

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Milena Dragojević

**Sinteza, karakterizacija i fotofizikalne studije na 2-, 3-, i 4-distiril-
piridinima**

Zagreb, svibanj 2018.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za organsku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom znanstvene suradnice dr. sc. Ivane Šagud i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2017./2018.

POPIS KRATICA KORIŠTENIH U RADU

Z- njem. zusammen - zajedno; s iste strane

E- njem. entgegen - nasuprot; sa suprotnih strana

NMR- eng. Nuclear magnetic resonance - nuklearna magnetska rezonancija

COSY- eng. Correlation spectroscopy - korelacijska spektroskopija

HETCOR- eng. Heteronuclear correlation spectroscopy - heteronuklearna korelacijska spektroskopija

NOESY- eng. Nuclear Overhauser effect spectroscopy - spektroskopija koja koristi nuklearni Overhauserov efekt

TMS- tetrametilsilan

GC-MS- vezni sustav plinska kromatografija - masena spektrometrija

UV- ultraljubičasto

IR- infracrveno

PE- petroleter

E- dietil-eter

Sadržaj

1. UVOD	6
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Wittigova reakcija.....	1
2.2. Fotokemija heterocikličkih analoga <i>o</i> -vinilstilbena	1
2.2.1. Furanski analozi <i>o</i> -vinilstilbena	3
2.2.2. Pirolni analozi <i>o</i> -vinilstilbena	10
2.2.3. Sidnonski analozi <i>o</i> -vinilstilbena	14
2.2.4. 2- i 3-tienili analozi <i>o</i> -vinilstilbena.....	15
2.2.5. Oksazolski analozi <i>o</i> -vinilstilbena	18
2.2.6. Piridinski analozi <i>o</i> -vinilstilbena	20
2.3. Fluorescencijska mjerenja	23
2.3.1. Izračun ekscitacije.....	23
2.3.2. Fluorescencijski kvantni prinosi	24
2.3.3. Vrijeme života singletnog pobuđenog stanja	27
2.4. Kemijska aktinometrija.....	28
2.4.1. Uranil-oksalatni aktinometar.....	29
2.4.2. Feroksalatni aktinometar	30
2.4.3. Jodid-jodatni aktinometar (KI/KIO ₃)	31
2.4.4. Fotokromni aktinometri	31
2.4.5. Aktinometar Reineckeova sol	32
3. REZULTATI I RASPRAVA	34
3.1. Uvod	35
3.2. Sinteza i spektroskopska svojstva di-(2/3/4)-piridilstilbena.....	39
3.3. Fotokemija di-(2/3/4)-piridilstilbena	58
3.3.1. Preliminarna fotokemijska ispitivanja u UV kivetama	58
3.3.2. Fluorescencijski kvantni prinosi	65
4. EKSPERIMENTALNI DIO.....	36
4.1. Sinteza 2/3/4-dipiridilbenzena	71
4.2. Fotokemijski i fotofizikalni eksperimenti.....	76
4.2.1. Fotokemijski preparativni eksperimenti u intramolekulskim uvjetima	76
4.2.2. Fotokemijski preparativni eksperimenti u intramolekulskim uvjetima s jodom	76
4.2.3. Fotokemijski preparativni eksperimenti u intermolekulskim uvjetima	76

4.2.4. Fotofizikalni eksperimenti	77
4.3. Rendgenska analiza 1-((<i>E</i>)-2-(piridin-4-il)vinil)-2-((<i>E</i>)-2-(piridin-4-il)vinil)benzena (<i>Z,Z</i> -3).....	77
5. ZAKLJUČAK	71
6. LITERATURA.....	81
SAŽETAK.....	87
SUMMARY	88

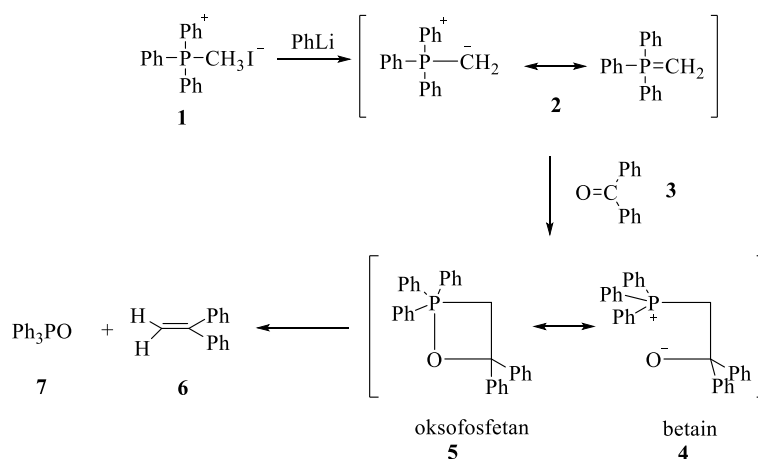
1. UVOD

Fotokemija je studij kemijskih reakcija i fizikalnog ponašanja materije u pobuđenom stanju gdje je do pobude došlo pod utjecajem vidljivog ili ultraljubičastog svjetla. Fotokemijska reakcija uključuje reorganizaciju elektrona u molekuli iniciranu elektromagnetskim zračenjem gdje uz unutarnju konverziju i relaksaciju početne molekule iz pobuđenog stanja može doći do intra- ili intermolekulskih transformacija te nastajanja fotoprodukta. Uz pomoć energije elektromagnetskog zračenja otvara se niz novih mogućnosti za provođenje reakcija koje su u klasičnim, termički induciranim reakcijama nemoguće. Pri tome se koristi svjetlo kao čisti i dostupan izvor energije. Fotokemija je multidisciplinarna znanost kojom se koriste brojne grane. Uz kemiju uključuje različita područja kao što su laserska tehnologija, nanotehnologija, spektroskopija, znanost o polimerima, fizika čvrstog stanja, biologija i medicina. Među važnim biološkim procesima koji su potaknuti fotokemijskom reakcijom treba spomenuti proces vida te fotosintezu kojom zelene biljke, koristeći energiju Sunca, stvaraju kisik i ugljikohidrate. Razumijevanje fotokemijskih reakcija posebno je važno u zaštiti okoliša jer niz fotokemijskih reakcija dovodi do nastajanja ozonskog omotača, ali također i do njegove razgradnje, što u konačnici ugrožava opstanak budućih generacija na Zemlji. Današnje moderne kemijske tehnologije ne mogu se zamisliti bez fotofizikalnih i fotokemijskih procesa. Kao primjeri mogu se navesti fotografija, tiskarstvo (fotolitografija), optoelektronika, fotokemijske sinteze biološki aktivnih spojeva (vitamini, lijekovi), priprava kozmetičkih preparata (kreme za zaštitu od Sunčeva zračenja), fototerapeutici u medicini, a fotokemija ima i niz primjena u medicinskoj dijagnostici.¹

2. OPĆI DIO

2.1. Wittigova reakcija

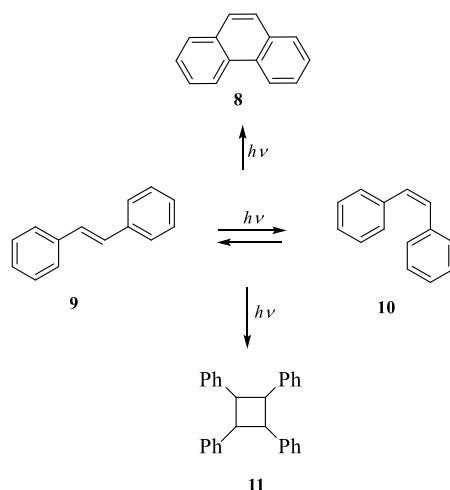
1953. godine Wittig i Geissler opisali su novu reakciju kondenzacije. Opisali su je kao reakciju fosfornog ilida s aldehidom ili ketonom. Ova reakcija postala je jedna od najviše korištenih metoda supstitucije u kojoj karbanionski ugljikov atom zamjenjuje karbonilni kisikov atom. Wittigova reakcija se od otkrića pa nadalje pokazala kao pouzdani postupak za sintezu širokog raspona alkena često s visokom *E*- ili *Z*-stereoselektivnosti. Odabirom odgovarajuće vrste fosfornog reagensa, karbonilnog spoja i reakcijskih uvjeta moguće je dobiti željeni spoj visoke *E*- ili *Z*-stereoselektivnosti. Klasičnu Wittigovu reakciju u kojoj fosfonijev ilid reagira s aldehidom ili ketonom, pri čemu dobivamo odgovarajući alken i fosfin-oksid, prikazuje **shema 1**. Reakcija se odvija pri blagim uvjetima, a položaj nove dvostruke veze je točno određen. Fosfonijev ilid koji je jedan od početnih spojeva, lako se priređuje dodatkom prikladne baze u otopinu odgovarajuće fosfonijeve soli.²



Shema 1. Mehanizam Wittigove reakcije.

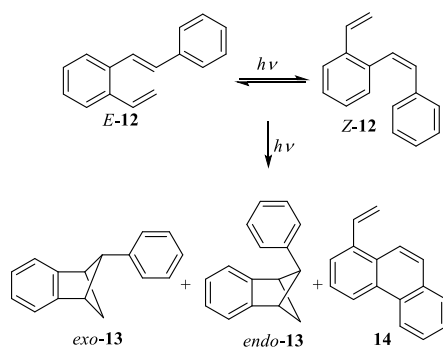
2.2. Fotokemija heterocikličkih analoga *o*-vinilstilbena

Stilbeni su jedna od fotokemijski najistraživanijih podskupina organskih spojeva. Za fotokemiju stilbena karakteristično je nekoliko tipova reakcija: *Z-E* izomerizacija između izomera **9** i **10**, konrotatorno elektrocikličko zatvaranje prstena u fenantren **8** (preko oksidacije intermedijera dihidrofenantrena) i ciklodimerizacija u ciklobutanski produkt **11**.



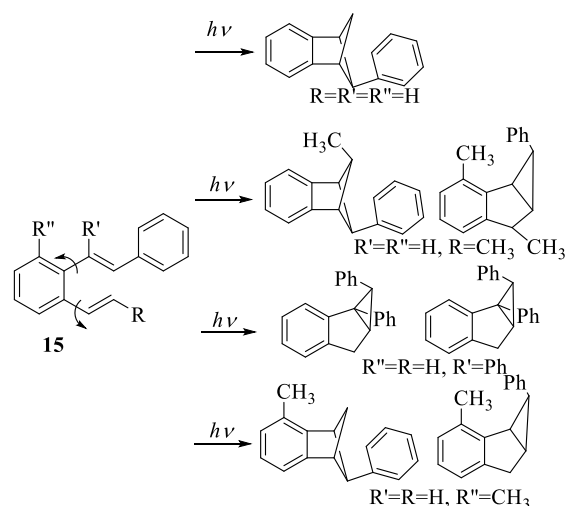
Shema 2. Fotokemija stilbena.

Broj mogućih reakcija povećava se kad se uvede supstituenti na stilbensku jezgru. U anaerobnim uvjetima i razrijeđenim otopinama (**shema 3**) osvjetljavanjem 2-vinilstilbena kao glavni produkt nastaje 5-fenilbenzobicyklo[2.1.1]heksen, [2+2] intramolekulskom fotocikloadicijom kao smjesa dva stereoizomera, *exo*-**13** i *endo*-**13**. Dolazi i do *E-Z* izomerizacije i elektrociklizacije *Z*-izomera u 1-vinilfenantren **14**.



Shema 3. Fotokemija 2-vinilstilbena.

Uvođenjem supstituenta u α - ili β -položaj vinilne skupine i u *ortho*-položaj benzenskog prstena spoja **15**, dolazi do [2+2] cikloadicije te formiranja spojeva strukture benzobicyklo [2.1.1]heksena i benzobicyklo [3.1.0]heksena, prikazanih na **shemi 4**.

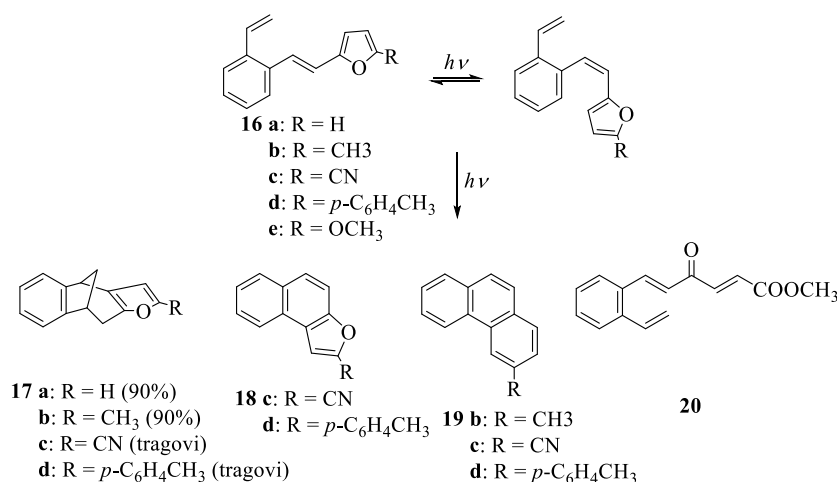


Shema 4. Fotokemija derivata stilbena sa susputientima u α - ili β -položaju vinilne skupine ili dvostruke veze i u *ortho*-položaju benzenskog prstena.

Korisni supstrati za fotokemijsku transformaciju u jednom stupnju u heteropolicikličke spojeve su i heterociklički analozi stilbena među kojima su do sada opisano furanski, benzofuranski, naftofuranski, pirolni, tiofenski, oksazolnski i piridinski derivati *o*-divinilbenzena.

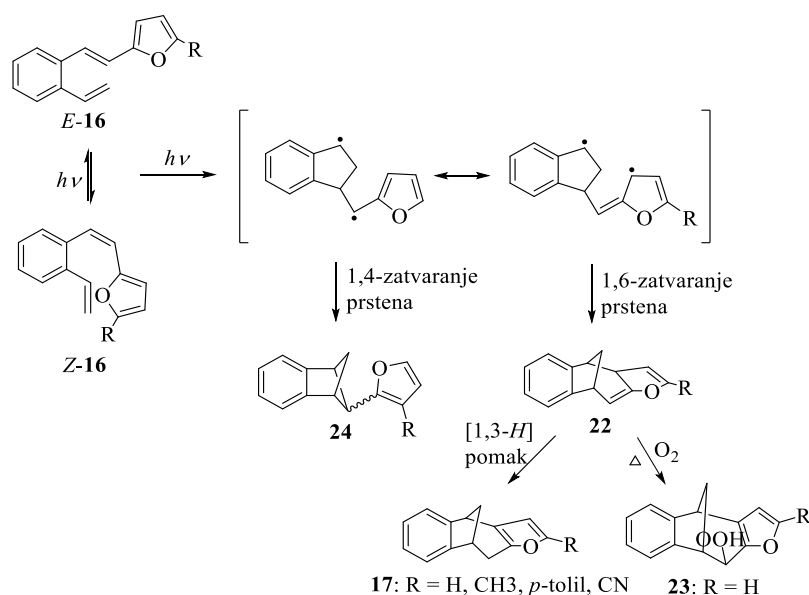
2.2.1. Furanski analozi *o*-vinilstilbena

Kao što smo opisali u prethodnom poglavlju β -aril-*o*-divinilbenzen (**12**) podliježe [2+2] cikloadiciji dajući benzobicyklo[2.1.1]heksenski derivat, a za razliku od njega β -(2-furil)-*o*-divinilbenzen (**16a-e**)^{3,4} daje biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **17** u jako dobrom iskorištenju (**shema 5**) uz manje količine vinilnaftofurana **18**.



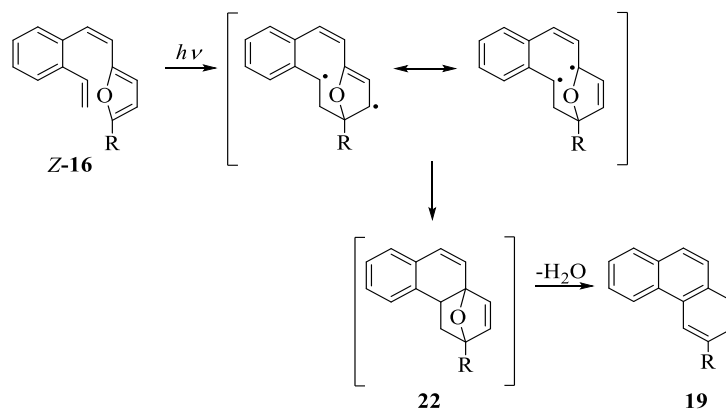
Shema 5. Fotokemija β -(2-furil)-*o*-divinilbenzena **16**.

Priroda supstituenta ima veliki utjecaj na intramolekulsku cikloadiciju što se može zaključiti iz **sheme 7**. Kada govorimo o nesupstituiranom **16a** i metil-supstituiranom derivatu furana **16b** reakcija ide u jako dobrom iskorištenju. Derivat furana **16c-e** može se osvijetljivati sa cijano-, aril- i metoksi-skupinama pri čemu dolazi do izomerizacije dvostruke veze i u skladu s tim nastaju bicikličke strukture **17c-d** u tragovima te supstituirani fenantreni **19b-d**. Metoksi-derivat **16e** daje samo izomer **20** kao rezultat cijepanja furanskog prstena. Biciklo[3.2.1]oktadien **17** (**shema 6**) nastaje preko intermedijernog 1,4-biradikala **21** koji se dobiva iz β -(2-furil)-*o*-divinilbenzena (**16**). β -(2-furil)-*o*-divinilbenzen daje ciklobutanski prsten **24** ili cikloheksenski prsten **22** preko 1,4- ili 1,6-zatvaranja, a [1,3-*H*] pomakom se cikloheksenski prsten **22** pregrađuje u stabilniji spoj **17**.^{5,6} U slučaju da je na položaju 3 furanske jezgre vinilfurostilbena **16** vodik supstituiran, ne dolazi do zatvaranja u cikloheksenski prsten, već nastaje napetiji benzobiciklo[2.1.1]heksenski derivat **24**. Nastajanje oksidacijskih derivata **23** pri izvođenju eksperimenta uz nepotpune anaerobne uvjete odvija se preko intermedijernog spoja **22**.⁷



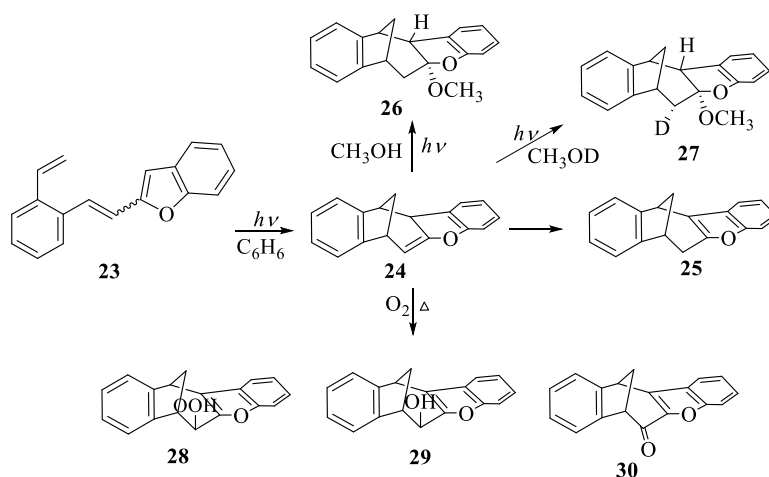
Shema 6. Nastajanje fotoproductata biciklo[3.2.1]oktadienske strukture.

Uz [2+2]-cikloadiciju kao glavni fotokemijski proces, [4+2]-fotoinduciranom cikloadicijom nastaju u tragovima i fenantrenski derivati **19**. Početni spoj **16** iz *Z*-konfiguracije, preko 1,4-biradikala zatvara prsten u epoksi-derivat **22** koji se gubitkom vode aromatizira u produkt **19**.⁸



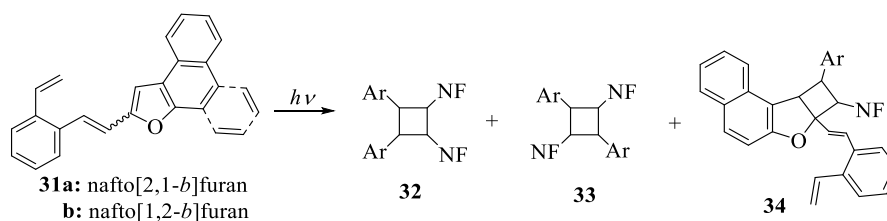
Shema 7. [4+2]-Fotoinducirana cikloadicija.

Slično ponašanju nesupstituiranog *o*-vinilfurostilbena **16** i benzo[*b*]furanski derivat **23**, osvjetljavanjem u petroleteru ili benzenu, u anaerobnim uvjetima daje benzobiciklo[3.2.1]oktadiensku strukturu **25** (shema 8). Kada se osvjetljavanje provodi u metanolu ili deuteriranom metanolu, metoksi-derivati **26** i **27** nastaju preko intermedijera **24**. Eksperiment se provodi propuhivanjem nepročišćenim dušikom prilikom čega nastaju hidroperoksid **28**, alkohol **29** i keton **30**.⁸



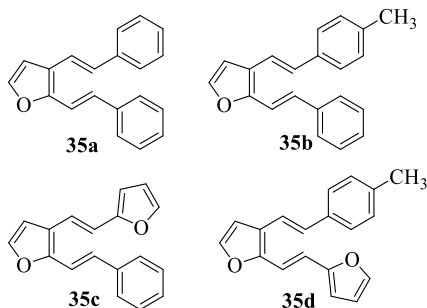
Shema 8. Fotokemija benzofuranskih derivata.

Kada se nafto[2,1-*b*]- (**31a**) i nafto[1,2-*b*]furan (**31b**) osvjetljavaju u benzenu neće doći do intermolekulske fotocikloadicije i do formiranja željenog bicikličkog produkta. U tom slučaju primarno dolazi do *Z-E*- i *E-Z*-izomerizacije. U tim uvjetima jedini produkt su tragovi dimernih ciklobutanskih derivata, izomeri *glava-glava* **32** i *glava-rep* **33**, odnosno [2+2] etenfuranski cikloadicijski produkt **34**. Iz tih primjera možemo zaključiti da povećanjem anelacije dolazi do nastajanja kompleksa koji daje dimerne produkte (shema 9) i povećanja mogućnosti jačih intermolekulskih π - π interakcija.^{8,9}



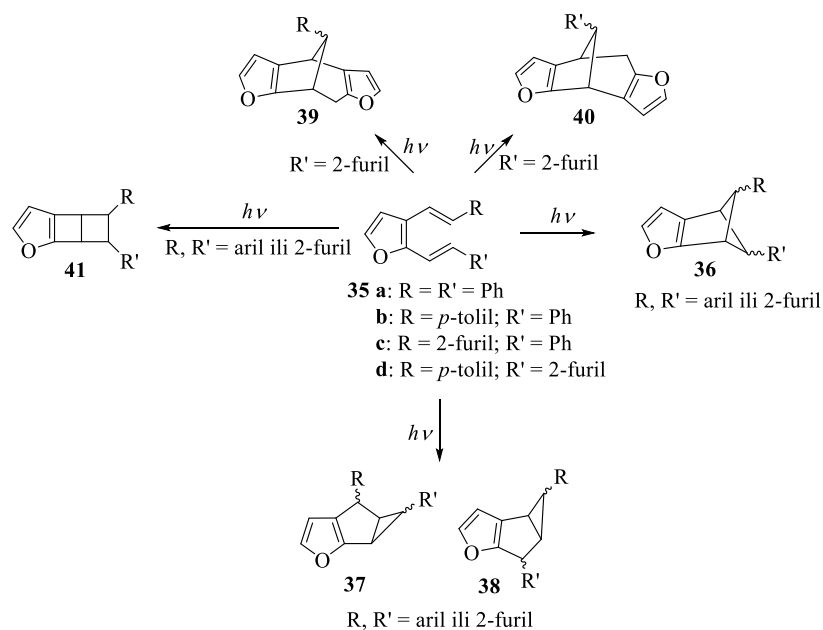
Shema 9. Fotokemijske reakcije naftofuranskih derivata **31a** i **b**.

Konjugirani heksatrienski sustavi s centralnom dvostrukom vezom u furanskom prstenu **35a-d** (slika 1), pri istim reakcijskim uvjetima, ponašaju se potpuno drukčije od heksatrienskih sustava koji imaju u benzenskom prstenu centralnu dvostruku vezu. Primarni proces, kod ovakvog sustava je *Z-E*-izomerizacija u *E,E*-izomer. Furanski prsten ima dienski karakter što rezultira [2+2]-cikloadicijom unutar furanskog prstena praćenom pregrađivanjem. Fotokemijski proces unutar furanskog prstena vodi do stvaranja fototranspozicijskih i visokomolekulskih produkata jer je kompetitivan s intermolekulskom cikloadicijom.⁹

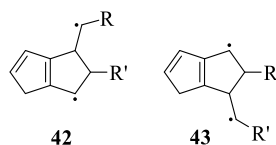


Slika 1. β , β' - aril/heteroaril 2,3-divinilfurani.

Intermolekulskim fotokemijskim reakcijama novi 2,3-distirilfuranski derivati **35a-d** daju razne heteropolicikličke strukture. Inicijalnom [2+2]-cikloadicijom preko 1,4-biradikala **42** i/ili **43** (slika 2) nastaju biciklo[2.1.1.]heksenski **36** i biciklo[3.1.0]heksenski derivati **37** i **38**, a reakcija je praćena zatvaranjem prstena. Kada se formira spoj **36**, izraženiji je aromatski karakter furanskog prstena, a u slučaju spojeva **37** i **38** prevladava dienski karakter furanskog prstena. Biciklo[3.2.1]oktadienski derivati **39** i **40** nastaju ako se dogodi da je jedan od β -supstituenata furanski prsten **35c** i **d** i tada nastaju 1,6-biradikalnim zatvaranjem prstena. U slučaju nastajanja biciklo[2.2.0]heksena **41** (shema 10) dolazi do intermolekulske *glava-glava* [2+2] cikloadicijske fotopolimerizacije.⁹



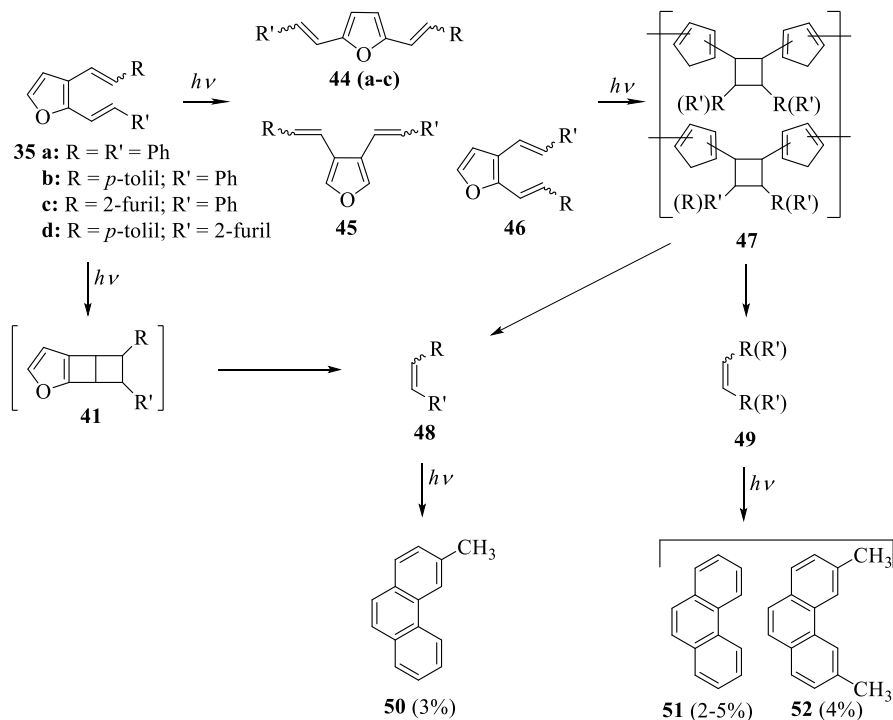
Shema 10. Mogući fotokemijski produkti intramolekulske [2+2]-cikloadicije etenskih veza.



