

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

Cuculić, Leo

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:149:254710>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Leo Cuculić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Leo Cuculić

**SINTEZA, IZOLACIJA IZOMERA I
SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA
3- I 4-2[(2-VINILFENIL)ETENIL]PIRIDINA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Irena Škorić

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

dr. sc. Ivana Šagud

prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Zagreb, rujan 2015.

Zahvala

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

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Ireni Škorić što mi je pružila priliku da se dodatno upoznam s područjem organske kemije i specifičnostima. Zahvaljujem se dr. sc. Ivani Šagud na pristupačnosti, ljubaznosti i neizmjernoj pomoći u laboratoriju i izradi završnog rada.

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 produkti, 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (**1**) i 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (**2**) kao smjese *cis*- i *trans*-izomera koji su sintetizirani Wittigovom reakcijom. Spojevi **1** i **2** okarakterizirani su modernim spektroskopskim metodama (jednodimenzionalni i dvodimenzionalni NMR, UV, IR spektroskopija).

Ključne riječi: piridin, Wittigova reakcija, *o*-divinilbenzen, spektroskopija

SUMMARY

As a continuation of the study of the impact on the heterocyclic nucleus of the photochemical behavior of substituted *o*-divinylbenzene we developed a synthetic path to substituted *o*-divinylbenzene with pyridine nucleus. We utilized Wittig reaction to synthesize new derivatives 3-2[(2-vinylphenyl)ethenyl]pyridine (**1**) and 4-2[(2-vinylphenyl)ethenyl]pyridine (**2**) as mixtures of *cis*- and *trans*-isomers which are synthesized by Wittig reaction. Compounds **1** and **2** are characterized by modern spectroscopic methods (one- and two-dimensional NMR, UV, and IR spectroscopy).

Keywords: pyridine, Wittig reaction, *o*-divinylbenzene, spectroscopy

SADRŽAJ

1. UVOD.....	I
2. OPĆI DIO.....	1
2.1. Piridin	1
2.1.1. Sinteza piridina	2
2.1.2. Reakcije piridina	3
2.2. Wittigova reakcija.....	5
2.2.1. Priprema fosforovog ilida	6
2.3. Fotokemija.....	7
2.3.1. Furan	8
2.3.2. Prol	8
2.3.3. Tiofen	9
2.4. Spektroskopske metode	10
3. REZULTATI I RASPRAVA	13
3.1. UVOD.....	13
3.2.1. Sinteza 3/4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (1,2)	15
3.3 Spektroskopska karakterizacija 3/4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (1, 2).....	17
3.3.1. ^1H i ^{13}C NMR.....	17
3.3.2. UV/VIS spektroskopija	25
3.4. Preliminarna fotokemijska ispitivanja	28
4. EKSPERIMENTALNI DIO	31
4.1. OPĆE NAPOMENE.....	31
4.2. Sinteza 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (1) Wittigovom reakcijom.....	32
4.3. Sinteza 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (2) Wittigovom reakcijom.....	34
ZAKLJUČAK	36
LITERATURA.....	37
ŽIVOTOPIS	38

1. UVOD

Da bi se proširile studije ponašanja stilbena u pobuđenom stanju s raznim heterocikličkim jezgrama rađene su studije piridina u pobuđenom stanju. Fotokemija pirolskih, furanskih, sidnonskih, tiofenskih i oksazolskih derivata detaljno je proučena i daje nove zanimljive bicikličke derivate.

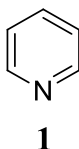
Da bi se dobili derivati *o*-divinilbenzena na čijem je jednom kraju heterociklički prsten, u našem slučaju piridin, koristili smo Wittigovu reakciju. Wittigova reakcija kao reakcija fosfornog ilida s aldehidom ili ketonom je jedna od najviše korištenih metoda supstitucije u kojoj karbanionski ugljikov 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*- i *Z*-stereoselektivnosti.

Za karakterizaciju produkata korištene su razne spektroskopske metode.

2. OPĆI DIO

2.1. Piridin

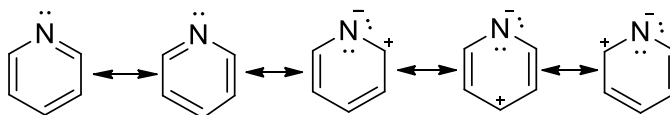
Piridin (C_5H_5N) je planarni šesteročlani aromatski heterocikl koji se sastoji od dušika i ugljika te je bazičnog karaktera s obzirom da ima nevezni elektronski par te je sposoban reagirati s protonima (slika 1).¹



Slika 1. Struktura piridina.

Piridin je bezbojna tekućina karakteristična oštra i neugodna mirisa te je otrovan. Miješa se s većinom organskih otapala poput benzena, ali se miješa dobro i s vodom zbog stvaranja vodikovih veza. Polarniji je od benzena. Prvi puta ga je izolirao Thomas Anderson 1851. godine iz koštanog ulja. Čisti piridin se ne može pronaći u prirodi nego se sintetizira iz acetilena i amonijaka (4). Koristi se najviše kao pesticid i otapalo.

Atom dušika je slabo odvlačeći i ima sposobnost prihvatanja negativnog naboja. Rezonantnom hibridu piridina pridonose i rezonancijske strukture s razdvojenim nabojem (slika 2)



Slika 2. Rezonancijske strukture piridina.

Aromatski se karakter pripisuje međudjelovanju 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). Piridin (1) je planarna molekula, što se može i očekivati, jer se u njoj maksimalno preklapaju susjedne p -orbitale. Piridin (1) ima nižu

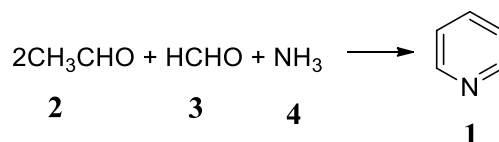
bazičnost od alifatskih amina; pKa – vrijednost njegove konjugirane kiseline iznosi 5,2. To bi se moglo činiti iznenađujućim s obzirom na nevezni elektronski par dušikova atoma. Vodikov atom na zasićenom ugljikovu atomu alkena je manje kiseo od acetilenskog vodika. Ta se razlika u kiselosti pripisuje različitim orbitalama u kojima su smješteni odgovarajući elektronski parovi konjugiranih baza: Što je veći s-karakter, orbitala bolje prihvaća elektronski par koji je stoga manje sposoban za reakciju s protonom. Na isti način se tumači bazičnost piridina, elektronski je par kod piridina smješten u sp^2 -orbitali, a kod alifatskih se amina nalazi u sp^3 -orbitali. Zbog višeg s-karaktera sp^2 -orbitale, elektroni su manje dostupni reakcijama s protonom.²

Razlike u odnosu na benzen²:

- Odstupanje od pravilne heksagonske geometrije uzrokovano prisustvom heteroatoma, odnosno kraćom C-N vezom.
- Zamjena H u prstenu sa slobodnim elektronskim parom u sp^2 hibridnoj orbitali koji nije uključen u aromatski sekstet elektrona, a odgovoran je za bazičnost piridina.
- Jaki permanentni dipol – elektronegativniji N atom koji uzrokuje induktivnu polarizaciju.

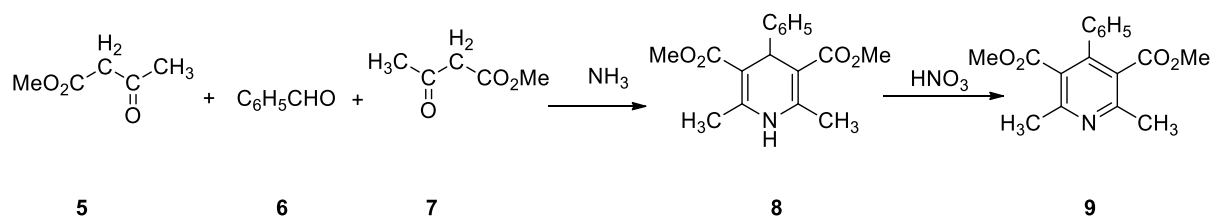
2.1.1. Sinteza piridina

Piridini se dobivaju ciklizacijskim reakcijama karbonilnih spojeva. Glavni industrijski postupak pripreme piridina jest kondenzacija formaldehida (3) i acetaldehida (2) uz prisutnost amonijaka (4) (shema 1).



Shema 1. Industrijsko dobivanje piridina.

U laboratoriju se kao uobičajeni postupak za pripravu supstituiranih piridina primjenjuje Hantzschova sinteza. Dva mola β -keto-estera reagiraju s jednim molom aldehida uz prisutstvo amonijaka. Najprije nastaje dihidropiridin koji se lako oksidira u aromatski produkt (shema 2).

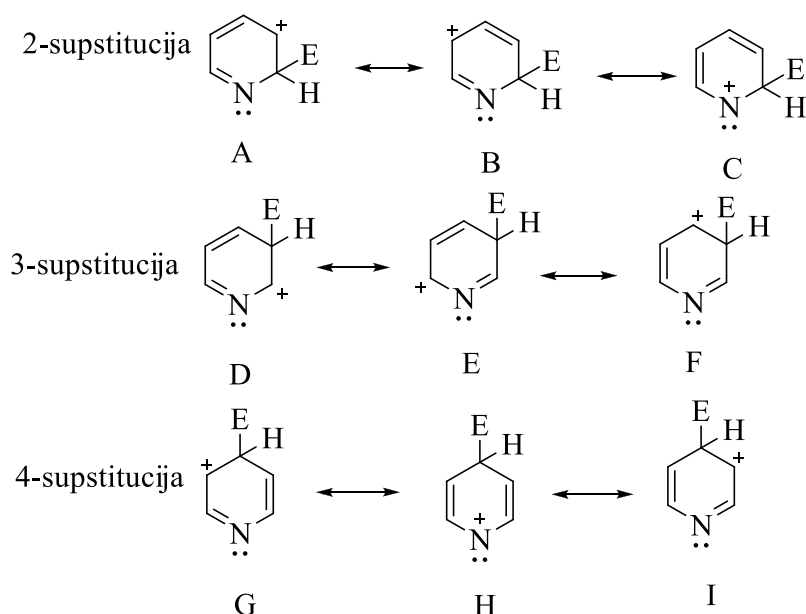


Shema 2. Hantzschova sinteza piridina.

2.1.2. Reakcije piridina

Reakcije šesteročlanih heterocikla slične su supstitucijskim reakcijama do kojih dolazi na benzenskim ugljikovodicima. Poput supstituenta na benzenskom prstenu, heteroatom ima značajan utjecaj na reakcije heterocikla.

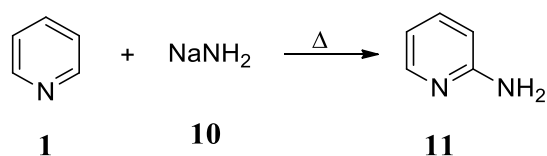
Piridin (**1**) vrlo sporo podliježe elektrofilnoj supstituciji. On reagira gotovo na isti način kao deaktivirani benzenski prsten, a do elektrofilne supstitucije dolazi na položaju 3 prstena. Deaktivaciju u usporedbi s benzenom može se djelomično pripisati elektron - akceptorskom induktivnom utjecaju dušikova atoma, koji destabilizira intermedijerni kation. Među tri rezonancijske strukture koje možemo nacrtati na svako mjesto elektrofilnog napada (slika 3), kod 2-supstitucije i 4-supstitucije uključena je po jedna vrlo malo pridonoseća struktura.



Slika 3. Međuprodukti elektrofilne supstitucije piridina.

U strukturama C i H pozitivni se naboj nalazi na elektronima siromašnom dušikovu atomu. Ta se elektronska konfiguracija razlikuje od one povoljne kod amonijeva iona, koji ima elektronski oktet. Položaj 3 je stoga razmjerno reaktivniji u elektrofilnoj supstituciji od položaja 2 i 4.

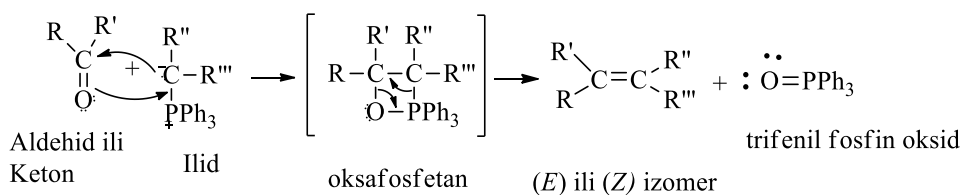
Nasuprot situaciji kod benzenskih aromata, nukleofilna je supstitucija na piridinu povlaštena. Čičibabinova reakcija (shema 3) je zanimljiv primjer neobične zamjene hidrida amidnim anionom. U tom je slučaju negativni naboj u međuproduktu samo djelomično smješten na piridinski dušik jer on ima elektronski oktet.²



Shema 3. Čičibabinova reakcija.

