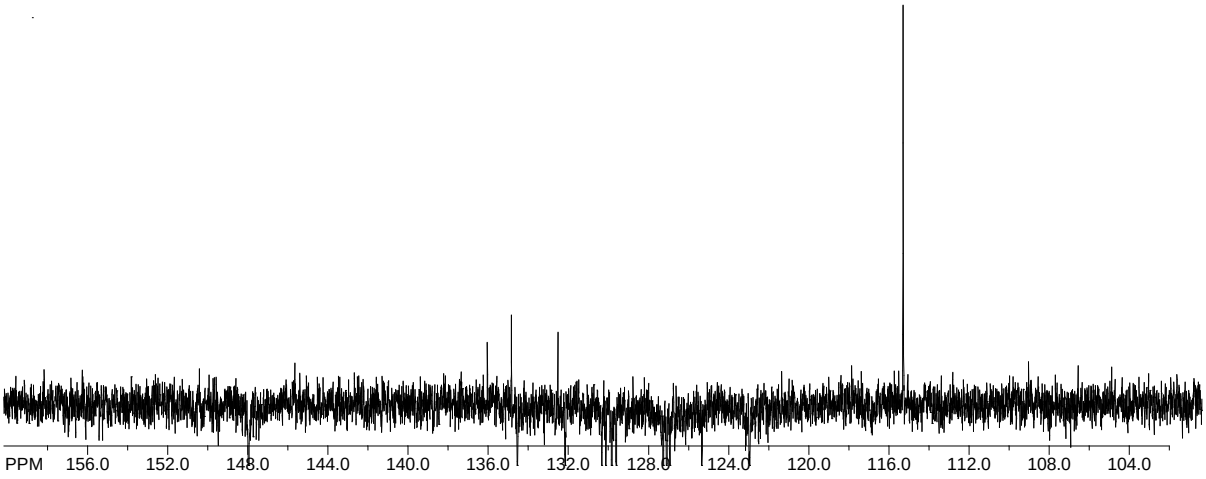
δ/ppm	**1'a**	**2'**	*cis,trans*-**1**	*cis-trans*-**2**
Et_1	6,69	6,47	6,65	6,60
Et_2	7,03	6,95	7,07	7,20-7,17
Et_3	6,50	6,42	6,51	6,50
Et_4	6,62	6,60	6,70	6,78



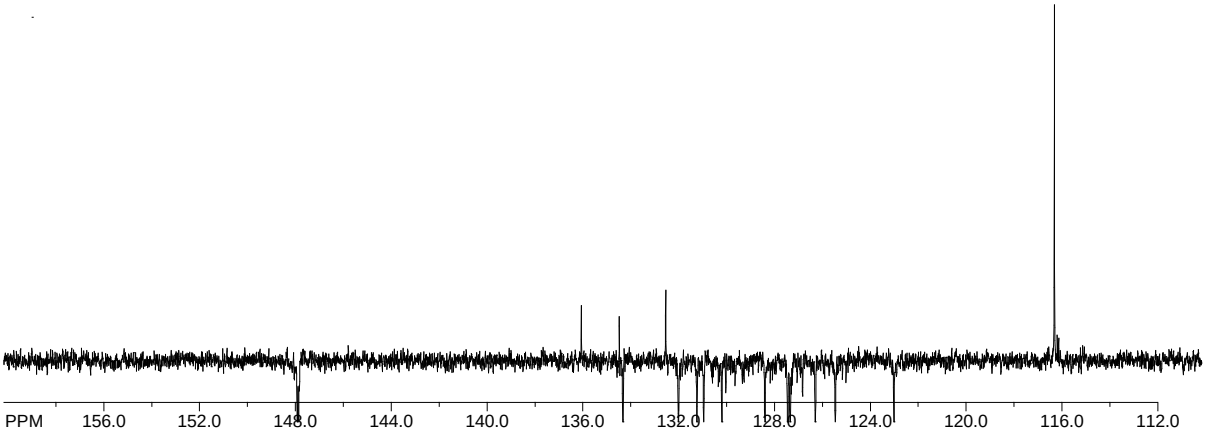
1'a **2'**

Slika 15. Strukture spojeva 4-fenil-1-(2-vinilfenil)-1,3-butadien (**1'a)** i 2-[4-(*o*-vinilfenil)buta-1,3-dienil]furan (**2'**).