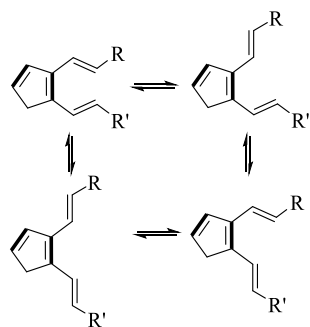
Slika 2. Mogući 1,4-biradikali.

Kod osvjetljavanja smjese *Z,E*- i *E,E*-2,3-distirilfuranskih derivata **35a-d** zapaženo je nekoliko procesa i to pri niskim temperaturama. Govorimo o procesima primarne *Z,E*-izomerizacije, intramolekulske reakcije fototranspozicije i intermolekulske *glava-glava* [2+2]-cikloadicijske fotopolimerizacije (**shema 11**). [2+2]-cikloadicijom dvostrukih veza te pregrađivanjem unutar centralne furanske jezgre nastaju fototranspozicijski furanski derivati **44-46** (**shema 11**) kod kojih su dvostruke veze u povoljnijem prostornom odnosu nego etenske veze. Kada govorimo o dienskom karakteru furanskog prstena primjećuje se da je jedna dvostruka veza furana ujedno i središnja veza pobuđenog heksatrienskog sustava. Već spomenute etenske veze mogu zauzeti nekoliko konformacija, ali nisu sve povoljne za intramolekulsku cikloadiciju (**shema 12**). Nesimetrično supstituirani stilben **48** i simetrično supstituirani stirilfuran **49** kao i fenantreni **50**, **51** i **52** nađeni su u kromatogramu reakcijske smjese nakon osvjetljavanja. Osvjetljavanjem **35** nastaje spoj **48** što se objašnjava termičkim razlaganjem intra- **41** ili intermolekulskih cikloadukata **47**, koji su formirani intra- ili intermolekulskom [2+2] cikloadicijom etilenske veze (**shema 11**). U fotosmjesi je iz nesimetrično supstituiranih 2,3-divinilfuranskih derivata **35a-d** dobiven i simetrični stilbenski derivat **49** i s obzirom na to zaključuje se da su stilbenski derivati nastali iz intermolekulskog cikloadukta **47**. Nastajanje stilbena **48** preko nestabilne strukture **41** se ne može isključiti.

Fototranspozicijski produkti ne nastaju osvjetljavanjem 2,5-divinilfuranskih derivata **44a-c** nego se polimeriziraju intermolekulskom cikloadicijom oko etilenskih veza **47**. Fenantrenski derivati su formirani elektrociklizacijskim reakcijama stilbena, oksidacijom dihidrofenantrena i to kao rezultat nesavršenih, anaerobnih reakcijskih uvjeta.^{10,11}

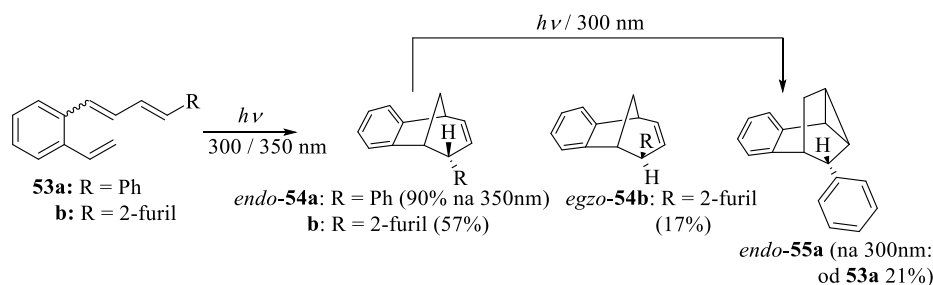


Shema 11. Fotokemija β,β' -aril/heteroaril-2,3-divinilfuranskih derivata (**35a-d**).



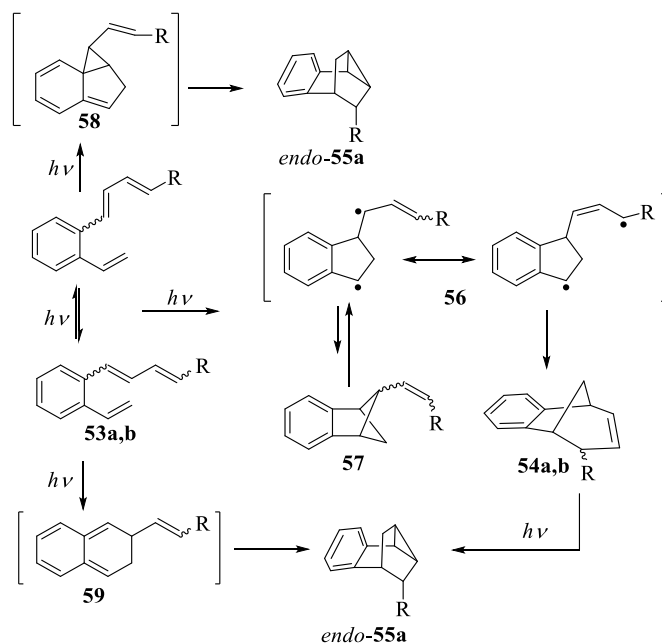
Shema 12. Moguće konformacije *E,E*-2,3-distirilfuranskih derivata.

Lako dostupni supstrati prikladni za intramolekulske cikloadicije i formiranje policikličkih struktura u jednom koraku su i ω -(*o*-vinilfenil)- ω' -(fenil/2-furil)butadieni. Kada se u petroleteru pod anaerobnim uvjetima osvjetljava 1-(*o*-vinilfenil)-4-(fenil/2-furil)butadien (**53a,b**), nastaju *endo*-4-supstituirani benzobiciklo[3.2.1]oktadieni **54a** i **54b** (shema 13). *Endo*-6-fenil-6,9-dihidro-5*H*-5,9-metano-benzocikloheptan (**54a**) te *endo*-7-fenil-2,3-benzotriciklo[3.2.1.0]okt-2-en (**55a**) nastaju u slučaju fenilnog derivata **53a**, a furilni derivat daje smjesu *endo*- i *exo*-2-(6,9-dihidro-5*H*-5,9-metano-benzociklohepten-6-il)furana (**54b**).



Shema 13. Osvjetljavanje ω -(*o*-vinilfenil)- ω' -(fenil/2-furil)butadiena **53**.

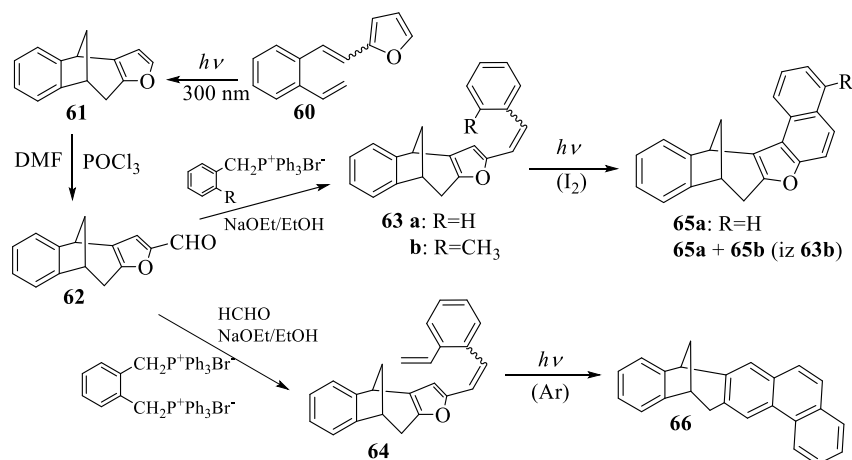
Intramolekularnom cikloadicijom i formiranjem rezonantno stabiliziranog intermedijera **56** nastaju benzobicikličke strukture **54a,b** i ta je reakcija praćena 1,6-zatvaranjem prstena (**shema 14**). Benzobiciklo[2.1.1]heksenski derivat **57** nastaje 1,4-zatvaranjem prstena i on se termički vraća u spoj **56** te daje stabilniji produkt **53**. Inicijalnim zatvaranjem peteročlanog prstena spoja **48** nastaje benzotriciklički spoj *endo*-**55a**, i to nastajanje je praćeno re-aromatizacijom ili zatvaranjem šesteročlanog prstena spoja **59**. Također, može nastati i di- π -metanskim pregrađivanjem *endo*-**53a**.¹²



Shema 14. Nastajanje benzobicikličkih struktura **53a,b**.

Kada se β -furyl supstituirani *o*-divinilbenzen **60** osvjetljava na 300 nm dolazi do nastajanja benzobiciklo[3.2.1]oktadienskog derivata **61** koji daje stirilne derivate **63a,b** i **64** (**shema 15**) i to Wittigovom reakcijom preko formilnog derivata **62**. Naftofuranski derivati **65a** i **65b** sintetizirani su iz stiril-benzobiciklo-furanskog derivata **63** i to 6π elektrociklizacijom pri čemu dolazi do aromatizacije te gubitka molekule metana i vodika. Osvjetljavanjem **63a** nastaje benzobiciklo[3.2.1]oktadien **65a**. Također nastaje i smjesa naftofuranskih derivata **65a**

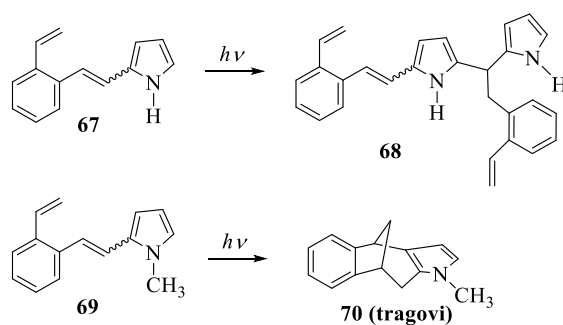
i **65b**. Fotocikloadicijskom reakcijom *o*-vinilstilrnog derivata **64** nastaje fuzionirani fenantrenski biciklički derivat **66**.¹³



Shema 15. Fotokemija benzobiciklo[3.2.1]oktadienskog derivata **60**.

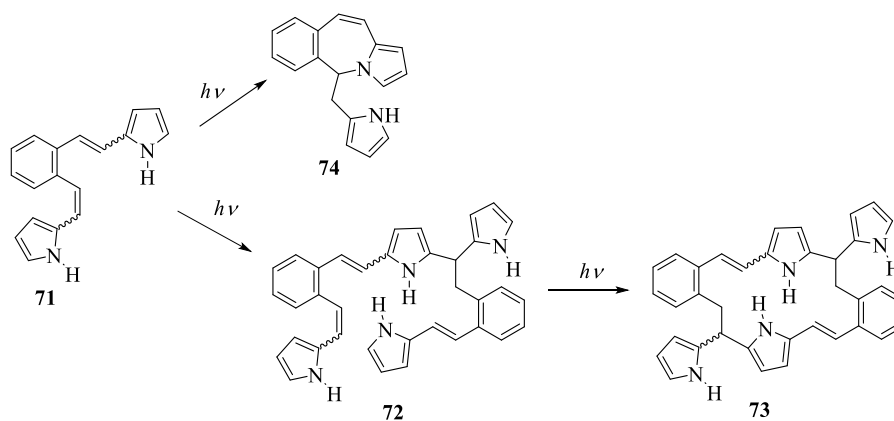
2.2.2. Pirolni analozi *o*-vinilstilbena

Regioselektivnom intermolekulskom adicijom pirola na dvostruku vezu (**shema 16**) se osvjetljava pirolni derivat **67** i pri tome nastaju dimerni produkti **68**. Ne dolazi do formiranja bicikličkih produkata intramolekulskom adicijom kao kod furanskih derivata. *N*-metilpirolni derivat **69** daje osvjetljavanjem tragove biciklo[3.2.1]oktadienskog produkta **70**. Fotoinduciranim prijenosom elektrona¹⁴ dolazi do nastajanja dimernog produkta **68** koji je praćen radikalskom kombinacijom i prijenosom protona. Njegov mehanizam je istovjetan intermolekulskoj fotoadiciji pirola na stiren i stilben.¹⁵

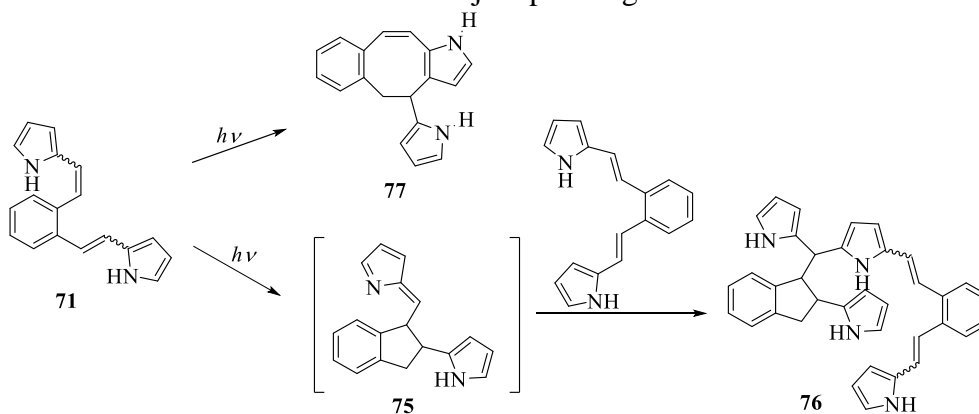


Shema 16. Intermolekulska adicija pirola.

Intermolekularni adicijski produkt **72** koji zatvara aromatski pirolni sustav **73** može dati dipirolni derivat. Navedeni produkt je izgledom sličan porfirinu. Spoj s aneliranim azepinom **74** nastaje intramolekulskim zatvaranjem prstena (**shema 17**). Prilikom osvjetljavanja benzenske otopine dipirolnog spoja **71** nastaje smjesa dimernih stereoizomera **76** kao i intramolekulski produkt u tragovima **77** (**shema 18**).

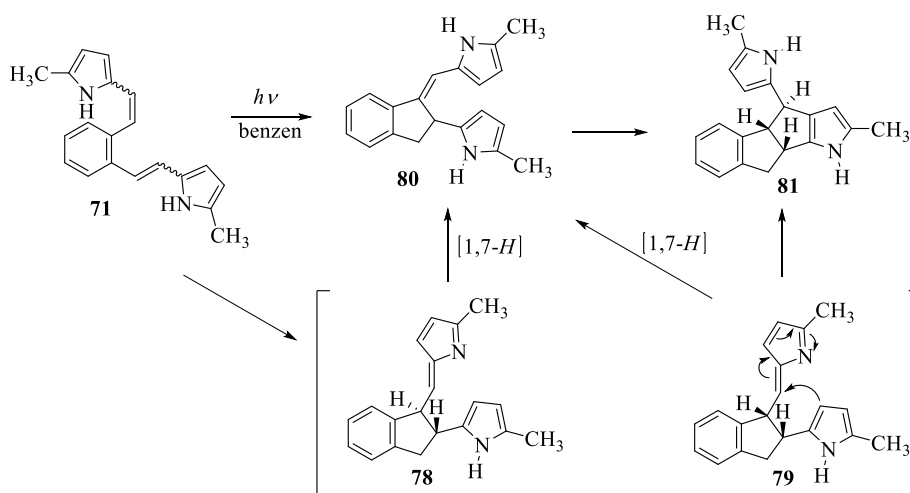


Shema 17. Fotokemija dipirolnog derivata **71**.



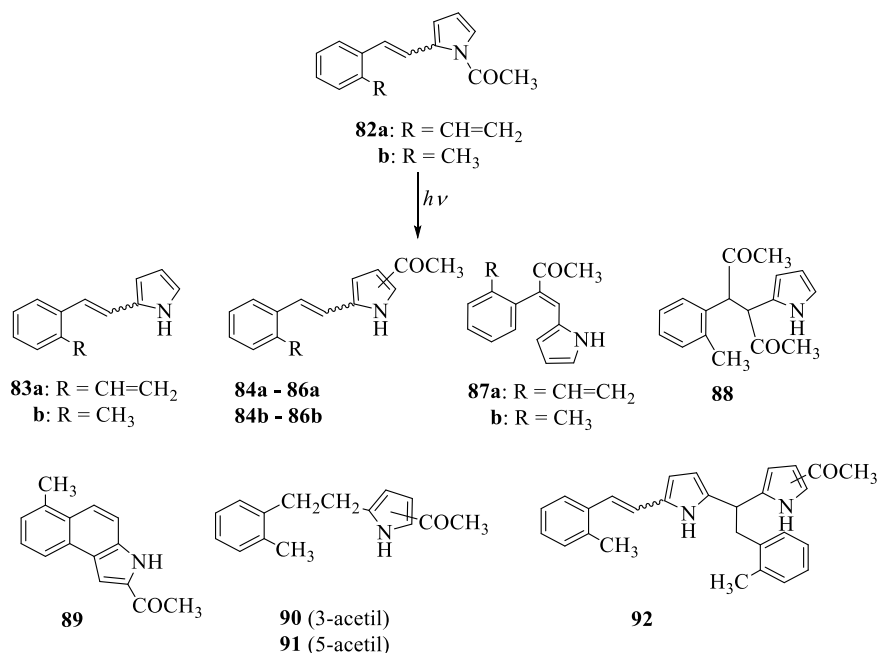
Shema 18. Osvjetljavanje benzenske otopine dipirolnog derivata **71**.

Fotoproducti **80** i **81** nastaju u omjeru 1:1 osvjetljavanjem metil-supstituiranog derivata s „blokiranim“ položajem 5 **71**. Zbog prijenosa vodika i regioselektivnog zatvaranja prstena dolazi do prijenosa elektrona i nastajanja intermedijera **78** i **79**. Oba spomenuta intermedijera preko [1,7-*H*]-pomaka mogu prijeći u stabilnije indalinske produkte **80**. Sekundarnoj intramolekularnoj adiciji pirola na položaj 3 podliježe intermedijer **75** prilikom čega nastaje benzopentaleno-pirolni derivat **81** (shema 19).⁸



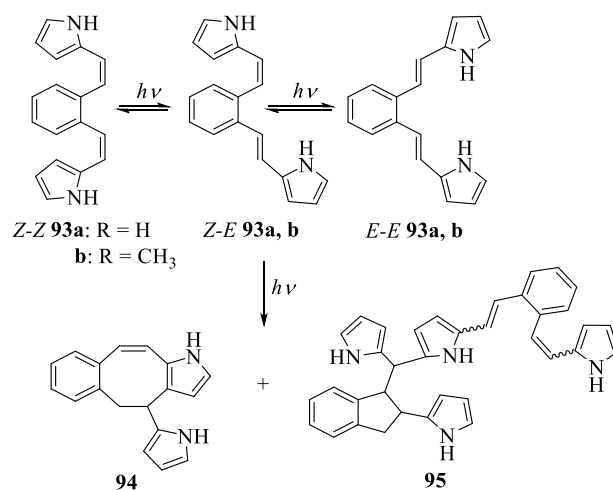
Shema 19. Fotokemija metil-supstituiranog dipirolnog derivata **71**.

Produkte 2-[2-(2-vinilfenil)etenil]pirol (**83a**) i 2-[2-(2-metilfenil)etenil]pirol (**83b**) deacetiliranjem daje *N*-acetil-2-stirilpirol (**82a,b**) i ne podliježe reakcijama intramolekulske cikloadicije. *Z-E*-izomerizacijom i fototranspozicijom acetilne grupe nastaju produkti **84-87a** i **b**, a oksidativna elektrociklizacija formira 2-acetil-7-metilbenzo[*e*]indol (**89**). 2-[1,2-diacetil-2-(2-metilfenil)etenil]pirol (**88**), 2-[2-(2-metilfenil)etenil]-3-acetilpirol (**90**) i 2-[2-(2-metilfenil)etenil]-5-acetilpirol (**91**) nastaju adicijom na dvostruku vezu, a dimerizacijom se formira produkt **92** (shema 20).¹⁶

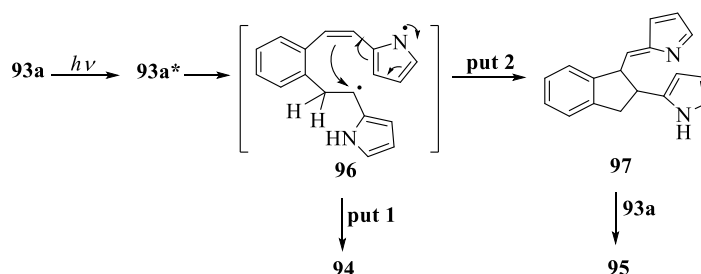


Shema 20. Fotokemija *N*-acetil-2-stirilpirola **76**.

Tragovi izomera dipirola **95** i 4,5-dihidro-4-(2-pirolil)benzo[5,6]cikloookta[1,2-*b*]pirola (**94**) nastaju intra- i intermolekulskim reakcijama fotokemijski inducirane benzenske otopine **93a** (shema 21). Fotopobudom spoja **93a** nastaje intermedijer **96** i dolazi do prijenosa elektrona uz prijenos vodika. Spoj **94** (**put 1**) se može formirati intramolekulskim zatvaranjem prstena pomoću nastalog intermedijera **95** ili se može zatvoriti (**put 2**) u indanski derivat **97** koji daje dimerni produkt **95** reagirajući s početnim spojem **93a** (shema 22).

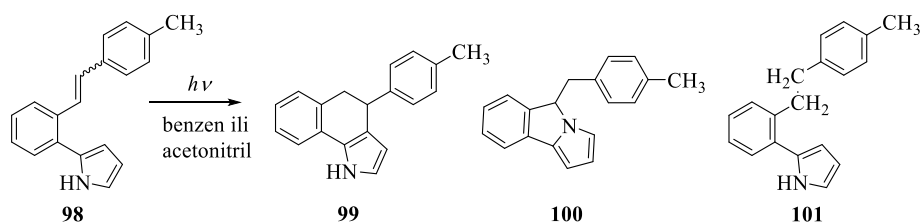


Shema 21. Fotokemija 2,2'-(1,2-fenilendivinilen)dipirola (**93**).



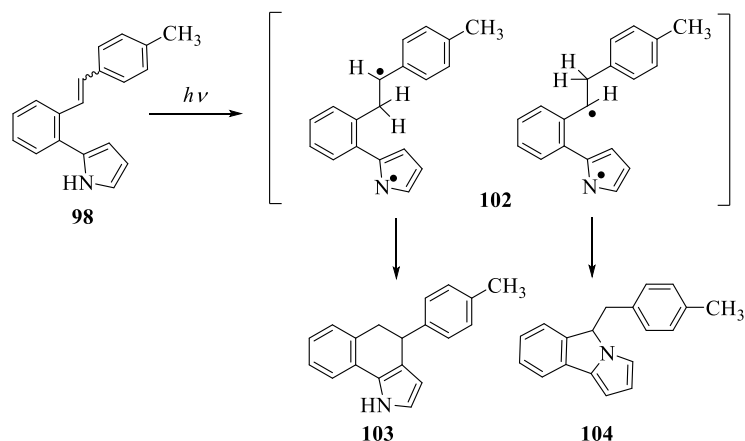
Shema 22. Nastajanje indanskog derivata **91**.

Prilikom osvjetljavanja stilbenilpirola, 2-{2-[2-(4-metilfenil)etenil]fenil}pirola (**98**) u acetonitrilu ili benzenu nastaju tri produkta (**shema 23**): 4,5-dihidro-4-(*p*-metilfenil)benzo[*g*]indol (**99**), 4*H*-4-(*p*-metilbenzil)pirolo[2,1-*a*]izoindol (**100**) i 2-{2-[2-(4-metilfenil)etil]fenil}pirol (**101**).



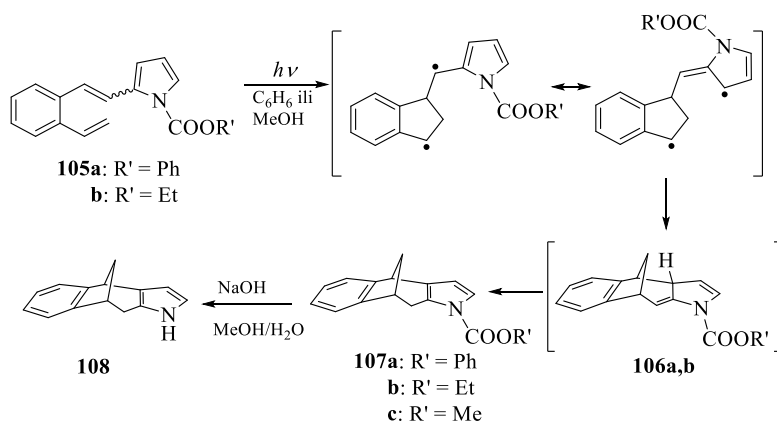
Shema 23. Osvjetljavanje stilbenilpirola **98**.

Intermolekularnim prijenosom elektrona koji je praćen intramolekularnim prijenosom pirolnog N-H protona nastaju biradikali **102** koji rekombinacijom daju spojeve **103** i **104** (**shema 24**).^{17,18}



Shema 24. Rekombinacija biradikala **102**.

Kada se alkoksikarbonilna skupina supstituira na pirolni dušik nastaju pirol i to *N*-fenoksikarbonil- (**105a**) i *N*-etoksikarbonil-2-[2-(2-vinilfenil)]pirol i (**105b**). Do intermolekularne fotocikloadicije koja daje 1,4-indanski derivat dolazi zbog osvjjetljavanja spojeva **105a** i **b** i ona je praćena cikloheksanskim zatvaranjem prstena u spoj **106** i 1,3-pomakom vodika u biciklo[3.2.1]oktadienske derivate *N*-fenoksikarbonil-1,4,9,10-tetrahidro-4,9-metanobenzo[4,5]ciklohepta[1,2-*b*]pirola (**107a** i **107b**) (**shema 25**). Pirol-kondenzirani biciklički derivati **107a,b** koji su nastali, lako se transformiraju u 1,4,9,10-tetrahidro-4,9-metanobenzo[4,5]ciklohepta[1,2-*b*]pirol (**108**).¹⁹

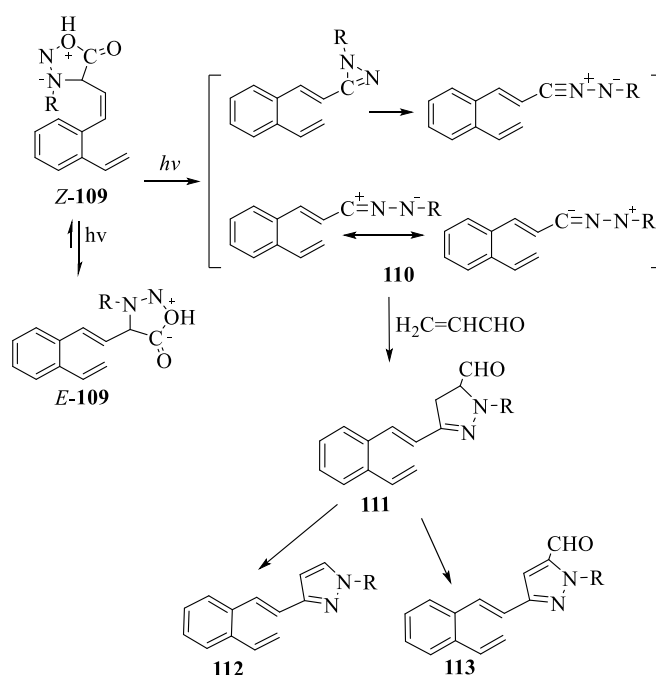


Shema 25. Osvjetljavanje *N*-fenoksikarbonil- i *N*-etoksikarbonil-2-[2-(2-vinilfenil)]pirola.