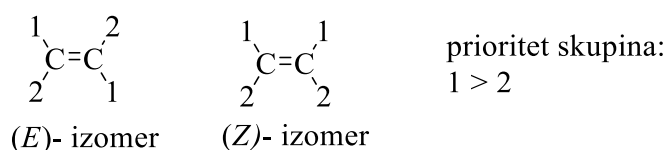
2.2. Wittigova reakcija

Krajem XX. stoljeća George Wittig dobio je Nobelovu nagradu za kemiju zbog otkrića mehanizma reakcije u kojem iz aldehida ili ketona, uz korištenje organofosfornih ilida, nastaju supstituirani alkeni (shema 4). Važnost ove reakcije, i sama njena upotreba i prepoznatljivost, leži u tome što reakcija dozvoljava dobivanje produkta točno određene stereokemije i lakoće dobivanja dvostruke C=C veze na točno određenom mjestu. Bez obzira koje sve skupine aldehidi ili ketoni sadrže, da li su to nitro, hidroksi ili aromatske skupine, dvostruke ili trostruke veze, napad ilida će se uvijek dogoditi na karbonilnoj (C=O) skupini kao što se vidi u Shemi 4.



Shema 4. Mehanizam Wittigove reakcije.

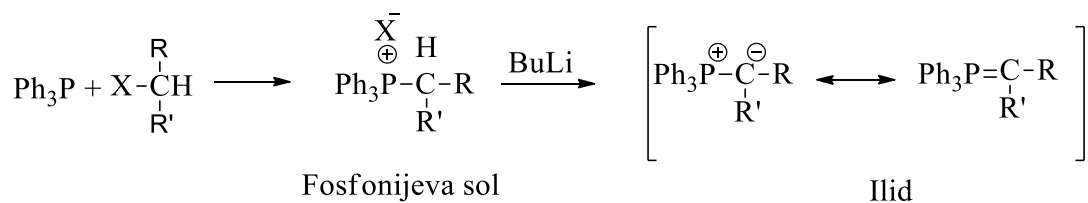
Neke Wittigove reakcije kao produkte daju (Z)-, neke (E)- izomere (slika 3), a neke oba izomera. Utjecaj raznih faktora na stereokemiju reakcije je detaljno proučavan i zaključeno je da tip ilida i reakcijski uvjet igraju glavnu ulogu pri određivanju stereokemije. Poznato je da ilidi koji sadrže stabilizirajuće skupine ili su proizvedeni iz *trialkilfosfina* daju (E)- izomere, a ilidi formirani iz *triarylfosfina* i koji ne sadrže stabilizirajuće skupine većinom daju (Z)- ili smjesu (E)- i (Z)- stereoizomera. Omjer (E)- i (Z)- produkta često se može promijeniti promjenom otapala ili dodatkom soli.^{2,3,5}



Slika 4. Prikaz (E)- i (Z)- izomera.

2.2.1. Priprema fosforovog ilida

Ilid je neutralna molekula s pozitivnim i negativnim nabojem na susjednim atomima. Fosforovi ilidi (fosforani) su sintetizirani iz fosfina i alkil halida (shema 5). Fosfonijeve soli se najčešće prevode u ilide reakcijom s jakom bazom kao što su: butil-litij, natrijev-amid, natrijev-hidrat ili natrijev-alkoksid. Kada baza koju koristimo ne sadrži litij, za ilid kažemo da je pripremljen u uvjetima bez soli.



Shema 5. Dobivanje fosforovog ilida.

2.3. Fotokemija

Područje kemije koje se sve više proučava je fotokemija. Fotokemija obuhvaća i dio fizikalne kemije koji proučava djelovanje svjetla u kemijskim reakcijama.⁴ Za fotokemijsku reakciju potrebno je pobuđivanje molekula. Sintetska organska fotokemija razlikuje se od tradicionalne kemije⁶ i ukoliko je fotokemijska metodologija primjenjiva za određene sustave to je jednostavan i kratak put do kompliciranih heteropolicikličkih struktura koje je teško dobiti tradicionalnim načinom.⁴ Štoviše, fotoni su ekološki najbolji reagensi u kemiji. Da bi došlo do fotoaktiviranja jedan dio molekule mora biti sposoban da apsorbira energiju obično ultraljubičastog zračenja. Aktiviranje takvog dijela molekule, kromofora, uzrokovano je pobuđivanjem veznih i neveznih elektrona u protuveznu molekulsku orbitalu.

Posebno interesantni su heterociklički analozi *o*-vinilbenzena i njihova fotokemija zbog pripreme novih heteropolicikličkih spojeva koji potencijalno imaju biološki aktivna svojstva. *o*-divinilbenzeni supstituirani s dušikom, kisikom, s dušikom i kisikom, kao i sumporom, odnosno pirolski (**18**), furanski (**13**), sidnonski, tiofenski (**19**) i oksazolski derivati su posebno proučavani.⁴ Navedene molekule su jednostavne za sintezu i pokazuju zanimljiva fotofizikalna i fotokemijska svojstva.^{6,7}

Puno literaturnih primjera biološki važnih prirodnih spojeva s biciklo[3.2.1]oktanskom strukturom (slika 5) potaknula je istraživače na daljnji razvoj sinteze tog bicikličkog sustava. Ta struktura (**12**) je osnova za brojne prirodno važne spojeve i pokazalo se da je posebno korisna kao reaktivni međuprodukti u raznim stereoselektivnim transformacijama.^{7,8}



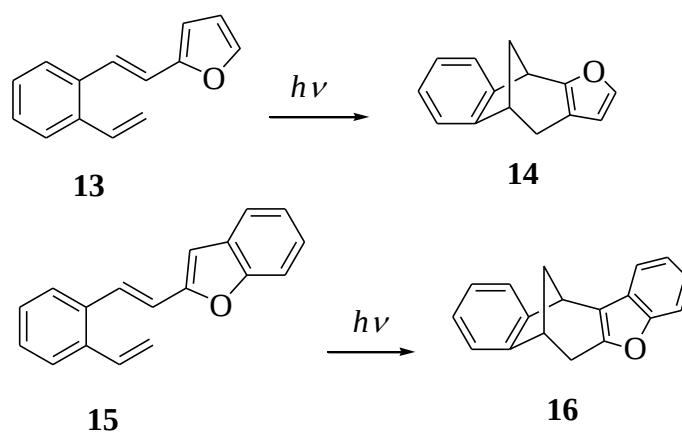
12

Slika 5. Struktura biciklo[3.2.1]oktana.

Koristeći istu fotokemijsku metodologiju sinteze istraživanja su proširena na sintezu aneliranih furanskih biciklo[3.2.1]oktadienskih struktura (**13**) kao i na benzo[*b*]furanski derivat (**15**).⁴

2.3.1. Furan

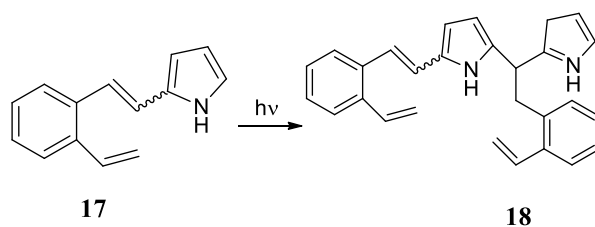
Istraživanjem reakcija β -furanskih derivata *o*-divinilbenzena dokazano je da ti spojevi podliježu [2+2] intramolekularnoj fotociklizaciji dajući biciklo[3.2.1]oktadiensku strukturu (**14**). Slični rezultati dobiveni su reakcijama 5-supstituiranih furanskih derivata. Suprotno tome naftofuranski derivati (**15**), zbog brzog stvaranja kompleksa u pobuđenom stanju, stvaraju [2+2] intermolekularna ciklizacija (**16**) pri jako malim koncentracijama.⁷



Shema 6. Prikaz dobivanja produkata fotolizom.

2.3.2. Pirol

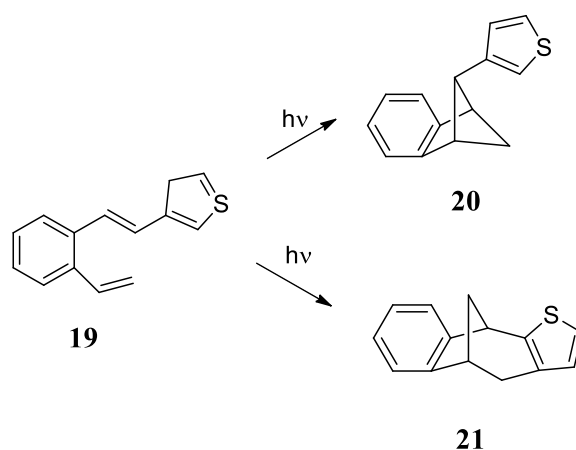
Daljnijim istraživanjem sinteze heterocikličkih spojeva s dušikom (**17**), odnosno sa pirolskim prstenom zaključilo se da podliježe poprilično drugačijem mehanizmu reakcije u pobuđenom stanju. Pirolski prsten, koji je sličan furanskom, u osnovnom stanju reagira vrlo slično kao i furan. Pretpostavljalo se da na sličan način reagira i u pobuđenom stanju no pokazalo se da to nije tako. Osvjetljavanjem pirolskog derivata (shema 7) nastaje dimerni produkt (**18**) intermolekulskom adicijom na dvostruku vezu. Nije pronađen niti jedan biciklički produkt, kako se očekivalo. Stvaranje dimernog produkta objašnjeno je preko fotoinduktivnog prijenosa elektrona, nakon čega slijedi prijenos protona i kombinacija radikala.⁹



Shema 7. Prikaz dobivanja dimernog produkta.

2.3.3. Tiofen

Zamjenom kisikova atoma sumporovim, odnosno zamjenom furanskog tiofenskim prstenom pretpostavljalo se da to može imati utjecaja na pobuđena svojstva novog heksatrienskog sustava i kao posljedica toga formiranje različitih fotoprodukata. Uzimajući u obzir aromatičnost heterocikla, tiofen je aromatičniji od furana, pa je za očekivati da se derivati tiofena (**19**) ponašaju više kao derivati benzena, koji se ozračivanjem zatvaraju u biciklo[2.1.1]heksanski prsten. Ozračivanjem tiofenskog derivata može se zaključiti da ima slična svojstva kao i furanski prsten i prelazi u biciklo[3.2.1]oktadien (**21**) kao i biciklo[2.1.1]heksen (**20**) kao što je prikazano u shemi 8.⁸



Shema 8. Prikaz dobivanja 2 produkta fotokemijske reakcije s tiofenskim prstenom.

2.4. Spektroskopske metode

U današnje vrijeme znanstvenici raspolažu mnogim razvijenim instrumentima pomoću kojih mogu okarakterizirati sastavne dijelove molekule. Atome i veze u pojedinim spojevima možemo promatrati primjenom infracrvenog, ultraljubičastog, mikrovalnog, rendgenskog zračenja, te zračenja u drugim područjima elektromagnetskog spektra. Takva instrumentalna analiza zove se spektroskopija. Da bi definirali točnu strukturu koju želimo, moramo uzorak odvojiti od pratećih tvari. Najrašireniji postupci za pročišćavanje su destilacija tekućina i kristalizacija krutina, a ako je takvo odvajanje otežano obično se primjenjuje kromatografija koja separira tvari na temelju različite sorpcije na određenim tekućim ili krutim tvarima. Spektroskopske metode koje se najčešće primjenjuju u organskoj kemiji su: nuklearna magnetska rezonancija (NMR), infracrvena (IR) i ultraljubičasta (UV) spektroskopija i spektrometrija masa (MS).

NMR je vrlo rasprostranjena metoda za ispitivanje strukture organskih spojeva. Pritom se podaci o strukturi molekule dobivaju ispitivanjem magnetskih svojstava pojedinih atoma unutar molekula. NMR se može primijeniti na jezgre koje imaju magnetski moment. To su obično jezgre s neparnim masenim brojem (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , itd.), a i jezgre s parnim masenim brojem i neparnim atomskim brojem (^2H , ^{10}B , ^{14}N , itd.). Neke jezgre ne mogu dati NMR signale iako spadaju u spomenute kategorije, poput halogena kod kojih jedino fluor može dati NMR signale. Zajedničkim djelovanjem vanjskog magnetskog polja i radiozračenja za vrijeme NMR analize jezgre se energetske preturbiraju, odnosno prelaze iz paralelnog u antiparalelno stanje. Energija se apsorbira kad se jezgra „zakrene“ iz jednog stanja spina u drugo. Apsorpciju i potom emisiju energije vezanu uz zakretanje spina detektira radiofrekvencijski prijemnik, što naposljetku bilježi kao signal u NMR spektru. Energija potrebna za zakretanje spina ovisi o vrsti atomski jezgara. Primjena NMR spektroskopije temelji se na činjenici da jakost magnetskog polja pri jezgri nije jednaka jakosti primijenjenoga magnetskog polja. Uzorci se obično otapaju u oko 0,5 mL otapala koja ne sadrže protone, jer bi oni isto davali signale u NMR spektru.