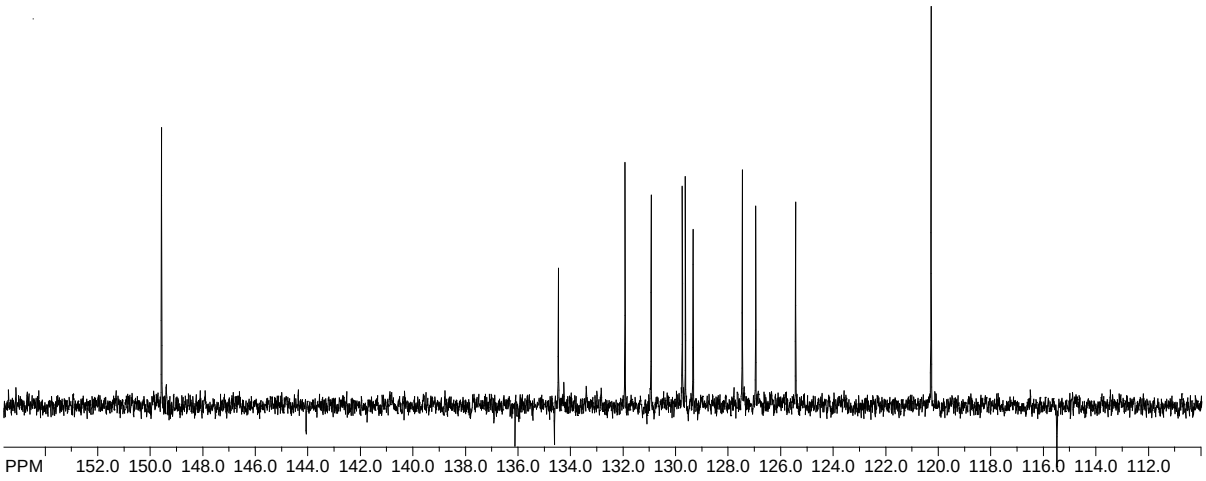
Iz tablice 1 vidljivo je da je spoj *cis,trans*-**1** i *cis,trans*-**2** više sličan spoju **1'a** nego **2'**. Et_1, Et_2, Et_3 spoja *cis,trans*-**1** i *cis,trans*-**2** slični su po pomaku sa spojem **1'a**, dok je kod Et_4 vidljiv pomak u niže polje za piridinske derivate što se može objasniti njihovom većom otklonjenošću zbog utjecaja dušika. Na slikama 16-19 dani su ^{13}C spektri spojeva **1** i **2**.



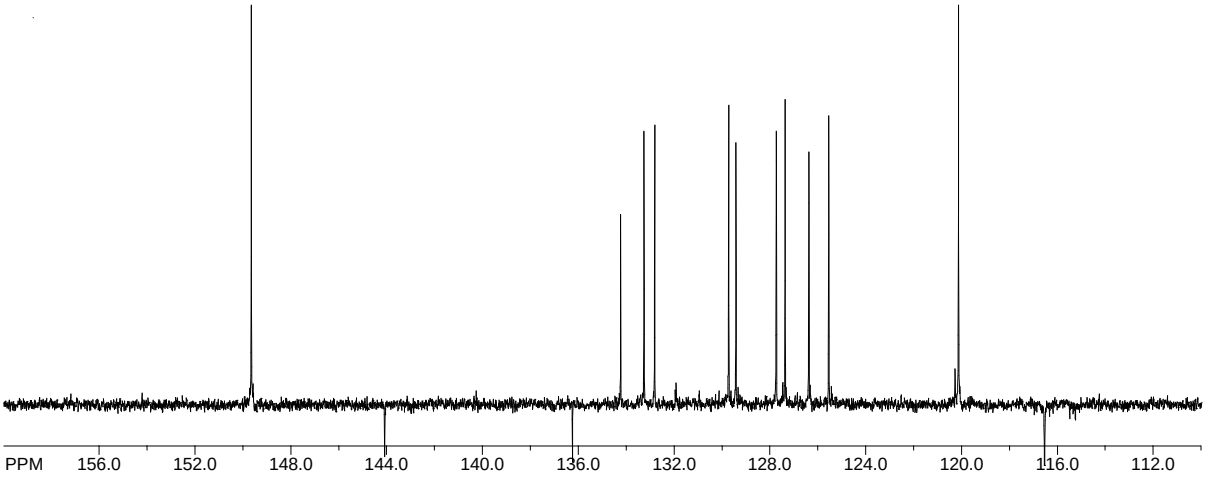
Slika 16. ^{13}C NMR (APT) spektar *cis,trans*-**1**.



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



Slika 18. ^{13}C NMR (APT) spektar *cis,trans*-**2.**



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

Ove kemijske pomake prikazali smo i tablično radi lakše usporedbe (Tablica 2).

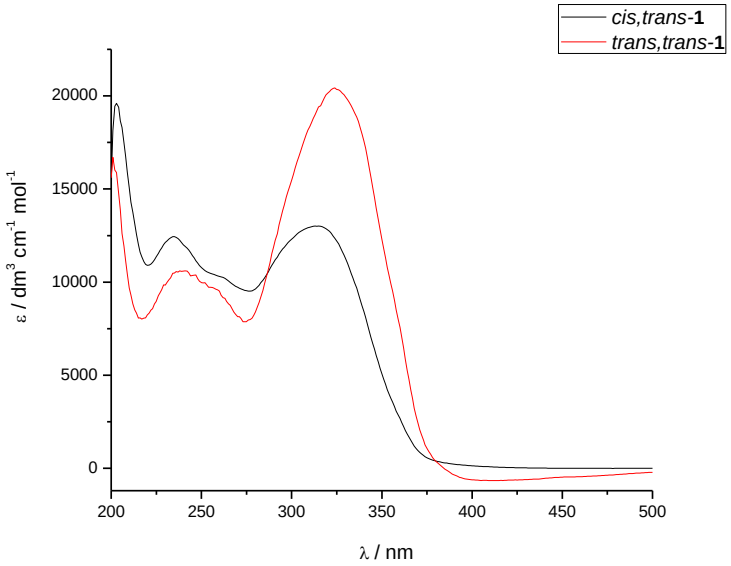
Tablica 2. Pomaci u ^{13}C NMR spektrima izomera **1** i **2.**

SPOJ	SINGLET/δ/ ppm			DUBLET/ δ/ ppm					TRIPLET/ δ/ ppm
cis, trans-**1**	136,1	134,9	132,5	147,9	147,9	134,6	132,2	130,3	115,3
				130,1	129,8	129,6	127,3	127,1	
				126,9	125,4	122,9			
trans, trans-**1**	136,1	134,5	132,6	147,9	147,9	134,3	132,0	131,3	116,3
				130,9	130,2	128,4	127,5	126,8	
				126,3	125,5	123,0			
cis, trans-**2**	144,0	136,1	134,6	147,6	134,5	131,9	130,9	129,74	115,5
				129,6	129,4	127,5	126,9	125,43	
				120,3					
trans, trans-**2**	144,1	136,2		149,7	134,2	133,3	132,8	129,7	116,6
				129,4	127,7	127,4	126,4	125,6	
				120,1					