2.2.3. Sidnonski analozi *o*-vinilstilbena

Nitril-iminski intermedijeri koji vode do pirazolina i pirazola nastaju fotolizom sidnonskih derivata *o*-divinilbenzena. Njihovo postojanje je dokazano intermolekulskim [3+2] cikloadicijskim reakcijama s alkenkim i alkinskim derivatima. Brzim izomerizacijama i fotolizi u *E*-izomere podliježe 3-tolil-4-[2-(2-vinilfenil)etenil]sidnon (**109**) pri čemu daje nitril-imine **110** koji ne reagiraju intramolekulski, ali daju *E*-stirilpirazolinski derivat **111**

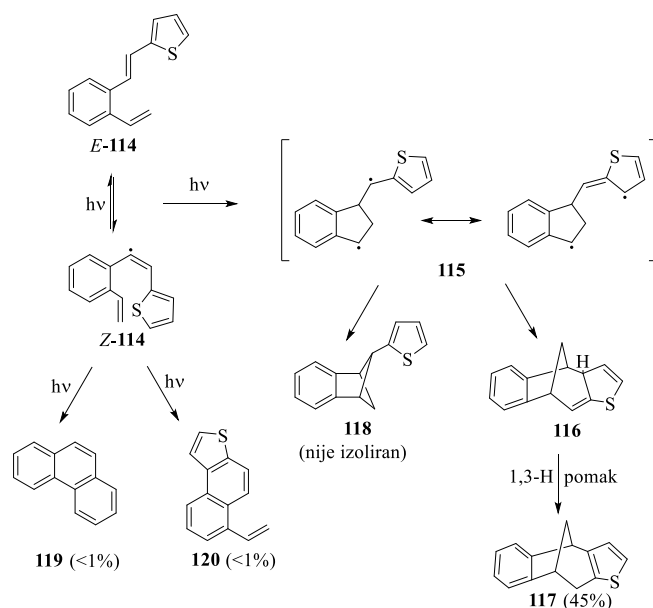
regioselektivnim osvjetljavanjem. Derivat koji je nastao **111** dalje se aromatizira u pirazolne derivate *E*-1-tolil-3-[2-(2-vinilfenil)etenil]pirazol (**112**) i *E*-5-formil-1-tolil-3-[2-(2-vinilfenil)etenil]pirazol¹¹ (**113**) (shema 26).²⁰



Shema 26. Fotokemija 3-tolil-4-[2-(2-vinilfenil)etenil]sidnona (**109**) ($\text{R} = \text{CH}_3$).

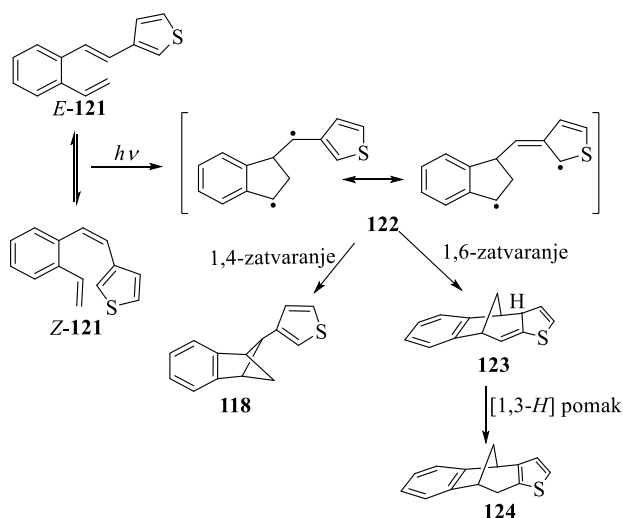
2.2.4. 2- i 3-tienili analozi *o*-vinilstilbena

Novi *o*-vinil-tienostilbeni **114** nastaju uvođenjem sumpora kao heteroatoma. Novonastali derivati će zbog aromatičnosti heterocikla svojim fotokemijskim ponašanjem nalikovati na roditeljski benzenski derivat sa supstituiranim furanom, a on se osvjetljavanjem zatvara u biciklo[2.1.1]heksen. 2-tienil supstituirani *o*-divinilbenzen **114** prilikom osvjetljavanja (shema 27) daje 2,3-[3,2-*b*-tieno]-6,7-benzobiciklo[3.2.1]okta-2,6-dien (**117**) u 45%-tnom iskorištenju. Također, pronađene su i male količine fenantrena **119** i 6-vinilnafto[2,1-*b*]tiofena (**120**) koji su nastali intramolekularnom fotoinduciranom [2+2] cikloadicijom, a ona je praćena eliminacijom H_2S **119** i fotokemijskom elektrociklizacijom (**120**). Intramolekulska cikloadicija preko biradikalnog intermedijara **115**, koja je praćena 1,6-zatvaranjem prstena u **116** i [1,3-*H*] pomakom utječe na mehanizam formiranja biciklo[3.2.1]oktadienskog derivata **117**, kao i u slučaju furanskih derivata.²¹



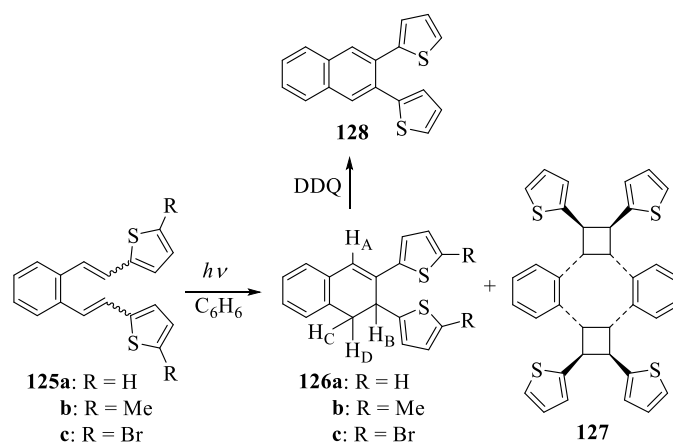
Shema 27. Fotokemija 2-tienil supstituiranog *o*-divinilbenzena **114**.

Pri istim reakcijskim uvjetima kao i kod 2-tienilnog derivata **114**, osvjetljavanjem 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofena (**121**), nastaje očekivani biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **124** i biciklo[2.1.1]heksenski derivat *exo*-5-(3-tienil)benzobicyklo[2.1.1]heks-2-en (**118**). Oba biciklička sustava nastaju preko istog intermedijara. Biradikala **122**, praćenog 1,6- i 1,4-zatvaranjem prstena (**shema 28**).²¹



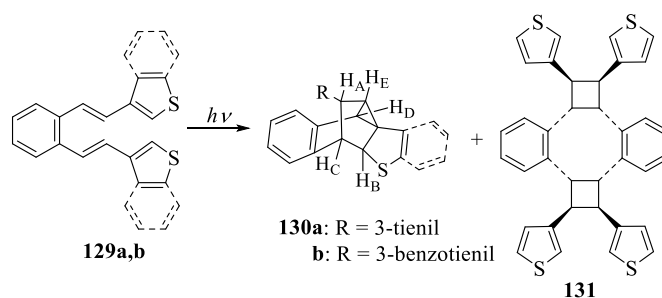
Shema 28. Osvjetljavanje 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofena.

Kada se 2-tiofenskih derivati **125a-c** osvjetljavaju u benzenu, nastaju kao intermolekularni fotokemijski produkti dihidronaftaleni **126a-b** (**shema 29**) i oni ne daju biciklo[3.2.1]oktadienske strukture kao što daju difuranski derivati. Pod istim reakcijskim uvjetima dimerni cikloadukt **127** daje nesupstituirani 2,2'-(1,2-fenilendivinilen)ditiufen **125a**.



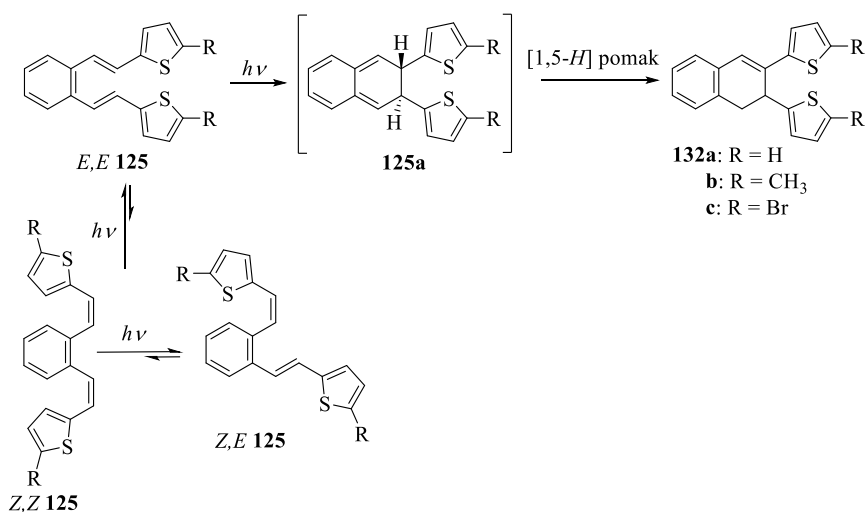
Shema 29. Fotokemija 2-tiofenskih derivata **125a-c**.

Osvjetljavanjem 3-tiofenskih derivata **129a-c** pri istim reakcijskim uvjetima ne nastaju dihidronaftalenski produkti kao kod 2-tiofenskih derivata, već nastaju policikličke strukture **130a** i **130b** (shema 30). 3-tiofenski derivat 3,3'-(1,2-fenildivinilen)dibenzo[*b*]tiofen (**129a**), kao i spoj **125a**, daje dimerni cikloadukt **131**.

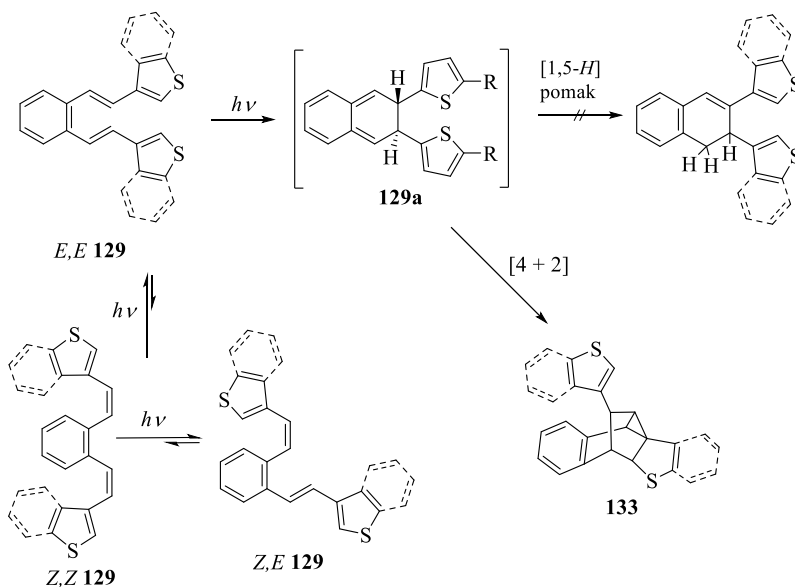


Shema 30. Fotokemija 3-tiofenskih derivata **129a,b**.

Intermolekularnoj cikloadiciji ne podliježu ditiofenski derivati **125** i **129**. Oni elektrociklizacijom formiraju 2,3-dihidronaftalenske intermedijere **125a** i **129a** (sheme 31 i 32). [1,5-*H*] pomaku podliježe nestabilni 2-tiofenski dihidronaftalenski intermedijer **126a** dajući 1,2-dihidronaftalenske derivate **132a-c** (shema 31), a intramolekularnom [4+2] fotocikloadicijom 3-tiofenski dihidronaftalenski intermedijer **129a** daje policikličke spojeve **133** (shema 32).²²



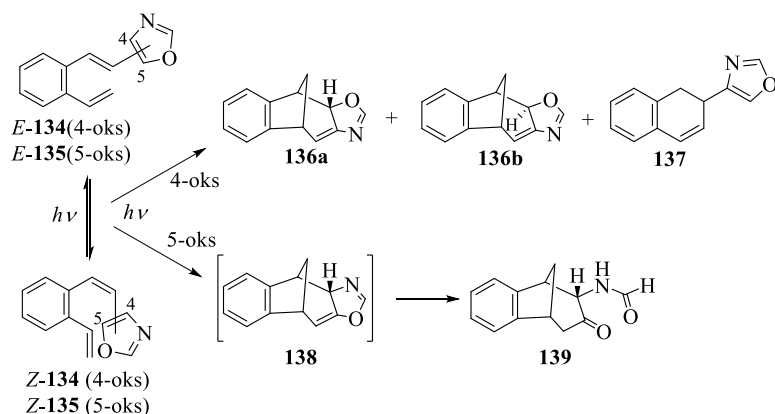
Shema 31. Nastajanje 1,2-dihidronaftalenskih derivata **132a-c**.



Shema 32. Nastajanje policikličkog spoja **133**.

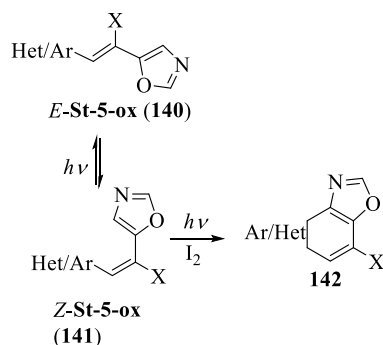
2.2.5. Oksazolinski analozi *o*-vinilstilbena

Benzobicyklo[3.2.1]oktadienski produkti **136** i **122** su fotokemijski, fuzionirani, oksazolinski produkti, a nastaju fotokemijskom intermolekulskom cikloadicijom 4- (**134**) i 5-(2-vinilstil)oksazola (**135**). Dva glavna produkta **136a** i **136b** i male količine spoja **137** nastaju kod *Z/E*-4-(2-vinilstil)oksazola **134** (shema 33). Dok dva produkta **138** i **139** uz mnogo malih količina neidentificiranih sporednih spojeva nastaju kod *Z/E*-5-(2-vinilstil)oksazola **135**. Formiranju benzobicyklo[3.2.1]oktenonskog derivata **139** i otvaranju oksazolinskog prstena spontano podliježe produkt **138** (shema 33).²³



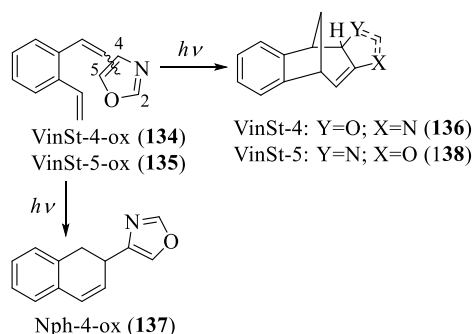
Shema 33. Osvjetljavanje 4- (**134**) i 5-(2-vinilstiril)oksazola (**135**).

Strukturni izomeri azafenantrena²⁴ su benzo[*f*]kinolini (nafto[2,1-*b*]piridini). Benzo[*f*]kinolini (nafto[2,1-*b*]piridini) najjednostavnije se sintetiziraju pomoću oksidativne fotociklizacije 2-stiripiridinskih derivata^{25,26}, odnosno stiril-/heteroarilenil-5-oksazola (**140**) (**shema 34**).²⁷



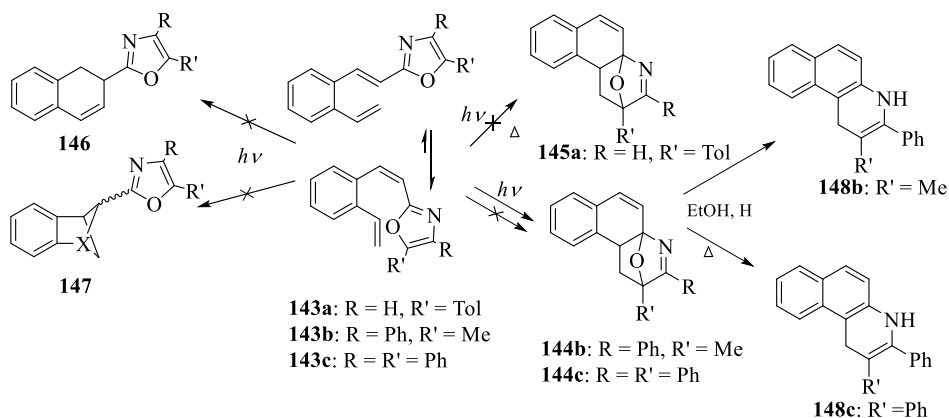
Shema 34. Fotokemijska elektrociklizacija stirilenil-/heteroarilenil-5-oksazola **140**.

U prisutnosti kisika, stiril-4- (**134**) i stiril-5-oksazoli (**135**) s vinilnom skupinom u *ortho* položaju daju fuzionirane tetracikličke okazolinske spojeve (**shema 35**). Oni se spontano hidroliziraju u benzobiciklo[3.2.1.]oktenonske spojeve.²³ Inicijalom [2+2]cikloadicijom koja je praćena 1,6-zatvaranjem prstena rezonanto-stabiliziranog intermedijera nastaju fuzionirani oksazolini. Elektrociklizacijom heksatrienskog sustava divinilbenzenske skupine nastaje 4-(1,2-dihidronaftalen-2-il)oksazol (Nph-4-ox, **137**) iz 4-(2-vinilstiril)-oksazola (VinSt-4-ox, **136**).



Shema 35. Fotokemijska reakcija *o*-vinilstiril-5-/5-oksazola (134/135).

Neočekivana fotokemijska reakcija se dobiva osvjetljavanjem 5-metil-4-fenil-[2-(2-vinilfenil)etenil]oksazola (143b) i 4,5-difenil-2[2-(2-vinilfenil)etenil]oksazola (143c) (shema 36). Radi se o intramolekulskoj [4+2] fotocikloadiciji koja daje kao glavne produkte okso-premoštene kinolinske derivate 12-metil-13-fenil- i 12,13-difenil-15-oksa-14-azatetraciklo[10.2.1.0.0]pentadeka-2,4,6,8,13-pentaene. Na fotociklizacijski proces veliki utjecaj ima fenilni supstituent na oksazolnom prstenu 144b,c. Zbog navedenog utjecaja nastaju novi okso-premošteni derivati 146b,c za razliku od derivata s fenilnim supstituentom u položaju 4 na oksazolu 143b,c.²⁸

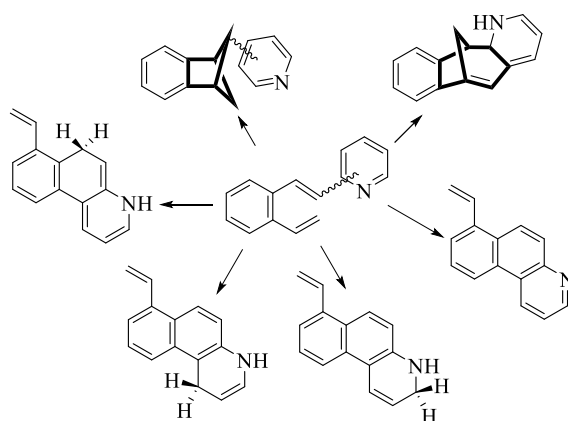


Shema 36. Fotokemija 2-(2-vinilstiril)oksazola 143a-c.

2.2.6. Piridinski analozi *o*-vinilstilbena

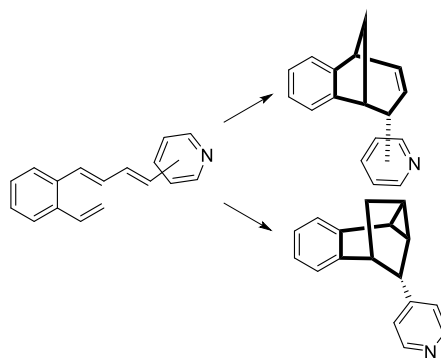
Heterocikličke jezgre koje su korištene za zamjenu jedne od benzenskih jezgri su furan i tiofen. Kada govorimo o derivatima furana, istraživanja su još više proširena na spojeve u kojima je furanska jezgra 2,5-disupstituirana vinil-benzenskom skupinom. Ovi spojevi reagirali su putem intra i intermolekulskih reakcija fotocikloadicije. Specifično, derivati (benzo/nafto) furila²⁹ dali su produkte cikloadicije u razrijeđenim otopinama ($3 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$) i u koncentriranoj otopini ($3 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$) su dali ciklofane kao proizvode intermolekulske

cikloadicije. Derivati 2- i 3-tienil³⁰ pokazali su analogno ponašanje furilnih derivata s dodatkom proizvoda elektrociklizacije koji su nastali u razrijeđenim otopinama. Fotofizikalne studije provedene su na 2,3-disupstituiranim³¹⁻³⁷ i 2,5-disupstituiranim derivatima furana.^{31,40-42} U svjetlu tih plodnih i zanimljivih rezultata koje smo dobili, odlučili smo inkorporirati prsten u distilbenski sustav. Kao dio druge podskupine hetero-stilbenskih spojeva koje proučavamo, piridinski prsten je ugrađen u *o*-vinil stilbenski sustav. Spojevi s ovim 6-članim prstenom koji sadrži dušik prikazuju cijeli novi put reaktivnosti koji smo nedavno opisali i objavili (**shema 37**).⁴³



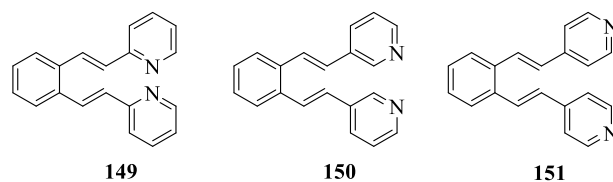
Shema 37. Fotoreaktivnost piridil-*o*-vinilstilbena.

Štoviše, dodavanjem nove konjugirane dvostruke veze u sustav dobivamo nove derivate *o*-vinil-piridil-butadiena koji su uz zračenje dali nove tricikličke i tetracikličke proizvode (**shema 38**).⁴⁴ Ovi spojevi se opsežno istražuju dalje za biološku aktivnost, naročito strukture s navedenim benzobiciklo[3.2.1]oktadienom.²⁹



Shema 38. Fotoreaktivnost piridil-*o*-vinilbutadiena.

Cjelokupna prethodna istraživanja dala su nam čvrstu podlogu za širenje istraživanja na podskupini di-hetero-stilbena ugrađivanjem piridinskog prstena u sustav i na taj način dobivajući 1,2-di-piridil-benzene (**149-151**) (**slika 3**).



Slika 3. Sintetizirani 1,2-di-(2/3/4)-piridilbenzeni.

Novi spojevi prvenstveno su sintetizirani kako bismo testirali njihovu održivost u reakcijama intra- i intermolekulske fotocikloadicije, no istraživanje je prošireno na dublje istraživanje fotofizikalnih svojstava ovisno o izomerizmu, utjecaju položaja dušika i učincima otapala.

2.3. Fluorescencijska mjerenja

Opisivanjem svojstva molekula koje fluoresciraju mjerenjem fluorescencijskog spektra, ekscitacijskog spektara, kvantnog prinosa te vijeka trajanja fluorescencije je ključno za shvaćanje fotofizike i fotokemije pobuđenog singletnog stanja ove vrste spojeva. Objavljeni podaci moraju biti korisni fotokemijskoj zajednici u cjelini te je potrebna pouzdana i standardna metodologija. Grupa znanstvenika je izdala dokument u kojem je preporučila standarde i materijale za fluorescencijska mjerenja nastojeći izbjeći prateće eksperimentalne nedostatke za njihovu primjenu u praktičnoj upotrebi⁴⁵. Takav jedan dokument nije sveobuhvatan pregled mnogih tehnika koje zagovaraju rješenja za svaki aspekt mjerenja fluorescencije, on preporučuje odgovarajuće metode koje mogu postići ravnotežu između jednostavnosti primjene, općenitosti korištenja i pouzdanosti. Opće eksperimentalne metode koje su navedene u skladu s preporukama Lamola i Wrightona⁴⁶ trebaju osigurati čistoću optičkih elemenata, kako bi se uklonila prašina iz okoline kao i korištenje čistih otapala, staklenih proizvoda i ostalih reagensa. Prilikom rukovanja s optičkim ćelijama izbjegavaju se otisci prstiju koji mogu fluorescirati. Koriste se tkanine bez dlačica za brisanje optičkih površina. Optička ćelija mora biti temeljito očišćena. Preporuča se filtriranje otopine kroz mikro pore filtera. Postupci propuhivanja moraju biti strogi, preporuča se korištenje argona.

2.3.1. Izračun ekscitacije

Pouzdana uporaba uređaja za emisiju zahtjeva prepoznavanje fotonske iradijacije ekscitacijskog sustava kojeg predstavljaju lampe za ekscitaciju s monokromatorom kao funkcije valne duljine.

Postoji nekoliko tehnika izračuna ekscitacije:

- toplinski detektori
- aktinometri
- kvantna bojila

Najčešća preporučena metoda je upotreba kvantnih bojila. Za područje valne duljine 250-600 nm preporučeni standard je rodamin 101⁴⁷. Rodamin B je preporučio Melhuish⁴⁸ on je standard za područje valne duljine emisije 610-620 nm međutim nije se pokazao poželjnim zbog mogućih temperaturnih fluktuacija i apsorbirana svjetlost ispod 340 nm je jako

nestabilna. Dobar kvantni standard je kvinin-bisulfat koji se koristi za valne duljine ispod 340 nm.⁴⁹ Zaslon ili otopina od natrijeva salicilata može se koristiti za valne duljine od 250 nm kroz ultaljubičasti vakuum. Druga metoda je upotreba kontinuiranih korekcijskih spektrofotometara u kojima proizvođač osigurava izračun spektra. Takvi instrumenti zahtijevaju male ekscitacijske izračune, ali se i dalje mogu koristiti za prikupljanje primarnih podataka. Pouzdani ekscitacijski spektri mogu se jedino postići ako je apsorbancija uzorka mala preko regije valne duljine koja se ispituje.

2.3.1.1. Izračun emisije

Izračuni emisije spektra su potrebni kako bi se odredila prava emisija i širina vrpce. Kalibracija emisijskog sustava može se provoditi pomoću kalibriranog izvora svjetlosti ili pozivajući se na niz spojeva poznate emisije. Metoda, kada je povezana s računalno kontroliranom normalizacijom eksperimentalne krivulje, može dati točne podatke na reproducibilan način. Mnogi komercijalni sustavi koriste tu značajku.

a) Kalibrirani izvor svjetlosti

Dostupne su standardne lampe, ali su potrebne mnoge mjere predostrožnosti kako bi se lampe pravilno koristile prilikom kalibracije. Ako se želi provesti kalibracija pomoću izvora svjetla, preporučeno je korištenje kalibriranog izvora ekscitacije koji uključuje lampu i monokromator koji je kalibriran pomoću kvantnih brojača. Kalibrirani izvor je onda umjeren u sustav emisije, monokromator i fotomultipler pomoću svjetlosnog raspršivača ili reflektora čija refleksija ili raspršenje ne ovise o valnoj duljini. Preporučuje se BaSO₄ ili MgO reflektor.

b) Standardi emisije

Za raspon 400-600 nm prikladni standard je kvinin-bisulfat u kiseloj otopini, pobuđen u rasponu 260-360 nm. Za ekscitacijske valne duljine iznad 360 nm spektar pokazuje pomake niže energije. Melhuish⁴⁸ također je prikazao izračunati spektar za 2-aminopiridin u 1 M H₂SO₄ (ekscitacija 280-330 nm, emisija 340-450 nm).