Apsorpcija energije različitih područja elektromagnetskog zračenja pobuđuje na različite načine molekulu. Zračenje u infracrvenom području odgovara energiji koja izaziva molekulске vibracije i na tome se temelji IR spektrometrija. Spektrometar obično obuhvaća područja apsorpcija koja su u vezi s deformacijom (savijanjem) i rastezanjem veza u molekuli. Bilježenjem apsorpcije zračenja dobivamo infracrveni spektar. Atomi u molekuli

vibriraju na različite načine, ali uvijek na određenim kvantiziranim energetske razinama. Energije rastezних vibracija organskih molekula odgovaraju infracrvenom zračenju s valnim brojevima između 1200 i 4000 cm^{-1} . Taj dio infracrvenog spektra vrlo je koristan za određivanje prisutnosti funkcionalnih skupina organskih spojeva. Taj se dio spektra često naziva područjem funkcionalnih skupina, jer su položaj i karakteristike apsorpcijskih vrpce većine funkcionalnih skupina organskih spojeva, pri tim valnim duljinama, razmjerno nepromjenljive. Prisutnost određene apsorpcijske vrpce u području funkcionalnih skupina gotovo je uvijek značajna indicija prisutnosti pojedine funkcionalne skupine u ispitivanom spoju. Područje frekvencije u IR-spektru ispod 1600 cm^{-1} obično sadrži velik broj vrpce. Uz malo karakterističnih rastezних vibracija pojedinih veza, tu su brojne vrpce koje odgovaraju deformacijskim vibracijama molekule kao i nekim složenim vibracijama gornjeg tona. Obično je prisutno previše signala da bi ih se moglo pouzdano pripisati određenim vrstama vibracija. Oblik koji ocrtavaju sve vrpce zajedno karakterističan je za određeni spoj, pa se taj dio spektra zove područje „otiska prsta“. Mogu se snimiti IR spektri čvrstih, tekućih i plinovitih uzoraka. Važno je napomenuti da se uzorci stavljaju u ćelije koje su obično izrađene od kristala soli, jer staklo ne propušta infracrvene zrake. Najčešće se kao materija za ćelije primjenjuje natrij-klorid. Veliki se kristali cijepaju u ploče, koje sliče prozirnome prozorskom staklu. Uzorci ne smiju sadržavati tragove vode.

Djelovanjem zračenja ultraljubičastog (UV) i vidljivog područja (VIS) elektromagnetskog spektra dobiva se energija koja premješta elektrone neke molekule iz njihovog osnovnog stanja u pobuđeno stanje. Takve promjene u organskim molekulama nastaju ozračivanjem ultraljubičastim zračenjem valnih duljina između 200 i 400 nm , odnosno vidljivim svjetlom do oko 800 nm . Zračenje u okviru ovih dvaju područja daje energiju potrebnu za pobuđivanje π -elektrona i neveznih elektrona, i to najčešće u konjugiranim molekulama. Ultraljubičasti spektri obično se snimaju s otopinama uzoraka u otapalima koja ne apsorbiraju (etanol, heksan), a koji put se uzima plinoviti uzorak. Veličina apsorpcije ultraljubičastog svjetla izravno je proporcionalna količini uzorka kroz koji prolazi zračenje. Taj je odnos kvantitativno dan Beer - Lambertovim zakonom. Spektar se snima uz porast valne duljine (smanjenje energije) slijeva udesno. Valna duljina s apsorpcijskim maksimumom obilježava se sa λ_{max} i navodi se molarni apsorpcijski koeficijent i upotrebjeno otapalo.

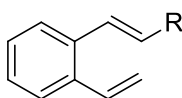
Spektrometrija masa je analitička metoda u kojoj se molekule ioniziraju, a potom se ioni razdvajaju prema njihovoj masi. Postupak se primjenjuje za određivanje relativnih molekulskih masa, a preko njih molekulskih formula. Pritom se mogu dobiti i važni podaci o

strukturi molekule. Spektrometrija masa uključuje dva različita procesa. Prvi proces je ionizacija uzoraka, a zatim slijedi razdvajanje i određivanje iona. Najstariji postupak za ionizaciju je bombardiranje molekula u plinovitom stanju snopom elektrona pri visokom vakuumu.²

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. UVOD

Šindler i suradnici bavili su se proučavanjem sustava heterostilbena^a u pobuđenom stanju dugi niz godina.⁴ Unutar ovoga sustava s jednim heteroatomom ispitivane su heterocikličke jezgre furan, tiofen, i pirol, sidnon i oksazol. 2-/3-(*o*-vinilstilril)-furani, -(benzo)furani i -tiofeni, heterociklički analozi 2-vinilstilbena (slika 1), ne daju iste produkte već osvjetljavanjem nastaju različiti fuzionirani biciklo-spojevi^{4,6} s potencijalnom biološkom aktivnošću.



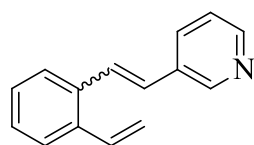
R = 2-furil
R = 2-pirolil
R = 2-(3-X)furil X = O
R = 2-tienil X = NCOOR
R = 3-tienil
R = 3-furil
R = fenil
R = oksazol
R = sidnon

Slika 1. Heterociklički analozi 2-vinilstilbena.

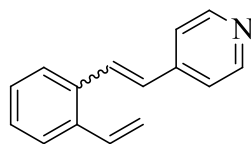
Ti biciklo spojevi imaju benzobiciklo[3.1.0]oktansku, benzobiciklo[2.1.1]heksensku i posebno zanimljivu, nađenu u nizu primjera biološki važnih spojeva, biciklo[3.2.1]oktansku stukturu. Ovisno o vrsti spoja i ciklizaciji kojoj podliježu nastaju različiti oblici bicikala.

S obzirom da su i stilbenski spojevi ove vrste dali zanimljive rezultate u reakcijama u pobuđenom stanju studija se proširila na dalje heterocikličke jezgre. U ovom radu sintetizirani su spojevi s piridinskom jezgrom vezanom u položaju 3 i 4, odnosno spojevi 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (**1**) i 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (**2**) (slika 3).

^a Pod imenom „heterostilben“ podrazumijeva se stilben u kojem je jedna benzenska jezgra zamijenjena heterocikličkom jezgrom.



1

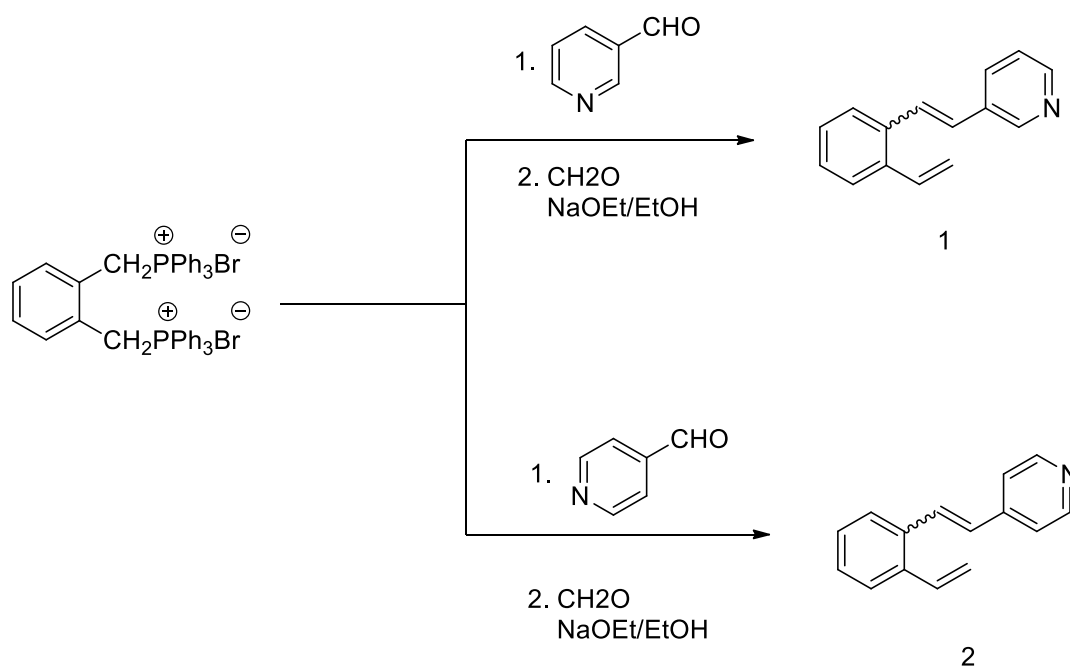


2

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

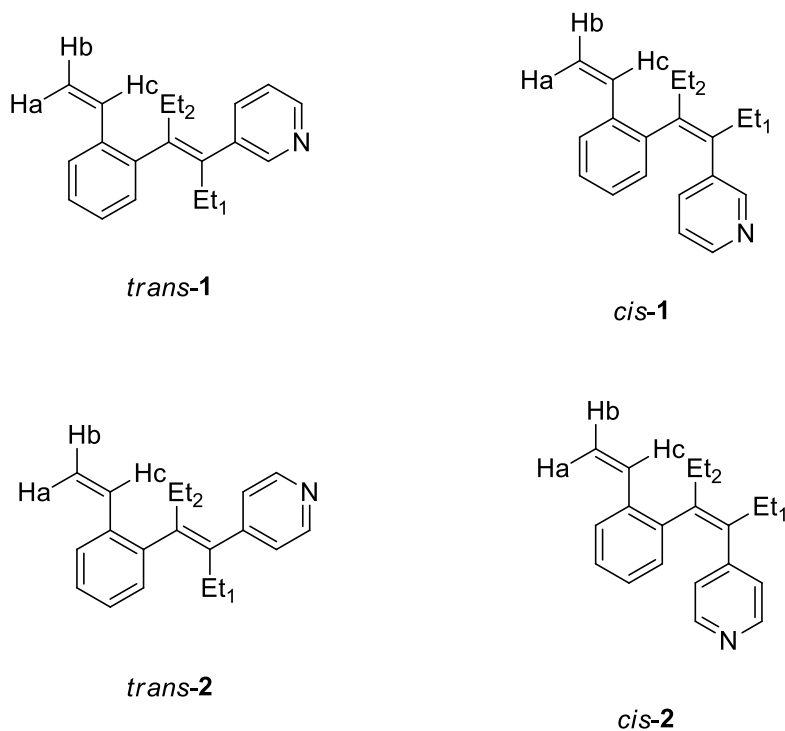
3.2.1. Sinteza 3/4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (1,2)

Reakcija koju smo koristili za sintezu stilbenskih derivata **1** i **2** je Wittigova reakcija. Wittigova reakcija zapravo je reakcija između aldehida ili ketona i trifenilfosfonijevog ilida, kojom nastaje dvostruka veza, tj. alken i kao ostatak trifenilfosfin oksid.⁵ Reakcija dobivanja spojeva **1** i **2** provedena je Wittigovom reakcijom (shema 1), opisanom u prethodnom poglavlju (poglavlje 2.2), iz jednog ekvivalenta difosfonijeve soli α,α' -o-ksilendibromida, jednog ekvivalenta 3/4-piridinkarbaldehida (**3**, **4**) i pet ekvivalenata paraformaldehida uz natrijev etoksid kao bazu (shema 1).



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

Ovom Wittigovom reakcijom nastaje smjesa *cis*- i *trans*- izomera (slika 4), s obzirom na relativnu stabilnost ilida.



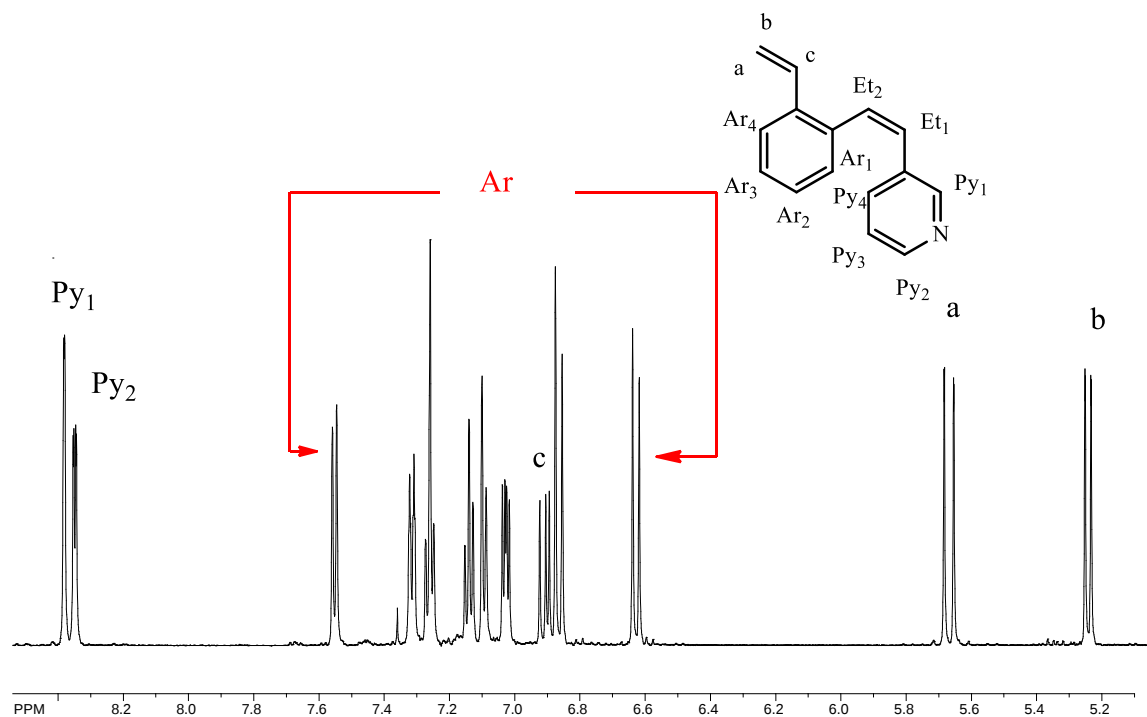
Slika 3. Konfiguracijski izomeri 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**1**) i 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**2**).