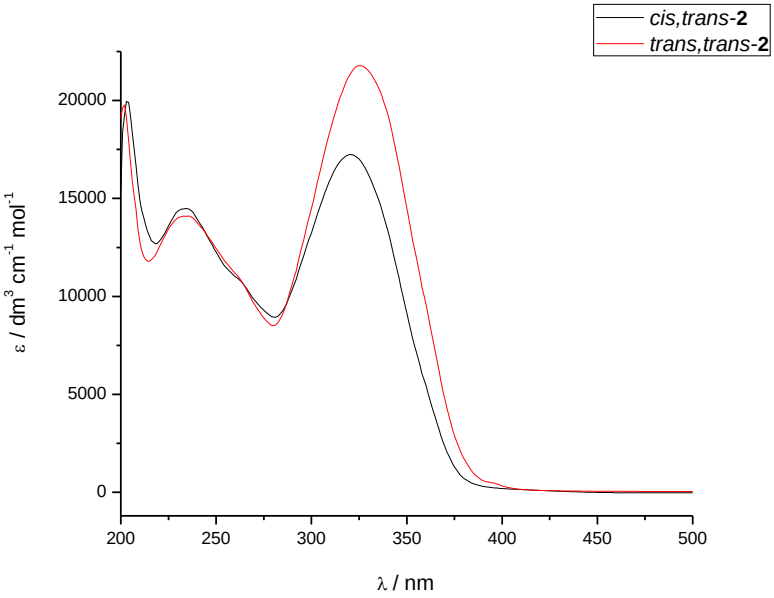
Iz tablice 2 vidljivo je da su tripleti kod *cis,trans*-**1** i *cis,trans*-**2** na sličnom pomaku, kao i *trans,trans*-**1** i *trans,trans*-**2**. Dubleti su na sličnim pomacima kod svih izomera.

3.3.2. UV/Vis spektroskopija

Snimljeni su UV spektri pojedinih izomera koji su pokazali da spojevi apsorbiraju UV zračenje u području valnih duljina od ~ 233 do 320 nm za *cis,trans*-izomere i od ~ 233 do 325 za *trans,trans*-izomer (slika 20, 21).



Slika 20. Usporedba UV spektara *cis,trans*-**1** i *trans, trans*-**1** u 96%-tnom EtOH**.**

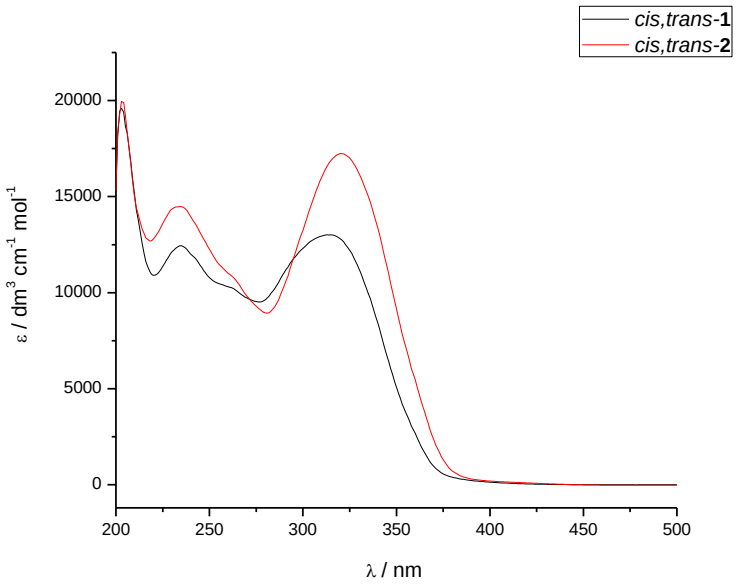


Slika 21. Usporedba UV spektara *cis,trans*-**2**, i *trans,trans*-**2** u 96%-tnom EtOH.

U UV spektrima čistih izomera **1** i **2** (slika 20,21) vidljivo je da se radi o konjugiranom π sustavu u kojem *trans,trans*-izomer ima veći molarni apsorpcijski koeficijent i batokromni

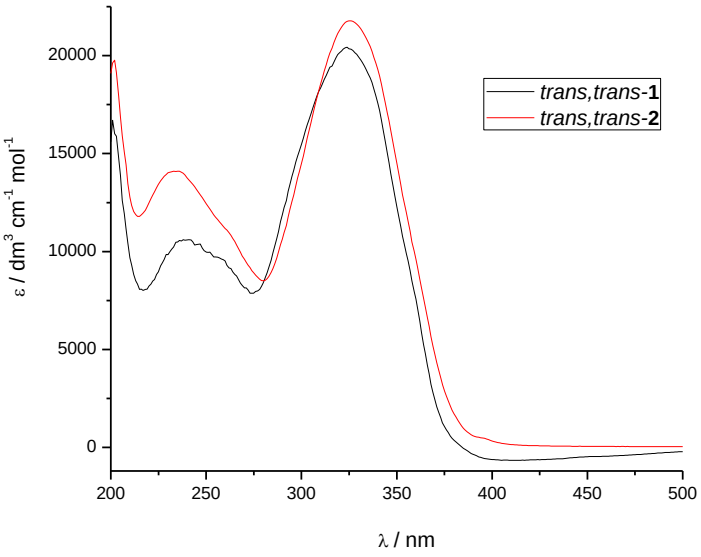
pomak maksimuma kao posljedicu planarnosti molekule, veće delokalizacije elektrona odnosno vjerojatnosti prijelaza.