2.3.2. Fluorescencijski kvantni prinosi

Određivanje kvantnog prinosa fluorescencije zahtijeva prethodni izračun emisijskog spektra materijala ili korištenje fluorescentnih standarda čiji je emisijski spektar svojstvima približan nepoznatom. Postoje brojni eksperimentalni preduvjeti koji se moraju proučiti prije određivanja vrijednosti kvantnih prinosa kako bismo pouzdano proveli mjerenje. To uključuje:

- efekte unutarnjeg filtera
- moguće valne efekte na vrijednosti kvantnih prinosa
- izračune indeksa refrakcije
- polarizacijske efekte
- temperaturne efekte
- utjecaj nečistoća
- fotokemijsku stabilnost
- Ramanovo raspršivanje

Često se koriste i primarne i sekundarne metode. Primarne metode uključuju upotrebu površina za raspršivanje ili rješenja za kalibraciju detektor/ekscitacijskog sustava, upotrebu aktinometara i upotrebu integriranih sfera ili kalometrijskih tehnika. Prilikom izvođenja eksperimenata više se koriste sekundarne metode. One uključuju korištenje standardnog materijala i oslanjaju se na upotrebu integriranih područja pod fluorescencijskim spektrom standarda.

a) Primarne metode

Kod primarnih metoda koriste se otopine za raspršivanje kao što je koloidni silicijev dioksid ili reflektirajuće površine kao što je BaSO₄.⁵⁰ Kada se koristi ovakav pristup u obzir se moraju uzeti čimbenici kao što su osjetljivost valne duljine i izračun indeksa refrakcije. Upotreba aktinometrijskih metoda nije preporučljiva za rad s razrijeđenim otopinama i stoga ima male vrijednosti.

b) Sekundarne metode

Kvantni prinosi nepoznatog uzorka su povezani sa standardom pomoću jednadžbe:

$$\phi_s = [(A_S F_U n^2)/(A_U F_S n_0^2)] \phi_S$$

U navedenoj jednadžbi u indeks vezan je za nepoznati uzorak i s se odnosi na standard, ostali simboli imaju sljedeća značenja: I predstavlja kvantni prinos, A je apsorbancija na ekscitaciji valne duljine pobude, F je integrirano područje emisije i n i s su indeksi refrakcije otapala koji sadrže nepoznat uzorak (n) i standard (n_0) na natrijevu D crtu i temperaturu mjerenja emisije. Navedena D crta se koristi pretpostavljajući da je disperzija među standardnim otapalima mala. Apsorbancija uzorka i standarda mora biti bliska i mala (primjerice ispod 0,10). Najpoželjnije je da su nepoznati uzorak i standard analizirani u istom otapalu. Ukoliko to nije

moguće, potrebno je primijeniti određene metode ispravljanja razlika korištenih otapala. Provodi se monokromatska pobuda uzorka i standarda i intenzitet pobuđivanja koji utječe na oboje mora biti jednak. Potreba za izračunima indeksa refrakcije proizlazi iz dva izvora. Kako zračenje prolazi iz otopine u zrak (od područja visokog do niskog indeksa) njegov intenzitet se mijenja zbog refrakcije. Može se pojaviti i unutarnja refleksija unutar ćelije. Prikladni standardi za komparativno određivanje kvantnih prinosa fluorescencije u otopinu prikazani su u **Tablici 1**. Sve otopine moraju biti propuhane inertnim plinom. Otapala moraju biti spektralne kvalitete i moraju se provjeriti radi štetnih emisija. Temperatura mora biti stalna tijekom mjerenja i trebala bi biti objavljena. Vrijednosti u **Tablici 1**. su za 20 ± 1 °C ukoliko nije drukčije naglašeno (primjerice triptofan). Dva kompleksa prijelaznih metala se moraju koristiti s oprezom. Tri-(4,4'-bipiridil)rutenijev(II)diklorid) emitira blizu 620 nm s $\phi = 0,042 \pm 0,002$ u deoksigeniranoj vodi, ali emisija je ovisna o temperaturi.⁵¹ Tri-(1,10-fenantrolin)osmium(II)di(heksafluorofosfat) emitira s maksimumom u području 700 nm s niskim kvantnim prinosima ($\phi = 0,016 \pm 0,002$) u propuhanom acetonitrilu.⁵²

Tablica 1. Preporučena referenca kvantnih prinosa fluorescencije u različitim emisijskim rasponima.

Raspon	Spoj	Otapalo	Φ_f
270-300 nm	benzen	cikloheksan	$0,05 \pm 0,02$
300-380 nm	triptofan	H ₂ O (pH 7,2)	$0,14 \pm 0,02$
300-400 nm	naftalen	cikloheksan	$0,23 \pm 0,02$
315-480 nm	2-aminopiridin	0,1 M H ₂ SO ₄	$0,60 \pm 0,05$
360-480 nm	antracen	etanol	$0,27 \pm 0,03$
400-500 nm	9,10-difenilantracen	cikloheksan	$0,90 \pm 0,02$
400-600 nm	kvinin-bisulfat	1M H ₂ SO ₄	0,546
600-650 nm	Rodamin 101	etanol	$1,0 \pm 0,02$
600-650 nm	Krezil ljubičasto	metanol	$0,54 \pm 0,03$

c) Standardi u matricama ili niskotemperaturnom staklu

Vrlo malo standarda je dostupno za upotrebu pri niskoj temperaturi. Oprezno treba izvoditi mjerenja kako bi se izbjegli gubitci raspršivanja i druge optičke nehomogenosti uzrokovane pucanjem stakla, kao i polarizacijski efekti.⁵³ Razrijeđena otopina ($<10^{-5}$ M) 9,10-difenilantracena u propuhanom metilcikloheksanskom staklu na 77 K ima kvantni prinos

fluorescencije od 0,90 do 1,0. Ne može se očekivati preciznost veća od $\pm 15\%$. Alternativna metoda koja će pronaći široku primjenu je upravo upotreba optičkog gustog (>2), tankog ($\sim 3\text{mm}$) uzorka i detekcija prednje površine. 9,10-difenilantracen i 2,5-difenil-1,3,4-oksiazol imaju jednaku emisiju prinosa i za ove spojeve je pretpostavljena vrijednost $\phi = 1$. Ovi spojevi su korišteni kako bi se odredio fluorescentni prinos i naftalena u matrici dušika (0,14) na 10 K.⁵⁴

d) Standardi za emitere niskog intenziteta

Ne postoje savršeni standardi. Preporuča se metoda koja bira poznati standard u području valnih duljina od interesa i priprema niza otopina koje sadrže učinkoviti fluorescencijski odziv (primjerice dibrom-metan).

2.3.3. Vrijeme života singletnog pobuđenog stanja

Vrijeme života singletnog pobuđenog stanja može se odrediti pomoću tehnika faznog pomaka ili pomoću izravnog promatranja propadanja intenziteta emisije nakon pulsne pobude. Rasprava o svakoj metodi i njevoj tehnici se može naći u Lakowicz⁵⁵ i O'Connor i Phillips.⁵⁶ Profil pada intenziteta promatran je nakon ekscitacije izvora kao što su dušik ili vodik (ili deuterij) i impulsni laserski izvori. Pozornost se mora posvetiti i instrumentalnim ograničenjima. Korištenje elektronike za brojanje jednog fotona i matematička dekonvolucija predstavljaju najbolje metode za pravilan rad. Faze fluorimetrijskih tehnika, prisutnost višekomponentnog raspadanja može biti otkrivena čak i kada promatramo samo jednu učestalost modulacije, usporedbom izmjerenog vijeka trajanja od faznog pomaka do onog dobivenog iz modulacijskog omjera. Standardi otopine moraju biti određeni prema koncentraciji, čistoći, otapalu i prisutnosti odnosno koncentraciji svih poznatih gasitelja (primjerice kisik). Prikladni standardi koji su preporučeni za provjeru uređaja za upotrebu u različitim rasponima vremena propadanja fluorescencije i valjna duljina emisije navedene su u **tablici 2**.

Tablica 2. Vrijeme života singletnog pobuđenog stanja.

valna duljina / nm		spoj	vrijeme života	otapalo
Pobuda	Emisija			
295	580	eritrocin	66 ps ± 8	voda
295	580	Rose bengal	800 ps ± 30 550 ps ± 20	etanol MeOH
310	370	2,5-difeniloksazol	1,27 ns	cikloheksan
580	600	Rodamin B	2,85 ns	etanol
295	460	Kumarin 450	4,3 ns ± 0,2	etanol
365	>400	antracen	5,24 ns 5,1 ns	cikloheksan etanol
365	>400	9,10-difenilantracen	7,7 ns	cikloheksan
310	370	<i>N</i> -metilkarbazol	18,3 ns 16,0 ns	cikloheksan etanol
280	325	1-cijanonaftalen	18,2 ns	heksen
280	320	2-metilnaftalen	59 ns	cikloheksan
280	320	naftalen	100 ns	cikloheksan
310	390	piren (<10 ⁻⁵ M)	410 ns	etanol

2.4. Kemijska aktinometrija

Fotokemijskim i/ili fotofizikalnim procesima moguće je pobuđenu speciju vratiti iz pobuđenog stanja u osnovno. Kvantni prinos nam govori o učinkovitosti pojedinog procesa, odnosno može se i definirati kao omjer količine molekula n_A , koje podliježu nekom fotokemijskom ili fotofizikalnom procesu i količine apsorbiranih fotona, n_F koje se mjere u Einsteinima ili molovima.

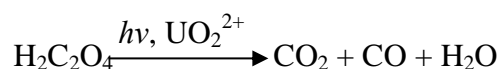
$$\phi = \frac{n_A}{n_F}$$

Kad se računa kvantni prinos potrebno je naglasiti o kojem procesu se radi. Ukoliko govorimo o kemijskoj reakciji onda kvantni prinos se može računati kao omjer broja molekula koje podliježu nekoj reakciji i broja apsorbiranih fotona. Vrijednost koja se dobije računanjem kvantnih prinosa uglavnom se kreće od 0 do 1. Ukoliko fotokemijski produkt podliježe daljnjim sekundarnim reakcijama, kvantni prinos može biti veći od 1. Takve sekundarne

reakcije se odvijaju iz međuprodukata koji su nastali primarnim fotokemijskim procesom. Kada je vrijednost kvantnih prinosa veća od dva riječ je o lančanim reakcijama.⁵⁷ Aktinometrija je mjerna metoda koja određuje tijek fotona u nekom sustavu koji ima specifičnu geometriju i provodi se u dobro definiranom spektralnom području. Uređaj koji se koristi u ovakvoj jednoj metodi se naziva aktinometar i koristi se za UV i vidljivi dio spektra. Taj uređaj pretvara broj upadnih fotona ili energiju u električni signal koji se može mjeriti. To je fizički uređaj kao fotodioda, fotomultiplikator, bolometar. Najčešće se koristi aktinometrijska metoda koja se temelji na kemijskim aktinometrima. Referentna tvar, koja podliježe fotokemijskoj reakciji poznatog kvantnog prinosa i apsorpcijskog koeficijenta kod određene valne duljine za određivanje intenziteta svjetla naziva se kemijski aktinometar. Zapravo, svaka fotoaktivna tvar, poznatog kvantnog prinosa može se koristiti kao aktinometar. Da bi neki aktinometar bio dobar, kvantni prinos mora biti neovisan o valnoj duljini, naravno ukoliko je to moguće, kao i o temperaturi, kisiku, tragovima onečišćenja i koncentraciji. Također pomoću brzih i prikladnih analitičkih metoda treba odrediti broj reagiranih molekula. Sve navedene kriterije nažalost ne zadovoljavaju brojni, literaturno predloženi aktinometri.⁵⁸

2.4.1. Uranil-oksalatni aktinometar

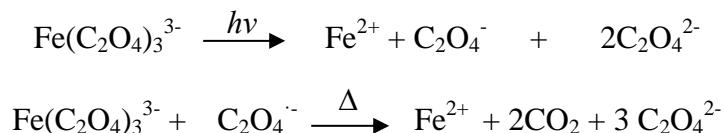
Standardni aktinometar u otopini prije uvođenja kalijeva ferioksalata bio je uranil-oksalatni aktinometar. On je povezan sa sljedećom fotokemijskom reakcijom:



u kojoj se UO_2^{2+} ponaša kao fotosenzibilizator. Kvantni prinos gotovo je konstantan ($\phi_{\text{CO}} = 0,5 - 0,6$), a spektralno područje je 208-426 nm. Navedeni kvantni prinos nije ovisan o pH za utrošak oksalata kad je pH između 1 i 5, međutim izvan tog područja on opada. Titracijom aktinometrijske otopine prije i poslije osvjetljavanja s kalijevim permanganatom utvrđuje se broj oksalatnih iona transformiranih u fotokemijskom procesu. U usporedbi s fizikalnim metodama mjerenja svjetla, korištenje uranil-oksalata pokazuje prednosti kao što su konstantni kvantni prinos i veliki apsorpcijski faktor u širokom području valnih duljina, ali i velika preciznost i osjetljivost, jednostavnost rukovanja i dostupnost fotokemijskog materijala.^{58,59}

2.4.2. Feroksalatni aktinometar

Za UV i vidljivu svjetlost do 500 nm najpouzdaniji i najpraktičniji aktinometar je ferioksalatni. Taj aktinometar su predložili Hatchard i Parker 1956. godine. Kalijev ferioksalat se pod svjetlosnom pobudom raspada prema slijedećim jednažbama:



Tijekom perioda osvjetljavanja formiraju se željeni ioni i njihova količina se prati pretvorbom u crveno obojani fenantrolinski kompleks ($\epsilon = 11100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ kod $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$), a mjera količine svjetlosti je apsorbancija koju je apsorbirao aktinometar. Molovi željeznih iona koji su formirani u osvjetljavanom volumenu su dani prema izrazu:

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

V_1 – osvjetljeni volumen, [cm^3]

V_2 – alikvot osvjetljene otopine za određivanje Fe^{2+} iona, [cm^3]

V_3 – konačni volumen nakon kompleksiranja, [cm^3]

l – duljina optičkog puta ćelije, [cm]

ΔA – optička razlika apsorbancija, [nm]

ϵ – molarni apsorpcijski koeficijent, [nm]

Molovi fotona apsorbirani osvjetljavanjem otopine prema jedinici vremena ($Nh\nu / t$) su:

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

Φ_λ – kvantni prinos Fe^{2+} iona

t – vrijeme osvjetljavanja

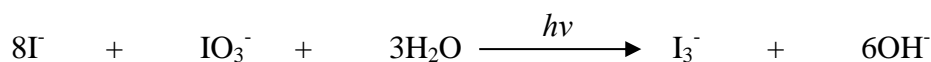
F – srednji dio svjetla koji je apsorbirala ferioksalatna otopina

Neposredno pred mjerenje priređuje se otopina kalijevog ferioksalata(III) miješanjem otopina $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ i $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, ali je češća upotreba krute kompleksne soli. Kalijev ferioksalat je idealna opća namjena kemijskog aktinometra za upotrebu širokog raspona valnih duljina i on je za mnoge namjene superioran uranil oksalatu. Njegove glavne prednosti su: visoka preciznost,

visoka selektivnost, nisko područje valnih duljina, dobra stabilnost produkata fotolize i fotolitičkih produkata, jednostavnost rukovanja, primjena preko širokog područja intenziteta i kvantni prinos koji nije ovisan o sastavu otopine.^{58,59}

2.4.3. Jodid-jodatni aktinometar (KI/KIO₃)

Rahn je uveo jodid-jodatni aktinometar. On je zapravo spektrometrijski mjerio kvantni prinos produkta I₃⁻. Takav aktinometar je pogodan za područje valnih duljina 200-320 nm. Otopina aktinometra apsorbira sva zračenja valnih duljina <290 nm, a transparentna je optički za sve valne duljine >330 nm stoga se s njim može raditi u potpunosti bez zaštite od dnevnog svjetla. Pri različitim valnim duljinama ozračivanja poznati su i dostupni u literaturi kvantni prinosi ovog aktinometra. Reakcija pri osvjetljavanju je:

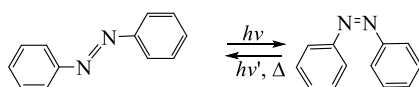


2.4.4. Fotokromni aktinometri

Fotokromni aktinometri su aktinometri koji se temelje na fotoreverzibilnoj, termoreverzibilnoj i fotokromnoj reakciji. Aktinometrijska otopina kod ovakvih aktinometara može biti regenerirana zagrijavanjem ili osvjetljavanjem, s prednostima preciznosti, višekratnog korištenja i jednostavne upotrebe.

2.4.4.1. Azobenzen

E-Z fotoizomerizaciji podliježe azobenzen :

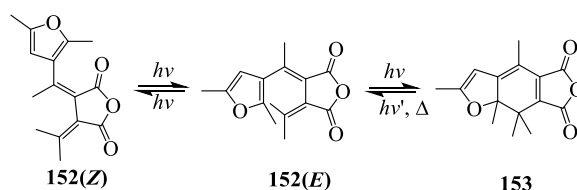


Shema 39. *E-Z* fotoizomerizacija.

Za obnavljanje aktinometrijskih otopina mogu se koristiti fotokemijski ili termički reverzibilne reakcije, ali temperatura mora biti što je moguće niža iako temperature koje su između 15 i 25 °C su van utjecaja na vrijednosti kvantnog prinosa.

2.4.4.2. Fulgid Aberchrome 540

(*E*)-2-[1-(2,5-dimetil-3-furil)-etiliden]-3-izopropiliden jantarni anhidrid (**152**) je svijetlo žuti fulgid, čije je komercijalno ime Aberchrome 540 (**shema 40**). Ovakav fulgid zbog svoje reverzibilne fotociklizacije smatra prikladnim aktinometrom u bliskom UV i vidljivom području. Fotociklizacijom nastaje crveni ciklizirani izomer 7,7a-dihidro-2,4,7,7,7a-pentametilbenzo(b)furan-5,6-dikarboksilni anhidrid (**153**). Kvantni prinos ovakve fotociklizacije ($\phi = 0,2$) ne ovisi o temperaturi, ali u rasponu od 10° do 40°C i ciklizaciji za fotokoloraciju. Fotokoloracija je praćena fotodegradacijom na 254 nm i nije preporučljivo korištenje aktinometra ispod 300 nm.

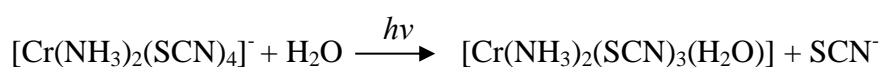


Shema 40. Fulgid Aberchrome 540.

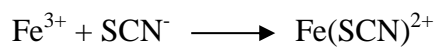
Aberchromisa više ne proizvodi navedeni spoj već se on dobiva sintezom prema Darcyjevoj metodi. Jedna od glavnih prednosti ovog fulgida, prema Helleru i Langanu je reverzibilnost fotociklizacijske reakcije i kemijska stabilnost. U području 310-370 nm se može koristiti ovaj aktinometar kao i u području 435-545 nm. Međutim, reverzibilna fotociklizacija se natječe s 113(*E*) \rightleftharpoons 113(*Z*) fotoizomerizacijskom reakcijom, čiji kvantni prinosi kod 365,6 nm su 0,13 (*E* \rightarrow *Z*) i 0,12 (*Z* \rightarrow *E*). O valnoj duljini osvjetljavanja ovisi fotostacionarno stanje. U skladu s tim predloženo je da se ne koristiti ponovno osvjetljena otopina kada je aktinometar korišten u području 310-370 nm.⁵⁸

2.4.5. Aktinometar Reineckeova sol

Aktinometar Reineckeova sol se temelji na reakciji fotosupstitucije u kojoj je Reineckova sol podvrgnuta vodenoj otopini. Supstituciju SCN liganda molekulom vode uzrokuje osvjetljavanje UV i vidljivom svjetlošću:



Brojem otpuštenih SCN^- iona određen je broj fotona. Takvi ioni su dodatkom željezova nitrata kompleksirani i mjerena je apsorpcija rezultirajućeg crvenog kompleksa kod $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 4300 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$):

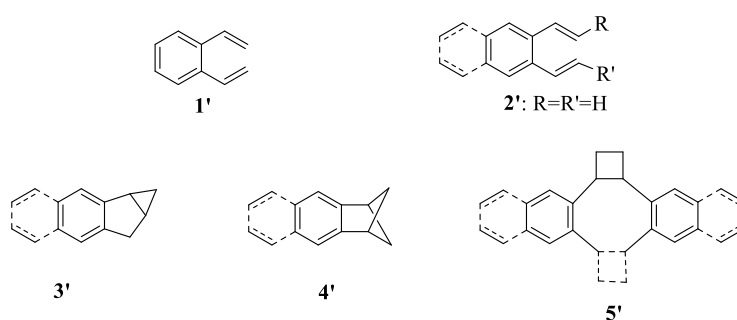


Malu ovisnost o valnoj duljini osvjetljavanja u području 316-750 nm pokazuje jedino kvantni prinos fotoreakcije. Kvantni prinos ovisi o pH i s obzirom na to bitno je prije osvjetljavanja odrediti je li pH vodene otopine Reineckove soli između 5,3 i 5,5. Komercijalno Reineckova sol je dostupna kao amonijeva sol.⁵⁸

3. REZULTATI I RASPRAVA

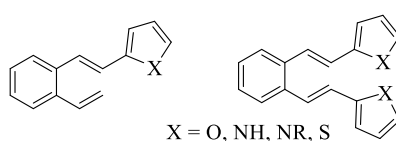
3.1. Uvod

Prije pedeset godina Pomerantz, Meinwald i Mazzochi objavili su prve fotokemijske reakcije *o*-divinilbenzena, sve u svrhu kako bi proučavali heksatrienske sustave i sinteze policikličkih struktura. Benzobiciklo[3.1.0]heksenske strukture tipa **3'** dobivene su intramolekulskom fotokemijskom ciklizacijom spoja **1'** kao i srodnih alkilnih derivata **2'**, a zatim vinilciklopropan-ciklopentenskim pregrađivanjem. To je mehanizam nastajanja bicikličke strukture i u njemu participiraju 2 benzenska π -elektrona analogno fotoreakcijama 1,3,5-heksatrienskog sustava.⁶⁰



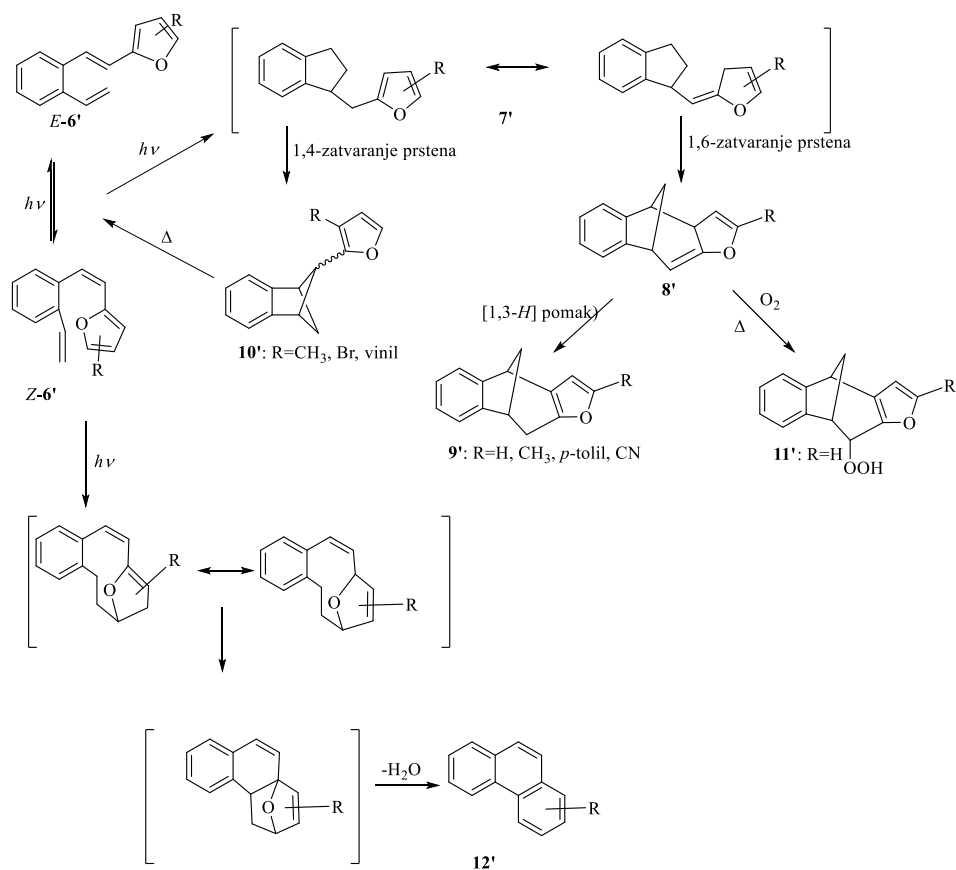
Slika 1. Prve fotokemijske reakcije *o*-divinilbenzena.

Daljnijim istraživanjima nađeno je da 1,2-divinilnaftalen daje strukturu tipa **3'**, 2,3-divinilnaftalen **2'** daje strukturu tipa **3'** kao glavni produkt i daje biciklo[2.1.1]heksensku strukturu tipa **4'**. Nastajanje te strukture tipa **4'** može se usporediti s fotokemijskim ponašanjem 1,5-heksadiena. Nađeno je niz primjera mono- i disupstituiranih derivata *o*-divinilbenzena **2'** koji reagiraju intra- i/ili intermolekulskom fotocikloadicijom dajući policikličke spojeve strukture tipa **3'-5'**. Položaj u mono- i disupstituiranim derivatima *o*-divinilbenzena i priroda samog supstituenta pokazali su znatan utjecaj na tijek fotokemijske reakcije i formiranje različitih policikličkih spojeva sa strukturama **3'-5'**. Šindler i suradnici dugi niz godina proučavali su heterostilbene u pobuđenom stanju. Ispitivane su heterocikličke jezgre s jednim heteroatomom, jezgre furana, tiofena, pirola, oksazola i sidnona unutar sustava heterostilbena. Proučavani su β -heteroaril- i β,β' -diheteroaril-supstituirani *o*-divinilbenzeni s dušikom, kisikom kao i sumporom.⁶⁰



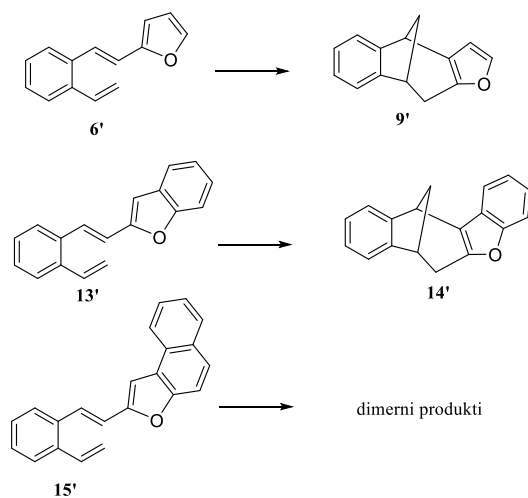
Slika 2. *o*-divinilbenzeni s dušikom, sumporom i kisikom.