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

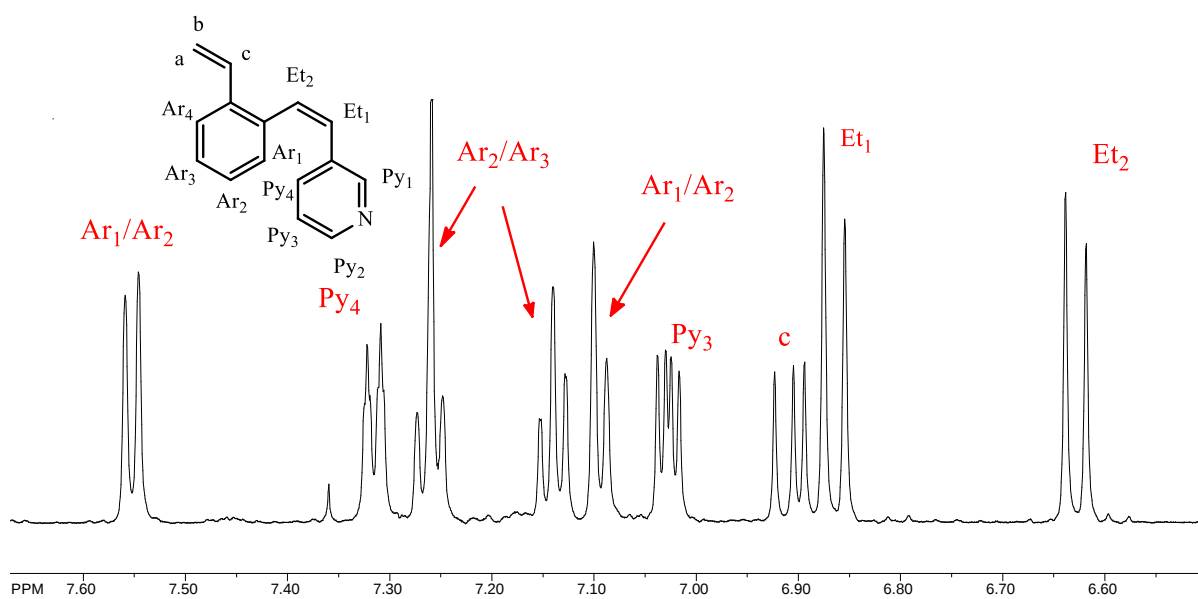
3.3 Spektroskopska karakterizacija 3/4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (1, 2)

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

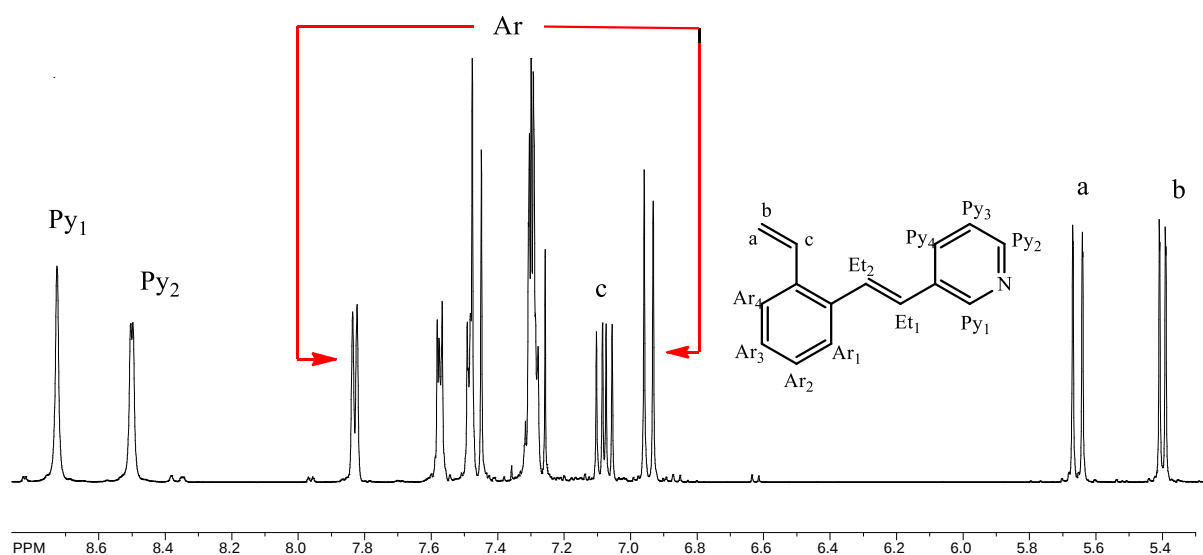
Snimljeni su ^1H i ^{13}C NMR spektri čistih izomera spojeva *cis*- i *trans*- **1** i **2**.



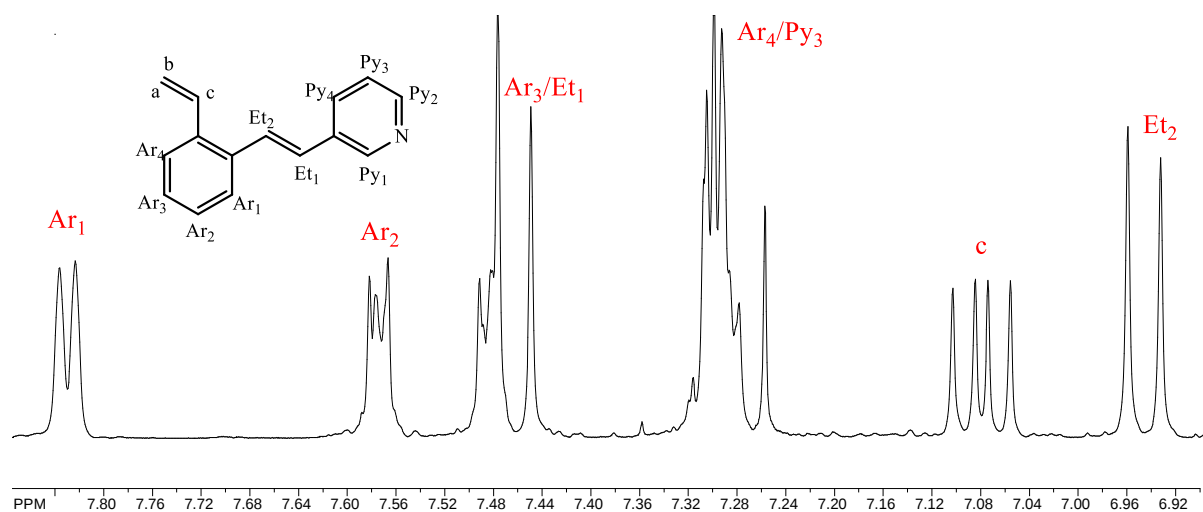
Slika 4. ^1H NMR spektar *cis*-**1**



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



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

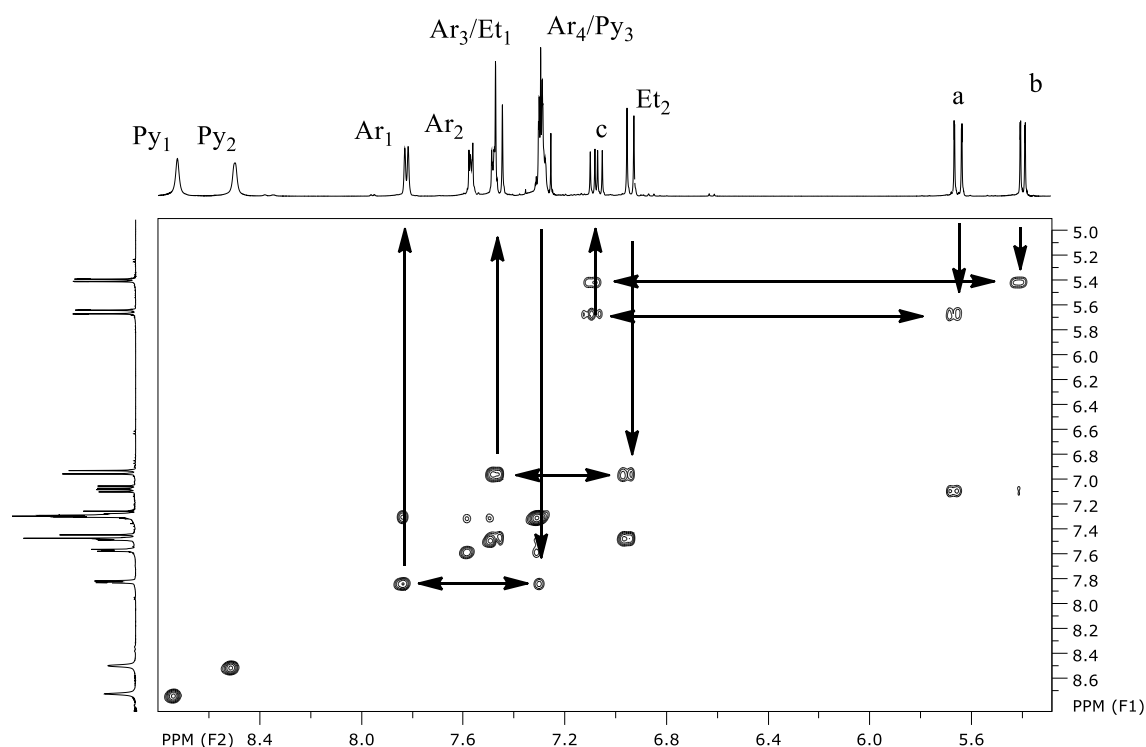


Slika 7. ^1H NMR spektar za aromatski dio *trans*-1.

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

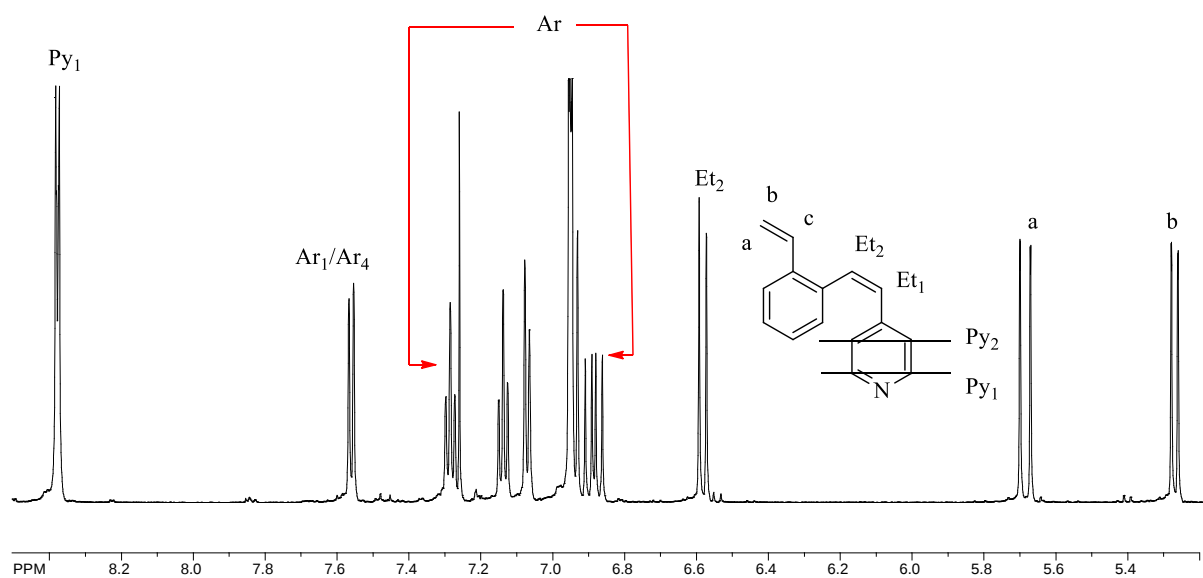
Za *cis*-**1** izomer (slika 4 i 5) vidljiv je dublet dubleta na 6,90 ppm, koji se pripisuje **c** protonu koji se nalazi na α -položaju *o*-supstituirane vinilne skupine. Isti proton kod *trans*-**1** izomera (slika 6 i 7) nalazi se na 7,08 ppm. Pomak protona u niže magnetsko polje objašnjava se većom planarnošću sustava kod *trans*-geometrijskih izomera. Nadalje na 6,63 ppm vidljiv je dublet sa konstantom sprege 12,1 Hz, kao i dublet na 6,86 ppm sa identičnom konstantom

sprega. Sprega od ~12 Hz označava *cis*- konfiguraciju i to je bio jedan od načina pomoću kojeg smo potvrdili naše sumnje. Kod *trans*- izomera jedan Et₂ 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 prikaza (slika 8) odredili smo da je multiplet na 7,47 ppm u sprezi sa Et₂ i pomoću toga zaključili da se tamo nalazi Et₁. 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 1,70 Hz koji pripada protonu Py₁, a na 8,35 ppm vidljiv je proton Py₂ sa istom konstantom sprege od 1,70 Hz kod *cis*- sustava, a kod *trans*- sustava proton Py₁ vidljiv je na 8,73 ppm, a Py₂ na 8,50 ppm. Iz usporedbe spektara vidljivo je da su piridinski protoni pomaknuti u spektru prema nižem polju.