Usporedbom *cis,trans*-izomera 3- i 4-derivata piridina vidi se batokromni pomak apsorpcije izomera **2** s obzirom na izomer **1** za 6 nm (slika 22).



Slika 22. Usporedba UV spektara *cis,trans*-**1**, i *cis,trans*-**2** u 96%-tnom EtOH.

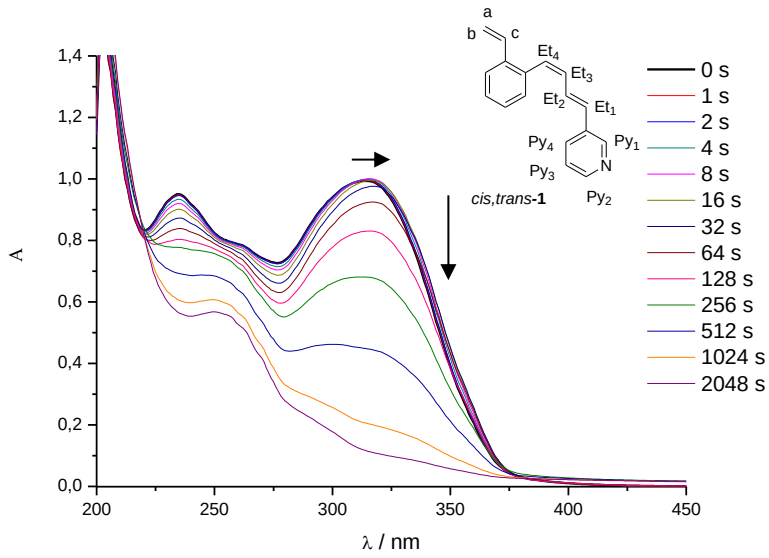
Dok se kod *trans,trans*-izomera vidi da nema razlike niti u apsorpciji niti u valnoj duljini između 3- i 4-piridinskog izomera (slika 23).



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

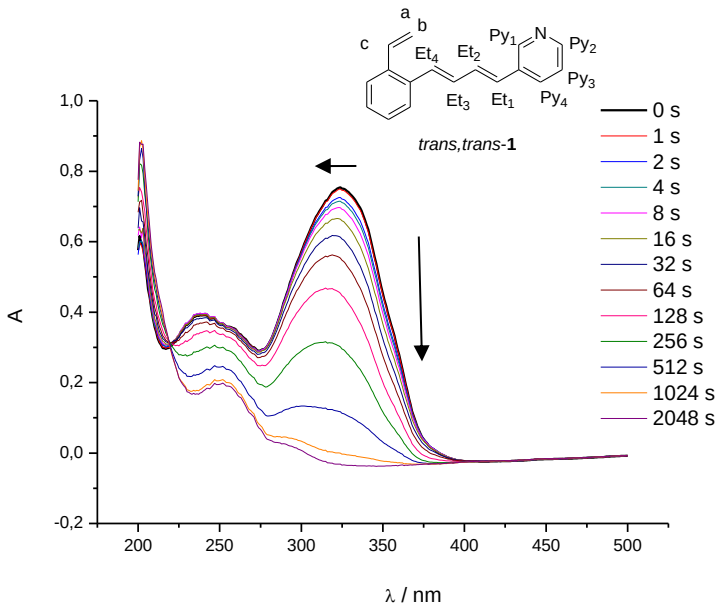
3.4. Preliminarna fotokemijska ispitivanja

S obzirom da će sintetizirani spojevi biti korišteni za reakcije u pobuđenom stanju, napravljena su preliminarna fotokemijska osvjetljavanja u UV kivetama na 350 nm tijek kojih je praćen UV/Vis spektroskopijom a rezultati su prikazani na slikama 24-27.

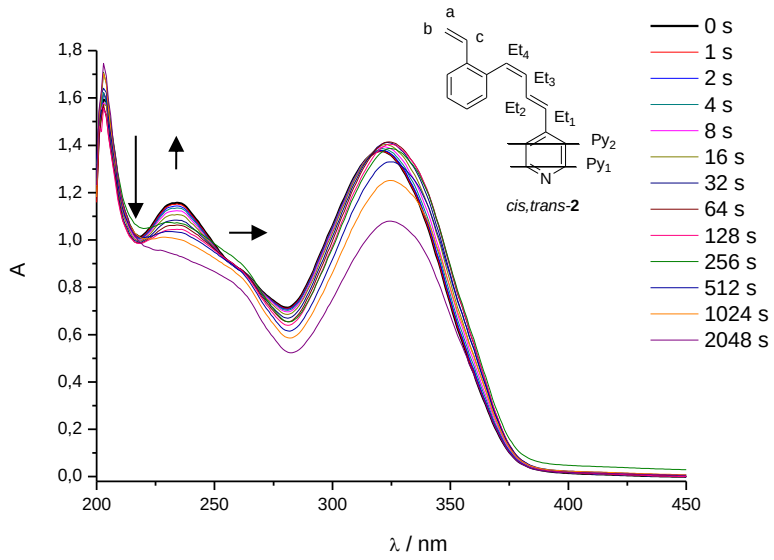


Slika 24. Fotoliza *cis,trans*-**1** (UV kiveta, EtOH) praćena UV spektroskopijom.