Arilni i alkilni derivati *o*-divinilbenzena podliježu [2+2]-cikloadiciji dajući benzobiciklo [2.1.1]heksenske i benzobiciklo[3.1.0]heksenske strukture, njihovo fotokemijsko ponašanje uspoređujući s onim kod β -(2-furil)-*o*-divinilbenzenskog derivata **2'**, β -supstituent sudjeluje u mehanizmu intramolekulske cikloadicije dajući benzobiciklo[3.2.1]oktadienske derivate. Predloženi mehanizam nastajanja fotoprodukata **9'** (**shema 1**) podrazumijeva primarnu *Z/E*-izomerizaciju te kompetitivnu cikloadiciju i nastajanje intermedijernog biradikala **7'** koji može 1,4- ili 1,6-zatvaranjem dati ciklobutanski prsten ili cikloheksanski prsten. Intermedijer **8'** pregrađuje se 1,3-pomakom vodika u stabilan spoj **9'**. Preko 1,6-biradikala zatvara se cikloheksanski prsten i to je favorizirani proces. Ukoliko je položaj 3 furanske jezgre vinilfurostilbena **6'** supstituiran ne dolazi do zatvaranja u cikloheksanski prsten, nastaje benzobiciklo[2.1.1]heksenski derivat **10'**. Prisutnost intermedijernog spoja **8'**, pri izvođenju eksperimenta uz nepotpune anaerobne uvjete, potvrđena je nastajanjem oksidacijskih derivata **11'**. Uz [2+2]-cikloadiciju, kao glavni fotokemijski proces, nastaju u tragovima i fenantrenski derivati **12'** [4+2]-fotoinduciranom cikloadicijom. Zbog povoljnije konformacije *Z*-konfiguracije početnog spoja **6'**, opisani mehanizam izraženiji je u primjerima 3-supstituiranih derivata u odnosu na 5-supstituirane derivate. Ponavljanjem fotokemijskih procesa uz izolaciju najstabilnijeg spoja i termičkim otvaranjem primarno nastalih fotoprodukata razjašnjeno je dobivanje 1-supstituiranih fenantrena **12'** kao jedinih produkata nakon duljeg osvjetljavanja i potpune konverzije 3-supstituiranih furostilbena **6'**. Provedbom eksperimenta u mraku isključeno je moguće nastajanje fenantrenskih derivata **12'** termičkim [4+2]-cikloadicijskim procesom.⁶⁰

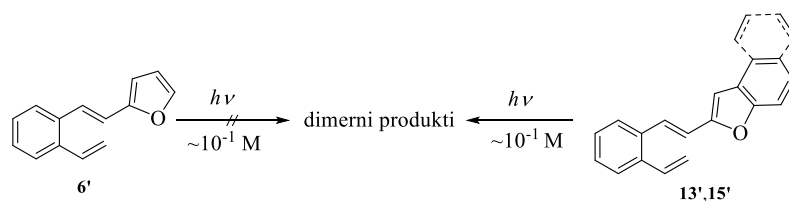


Shema 1. Mehanizam nastajanja benzobiciklo[3.2.1]oktadienskih derivata.

Istraživanja u kojima se za sintezu koristila fotokemijska metodologija, proširena su na sintezu aneliranih furanskih biciklo[3.2.1]oktadienskih struktura. Ukoliko je primjenjiva za određene sustave, fotokemijska metodologija je jednostavan i kratak put do kompliciranih heteropolicikličkih sustava.

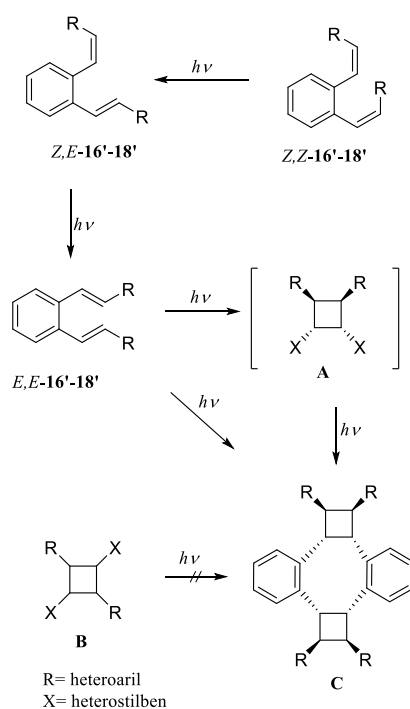


Shema 2. Sinteza aneliranih furanskih biciklo[3.2.1]oktadienskih struktura.



Shema 3. Dimerni produkti.

Osvjetljavanjem diheteroarilnih derivata **16'-18'** (**shema 4**) kod niskih koncentracija glavni fotoproduct je u eksperimentima ciklofan **C**, a nastao je dvostrukom intermolekulskom *syn*, *glava-glava* [2+2]-cikloadicijom.



Shema 4. Nastajanje dimernih produkata.

Pri osvjetljavanju (**slika 3**) diarilnog derivata *E,E*-*o*-distirilbenzena zapaženo je da ciklofanski izomeri koji posjeduju drukčiju geometriju na ciklobutanskim prstenovima nisu izolirani. Tako visoka regio- i stereoselektivnost može biti posljedica steričkih faktora i jakih privlačćih interakcija između π -sustava, kao što je opisano kod 2,3-distirilnaftalena. Ciklofani mogu nastati na sljedeći način: sva tri derivata **16'-18'** izomeriziraju u *E,E*-izomere koji daju ciklofan **C**, direktno u jednom stupnju ili stupnjevito preko *glava-glava* cikloadukta **A**. Ukoliko bi se ciklodimerizacija odvijala preko *glava-rep* adicijskog procesa, nastali cikloadukt **B** zbog svoje geometrije ne bi mogao reagirati u ciklofan **C**. Kako su u sirovoj reakcijskoj smjesi nakon kraćeg osvjetljavanja difuranskog derivata **16'** nađene i male

količine spoja **B**, pretpostavljeno je da adukt **B** podliježe termičkoj ciklo-reverziji u početni spoj **16'** koji zapravo preferirano daje adukt **A**. Nestajanje adukta **B** u fotokemiji aneliranih derivata **17'** i **18'** ukazuje na jači utjecaj π - π -interakcije kod benzofuranskog i naftofuranskog derivata u odnosu na furanski derivat te zbog toga i na preferirano formiranje ciklofana **C**.

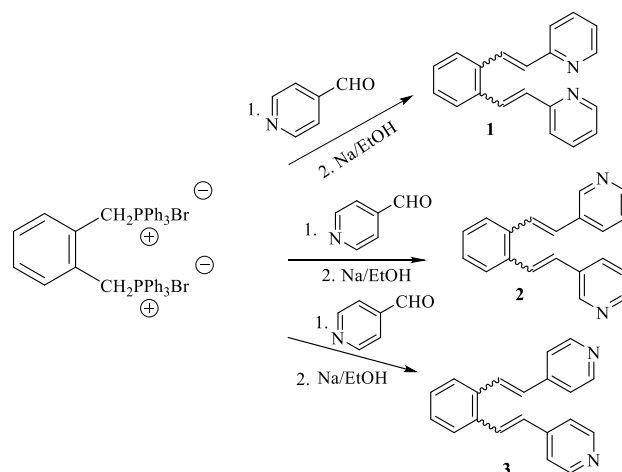


Slika 3. Rayonet fotoreaktor s UV lampama od 300 nm (desno) i 350 nm (lijevo).

U ovom radu sintetizirani su novi analozi s piridinskom jezgrom vezanom u položaju 2, 3 i 4 te je istraživano njihovo ponašanje u pobuđenom stanju.

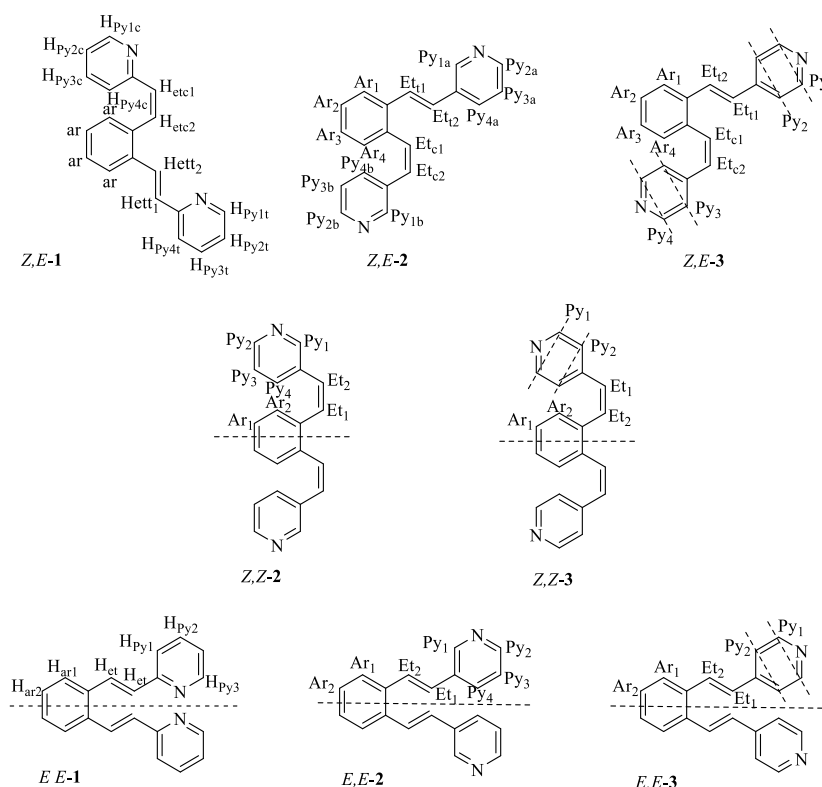
3.2. Sinteza i spektroskopska svojstva di-(2/3/4)-piridilstilbena

Spojevi di-(2/3/4)-piridilstilbeni sintetizirani su Wittigovom reakcijom opisanom u teorijskom dijelu iz jednog ekvivalenta difosfonijeve soli α,α' -*o*-ksilendibromida, tri ekvivalenta 2/3/4-piridinkarbaldehida te 2,1 ekvivalent otopine natrijeva etoksida (**shema 5**).



Shema 5. Sinteza di-(2/3/4)-piridilstilbena **1,2** i **3**.

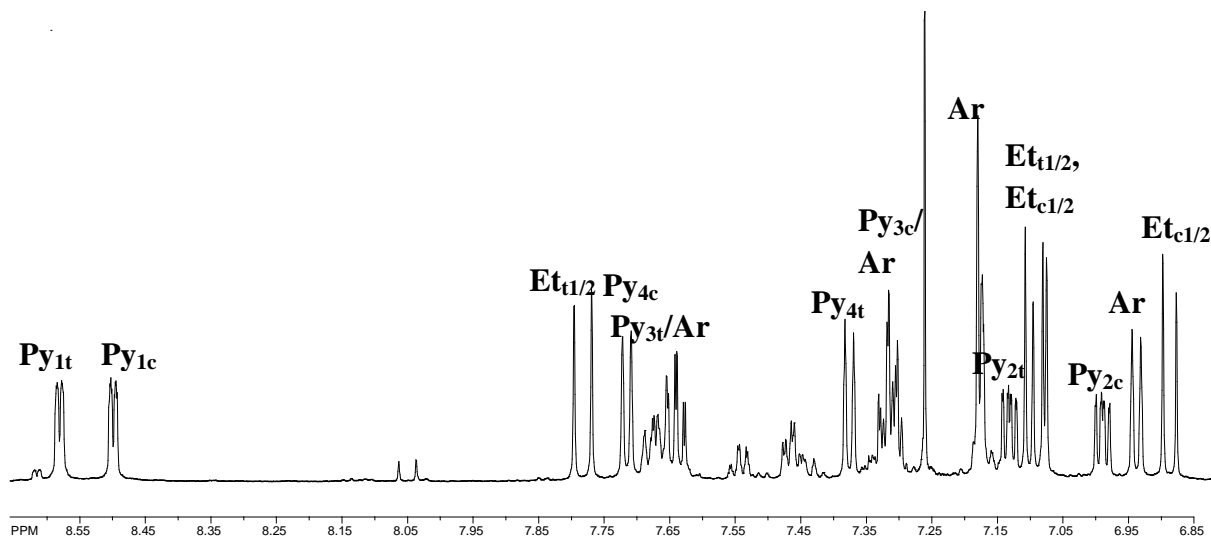
S obzirom na relativnu stabilnost ilida, iz prikazane Wittigove reakcije nastaje smjesa *Z,Z*, *Z,E* i *E,E*-izomera (**slika 4**).



Slika 4. Konfiguracijski izomeri di-(2/3/4)-piridilstilbena **1, 2** i **3**.

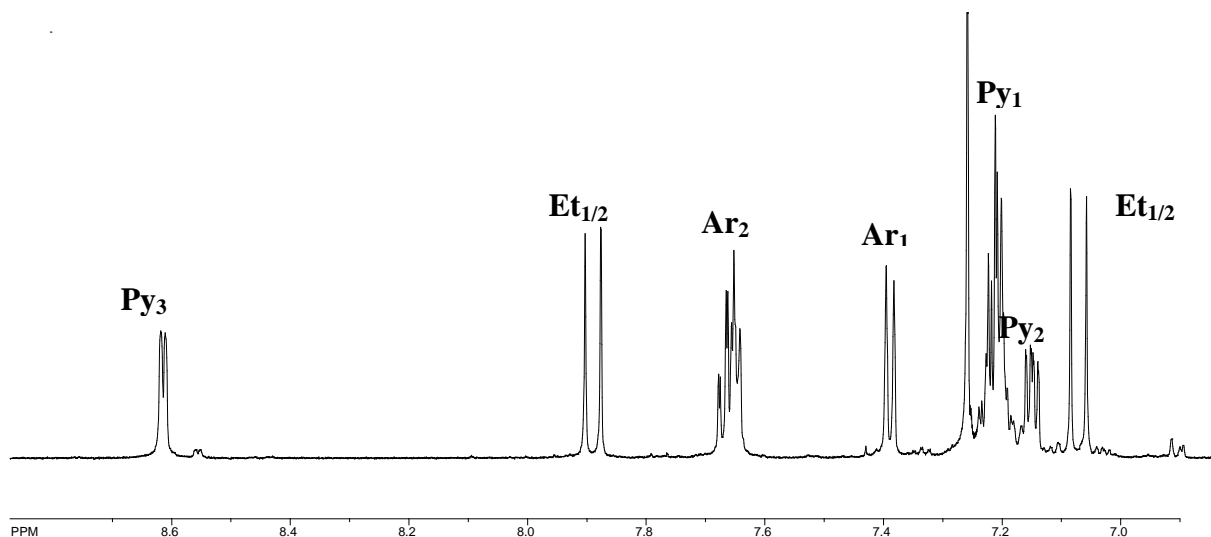
Izomeri su odijeljeni kromatografijom na koloni punjenoj silikagelom uz eluens petroleter/dietil-eter promijenjiva omjera i tankoslojnom kromatografijom sa silikagelom kao stacionarnom fazom, te petroleter/etanolom kao otapalom. Struktura izomera potvrđena je

spektroskopskim metodama. Snimljeni su ^1H i ^{13}C NMR spektri čistih izomera spojeva *Z,Z*-, *E,E*- i *Z,E*-**1,2** i **3** te su korištene i dodatne tehnike za asignaciju signala: 2D-CH korelacija (HETCOR), 2D-HH-COSY i NOESY.



Slika 5. ^1H NMR spektar *Z,E*-**1** izomera.

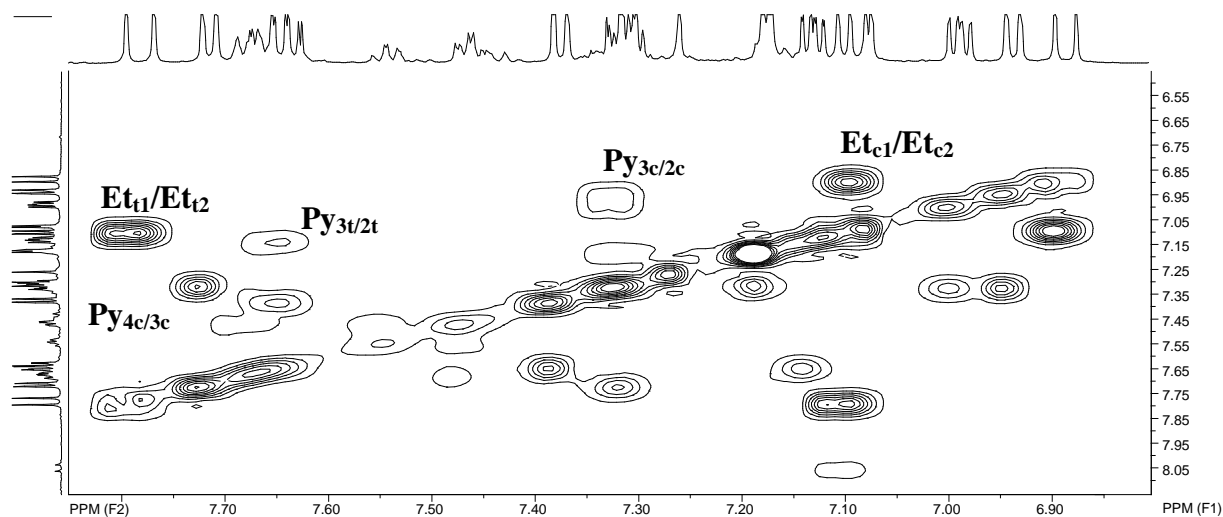
Na **slici 5** prikazan je ^1H NMR spektar u kojem se nalaze karakteristični signali za etenske protone 2-[(*E*)-2-{2-[(*Z*)-2(piridin-2-il)etinil]fenil}etinil]piridina *Z,E*-**1**. Tako su na 7,78 ppm, 7,10 ppm, 7,09 ppm i 6,89 ppm vidljiva četiri dubleta karakteristična za etenske protone, Et_{t1} , Et_{t2} , Et_{c1} i Et_{c2} , koji se međusobno sprežu konstantom sprege od 16 Hz kod *E* i 12 Hz kod *Z* konfiguracije.



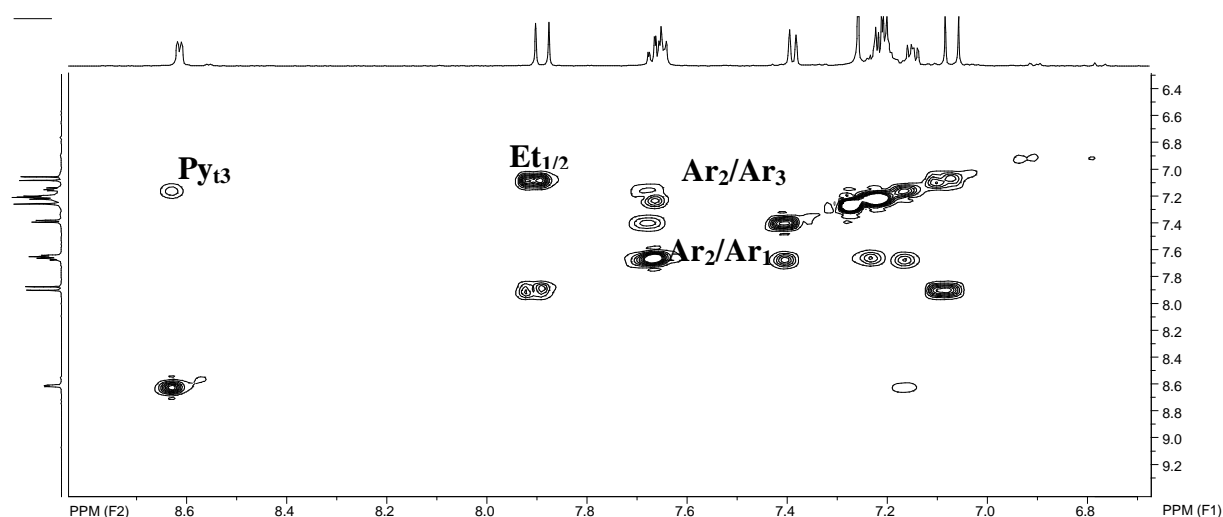
Slika 6. ^1H NMR spektar *E,E*-**1** izomera.

Kod *E,E*-**1** izomera (**slika 6**) na 7,89 ppm i 7,07 ppm vidljiva su dva dubleta karakteristična za etenske protone, $\text{Et}_{1/2}$ i $\text{Et}_{1/2}$, koji se međusobno sprežu konstantom sprege od karakterističnom za *E* protone 15,6 Hz. Na 8,61 ppm i 7,39 ppm vidljiva su dva dubleta koja

pripadaju piridinskom protonu i arilnom protonu, a konstanta sprege za piridinski iznosi 4,6 Hz, a za arilni 8,2 Hz. Arilni proton pod oznakom Ar₂ u ¹H spektru je multiplet. Njegov pomak je od 7,68 ppm do 7,64 ppm. Piridinski proton, Py₁ pojavljuje se kao multiplet na pomaku od 7,23 ppm do 7,19 ppm, a Py₂ je dublet dubleta i njegov pomak je na 7,15 ppm, a konstante sprege su $J_1=1,0$ Hz i $J_2=2,7$ Hz. Da bi točno asignirali protone i C atome koristili smo 2D NMR spektroskopiju (COSY i HETCOR). Da bi odredili koji se protoni međusobno sprežu koristili smo COSY 2D NMR spektre koji nam daju ¹H-¹H sprege (slika 7, 8 i 9).

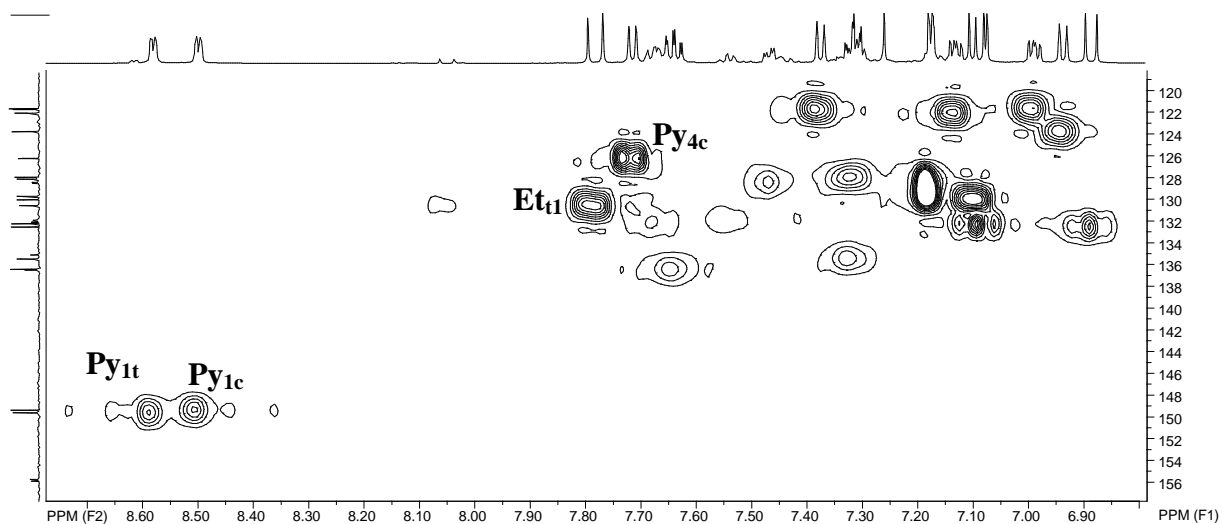


Slika 7. COSY spektar *Z,E*-2-[(*E*)-2-{2-[(*Z*)-2(piridin-2-il)etinil]fenil}etinil]piridina (*Z,E-1*).

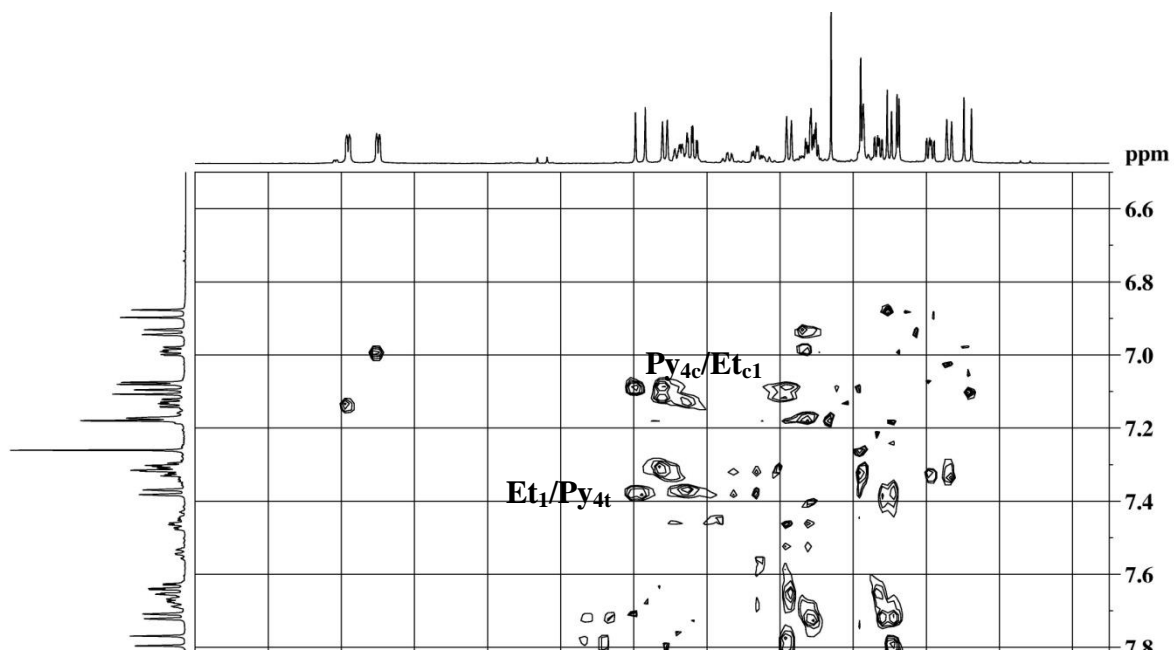


Slika 8. COSY spektar *E,E*-2-[(*E*)-2-{2-[(*E*)-2(piridin-2-il)etinil]fenil}etinil]piridina (*E,E-1*).

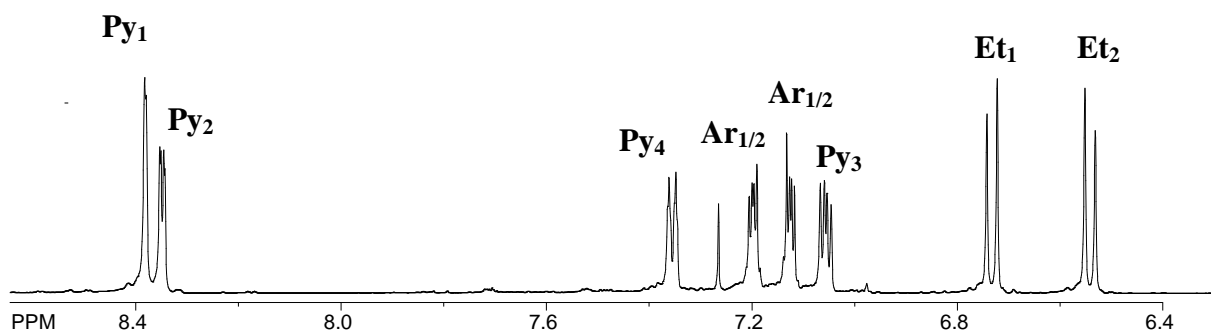
Da bismo odredili na kojem C atomu leži koji H proton koristili smo heteronuklarnu tehniku ¹H-¹³C NMR (HETCOR) prikazanu na slici 9 za *Z,E*-2-[(*E*)-2-{2-[(*Z*)-2(piridin-2-il)etinil]fenil}etinil]piridin (*Z,E-1*).