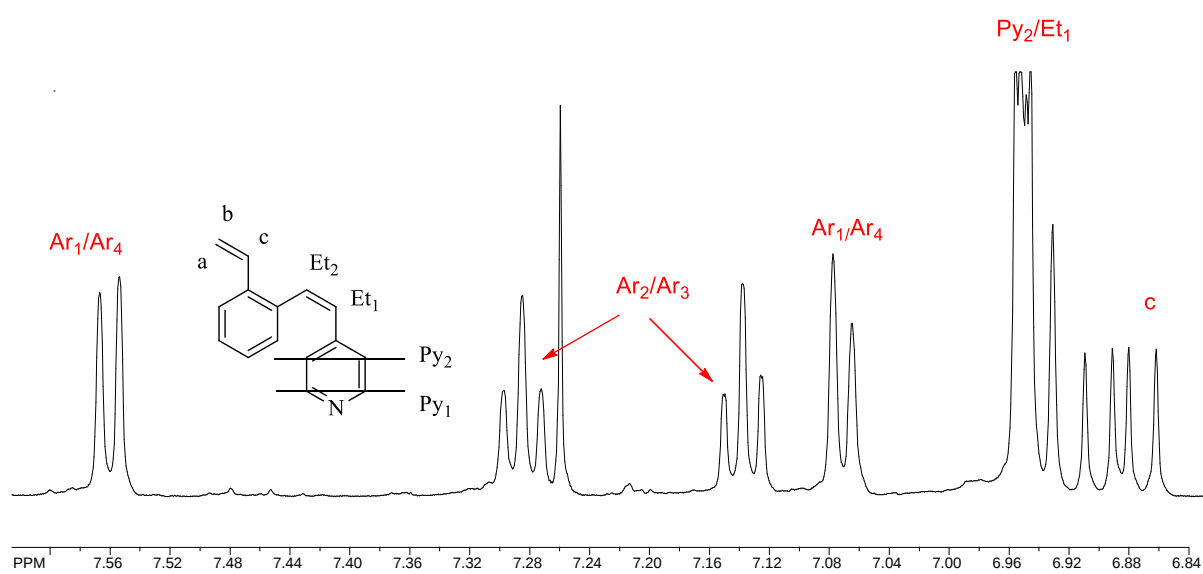


Slika 8. COSY spektar izomera *trans*-1.

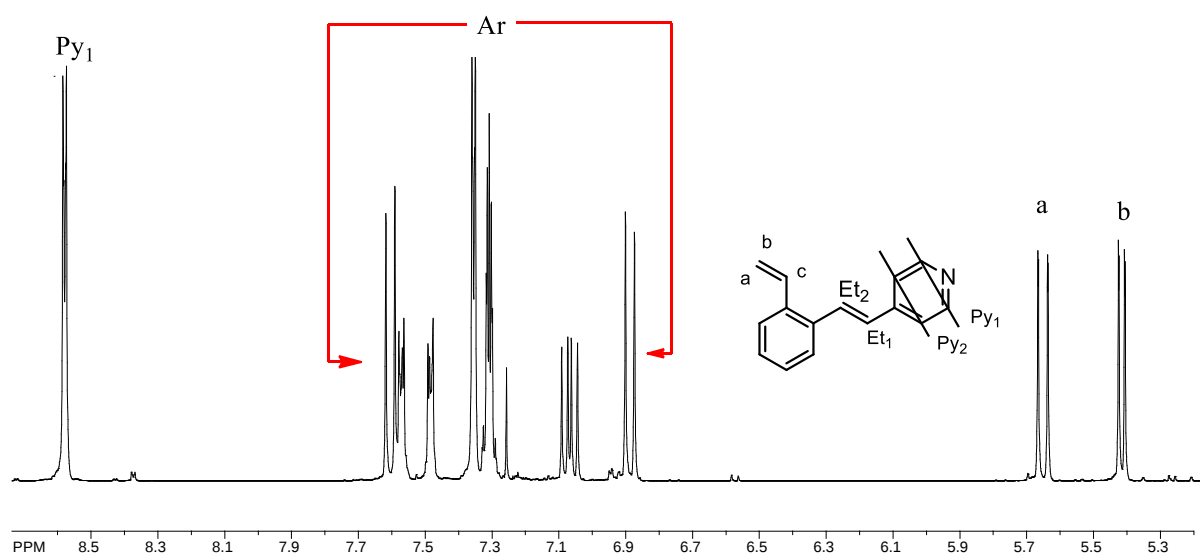
Na slikama 9, 10, 11 i 12 prikazani su spektri i dijelovi ¹H NMR spektra u kojem se nalaze karakteristični signali za pridinske, etenske, aromatske i vinilne protone *cis*- , i *trans*- izomera spoja 2.



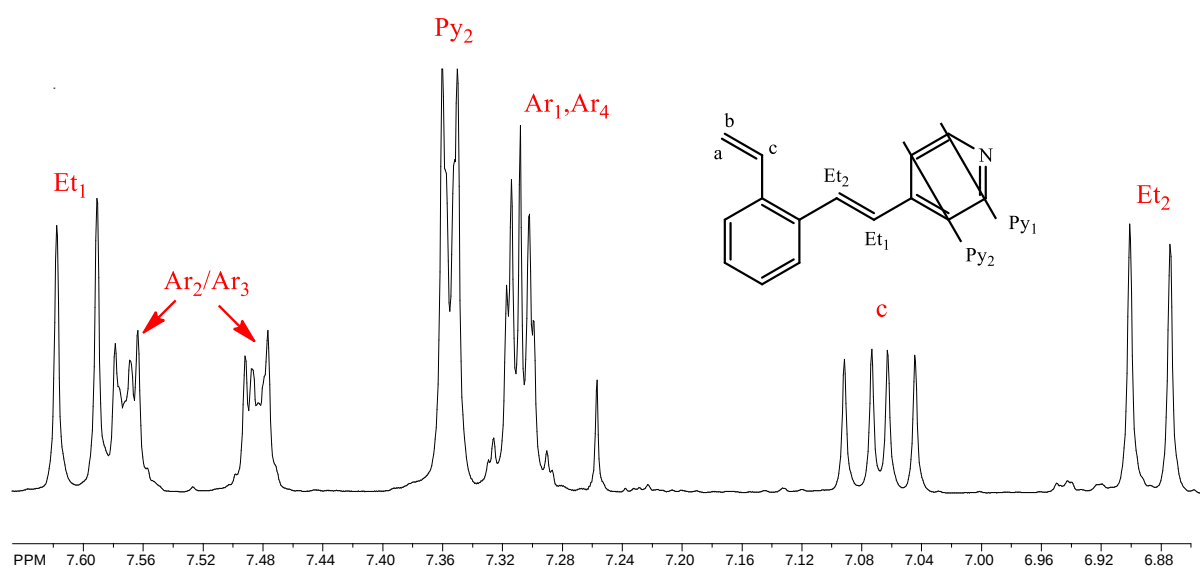
Slika 9. 1H NMR spektar *cis*-2.



Slika 10. Aromatski dio 1H NMR spektra *cis*-2.



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



Slika 12. Aromatski dio ^1H NMR spektra *trans*-2.

Za *cis*-2 izomer (slika 9 i 10) 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 11 i 12) nalazi se na 7,06 ppm, dakle pomaknut je u niže polje. To se objašnjava većom planarnošću sustava kod *trans*-geometrijskih izomera. Nadalje na 6,58 ppm vidljiv je dublet sa konstantom sprege 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 smo da se radi o tom izomeru. Kod *trans*-sustava jedan Et_2 dublet nalazi se na 6,88

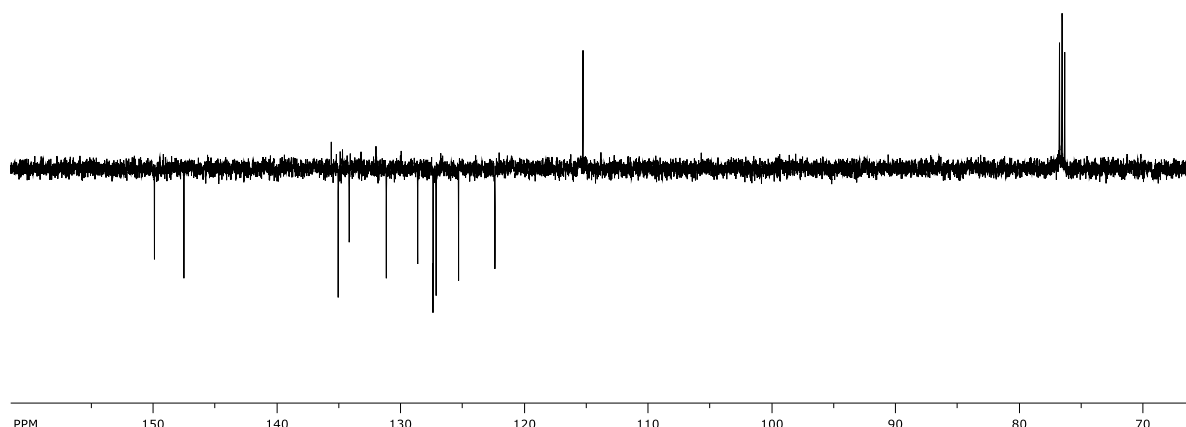
ppm sa spregom od 16,18 Hz, a Et₁ se nalazi na 7,60 ppm sa konstantom sprege od 16,25 Hz. Možemo reći da su konstante sprege oba etenska protona jednake i predstavljaju konstantu sprege koje je karakteristična za *trans*-sustave. Na 8,38 ppm vidljiv je dublet sa spregom 6,19 Hz koji pripada protonima Py₁, a na 6,95 ppm u multipletu određeno je da se nalaze protoni Py₂ kod *cis*-sustava, a kod *trans*- sustava proton Py₁ vidljiv je na 8,58 ppm, a Py₂ 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** i **2**.

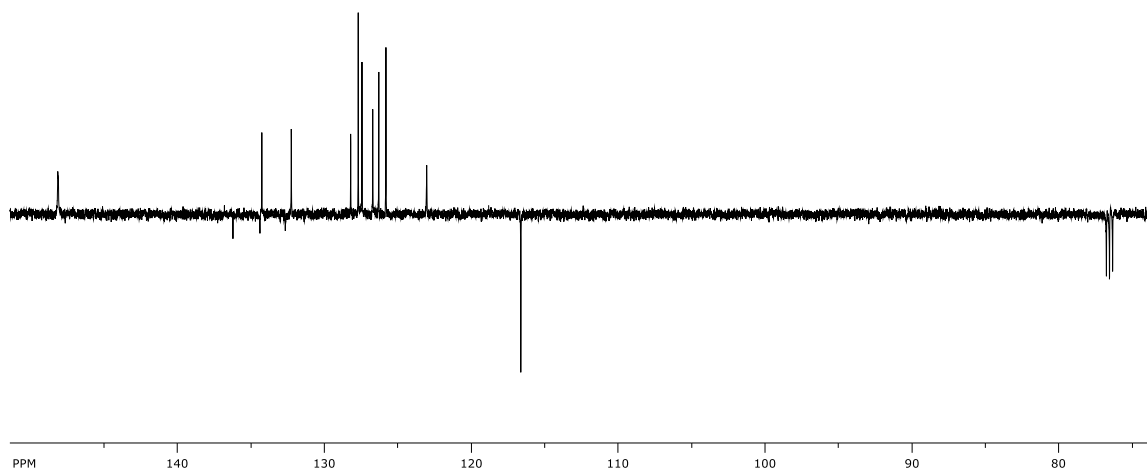
δ/ppm	piridinski		etenski		vinilni		
	Py1	Py2	Et1	Et2	a	b	c
<i>cis</i> - 1	8,38	8,35	6,86	6,63	5,67	5,24	6,90
<i>cis</i> - 2	8,38		6,95	6,58	5,68	5,26	6,88
<i>trans</i> - 1	8,73	8,50	7,47	6,95	5,65	5,40	7,08
<i>trans</i> - 2	8,58		7,60	6,88	5,65	5,41	7,06

Iz tablice 1. vidljivo je da su spojevi *cis*-**1** i **2** sličniji po svim pomacima protona navedenih u tablici nego *cis*-**1** i *trans*-**1**. Isto vrijedi i za spojeve *trans*-**1** i **2**.