Za spoj *cis,trans*-**1** vidi se da prvo dolazi to *cis-trans* i *trans-cis* izomerizacije sve dok nakon 16s ukupna apsorpcija ne počne opadati (slika 24). Kod *trans,trans*-**1** vidi se da je izražen proces *trans-cis* izomerizacije već od prve sekunde osvjetljavanja.

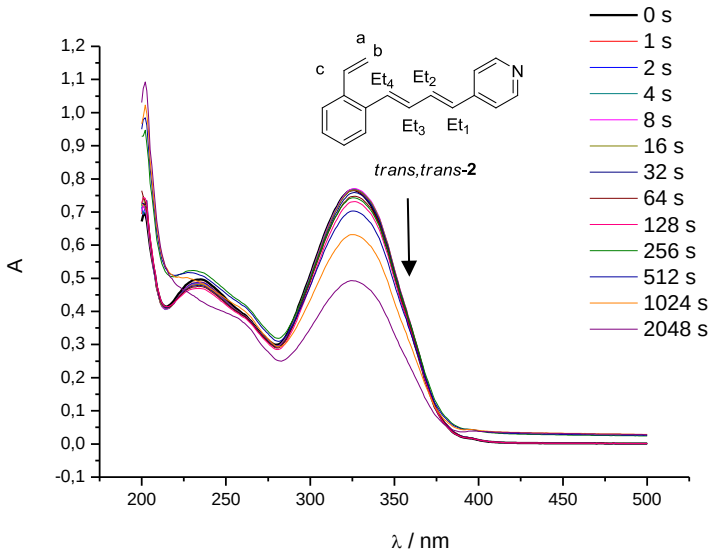


Slika 25. Fotoliza *trans,trans*-**1** (UV kiveta, EtOH) praćena UV spektroskopijom.



Slika 26. Fotoliza *cis,trans*-**2** (UV kiveta, EtOH) praćena UV spektroskopijom.

U prvih 256 s osvjetljavanja vidi se da je malo izraženiji proces *cis-trans* izomerizacije i pomaknut je prema *trans*-izomeru više nego kod *cis,trans*-**1**, a nakon 256 s ukupna apsorpcija počinje opadati.



Slika 27 Fotoliza *trans,trans*-**2** (UV kiveta, EtOH) praćena UV spektroskopijom.

Prema rezultatima preliminarnih ispitivanja spoj **2** reagira sporije od spoja **1**. Oba spoja apsorbiraju u području od 300 do 350 nm te će kod daljnjih preparativnih reakcija pobuđenom stanju biti korištene ove valne duljine pobude.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Opće napomene

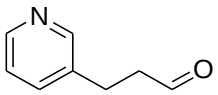
Kromatografska odjeljivanja provedena su na kolonama punjenim silikagelom (Fluka 0,063-0,2 nm i Fluka 60 Å, tehnički) i na pločama presvučenim tankim slojem silikagela (0,2 mm, 0,5 mm, 1,0 mm, 60 F_{254}, Merck).

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 3-(3/4-piridil)akrilaldehida (3, 4)

Spojevi **3** i **4** pripremljeni su iz odgovarajućih aldehida i formilmetilentrifenilfosforana (Ph_3P=CH-CHO) Wittigovom reakcijom opisanom u literaturi za (*E*)-3-(pirid-2/3/4-il)akrilaldehide[12]. Formilmetilentrifenilfosforan (6,57 mmol, 1 ekv za oba aldehida) i aldehid (7,142 mmol, 1, 09 ekv (**3**); 7,469 mmol, 1, 14 ekv (**4**)) pomiješaju se u suhom benzenu i griju na temperaturi refluksa 24h pod strujom dušika. Propuhivanje dušika je važno jer se piridin brzo raspada pod utjecajem vlage iz zraka. Početna boja smjese je žuta. Nakon što se otapalo otpari kruti ostatak ekstrahira se hladnim eterom (5×15 mL). Spojeni eterski ekstrakti se filtriraju preko vatice. Eter se ukloni na rotacionom uparivaču. Sirova smjesa pročišćena je kolonskom kromatografijom na silikagelu uz smjesu petroleter/etanol (7:2) kao eluens. Odgovarajuće mase i iskorištenja dana su za svaki spoj zasebno.

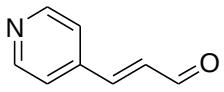
trans-3-(pirid-3-il)akrilaldehid[12] *(trans-**3**)*



trans-**3**

(0,8748g, 92%), ulje: ^{1}H NMR NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 9,75 (d, 1H, $J_{7,CHO}$ = 7,5 Hz, C<u>H</u>O), 8,80 (d, 1H, $J_{3,5}$ =1,82 Hz, H-5), 8,67 (dd, 1H, $J_{1,3}$ = 1,68 Hz, $J_{1,2}$ = 4,8 Hz, H-1), 7,90 (ddd, 1H, $J_{1,3}$ = 1,68 Hz, $J_{3,5}$ = 1,82 Hz, $J_{2,3}$ = 7,92 Hz, H-3), 7,50 (d, 1H, $J_{6,7}$ = 16,10 Hz, H-6), 7,39 (dd, 1H, $J_{1,2}$ = 4,8 Hz, $J_{2,3}$ = 7,92 Hz, H-2), 6,79 (dd, 1H, $J_{7,CHO}$ = 7,5 Hz, $J_{6,7}$ = 16,10 Hz, H-7); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ/ppm: 193,01 (d, <u>C</u>HO), 151,98 (d, C-1), 150,17 (d, C-5), 148,50 (d, C-6), 134,50 (d, C-3), 130,34 (d, C-7), 129,93 (s, C-4), 124,03 (d, C-2).