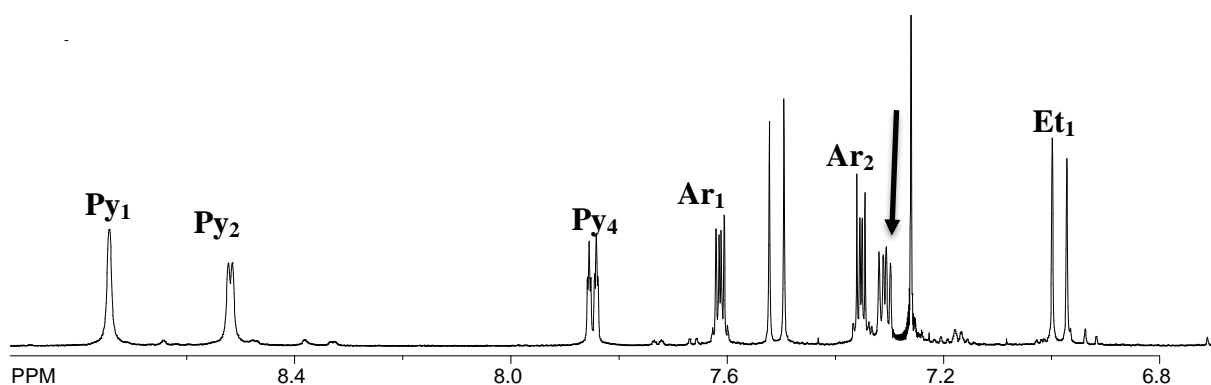
Slika 9. HETCOR spektar Z,E -2-[(E)-2-{2-[(Z)-2(piridin-2-il) etinil]fenil}etinil]piridina (Z,E -1).



Slika 10. NOESY spektar Z,E -2-[(E)-2-{2-[(Z)-2(piridin-2-il)etinil]fenil}etinil]piridina (Z,E -1).

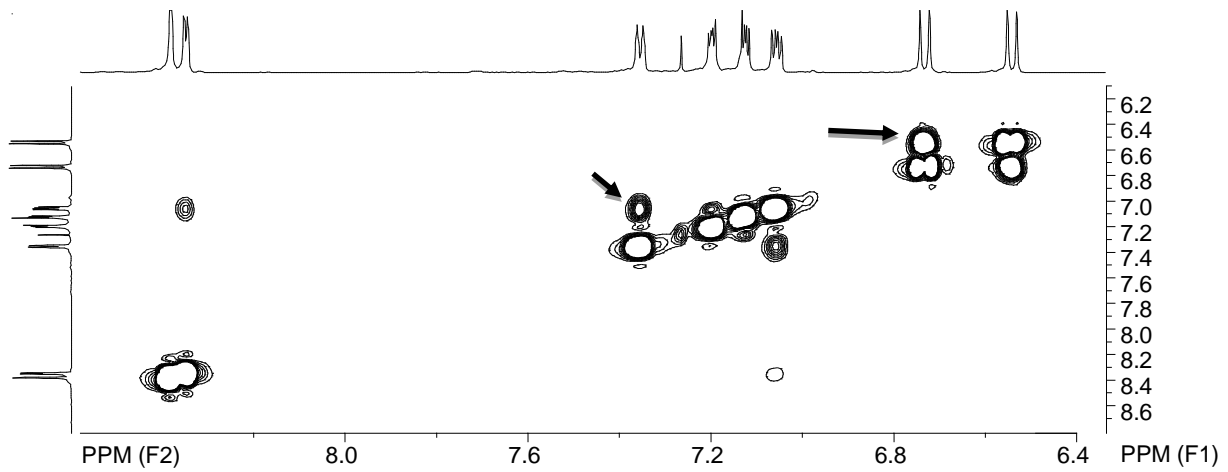


Slika 11. ^1H NMR spektar Z,Z -2.

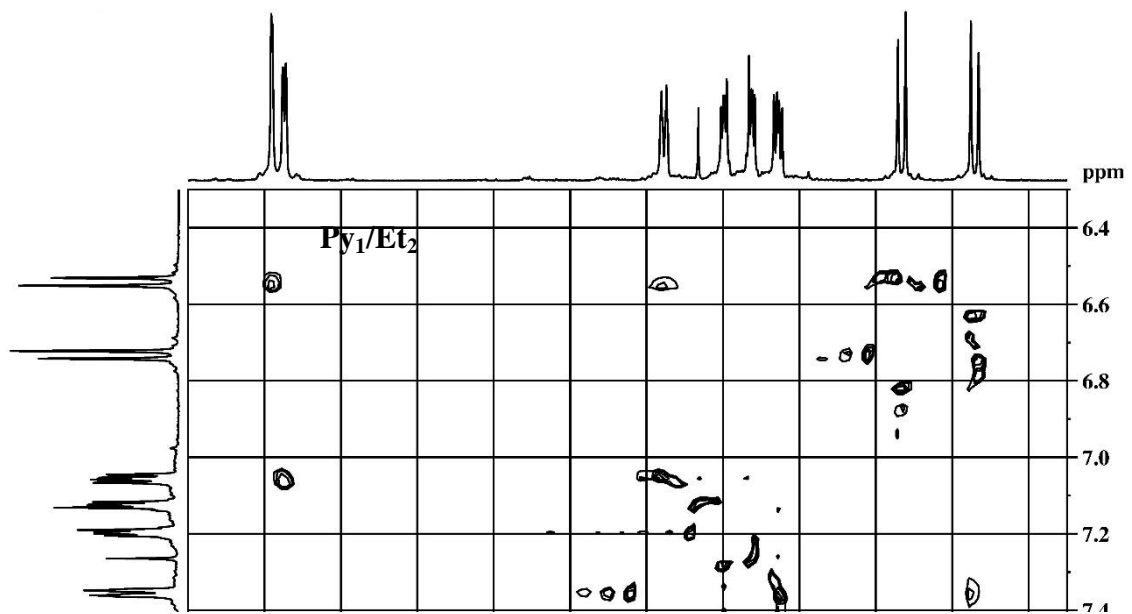


Slika 12. ^1H NMR spektar $E,E-2$.

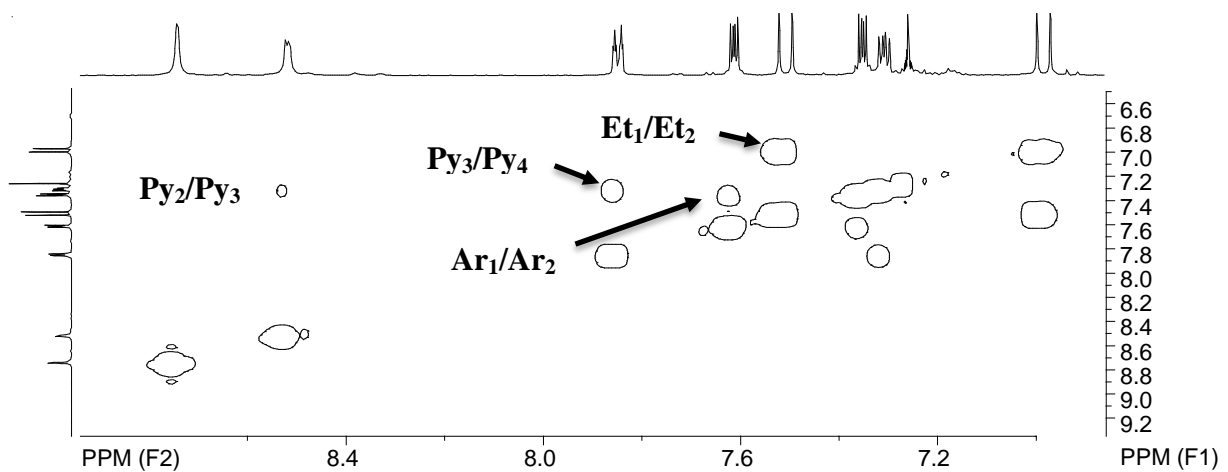
Kod oba izomera, piridinski protoni u okolini dušika odsjenjeni su u niža polja. Kod $Z,Z-2$ piridinski proton Py_1 daje singlet na 8,38 ppm, a dublet na 8,35 pripisuje se Py_2 sa spregom od 5,6 Hz (**slika 11**). Kod $E,E-2$ isti protoni nalaze se na 8,74 ppm (singlet), odnosno dublet na 8,52 ppm sa spregom od 4,4, Hz (**slika 12**). Navedeni protoni identificirani su i NOESY spektrom gdje se vide sprege piridinskih i etenskih protona. Tako se kod $Z,Z-2$ Py_1 spreže s etenskim protonom Et_2 na 6,54 ppm sa spregom od 12,1 Hz (**slika 14**). Konstanta sprege od ~ 12 Hz karakteristična je za Z -konfiguraciju što je ujedno bila i potvrda da je dobiven Z,Z -izomer. Kod $E,E-2$ u NOESY spektru (**slika 16**) vidi se sprega Py_1 sa etenskim protonima Et_1 na 6,99 ppm sa spregom od 16,1 Hz te Et_2 na 7,51 ppm sa istim iznosom sprege. Konstanta sprege od ~ 16 Hz potvrda je da je dobiven E,E -izomer. Dublet na 7,35 ppm sa spregom od 7,9 Hz kod $Z,Z-2$ pripisuje se piridinskom protonu Py_4 , odnosno kod $E,E-2$ Py_4 daje multiplet od 7,62 do 7,61 ppm koji se u NOESY spektru spreže s već spomenutim etenskim protonom Et_1 . Multiplieti od 7,21 do 7,18 te 7,14 do 7,12 ppm kod $Z,Z-2$ pripadaju aromatskim protonima Ar_1 i Ar_2 gdje se ne može sa točnošću odrediti kojem protonu pripada koji signal. Preostalom piridinskom protonu Py_3 odgovara multiplet od 7,07 do 7,05 ppm. Etenskom protonu Et_1 pripada dublet na 6,73 ppm sa spregom od 12,1 Hz. Kod $E,E-2$ multiplet od 7,62 do 7,61 ppm pripada Ar_1 , odnosno multiplet od 7,36 do 7,35 ppm pripada Ar_2 . Treći multiplet od 7,32 do 7,30 ppm odgovara piridinskom protonu Py_3 . Dodatno, iz COSY spektara (**slike 8 i 10**) vide se sprege na susjednim atomima, pa se tako kod oba izomera vide sprege protona Py_2 sa Py_3 , Py_4 sa Py_3 te etenskih protona Et_1 i Et_2 , dok se kod $E,E-2$ dodatno vidi i sprega aromata Ar_1 i Ar_2 . Uspoređujući spektre na **slikama 11 i 12** vidi se pomak protona kod $E,E-2$ u niže magnetsko polje što se objašnjava većom planarnošću tog sustava.



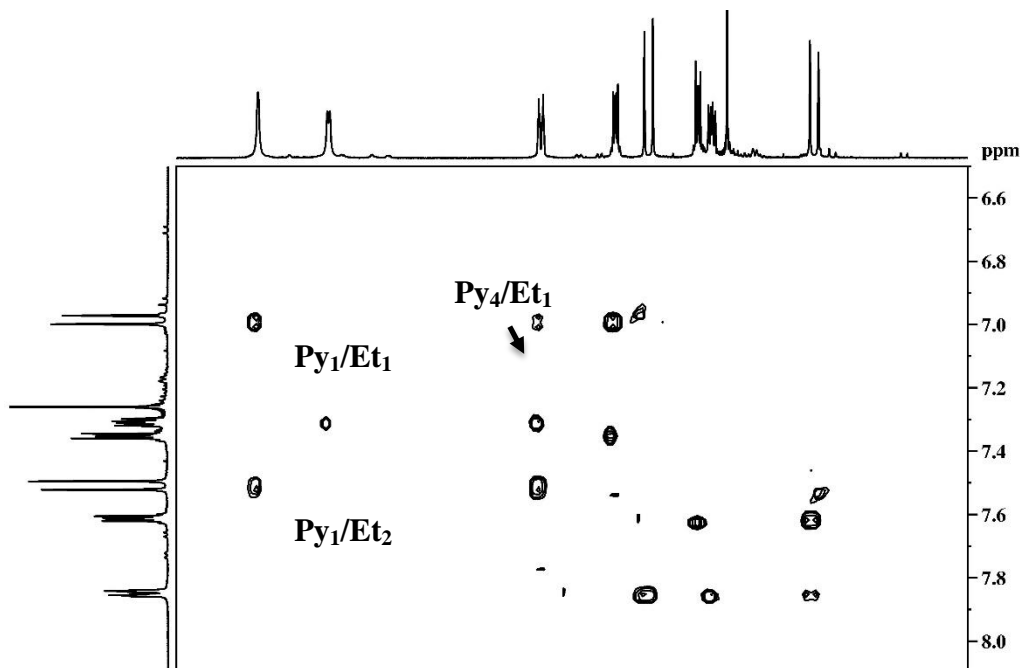
Slika 13. COSY spektar spoja Z,Z-2.



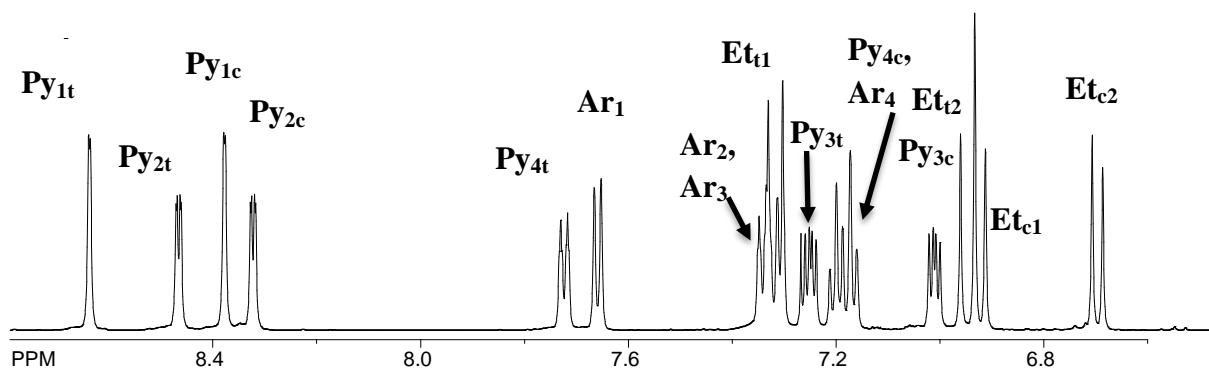
Slika 14. NOESY spektar spoja Z,Z-2.



Slika 15. COSY spektar spoja E,E-2.



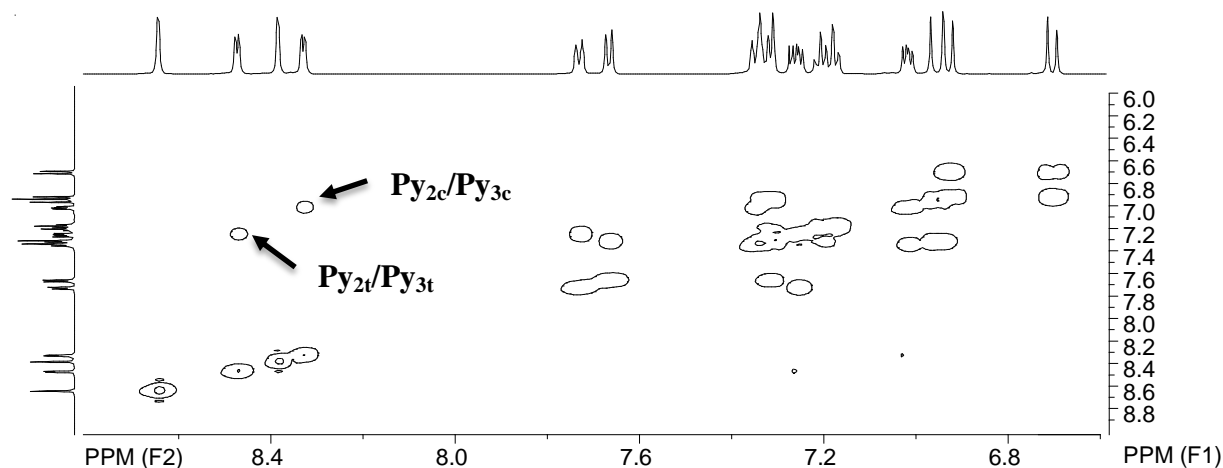
Slika 16. NOESY spektar spoja *E,E-2*.



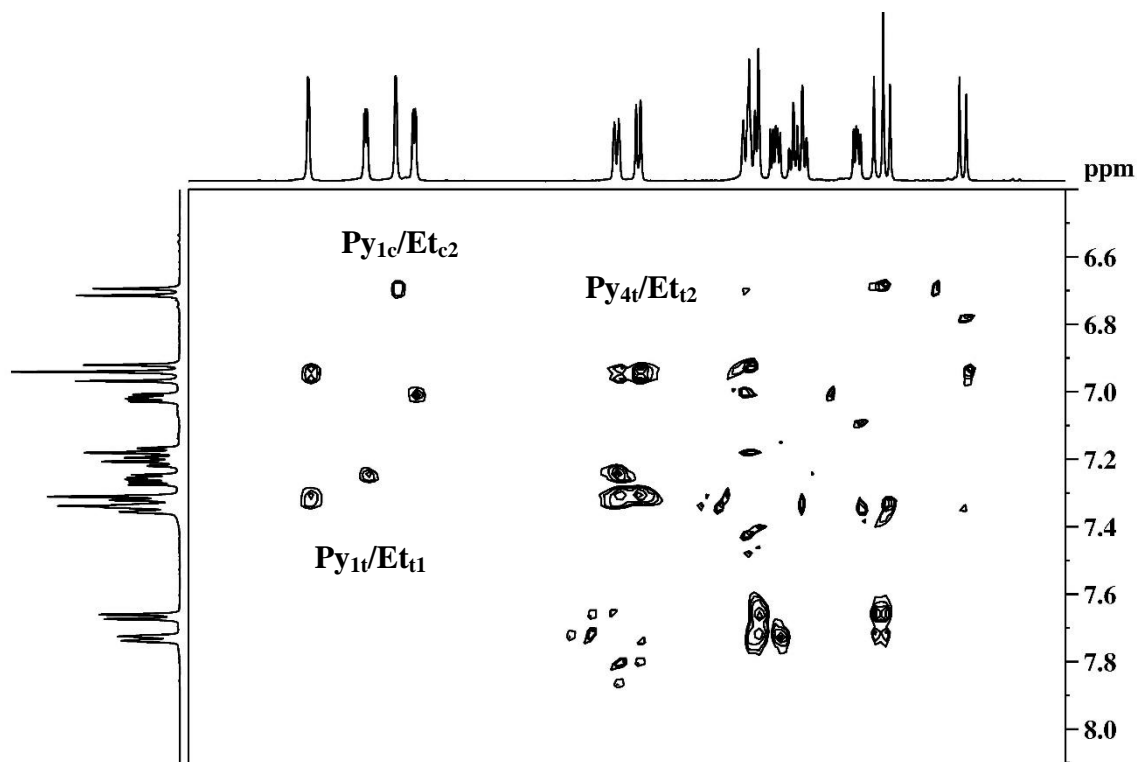
Slika 17. ^1H NMR spektar *Z,E-2*.

Za *Z,E-2* izomer (slika 17) vidljiva su četiri signala pomaknuta u niža polja od kojih su dva singleta te dva dubleta, a pripadaju piridinskim protonima Py_1 i Py_2 u susjedstvu dušika. Pomak protona Py_{1t} u niže magnetsko polje (na 8,63 ppm) u odnosu na singlet Py_{1c} (na 8,37 ppm) objašnjava se većom planarnošću sustava kod *E*-konfiguracije. Dodatno, iz NOESY spektra (slika 19) vidi se sprega protona Py_{1t} s etenskim protonom Et_{1t} koji se nalazi na 7,32 ppm sa spregom od 16,6 Hz karakterističnom za *E*-konfiguraciju, odnosno sprega Py_{1c} s etenskim protonom Et_{2c} na 6,69 ppm s konstantom sprege od 12,1 Hz što odgovara *Z*-konfiguraciji. Dublet na 8,46 ppm sa spregom od 4,7 Hz pripada protonu Py_{2t} , dok dublet na 8,32 ppm sa istom spregom pripada Py_{2c} . Na 7,73 ppm sa spregom od 7,9 Hz nalazi se dublet protona Py_{4t} , što se potvrđuje NOESY spektrom u kojem se navedeni proton spreže s etenskim Et_{2t} iz dubleta na 6,95 ppm sa spregom od 16,4 Hz karakterističnom za *E*-konfiguraciju. Iz COSY spektra (slika 18) vidi se sprega protona Py_{2c} sa Py_{3c} koji se nalazi na

7,01 ppm. Preostali etenski proton Z -konfiguracije Et_{c1} nalazi se na 6,92 ppm sa spregom od 12,2 Hz. Multiplet od 7,27 do 7,24 ppm odgovara protonu Py_{3t} , a multiplet od 7,21 do 7,16 ppm odgovara Py_{4c} protonu preklopljenom s aromatom Ar_4 . Dublet na 7,65 ppm sa spregom od 7,9 Hz pripada aromatu Ar_1 , dok su se aromati Ar_2 i Ar_3 preklopili u multiplet od 7,35 do 7,30 ppm.

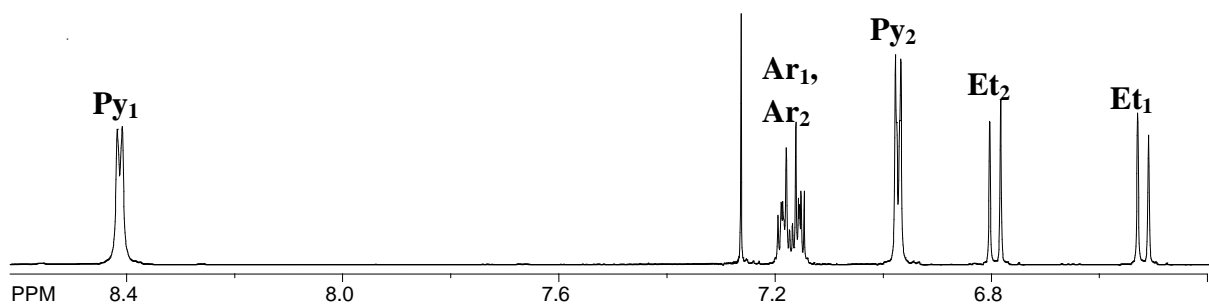


Slika 18. COSY spektar spoja $Z,E-2$.

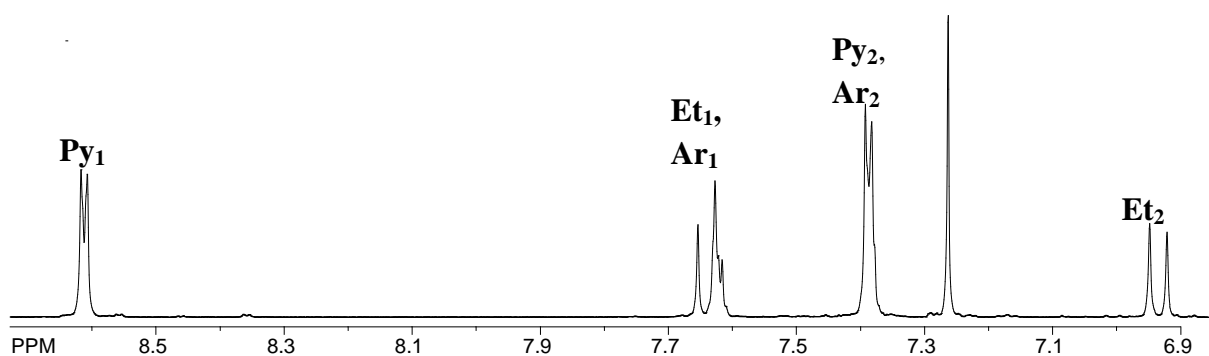


Slika 19. NOESY spektar spoja $Z,E-2$.

Na slikama 20 i 21 prikazani su dijelovi 1H NMR spektra u kojem se nalaze karakteristični signali za etenske, piridinske i aromatske protone Z,Z - i E,E -izomere spoja 3. Za Z,E -izomer spoja 3 1H NMR spektar s karakterističnim signalima nalazi se na slici 23.

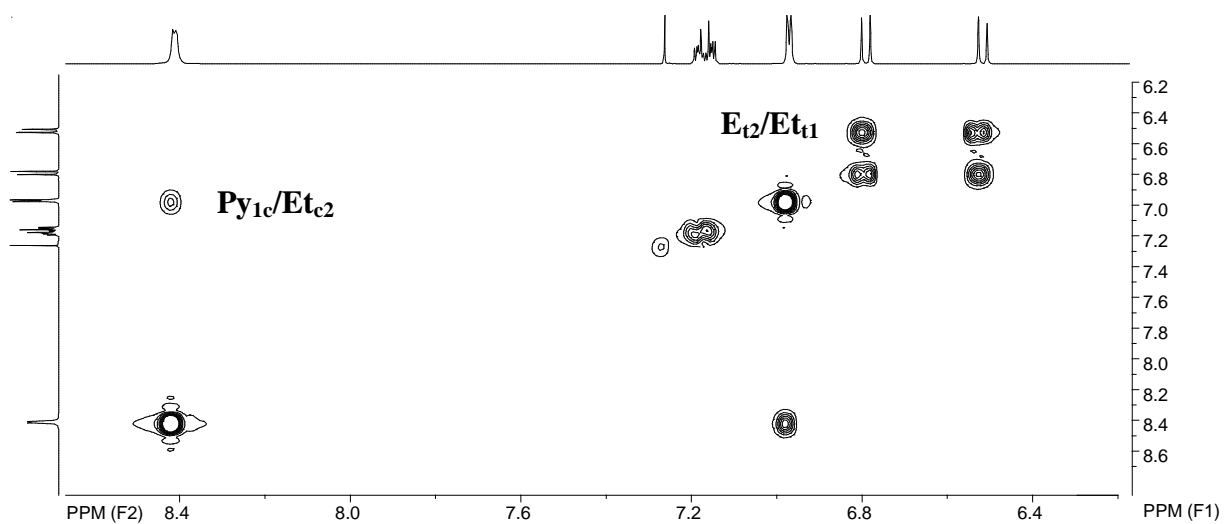


Slika 20. ^1H NMR spektar spoja *Z,Z*-3.

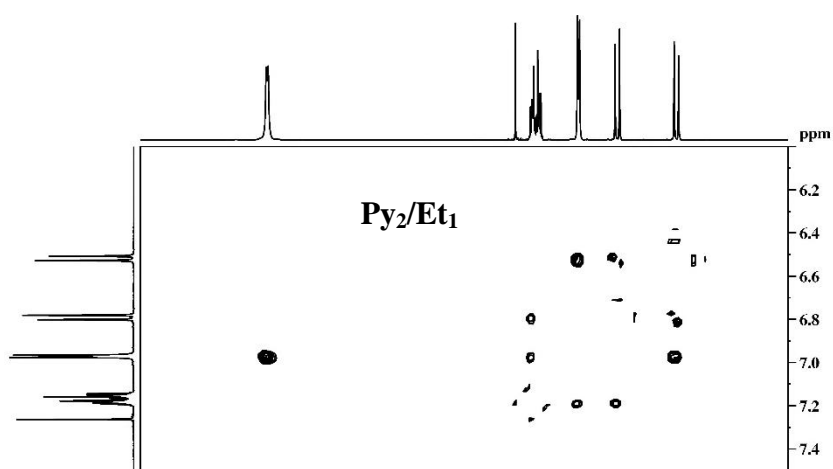


Slika 21. ^1H NMR spektar spoja *E,E*-3.