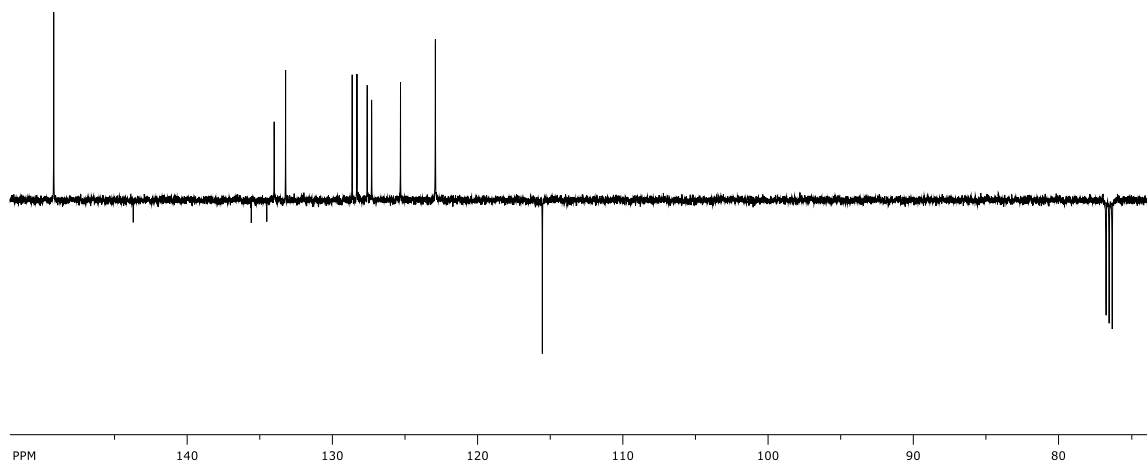
Na slikama 13 - 16 dani su ¹³C spektri spojeva **1** i **2**.



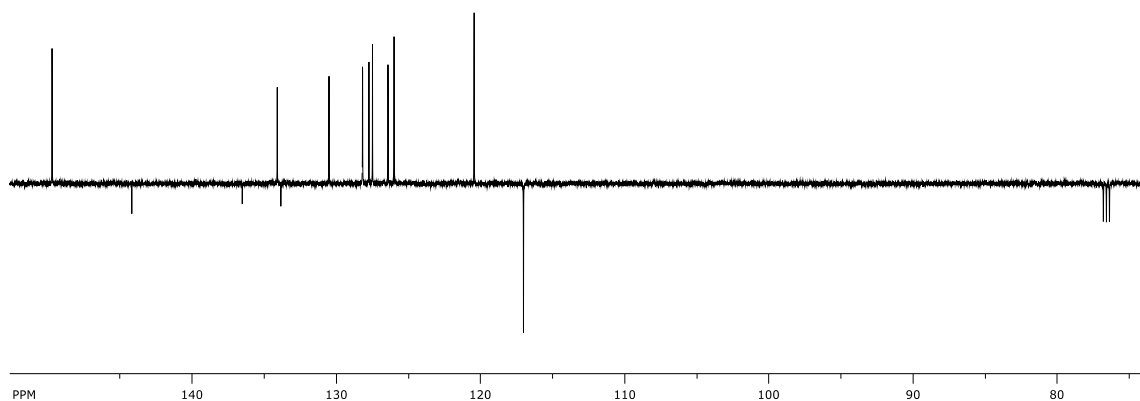
Slika 13. ¹³C NMR (APT) spektar *cis*-**1**.



Slika 14. ^{13}C NMR (APT) spektar *trans*-1.



Slika 15. ^{13}C NMR (APT) spektar *cis*-2.



Slika 16. ^{13}C NMR (APT) spektar *trans*-2.

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

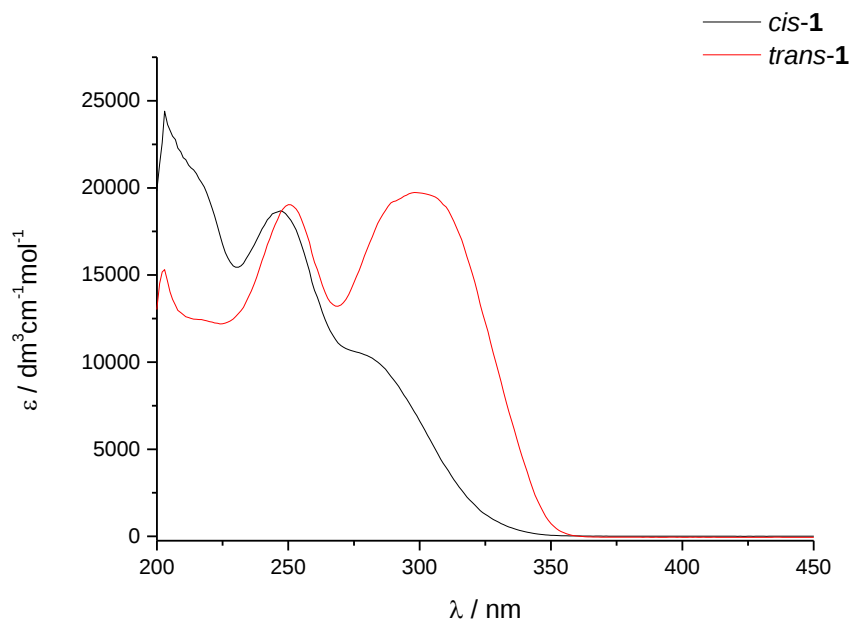
Tablica 2. Pomaci u ^{13}C NMR spektrima izomera **1** i **2**.

SPOJ	SINGLET/ δ /ppm			DUBLET/ δ /ppm					TRIPLET/ δ /ppm
<i>cis</i> - 1	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					
<i>trans</i> - 1	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					
<i>cis</i> - 2	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		
<i>trans</i> - 2	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		

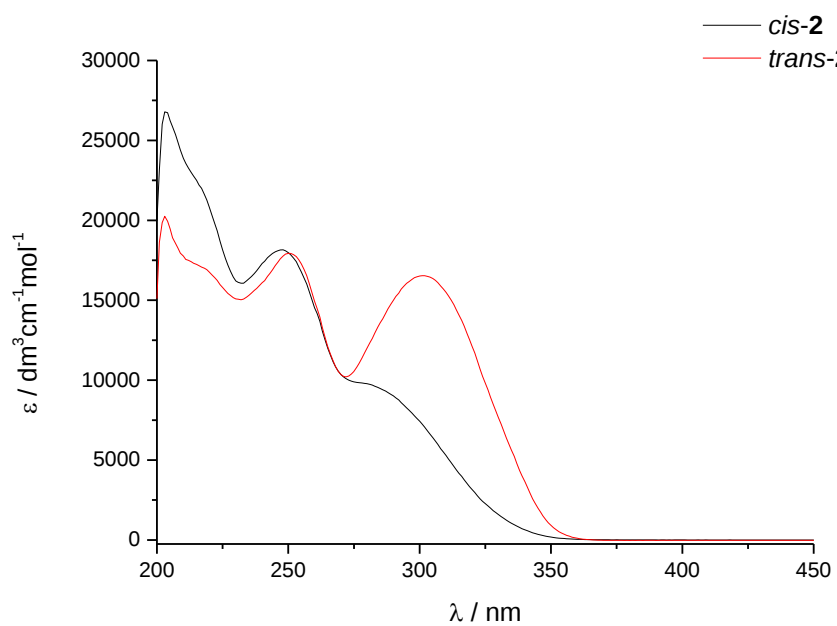
Iz tablice 2 vidljivo je da su tripleti kod *cis*-, *trans*-**1** i kod *cis*-, *trans*-**2** na sličnom kemijskom pomaku. Singleti kod spoja **1** su na sličnim pomacima kao i singleti kod spoja **2**. Dubleti su na sličnim pomacima kod svih izomera.

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 ~ 240 nm do 300 nm za *cis*-izomere i od 240 nm do 325 nm za *trans*-izomere.



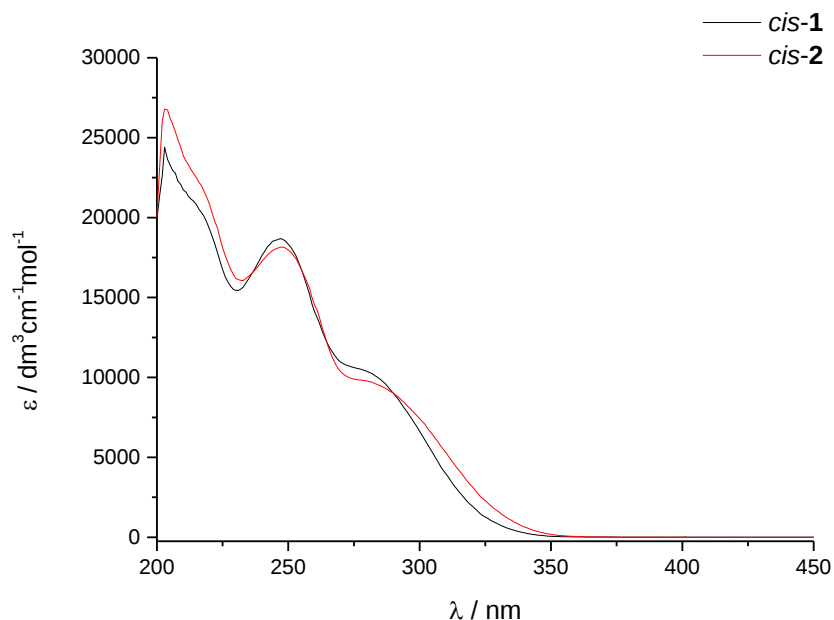
Slika 17. Usporedba UV spektara *cis*-1 i *trans*-1 u 96% EtOH



Slika 18. Usporedba UV spektara *cis*-2 i *trans*-2 u 96% EtOH

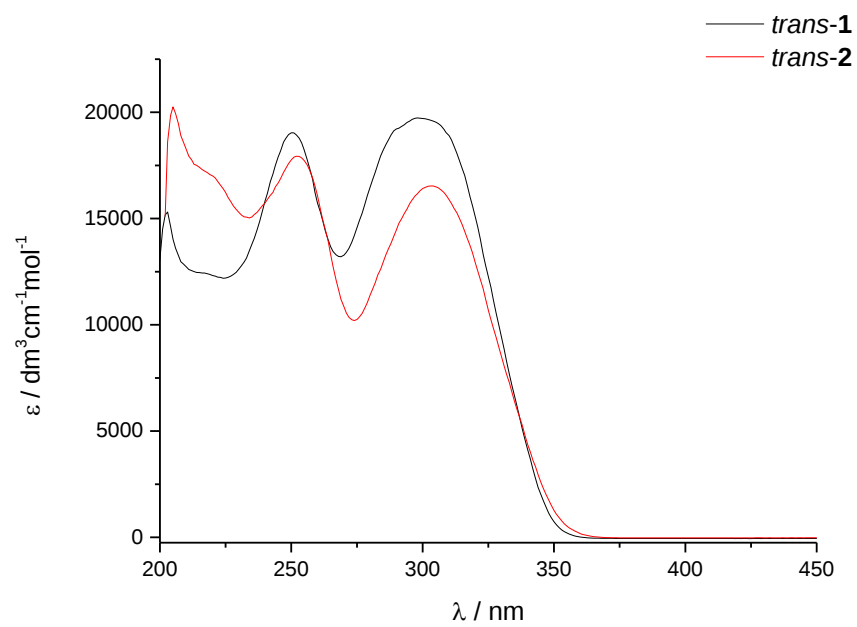
U UV spektrima čistih izomera **1** i **2** (slika 17, 18) vidljivo je da se radi o konjugiranom π sustavu u kojem *trans* izomer ima veći molarni apsorpcijski koeficijent te batokromni i hiperkromni pomak maksimuma kao posljedica planarnosti molekule, veće delokalizacije elektrona odnosno vjerojatnosti prijelaza.

Usporedbom *cis*-**1** i **2** izomera vidi se slabi batokromni pomak apsorpcije izomera **2** s obzirom na izomer **1** za 3 nm (slika 19).