trans-3-(pirid-4-il)akrilaldehid[12] *(trans-**4**)*



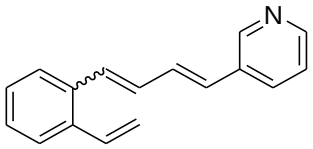
trans-**4**

(1,028 g, 90%), ulje: ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz,) δ/ppm: 9,78 (d, 1H, $J_{7,CHO}$ = 7,42 Hz, C<u>H</u>O), 8,72 (d, 2H, $J_{1,2}$ = $J_{4,5}$ = 5,97 Hz, H-1, H-5), 7,42 (d, 1H, $J_{6,7}$ = 16,11 Hz, H-6), 7,41 (d, 2H, $J_{1,2}$ = $J_{4,5}$ = 5,97 Hz, H-2, H-4), 6,84 (dd, 1H, $J_{6,7}$ = 16,11 Hz, $J_{7,CHO}$=7,42 Hz, H-7); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ/ppm: 192,93 (d, CHO), 150,89 (d, C-1/5), 148,96 (d, C-6), 141,15 (s, C-3), 132,13 (d, C-7), 121,93 (d, C-2, C-4).

4.3. Sinteza 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (1) Wittigovom reakcijom

6,57 mmol (1 ekv) spoja **3** se otopi u etanolu i doda u trogrlu tikvicu u kojoj se nalazi 6,57 mmol (1 ekv) difosfonijeve soli. Reakcija se odvija u struji dušika. Komadići natrija se otope u 15 mL apsolutno suhog etanola p.a. (3Å sita). Zatim se pripremljena otopina natrijevog etoksida 7,227 mmol(1,1 ekv) postepeno dokapava, nakon čega se uvodi plinoviti formaldehid (0,986 g) uz istovremeno dokapavanje drugog dijela otopine natrijevog etoksida. Reakcijska smjesa miješa se preko noći bez propuhivanja dušika. Obrada reakcijske smjese sastoji se od uklanjana etanola pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Ostatku se doda 100 mL vode. Vodeni sloj ekstrahira se benzenom (3 x 30 mL) i suši nad bezvodnim magnezijevim sulfatom 30 minuta, filtrira i upari pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Nakon ekstrakcije dobiveni produkt pročišćava se kromatografijom na kratkoj koloni punjenoj silikagelom uz petroleter/ eter (~ 7:3) kao eluens.

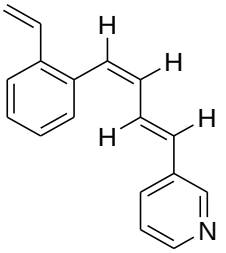
3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (1)



1

Opisanom reakcijom dobije se 0,7106 g (55%) smjese *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera u omjeru *cis,trans*:*trans,trans* = 3:4. Smjesa izomera odijeli se kromatografijom na koloni punjenoj silikagelom uz eluens petroleter/eter. Prvi s kolone silazi *cis,trans*-**1,** a zatim *trans,trans*-**1**.

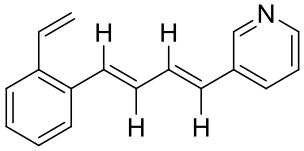
***Cis,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (*cis,trans*-1)**



cis,trans-**1**

***Cis,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (*cis,trans*-1)**, ulje: R_f (PE/E 3:7) = 0,43; UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}): 235 (12427), 262 (Sh, 10294), 314 (13004); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ/ppm: 8,56 (dd, $J_{Py1/Py2}$ = 1,70 Hz, 1H, H-Py_1), 8,43 (dd, $J_{Py1/Py2}$ = 1,70 Hz, $J_{Py2/Py3}$= 4,90 Hz, H-Py_2), 7,64-7,63 (m, 1H, H-Ar), 7,59-5,57 (m, 1H, H-Ar), 7,33-7,28 (m, 1H, H-Ar), 7,20 (dd, J = 8,0 Hz, J = 4,0 Hz, H-Py_3), 7,07 (dd, $J_{Et2/Et1}$ = 15,6 Hz, $J_{Et2/Et3}$ = 1,7 Hz, H-Et_2), 6,90 (dd, $J_{a/c}$ = 17,6 Hz, $J_{b/c}$ = 10,9 Hz, 1H, H-c), 6,70 (d, $J_{Et4/Et3}$ = 11,4 Hz, 1H, H-Et_4), 6,65 (d, $J_{Et1/Et2}$ = 15,6 Hz, 1H, H-Et_1), 6,51 (dd, $J_{Et3/Et4}$ = 11,7 Hz, $J_{Et2/Et3}$ = 11,7 Hz, H-Et_3), 5,71 (dd, $J_{a,c}$ = 17,6 Hz, $J_{a,b}$ = 1,1 Hz, 1H, H-a), 5,30 (dd, $J_{b,c}$ = 10,9 Hz, $J_{a,b}$ = 1,1 Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ/ppm: 147,98 (d), 147,94 (d), 136,04 (s), 134,84 (s), 134,55 (d), 132,52 (s), 132,16 (d), 130,33 (d), 130,13 (d), 129,83 (d), 129,62 (d), 127,26 (d), 127,10 (d), 126,93 (d), 125,34 (d), 122,99 (d), 115,29 (t); MS *m/z* (%, fragment) (EI): 233 (100%, M^+), 118 (58%).