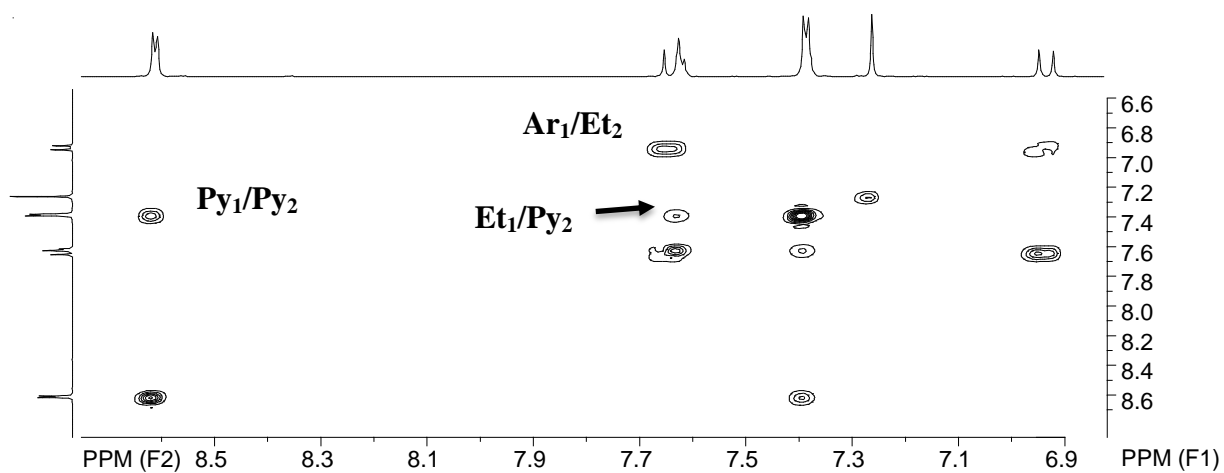
Kod *Z,Z*-3 (slika 20) dublet na 8,40 ppm sa spregom od 5,5 Hz pripisuje se ekvivalentnim protonima Py_1 , dok se isti dublet kod *E,E*-3 (slika 21) nalazi na 8,61 ppm sa spregom od 6,2 Hz. Etenški dubleti Et_2 na 6,78 ppm, odnosno Et_1 na 6,50 ppm (slika 21) sa spregom od 12,1 Hz potvrda su da je dobiven *Z,Z*-izomer, s obzirom da je konstanta sprege od ~ 12 Hz karakteristična za *Z*-konfiguraciju. Etenški dubleti kod *Z,Z*-3 određeni su NOESY spektrom (slika 23) gdje se Et_1 spreže s protonom Py_2 kojem se pripisuje dublet na 6,66 ppm sa spregom od 5,9 Hz. Dublet na 6,93 ppm (slika 21) sa spregom od 16,3 Hz ukazuje na *E,E*-izomer te se pripisuje etenskom protonu Et_2 . Ti se protoni u COSY spektru (slika 22) sprežu s aromatom Ar_1 iz multiplleta od 7,63 do 7,61 ppm. U navedenom multiplletu s aromatom je preklopljen etenski proton Et_1 koji se u COSY spektru spreže s Py_2 iz dubleta na 7,39 ppm. Preostali aromat Ar_2 kod *E,E*-3 u spektru je preklopljen s piridinskim protonom Py_2 u dublet. Multiplet od 7,19 do 7,14 ppm kod *Z,Z*-izomera pripisuje se aromatima Ar_1 i Ar_2 . Dodatno, u COSY spektru *Z,Z*-3 vidi se sprega piridinskih protona Py_1 i Py_2 te etenskih protona Et_1 i Et_2 , dok se kod *E,E*-3 uz spregu Py_1 i Py_2 , vide sprege aromatskog Ar_1 sa etenskim Et_2 te piridinskog Py_2 sa etenskim protonom Et_1 .



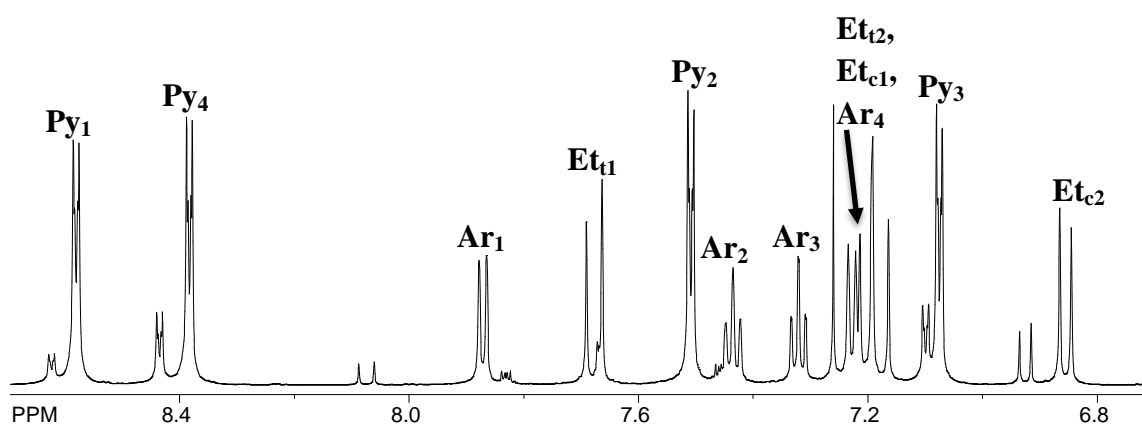
Slika 22. COSY spektar spoja Z,Z-3.



Slika 23. NOESY spektar spoja Z,Z-3.

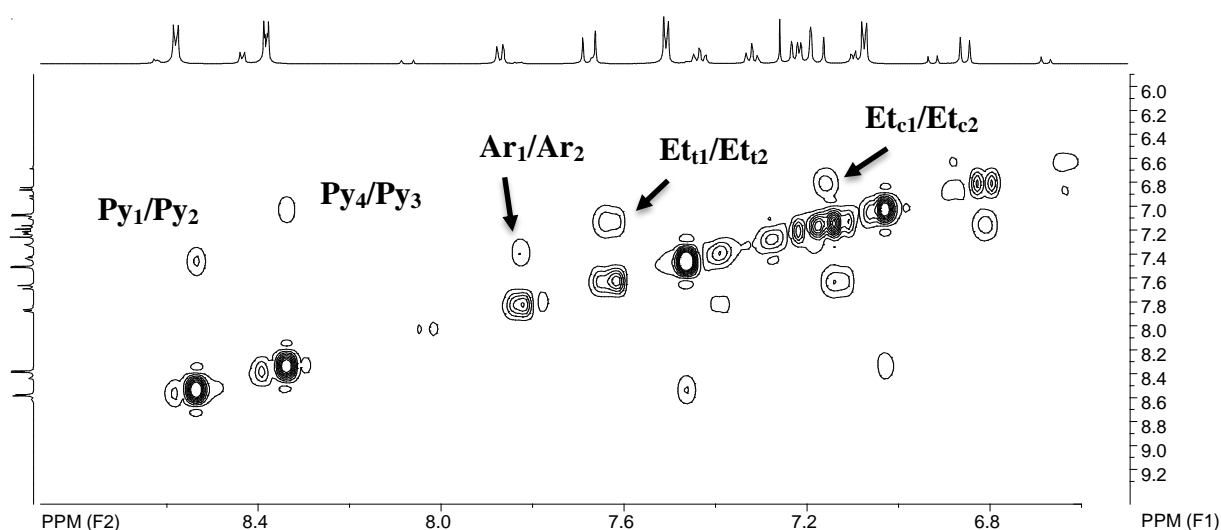


Slika 24. COSY spektar spoja E,E-3.

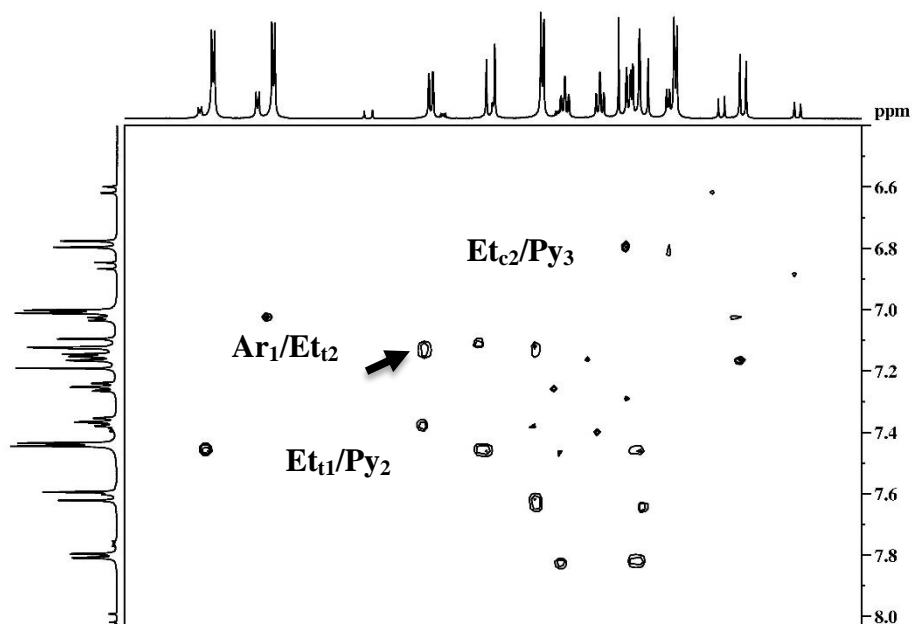


Slika 25. ^1H NMR spektar spoja *Z,E*-3.

Za *Z,E*-3 izomer vidljiva su dva signala pomaknuta u niža polja, a pripadaju piridinskim protonima Py_1 i Py_4 koji se nalaze u susjedstvu dušika. Protoni su određeni COSY spektrom (slika 26) gdje se vidi sprega Py_4 i Py_3 protona te sprega Py_1 i Py_2 protona. Stoga, dublet na 8,56 ppm pripada protonu Py_1 , a dublet na 8,36 ppm protonu Py_4 te oba imaju spregu od 5,5 Hz. Iz NOESYspektra određuje se konformacija dobivenog spoja s obzirom na sprezanje dubleta piridinskih protona Py_2 i Py_3 , pa se tako dublet Py_2 na 7,51 ppm sa spregom od 6,2 Hz spreže s etenskim protonom Et_{11} na 7,68 ppm sa spregom od 16,3 Hz, dok se dublet protona Py_3 na 7,07 ppm sa spregom od 6,1 Hz spreže s etenskim Et_{c2} kojem odgovara dublet na 6,85 ppm sa spregom od 12,1 Hz. U dubletu dubleta na 7,23 ppm sprežu se Ar_2 i Ar_3 . Aromatski proton Ar_1 odgovara dubletu na 7,67 ppm sa spregom od 7,7 Hz, a u NOESY spektru spreže se s etenskim Et_{12} .

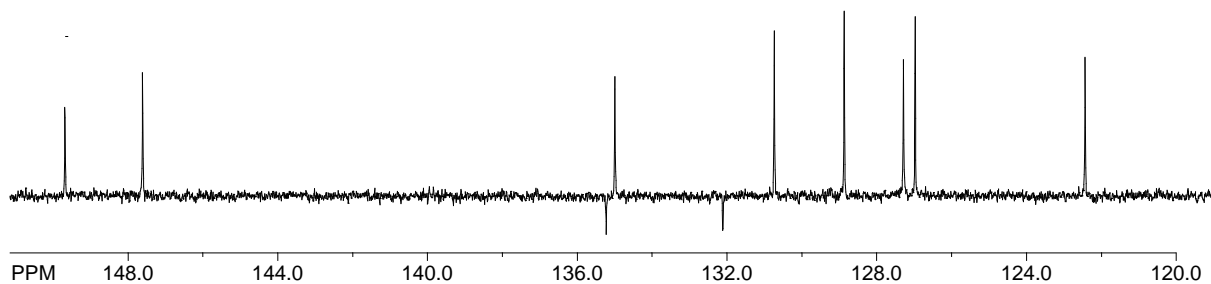


Slika 26. COSY spektar spoja *Z,E*-3.

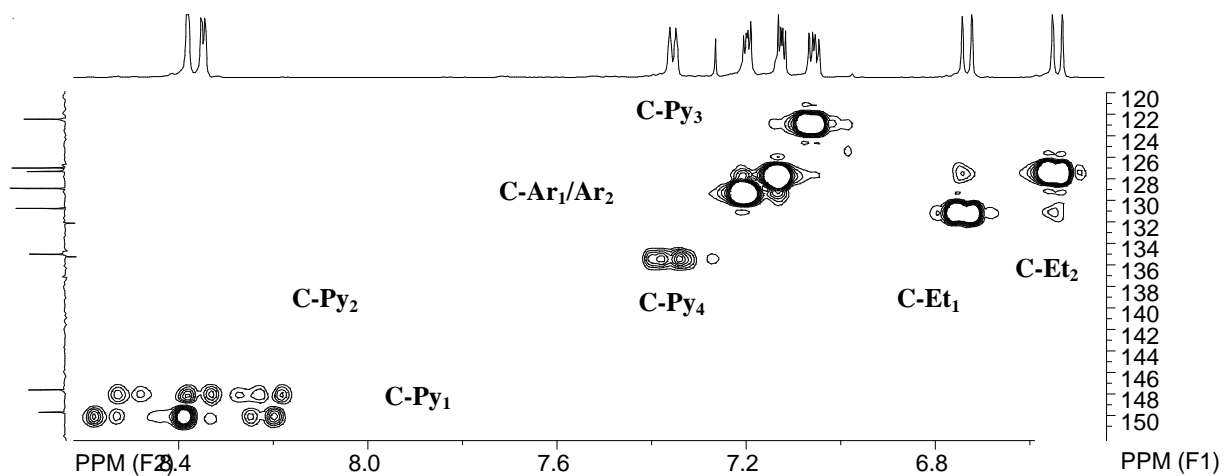


Slika 27. NOESY spektar spoja *Z,E*-3.

Na slikama 28-39 prikazani su dijelovi ^{13}C NMR spektara spojeva **2** i **3** s odgovarajućim HETCOR spektrima na kojima je prikazana korelacija C i H atoma u navedenim spojevima.

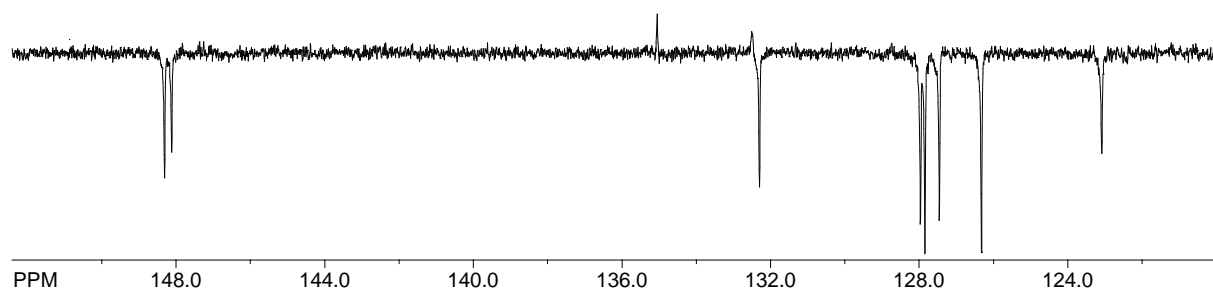


Slika 28. ^{13}C NMR (APT) spektar spoja *Z,Z*-2.

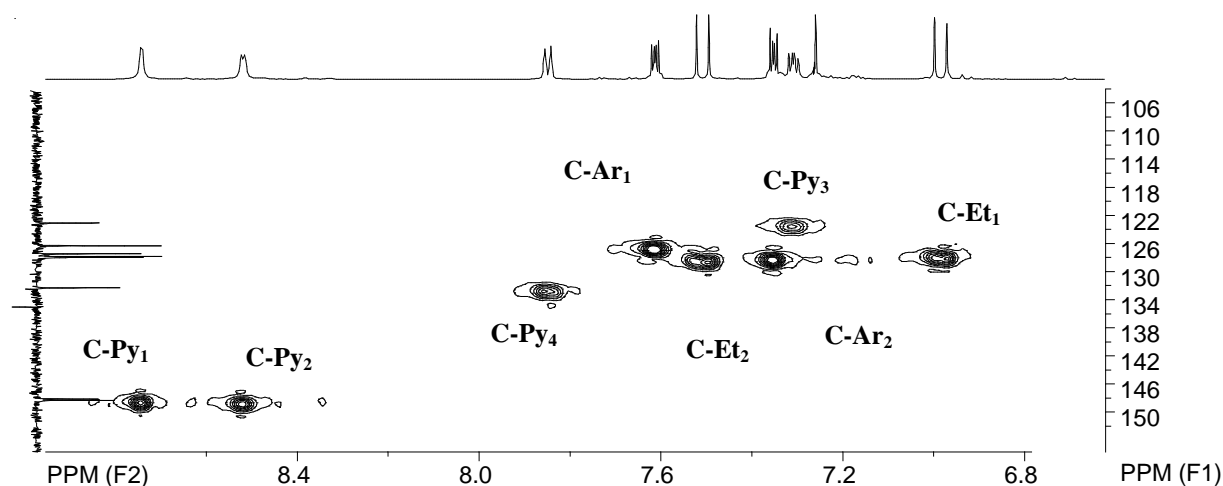


Slika 29. HETCOR spektar spoja *Z,Z*-2.

U ^{13}C NMR spektru *Z,Z-2* (slika 28) vidi se deset signala, od kojih dva pripadaju singletima, a preostalih osam dubletima. Signali za najodsjenjenije C atome pripadaju C-Py₁ i C-Py₂ na 149,8 ppm i 147,6 ppm. C atomu C-Py₄ na kojem leži Py₄ H-atom pripisuje se signal na 135,1 ppm, a najzasjenjenijem C-Py₃ odgovara signal na 122,4 ppm. Etenški C-atom C-Et₁ nalazi se na 130,8 ppm, a C-Et₂ na 127,8 ppm. Aromatima C-Ar₁ i C-Ar₂ pripadaju signali na 125,5 ppm i 135,1 ppm gdje se ne može sa sigurnošću odrediti kojem signalu pripada koji aromat. Singleti daju signale na 135,5 ppm i 132,1 ppm.

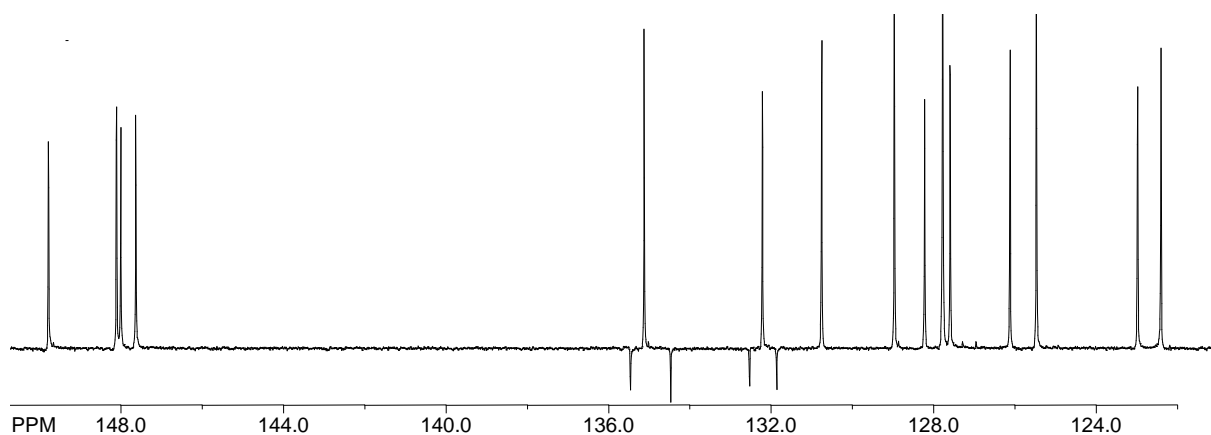


Slika 30. ^{13}C NMR (APT) spektar spoja *E,E-2*.

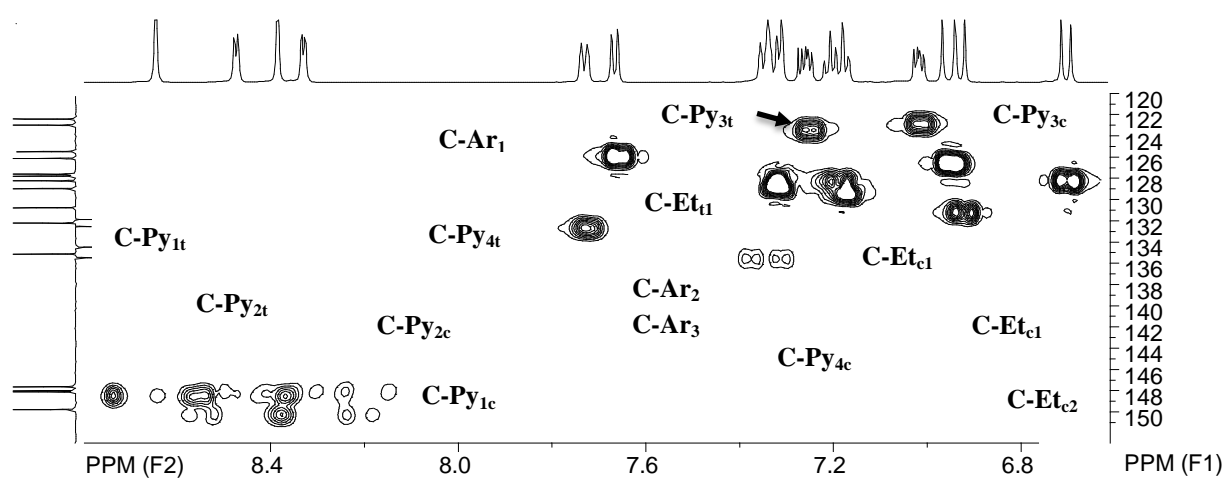


Slika 31. HETCOR spektar *E,E-2*.

Kod *E,E-2* (slika 30) piridinski C-atomi C-Py₁ i C-Py₂ odsjenjeni su u niža polja i daju signale koji se vide na 148,3 ppm i 148,1 ppm. Piridinski C-atom C-Py₄ daje signal na 132,3 ppm, a kao i kod *Z,Z-2* najzasjenjeniji je C-atom C-Py₃ kojem odgovara signal na 123,1 ppm. Od aromata odsjenjeniji je C-Ar₂ na 127,8 ppm, a C-Ar₁ nalazi se na 126,3 ppm. Etenškim C-atomima C-Et₂ i C-Et₁ pripadaju signali na 128,0 ppm i 127,5 ppm. Singleti daju signale na 135,1 ppm i 132,5 ppm. Usporedbom signala *E,E-2* sa signalima *Z,Z-2* (slika 28) vidi se kako C-atomi *Z,Z*-izomera jače osjećaju magnetsko polje, pa su pomaknutiji u niža polja za razliku od C-atoma *E,E*-izomera (slika 30).

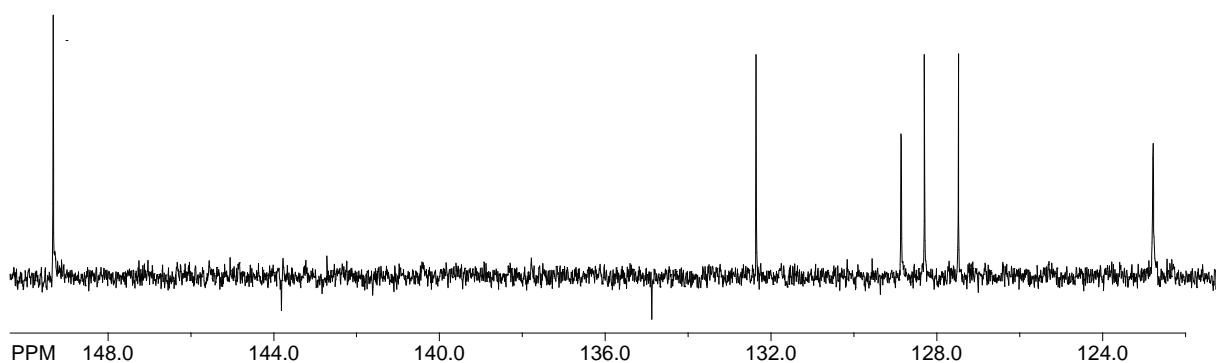


Slika 32. ^{13}C NMR (APT) spektar spoja *Z,E-2*.

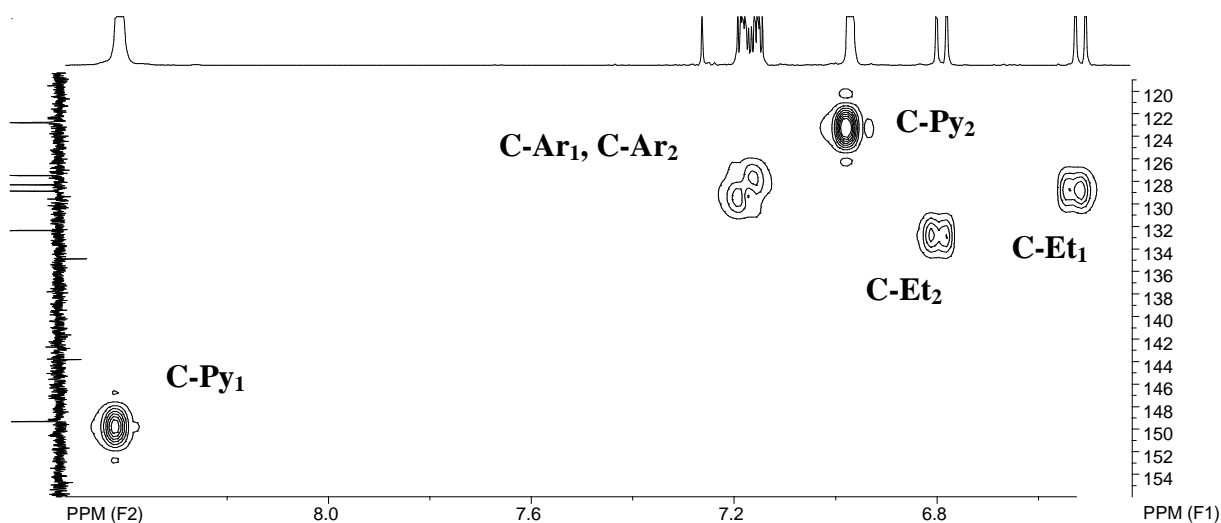


Slika 33. HETCOR spektar spoja *Z,E-2*.

Kod *Z,E-2* u ^{13}C NMR spektru (slika 32) vide se četiri signala jezgri C-atoma odsjenjenih u niža polja, a pripadaju jezgrama piridinskih ugljika C-Py₁ i C-Py₂ u *Z*- i *E*-konfiguraciji. Jezgre ugljika C-Py_{1c} i C-Py_{2c} pomaknutije su na 149,8 ppm i 148,2 ppm, za razliku od jezgara ugljika C-Py_{1t} i C-Py_{2t} u *E*-konfiguraciji koje se nalaze na 148,0 ppm odnosno 147,6 ppm. Aromati C-Ar₂ i C-Ar₃ preklopljeni su na 135,1 ppm dok se C-Ar₄ nalazi na 127,6 ppm, a C-Ar₁ na 125,5 ppm. Signalu na 132,2 ppm odgovara C-Py_{4t} u *E*-konfiguraciji, a signalu na 129,0 ppm pripisuje se C-Py_{4c} u *Z*-konfiguraciji. Najzasjenjenije su jezgre ugljika C-Py_{3t} i C-Py_{3c} čiji se signali nalaze na 123,0 ppm i 122,4 ppm. Od etenskih C-atoma odsjenjeniji su oni u *Z*- od onih u *E*-konfiguraciji. Prema tome, signal na 130,8 ppm pripisuje se C-Et_{c1}, a na 127,8 ppm odgovara C-Et_{c2}. Signali na 128,2 ppm i 126,1 ppm odgovaraju C-Et_{t1} i C-Et_{t2}. Četiri singleta, dva piridinska i dva aromatska, nalaze se na 135,5 ppm, 134,5 ppm, 132,5 ppm te 131,9 ppm.