Slika 19. Usporedba UV spektara *cis*-**1**, i *cis*-**2** izomera u 96% EtOH

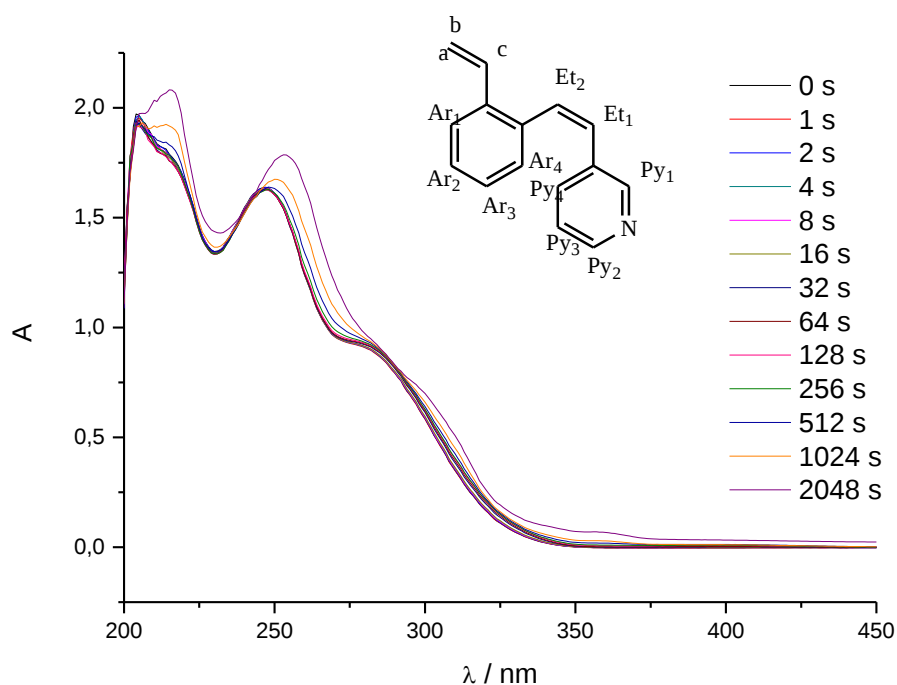
Kod *trans*-izomera vidi se batokromni pomak za 5 nm i vidi se veći apsorpcijski maksimumi, hiperkromni pomak, kod *trans*-**3** izomera (slika 20).



Slika 20. Usporedba UV spektara *trans*-1 i *trans*-2 izomera u 96% EtOH

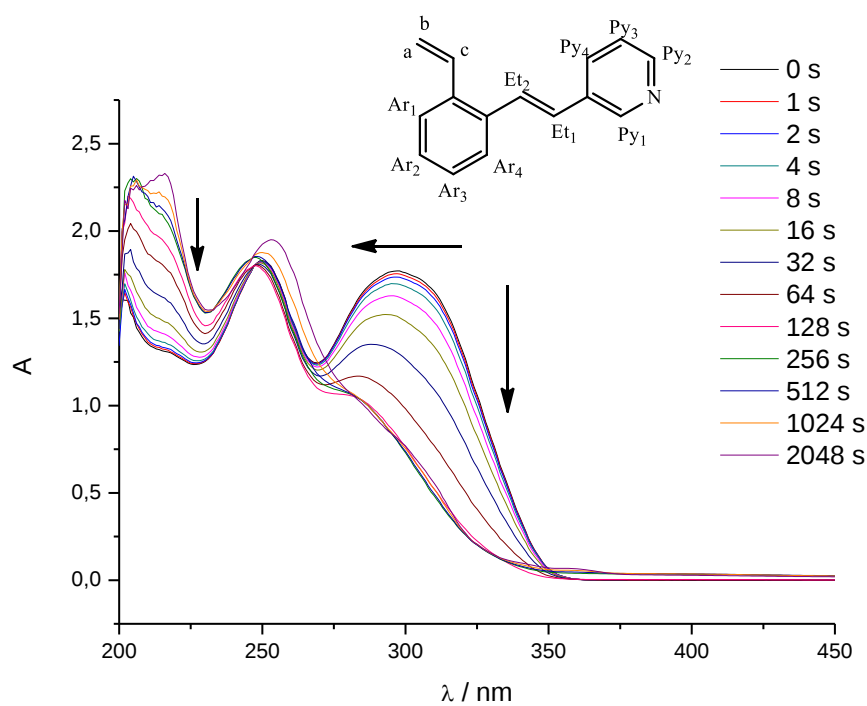
3.4. Preliminarna fotokemijska ispitivanja

S obzirom da će sintetizirani spojevi biti korišteni za reakcije u pobuđenom stanju. Napravljena su preliminarna fotokemijska osvjetljavanja u UV kivetama na 350 nm tijekom kojih je praćen UV/VIS sprektroskopijom a rezultati su prikazani na slikama 21-24.

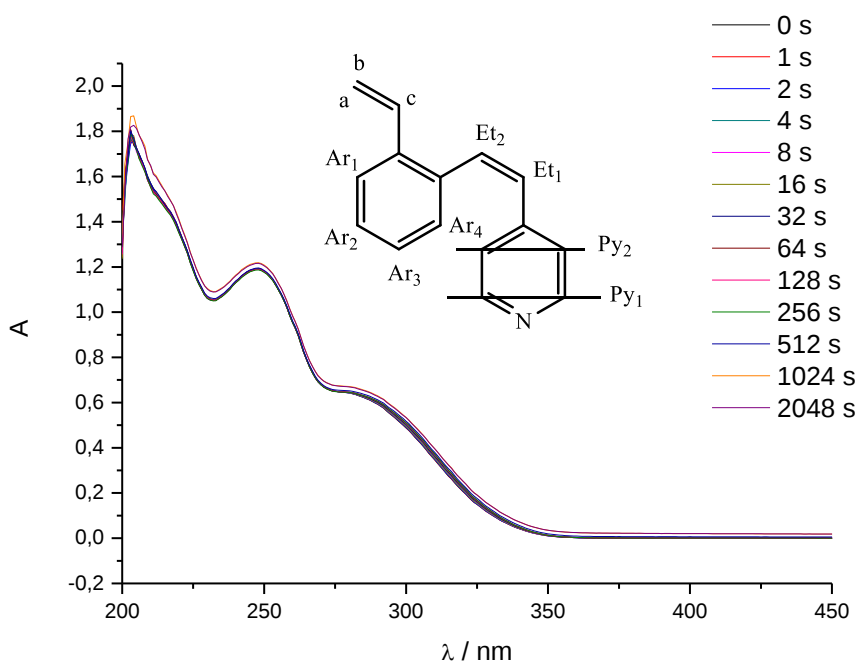


Slika 21. Fotoliza *cis-1* (UV kiveta, EtOH) praćena UV spektrometrijom.

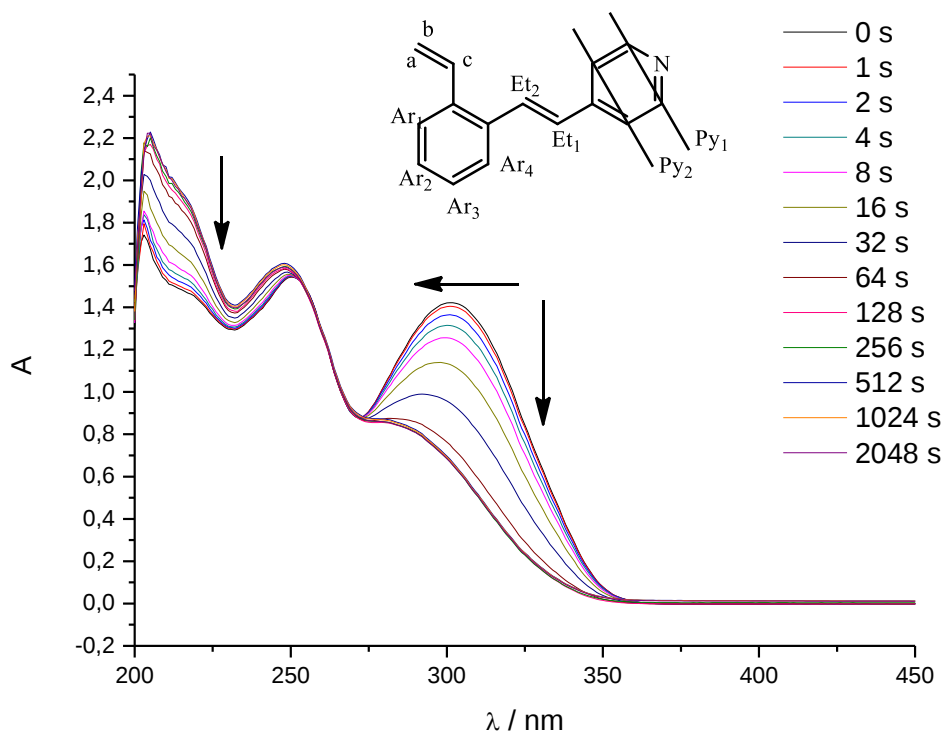
Za spoj *cis-1* vidi se da odmah nakon početka padne ukupna apsorpcija i ostane na konstantnoj vrijednosti sve do 2048s (slika 21). Kod *trans-1* vidi se da je izražen proces *trans-cis* izomerizacije već od prve sekunde osvjetljavanja (slika 22).



Slika 22. Fotoliza *trans*-1 (UV kiveta, EtOH) praćena UV spektroskopijom.



Slika 23. Fotoliza *cis*-2 (UV kiveta, EtOH) praćena UV spektroskopijom.



Slika 24. Fotoliza *trans*-2 (UV kiveta, EtOH) praćena UV spektroskopijom.

Na slici 24 vidimo proces *trans-cis* izomerizacije odmah nakon početka fotolize, te se nakon 32s stabilizira na nižem apsorpcijskom maksimumu.

Prema rezultatima preliminarnih ispitivanja *cis*- izomeri spojeva **1** i **2** reagiraju jako sporo do nikako, dok *trans*-izomeri oba spoja reagiraju vrlo dobro, te najvjerojatnije procesom izomerizacije prelaze u *cis*-izomere. Oba spoja apsorbiraju u području od 270 do 350 nm te će kod daljnjih preparativnih reakcija u pobuđenom stanju biti korištene ove valne duljine pobude.

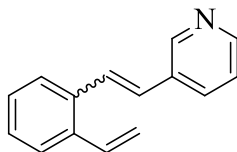
4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. OPĆE NAPOMENE

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

Za identifikaciju sintetiziranih spojeva i određivanje njihove čistoće korištene su: nuklearna magnetska rezonancija (¹H i ¹³C NMR), infracrvena spektroskopija (IR), ultraljubičasta spektrofotometrija (UV), masena spektrometrija (MS). Spektri ¹H i ¹³C NMR snimljeni su na instrumentima Varian Gemini 300 na 300 MHz (¹H NMR) odnosno 75 MHz (¹³C NMR) te Bruker AV-600 na 600 MHz (¹H NMR) odnosno 150 MHz (¹³C NMR). Svi NMR spektri snimani su u CDCl₃ kao otapalu, koristeći tetrametilsilan kao unutarnji standard. Za asignaciju signala korištene su dodatne tehnike: 2D-CH korelacija (HSQC), 2D-HH-COSY i NOESY. IR spektri snimljeni su na Spectrum One FTIR spektrofotometru u području 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 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridina (**1**) Wittigovom reakcijom

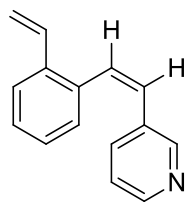


1

U troglavu tikvicu stavili smo 7,51 mmol (1 ekv) difosfonijeve soli i počeli miješati na magnetskog miješalici. Reakcija se odvija u struji dušika. Dodali smo apsolutnog suhog etanola p.a. (3 Å) da se $\alpha\alpha'$ -o-ksilendibromid otopi. Komadiće natrija smo otopili u 15 mL apsolutnog suhog etanola p.a. Dodamo 7,51 mmol (1 ekv) 3-piridinkarbaldehida nakon čega otopina požuti. Zatim se pripremljena otopina natrijevog etoksida 7,51 mmol (1 ekv) postepeno dokapava uz nastanak bijelog taloga. Nakon toga slijedi uvođenje plinovitog formaldehida (2g, 5 ekv) uz istovremeno dokapavanje preostale otopine natrijevog etoksida. Reakcijska smjesa miješa se 3 sata bez propuhivanja dušika. Obrada reakcijske smjese sastoji se od uklanjanja etanola pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Ostatku se doda 100 mL vode. Vodeni sloj se ekstrahira benzenom (3 x 30 mL) i suši nad bezvodnim magnezijevim sulfatom 60 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 (~ 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*-**1** (0,131 g), a zatim *trans*-**1** (0,148 g).