***Trans,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (*trans,trans*-1)**



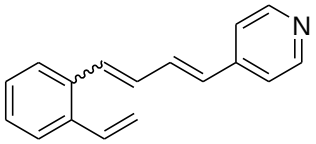
trans,trans-**1**

***Trans,trans*-3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (*trans,trans*-1)**, ulje; R_f (PE/E 3:7) = 0,37; UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}) : 240 nm (10626), 258 nm (Sh, 9791), 324nm (20288); IR ν_{max}/cm^{-1} (NaCl): 3582, 2925, 2851, 1739, 1470, 985; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ/ppm 8,66 (d, J= 1,5 Hz, 1H, H-Py_1), 8,46 (d, J= 3,9 Hz, 1H, H-Py_2), 7,76-7,74 (m, 1H, H-Ar), 7,54-7,52 (m, 1H, H-Ar) 7,47-7,45 (m, 1H, H-Ar), 7,06 (dd, $J_{a,c}$= 17,6Hz, $J_{b,c}$= 11,1 Hz, 1H, H-c), 7,03 (d, J_{et} = 15,3 Hz, 1H, H–1/4), 7,06-7,03 (m, 1H, H-2/3), 6,85 (dd, J_{Et}= 15,5 Hz, J_{Et}= 10,8 Hz, 1H, H-2/3), 6,64(d, J_{Et}=15,5 Hz, 1H, H-1/4), 5,64 (dd, $J_{a,c}$= 17,6 Hz, $J_{a,b}$= 1,1 Hz, 1H, H-a), 5,38 (dd, $J_{b,c}$= 11,1 Hz, $J_{a,b}$= 1,1 Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ/ppm 147,92 (d), 147,87 (d), 136,07 (s), 134,48 (s), 134,33 (d), 132,54 (s), 132,01 (d), 131,24 (d), 130,95 (d), 130,20 (d), 128,40 (d), 127,45 (d), 126,82 (d), 126,30 (d), 115,46 (d), 123,01 (d), 116,32(t).

4.4. Sinteza 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (2) Wittigovom reakcijom

7,72 mmol (1 ekv) spoja **4** se otopi u etanolu i doda u trogrlu tikvicu u kojoj se nalazi 7,72 mmol (1 ekv) difosfonijeve soli. Reakcija se odvija u struji dušika. Komadići natrija se otope u 15 mL etanola p.a. sušen na 3Å sitima. Zatim se pripremljena otopina natrijevog etoksida 8,49 mmol(1,1 ekv) postepeno dokapava, nakon čega se uvodi plinoviti formaldehid (1,1589 g) uz istovremeno dokapavanje drugog dijela otopine natrijevog etoksida. Reakcijska smjesa miješa se preko noći bez propuhivanja dušika. Obrada reakcijske smjese sastoji se od uklanjana etanola pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Ostatku se doda 100 mL vode. Vodeni sloj ekstrahira se benzenom (3 x 40 mL) i suši nad bezvodnim magnezijevim sulfatom 30 minuta, filtrira i upari pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Nakon ekstrakcije dobiveni produkt pročišćava se kromatografijom na kratkoj koloni punjenoj silikagelom uz petroleter/ eter (~ 7:3) kao eluens.

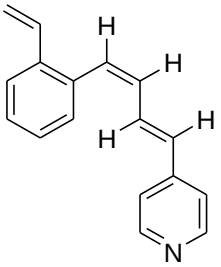
4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridina (2)



2

Opisanom reakcijom dobije se 0,743 g (41,3%) smjese *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera u omjeru *cis,trans*:*trans,trans* = 2:3. Smjesa izomera odijeli se kromatografijom na koloni punjenoj silikagelom uz eluens petroleter/eter. Prvi s kolone silazi *cis, trans*-**2**, a zatim *trans, trans*-**2.**

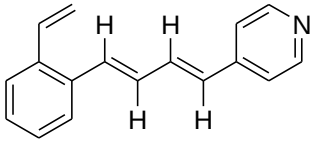
***Cis,trans*-4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (*cis,trans*-2)**



cis,trans-**2**

***Cis,trans*-4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (*cis,trans*-2)**, ulje; R_f (PE/E 3:7) = 0,31; UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}) : 233 nm (14494), 262 nm (Sh, 11044), 320 nm (17207); IR ν_{max}/cm^{-1} (NaCl): 3026, 1599, 1415, 1217, 990; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ/ppm 8,49 (d, J_{Py}= 4,5 Hz, 2H, H-Py$_1$), 7,58 (d, J_{Ar}= 7,7 Hz, 1H, H-Ar), 7,34-7,28 (m, 3H, H-Ar), 7,20-7,17 (m, 3H, H-Ar, H-Et$_{2/3}$), 6,90 (dd, $J_{a,c}$= 17,7 Hz, $J_{b,c}$= 10,8 Hz, 1H, H-c), 7,03 (d, 1H, J_{et} = 15,3 Hz, 1H, H–Et$_{1/4}$), 6,78 (d, J_{Et}= 11,2 Hz, 1H, H-Et$_4$), 6,60 (d, J_{Et}= 15,8 Hz, 1H, H-Et$_1$), 6,50(t, J_{Et}= 11,2 Hz, 1H, H-Et$_{2/3}$), 5,71 (dd, $J_{a,c}$= 17,7 Hz, $J_{a,b}$= 1,1 Hz, 1H, H-a), 5,32 (dd, $J_{b,c}$= 11,1 Hz, $J_{a,b}$= 1,1 Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ/ppm 149,57 (d), 144,06 (s), 136,12 (s), 134,61 (s), 134,47 (d), 131,93 (d), 130,93 (d), 129,74 (d), 129,63 (d), 129,34 (d), 127,46 (d), 126,95 (d), 125,43 (d), 120,27 (d), 115,48 (t); MS m/z (% fragment) (EI): 233 (100%, M$^+$), 115 (77,5%), 128 (55%).

***Trans,trans*-4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (*trans,trans*-2)**



trans,trans-**2**

***Trans,trans*-4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (*trans,trans*-2)**, ulje; R_f (PE/E 3:7) = 0,33; UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}) : 233 nm (14093), 261 nm (Sh, 11151), 325 nm (21754); IR ν_{max}/cm^{-1} (NaCl): 2926, 1741, 1597, 1415, 989; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ/ppm 8,55 (d, J_{Py}= 3,4 Hz, 2H, H-Py$_1$), 7,54-7,53 (m, 1H, H-Ar), 7,47-7,46 (m, 1H, H-Ar), 7,30-7,25 (m, 4H, H-Ar), 7,16 (dd, J= 15,3 Hz, J = 11 Hz, 1H, H-Et$_{2/3}$), 7,10 (d, J_{Et} = 16,7 Hz, 1H, H-Et$_{1/4}$), 7,06 (dd, $J_{a/c}$ = 17,5 Hz, $J_{b/c}$ = 11,1 Hz, 1H, H-c), 6,86 (dd, J=15,3 Hz, J= 11 Hz, 1H, H-Et$_{2/3}$), 6,60 (d, J = 16 Hz, 1H, H-Et$_{1/4}$), 5,64 (dd, $J_{a/c}$ = 17,5 Hz, $J_{a/b}$ = 1,1 Hz, 1H, H-a), 5,39 (dd, $J_{b/c}$ = 11,1 Hz, $J_{a/b}$ = 1,1 Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ/ppm 149,65 (d), 144,08 (s), 136,24 (s), 134,23 (s), 133,26 (d), 132,81 (d), 129,72 (d), 129,42 (d), 127,73 (d), 127,37 (d), 126,37 (d), 125,54 (d), 120,13 (d), 116,54 (t); MS m/z (% fragment) (EI): 233(100%, M$^+$), 115 (77,5%), 128 (55%).

ZAKLJUČAK

1. Sintetizirani su novi butadienski derivati 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**1**) i 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**2**) u vrlo dobrim iskorištenjima.

2. S obzirom na stabilnost korištenog ilida u Wittigovoj reakciji, spojevi **1** i **2** dobiveni su kao smjese *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera.

3. Potrebni akrilaldehidi (**3** i **4**) također su sintetizirani Wittigovom reakcijom, međutim s obzirom na stabilnost ilida dobiveni su samo kao *trans*-izomeri.

4. Svi novi sintetizirani spojevi okarakterizirani su modernim spektroskopskim metodama (jedno- i dvodimenzionalna NMR, UV, IR spektroskopija).

5. S obzirom da su spojevi sintetizirani u svrhu budućeg proučavanja ponašanja u pobuđenom stanju obavljena su i preliminarna fotokemijska ispitivanja u UV kivetama. Ona su pokazala kako spoj 3-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**1**) reagira brže od spoja 4-[4-(2-vinilfenil)buta-1,3-dienil]piridin (**2**).

LITERATURA

1. Maryanoff, B. E., Reit,A. B., Mutter, M. S., Inners, R. R., Almond, H. R. Jr., Whittle, R. R., Olofson, R. A, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7664-7678.
2. March, J., *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, 4. Izdanje, **1992**, str. 956-962.
3. Pine, S. H., *Organska kemija*, Školska knjiga, 3. izmjenjeno izdanje, Zagreb, **1994**, str. 703-709; 1062-1156.
4. Pavia, D., Lampman, G. Kriz, G., *Introduction to Spectroscopy*, Brook and Cole, Belmont, **2009**, str. 15-441.
5. Likhtenshtein, G., *Stilbenes: Applications In Chemistry, Life Sciences Materials Science*, Wiley-vch Verlag Gmbh, **2009**.
6. Block, J., *Wilson Gisvold's Textbook of. Organic. Medicinal. And Pharmaceutical. Chemistry* , Lippincott Williams & Wilkins, **2004**.
7. Likhtenshtein,G. I., Papper, V., Pines,D., Pines,E., *Recent research developments in photochemistry and photobiology*, **1** (1997), 205-250.
8. Franchetti, P., Grifantini, M., Martelli, S., *J. Med. Chem.*, **18** (1975) 839-841.
9. Škorić, I., Šmehil, M., Marinić, Ž., Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Šindler-Kulyk, M., *J. Photochem. Photobiol., A*, **207** (2009) 190-196.
10. Vuk, D., Marinić, Ž., Škorić, I., *Croat. Chem. Acta*, **87** (2014) 465-473
11. Šindler-Kulyk, M., Stiplošek, Z., Vojnović, D., Metelko, B., Marinić, Ž., *Heterocycles*, **32** (1991) 2357-2363.
12. Hagedorn, I., Hohler, W., *Angew. Chem.* **87** (1975) 486.

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 4.5.1992. godine u Požegi. Godine 1999. polazim u prvi razred Osnovne škole Julije Kempfa. 2001. godine upisujem Osnovnu glazbenu školu u Požegi, instrument klavir. Tijekom pohađanja osnovne i glazbene škole dodatno upisujem tečaj engleskog i njemačkog jezika. 2007. godine upisujem Gimnaziju u Požegi, opći smjer te 2011. godine upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemija i inženjerstvo materijala.