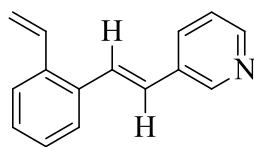
Cis-3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*cis*-**1**)



cis-**1**

Cis-3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*cis-1*), ulje; UV (EtOH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 247 nm (18711), 283 nm (Sh, 10192); IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (NaCl): 3082, 1626, 1417, 768; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 8,38(d, $J_{\text{Py1/Py2}} = 1,7$ Hz, 1H, H-Py₁), 8,35 (dd, $J_{\text{Py1/Py2}} = 1,7$ Hz, $J_{\text{Py2/Py3}} = 4,8$ Hz, 1H, H-Py₂), 7,55 (d, $J_{\text{Ar1/Ar2}} = 7,9$ Hz, 1H, H-Ar_{1/Ar2}), 7,32 (d, $J_{\text{Py3/Py4}} = 4,9$ Hz, 1H, H-Py₄), 7,26 (t, $J_{\text{Ar1/Ar2}} = J_{\text{Ar2/Ar3}} = 7,9$ Hz, 1H, H-Ar_{2/Ar3}), 7,14 (t, $J_{\text{Ar1/Ar2}} = J_{\text{Ar2/Ar3}} = 7,9$ Hz, 1H, H-Ar_{2/Ar3}), 7,10 (d, $J_{\text{Ar3/Ar4}} = 7,9$ Hz, 1H, H-Ar_{1/Ar4}), 7,03 (dd, $J_{\text{Py3/Py4}} = 7,9$ Hz, $J_{\text{Py2/Py3}} = 4,9$ Hz, 1H, H-Py₃), 6,90 (dd, $J_{\text{a,c}} = 17,4$ Hz, $J_{\text{b,c}} = 4,9$ Hz, 1H, H-Py₃), 6,86 (d, $J_{\text{et}} = 12,1$ Hz, 1H, H-Et₁), 6,63 (d, $J_{\text{et}} = 12,1$ Hz, 1H, H-Et₂), 5,67 (dd, $J_{\text{a,c}} = 17,4$ Hz, $J_{\text{a,b}} = 1$ Hz, 1H, H-a), 5,24 (dd, $J_{\text{b,c}} = 11,2$ Hz, $J_{\text{a,b}} = 1$ Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ/ppm : 149,9 (d, C-Py₁), 147,5 (d, C-Py₂), 136,1 (s), 135,6 (d, C-Py₄), 135,4 (s), 134,7 (d, C-c), 132,5 (s), 131,7 (d, C-et), 129,1 (d, C-Ar_{1/Ar4}), 127,9 (d, C-Ar_{2/Ar3}), 127,9 (d, C-Ar_{1/Ar4}), 127,6 (d, C-et), 125,8 (d, C-Py₃), 122,9 (d, C-Ar_{2/Ar3}), 115,8 (t, C-a/b); MS m/z (% fragment) (EI): 207 (100%, M^+), 115 (85%).

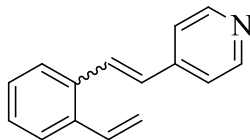
Trans-3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*trans-1*)



trans-1

Trans-3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*trans-1*), ulje; UV (EtOH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 250 nm (19058), 299 nm (19696); ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ/ppm : 8,73 (s, 1H, H-Py₁), 8,50 (d, $J_{\text{Py2/Py3}} = 3,9$ Hz, 1H, H-Py₂), 7,83 (d, $J_{\text{Ar1/Ar2}} = 7,84$ Hz, 1H, H-Ar₁), 7,57 (m, 2H, H-Py₄, H-Ar₂), 7,47 (m, 2H, H-Ar₃, H-Et₁), 7,30 (m, 2H, H-Py₃, H-Ar₄), 7,08 (dd, $J_{\text{a,c}} = 17,45$ Hz, $J_{\text{b,c}} = 11,1$ Hz, 1H, H-c), 6,95 (d, $J_{\text{et}} = 16,4$ Hz, 1H, H-Et₂), 5,65 (dd, $J_{\text{a,c}} = 17,26$ Hz, $J_{\text{a,b}} = 1$ Hz, 1H, H-a), 5,40 (dd, $J_{\text{b,c}} = 11$ Hz, $J_{\text{a,b}} = 1,1$ Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ/ppm : 148,2 (d, C-Py₁), 148,1 (d, C-Py₂), 136,2 (s), 134,4 (s), 134,3 (d, C-c), 132,7 (s), 132,3 (d, C-Ar₁), 128,2 (d, C-et), 127,7 (d, C-Ar₄), 127,5 (d, C-et), 126,7 (d, C-Ar₃), 126,3 (d, C-Ar₂), 125,8 (d, C-Py₄), 123,0 (d, C-Py₃), 116,6 (t, C-a/b). MS m/z (% fragment) (EI): 207 (100%, M^+), 115 (65%).

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

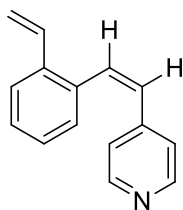


2

U troglavu tikvicu stavili smo 7,51 (1 ekv) mmol difosfonijeve soli i počeli miješati na magentskog miješalici. Reakcija se odvija u striji dušika. Dodali smo apsolutnog suhog etanola p.a. (3 Å) da se $\alpha\alpha'$ -o-ksilendibromid otopi. Komadiće natrija smo otopili u 15 mL apsolutnog suhog etanola p.a. Dodamo 7,51 mmol (1 ekv) 3- (4-) piridinkarbaldehida nakon čega otopina požuti. Zatim se pripremljena otopina natrijevog etoksida 7,51 mmol (1 ekv) postepeno dokapava uz nastanak bijelog taloga. Nakon toga slijedi uvođenje plinovitog formaldehida (2g, 5 ekv) uz istovremeno dokapavanje preostale otopine natrijevog etoksida. Reakcijska smjesa miješa se 3 sata bez propuhivanja dušika. Obrada reakcijske smjese sastoji se od uklanjanja etanola pri sniženom tlaku na rotacionom uparivaču. Ostatku se doda 100 mL vode. Vodeni sloj se ekstrahira benzenom (3 x 30 mL) i suši nad bezvodnim magnezijevim sulfatom 60 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 (~ 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).

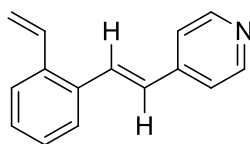
Cis-4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*cis*-2)



cis-2

Cis-4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*cis-2*), ulje; UV (EtOH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\varepsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) : 248 nm (18180), 282 nm (sh, 9759); ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ/ppm : 8,38 (d, $J_{\text{Py1/Py2}} = 6,19$ Hz, 2H, H-Py₁), 7,56 (d, $J_{\text{Ar1/Ar2}} = 7,83$ Hz, 1H, H-Ar₁/Ar₄), 7,28 (t, $J_{\text{Ar1/Ar2}} = J_{\text{Ar2/Ar3}} = 7,48$ Hz, 1H, H-Ar₂/Ar₃), 7,14 (t, $J_{\text{Ar1/Ar2}} = J_{\text{Ar2/Ar3}} = 7,48$ Hz, 1H, H-Ar₂/Ar₃), 7,07 (d, $J_{\text{Ar3/Ar4}} = 7,80$ Hz, 1H, H-Ar₁/Ar₄), 6,95 (m, 3H, H-Py₂, H-Et₁), 6,88 (dd, $J_{\text{b,c}} = 11,07$ Hz, $J_{\text{a,c}} = 17,6$ Hz, 1H, H-c), 6,58 (d, $J_{\text{Et}} = 12,16$ Hz, 1H, H-Et₂), 5,68 (dd, $J_{\text{a,c}} = 17,23$ Hz, $J_{\text{a,b}} = 1$ Hz, 1H, H-a), 5,26 (dd, $J_{\text{b,c}} = 11,1$ Hz, $J_{\text{a,c}} = 1$ Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ/ppm : 149,2 (d, C-Py₁), 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-Ar₄/Ar₁), 127,6 (d, C-Ar₂/Ar₃), 127,3 (d, C-Ar₂/Ar₃), 125,3 (d, C-Ar₁/Ar₄), 122,9 (d, C-Py₂), 115,6 (t, C-a/b); MS m/z (% fragment) (EI): 207 (100%, M⁺).

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



trans-2

trans-4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (*trans-2*); ulje; UV (EtOH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\varepsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) : 250 nm (17951), 301 nm (16549) ; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (NaCl): 3026, 1594, 1413, 967; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ/ppm : 8,58 (d, $J_{\text{Py1/Py2}} = 6,05$ Hz, 2H, H-Py₁), 7,60 (d, $J_{\text{Et}} = 16,25$ Hz, 1H, H-Et₁), 7,57 (t, $J_{\text{Ar1/Ar2}} = J_{\text{Ar2/Ar3}} = 8,9$ Hz, 1H, H-Ar₂/Ar₃), 7,14 (t, $J_{\text{Ar1/Ar2}} = J_{\text{Ar2/Ar3}} = 7,48$ Hz, 1H, H-Ar₂/Ar₃), 7,35 (d, $J_{\text{Py1/Py2}} = 5,90$ Hz, 2H, H-Py₂), 7,30 (m, 2H, H-Ar₁, H-Ar₄), 7,06 (dd, $J_{\text{b,c}} = 11,0$ Hz, $J_{\text{a,c}} = 17,3$ Hz, 1H, H-c), 6,88 (d, $J_{\text{Et}} = 16,18$ Hz, 1H, H-Et₂), 5,65 (dd, $J_{\text{a,c}} = 17,3$ Hz, $J_{\text{a,b}} = 1$ Hz, 1H, H-a), 5,41 (dd, $J_{\text{b,c}} = 11,0$ Hz, $J_{\text{a,c}} = 1$ Hz, 1H, H-b); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ/ppm : 149,7 (d, C-Py₁), 144,2 (s), 136,5 (s), 134,1 (d, C-c), 133,9 (s), 130,5 (d, C-Et), 128,2 (d, C-Ar₁/Ar₄), 127,8 (d, C-Et), 127,5 (d, C-Ar₁/Ar₄), 126,4 (d, C-Ar₂/Ar₃), 126,0 (d, C-Ar₂/Ar₃), 120,5 (d, C-Py₂), 117,0 (t, C-a/b); MS m/z (% fragment) (EI): 207 (100%, M⁺), 115 (83%).

ZAKLJUČAK

1. Sintetizirani su novi piridinski derivati heterostilbena 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (**1**) i 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (**2**) u dobrim iskorištenjima.
2. S obzirom na stabilnost korištenog ilida u Wittigovoj reakciji, spojevi **1** i **2** dobiveni su kao smjese *cis*- i *trans*- izomera.
3. Svi novi sintetizirani spojevi okarakterizirani su modernim spektroskopskim metodama (jedno- i dvodimenzionalna NMR, UV, IR spektroskopija, MS spektrometrija).
4. 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 *trans*-izomeri reagiraju brže nego *cis*-izomeri spojeva 3-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (**1**) i 4-2[(2-vinilfenil)etenil]piridin (**2**).

LITERATURA

1. T. W. Graham Solomons: Organic Chemistry, 10th edition, Wiley.
2. Stanly H. Pine: Organic chemistry, fifth edition; 432. Str , 159, 703-712; 1062-1156
3. http://chemwiki.ucdavis.edu/?title=Organic_Chemistry/Aldehydes_and_Ketones/Reactions_of_Aldehydes_%26_Ketones/The_Wittig_Reaction 13.07.2015.
4. I. Škorić, M. Šindler-Kulyk: Svjetlom do heteropolicikličkih spojeva, *Kem. Ind.* 56 (3) (2007) 135-143.
5. 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.
6. Škorić, I., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., Synthesis and Photochemistry of Styryl Substituted Annelated Furan Derivatives, *Croatica Chemica Acta* 77 (2004)161-166.
7. Šindler-Kulyk, M., Basarić, N., Photochemical Approach to Heteropolycyclic Compounds, *Kem. Ind.* 51 (4) (2002)169-175.
8. Vidaković, D., Škorić, I., Horvat, M., Marinić, Ž., Šindler-Kulyk, M., Photobehaviour of 2- and 3-heteroaryl substituted o-divinylbenzenes; formation of fused 2,3- and 3,2-heteroareno-benzobicyclo[3.2.1]octadienes and 3-heteroaryl benzobicyclo[2.1.1]hexenes, *Tetrahedron* **64** (2008) 3928-3934.
9. Basarić, N., Iveković, D., Zimmermann, B., Marinić, Ž., Kowski, K., Rademacher, P., Šindler-Kulyk, M., Structure elucidation of the photoproducts obtained by the photolysis of *N*-acetyl-2-styrylpyrroles, *Jurnal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **154** (2003) 123-130.

ŽIVOTOPIS

Rođen sam 29. travnja 1993. godine u Rijeci. Pohađao i završio sam osnovnu školu Fran Franković. Po završetku upisao sam, i završio 2012. godine, Prirodoslovnu i grafičku školu usmijerenje prirodoslovna gimnazija. Nakon stečenog srednjoškolskog obrazovanja upisao sam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Od svoje sedme godine bavio sam se plivanjem te sam bio višestruki državni prvak i reprezentativac u juniorskoj kategoriji.