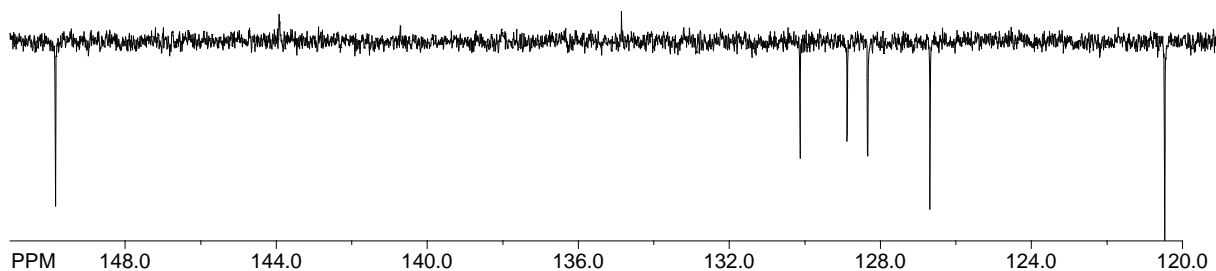


Slika 34. ^{13}C NMR (APT) spektar spoja *Z,Z*-3.

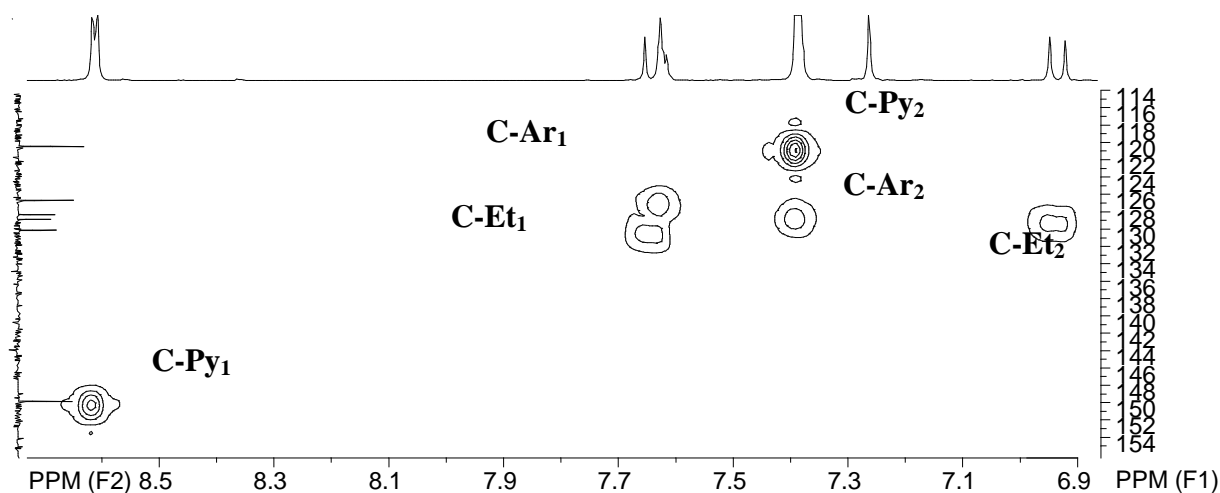


Slika 35. HETCOR spektar spoja *Z,Z*-3.

Iz ^{13}C NMR spektra *Z,Z*-3 izomera (slika 34) vidi se osam signala, dva singleta te šest dubleta od kojih najodsjenjeniji na 149,3 ppm pripada jezgri C-Py₁ ugljika. Jezgre etenskih ugljika C-Et₂ i C-Et₁ daju signale na 132,4 ppm i 128,3 ppm. Signalima na 128,9 ppm i 127,5 ppm pripadaju aromatski C-atomi C-Ar₁ i C-Ar₂ gdje se ne može sa sigurnošću odrediti kojem pripada koji signal. Najzasjenjeniji signal na 122,8 ppm odgovara C-Py₂. Dva singleta daju signale na 143,8 ppm i 134,9 ppm.

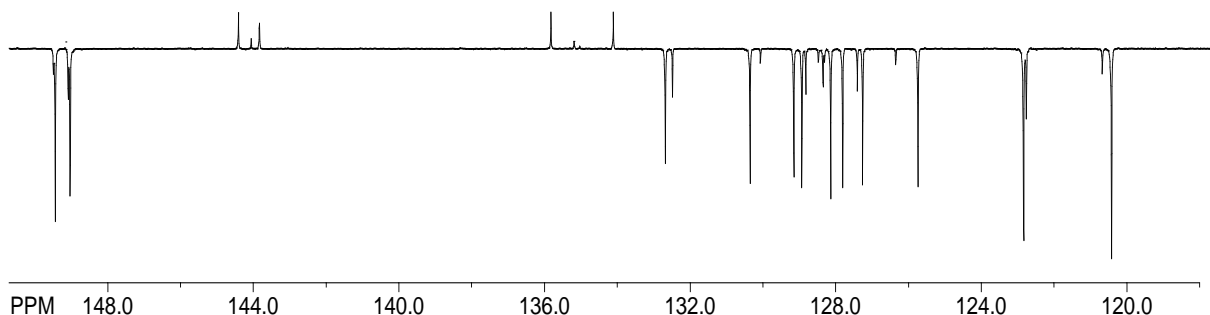


Slika 36. ^{13}C NMR (APT) spektar spoja *E,E*-3.

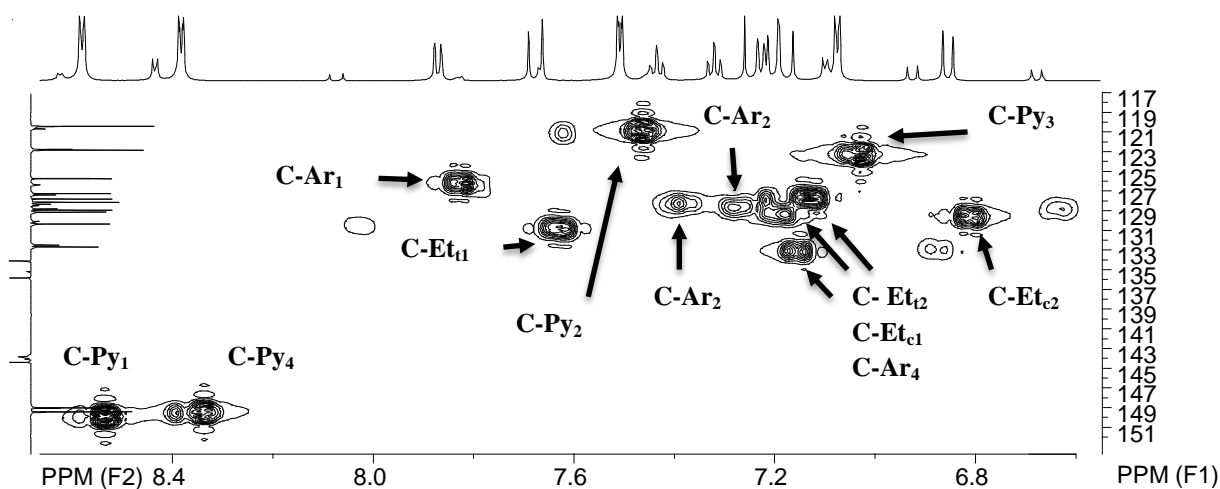


Slika 37. HETCOR spektar *E,E-3*.

Kod *E,E-3* (slika 36) piridinski C-atomi C-Py₁ i C-Py₂ nalaze se na 149,8 ppm i 120,5 ppm. Jezgre aromatskih ugljika C-Ar₂ i C-Ar₁ pripisuju se signalima na 128,3 ppm i 126,7 ppm. Etenški C-atomi C-Et₁ i C-Et₂ su odsjenjeniji te se nalaze na 130,1 ppm i 128,9 ppm. Singleti se vide na 143,9 ppm i 134,8 ppm. Kemijski pomaci signala u ¹³C NMR spektru *E,E-3* ne razlikuju se značajno od onih u ¹³C NMR spektru *Z,Z-3* (slika 34).

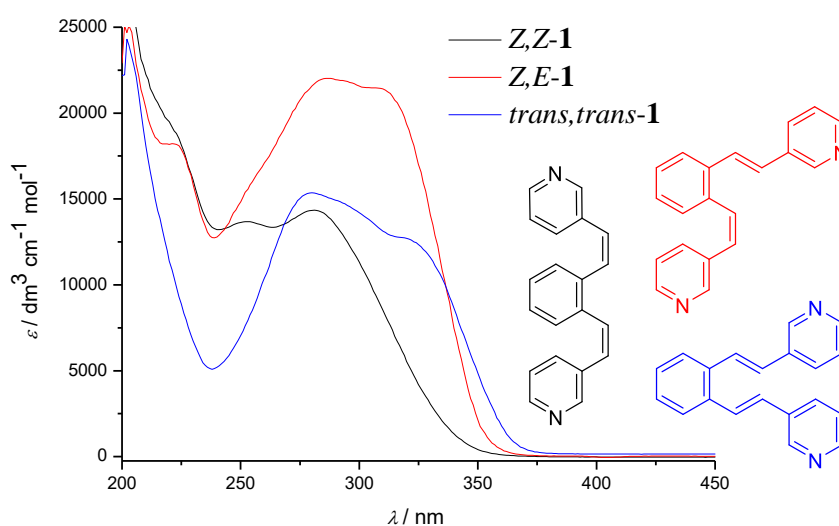


Slika 38. ¹³C NMR (APT) spektar spoja *Z,E-3*.

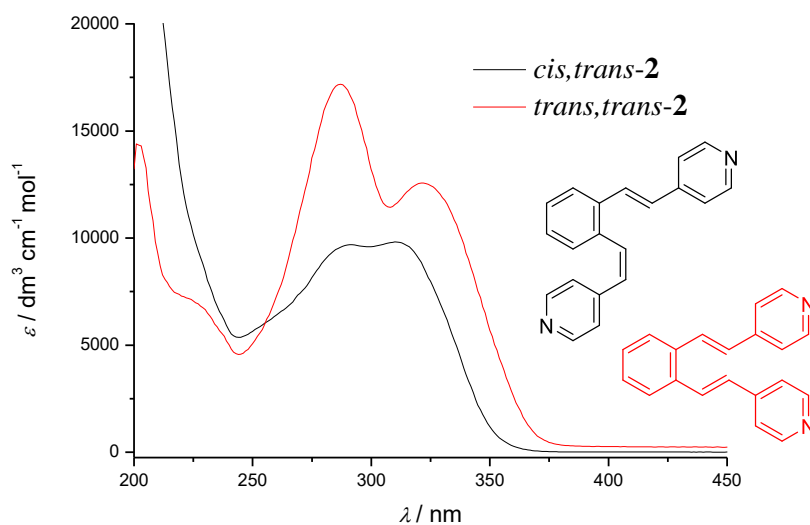


Slika 39. HETCOR spektar spoja *Z,E-3*.

U ^{13}C NMR spektru Z,E -**3** (slika 38) vide se dva signala pomaknuta u niža polja, a odgovaraju jezgrama piridinskih ugljika C-Py_1 i C-Py_4 u Z - i E -konfiguraciji. Pomaknutiji je ugljik E -konfiguracije C-Py_1 dajući signal na 149,4 ppm, za razliku od C-Py_4 Z -konfiguracije čiji se signal nalazi na 149,0 ppm. Etenski C -atomi daju dublete čiji se signali javljaju u području od 133,0 ppm do 128,0 ppm, gdje su jezgre etenskih ugljika E -konfiguracije odsjenjenije u niža polja. Prema tome, signali na 132,7 ppm i 130,4 ppm odgovaraju C-Et_{t2} i C-Et_{t1} , dok se signali na 129,1 ppm i 128,9 ppm pripisuju C-Et_{e2} i C-Et_{e1} . Signali na 128,1 ppm i 127,8 ppm pripisuju se C -atomima C-Ar_3 i C-Ar_2 , dok C-Ar_4 i C-Ar_1 daju signale na 127,2 ppm i 125,7 ppm. Najzasjenjenije su jezgre ugljika C-Py_3 i C-Py_2 čiji se signali nalaze na 122,8 ppm i 120,4 ppm. Signali četiri singleta nalaze se na 144,4 ppm, 143,8 ppm, 135,8 ppm i 134,1 ppm. Iz rezultata prikazanih na slikama 40 i 41 vidljivo je da izomeri spojeva **2** i **3** apsorbiraju UV zračenje u području valnih duljina od ~ 240 nm do 280 nm za Z,Z -izomer **2**, od 225 nm do 325 nm za Z,E -izomer **2**, odnosno od 245 nm do 325 nm za Z,E -izomer **3**, te od 240 do 340 nm za E,E -izomer **2**, odnosno od 220 do 340 nm za E,E -izomer **3**. Usporedbom UV spektara (slika 40) izomera spoja **2** vidljivo je da Z,E -**2** ima najveći apsorpcijski koeficijent, a potom E,E -**2** što je posljedica prisutnosti konjugiranog π sustava u navedenim izomerima. Ujedno, izomeri pokazuju batokromni i hiperkromni pomak maksimuma u odnosu na Z,Z -**2**, kao posljedicu veće planarnosti molekula u slučaju E,E -**2** izomera, te kao posljedicu veće delokalizacije elektrona odnosno vjerojatnosti elektronskih prijelaza.

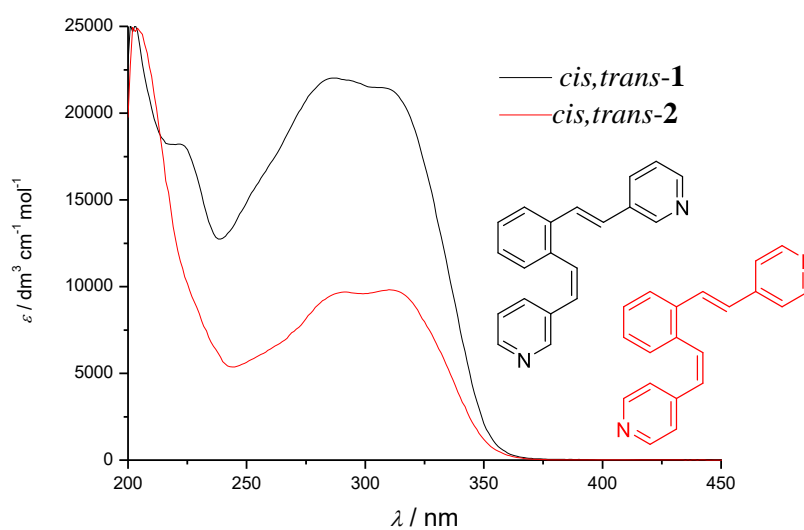


Slika 40. Usporedba UV spektara Z,Z -, Z,E - i E,E -**2** izomera u 96%-tnom etanolu.



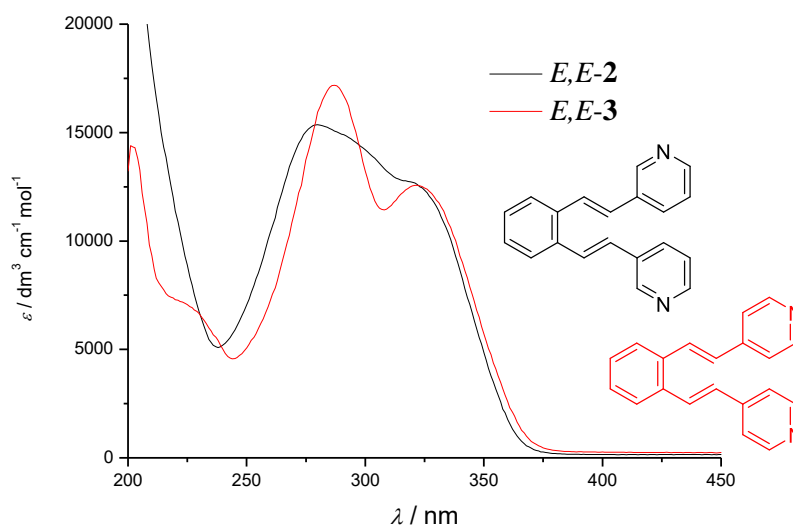
Slika 41. Usporedba UV spektara *Z,E*- i *E,E*-**3** izomera u 96%-tnom etanolu.

Usporedbom *Z,E*-izomera spojeva **2** i **3** vidi se značajan hiperkromni pomak apsorpcije 3,3'-disupstituiranog izomera **2** u odnosu na 4,4'-disupstituirani izomer **3**. (slika 42).



Slika 42. Usporedba UV spektara *Z,E*- izomera **2** i **3** u 96%-tnom etanolu.

Usporedbom *E,E*-izomera spojeva **2** i **3** vidljiv je manji hiperkromni pomak apsorpcije 4,4'-disupstituiranog izomera **3** u odnosu na 3,3'-disupstituirani izomer **2** (slika 43).

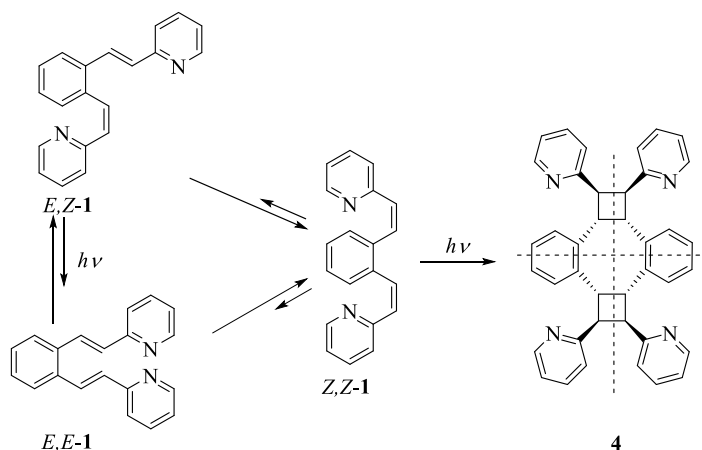


Slika 43. Usporedba UV spektara *E,E*-izomera **2** i **3** u 96-tnom etanolu.

3.3. Fotokemija di-(2/3/4)-piridilstilbena

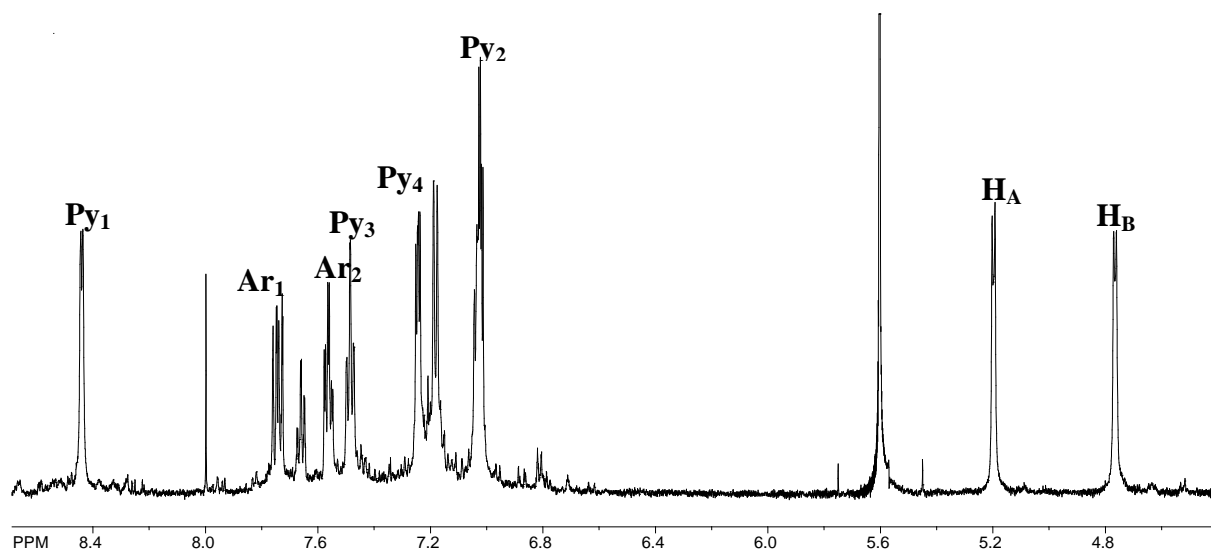
3.3.1. Preliminarna fotokemijska ispitivanja u UV kivetama

Sljedeći istu logiku kao i kod prethodno sintetiziranih i proučavanih heterocikličkih stilbena⁴³ i butadiena⁴⁴, provedeni su fotokemijski eksperimenti u uvjetima intramolekulske (3×10^{-3} mol / dm³) reakcije cikloadicije. Ova zračenja su provedena u argonom propuhanim toluenskim otopinama kao što će biti objašnjeno u eksperimentalnom dijelu rada. Nakon uklanjanja otapala snimljeni su ¹H NMR spektri. Za razliku od prethodnih studija furilnih i tienilnih derivata koji su pri ovakvim uvjetima dali policikličke produkte, u našem slučaju jedino je otkrivena *Z-E* (*cis-trans*) izomerizacija i naknadna polimerizacija u produkte visoke molekulske mase. Sljedeći korak je bio pokušati provesti eksperimente zračenja u otopinama koje nisu bile propuhane argonom (u takvim reakcijama je prisutan otopljeni kisik u otopini) te uz dodatak joda jer jod katalizira proces aromatizacije dihidrointermedijera. Ovi eksperimenti su dokazali da ne nastaje produkt elektrociklizacije koji bi inače nastao, jer u ¹H NMR spektrima potoje jedino visoko molekularni produkti u svim slučajevima. Kada su uvjeti modificirani kako bi se povećale mogućnosti za intermolekularnu cikloadicijsku reakciju ($c = 3 \times 10^{-1}$ mol / dm³) nastao je dimerni cikloadukt **4** (shema 6) u malim količinama, on je izoliran i okarakteriziran.



Shema 6. Pobuđeno reakcijsko stanje spoja **1** u toluenu na 300nm.

U intermolekulskom cikloadicijskom procesu mogu nastati teorijski različiti dimeri, međutim ^1H NMR spektar produkta **4** prilično je jednostavan što ukazuje na simetričnu strukturu dimera. On zapravo ima dvije ravnine simetrije (**shema 6**). Struktura 2-[(2*R*,3*S*,4*R*,5*S*,12*R*,13*S*,14*R*,15*S*)-4,13,14-tri(piridin-2-il)pentaciklo[14.4.0.0^{2,5}.0^{6,11}.0^{12,15}]icosa-1(16),6(11),7,9,17,19-heksen-3-il]piridin (**4**) je potvrđena pomoću 2D NMR spektroskopije. Dimerni produkt izoliran je kolonskom kromatografijom koristeći čisti petroleter kao eluens te pročišćen tankoslojnom kromatografijom koristeći smjesu petroleter/etanol kao eluens (PE/E=3%).

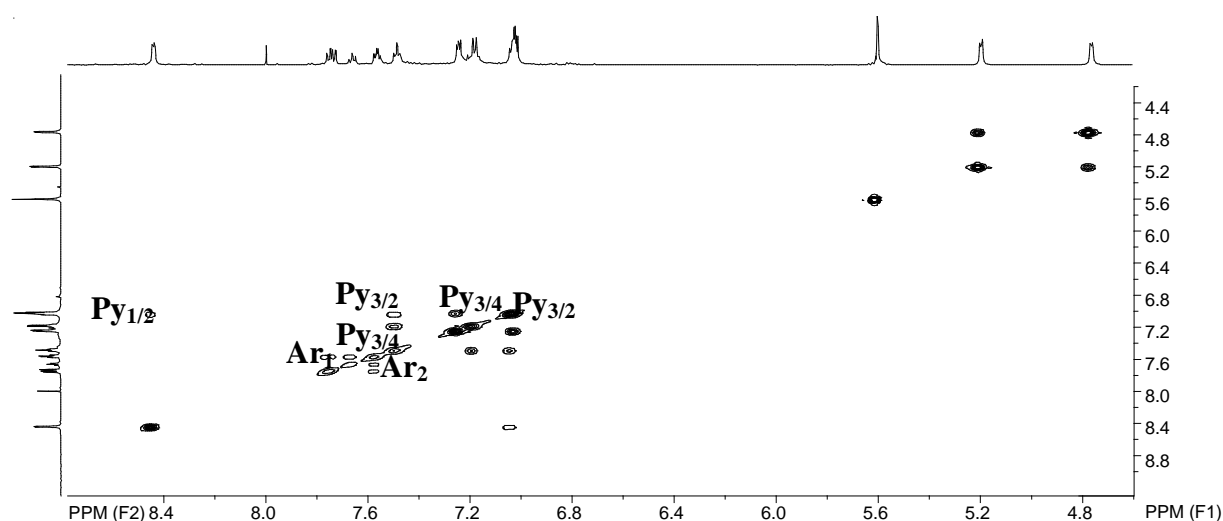


Slika 44. ^1H NMR spektar 1,2,3,4-tetra(piridin-2-il)ciklobutana **4**.

Kod 1,2,3,4-tetra(piridin-2-il)ciklobutana **4** (**slika 44**) na 8,47 ppm se pojavljuje dublet karakterističan za piridinske protone čija konstanta sprege iznosi 5,3 Hz. Od 7,76 ppm do 7,72 ppm vidljivo je nekoliko signala koji u konačnici upućuju na multiplet, Ar₁. Na 7,58 ppm do

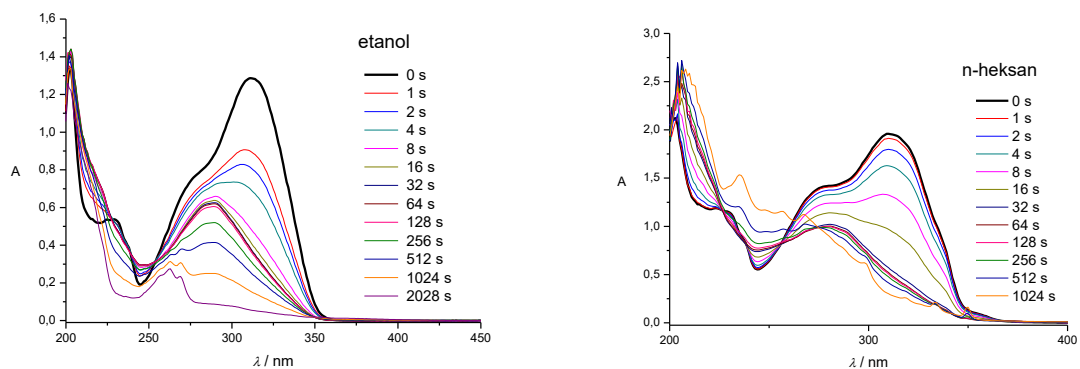
7,55 ppm vidljivi su također signali koji pripadaju arilnom protonu, a pojavljuju se kao multipleti, Ar₂. Piridinski proton, Py₃ pojavljuje se kao multiplet na pomaku od 7,49 ppm do 7,47 ppm, a Py₄ je također multiplet i njegov pomak je od 7,25-7,24 ppm, kao i Py₂ čiji su pomaci od 7,04 ppm do 7,01 ppm. Na 5,20 ppm se javlja dublet H_A protona, a njegova konstanta sprege iznosi 5,9 Hz, a na 4,76 ppm se nalazi signal za H_B proton i njegova konstanta sprege iznosi 5,8 Hz.

Da bismo točno asignirali protone i C atome koristili smo 2D NMR spektroskopiju (COSY). Da bismo odredili koji se protoni međusobno sprežu koristili smo COSY 2D NMR spektre koji nam daju ¹H-¹H sprege (slika 45).

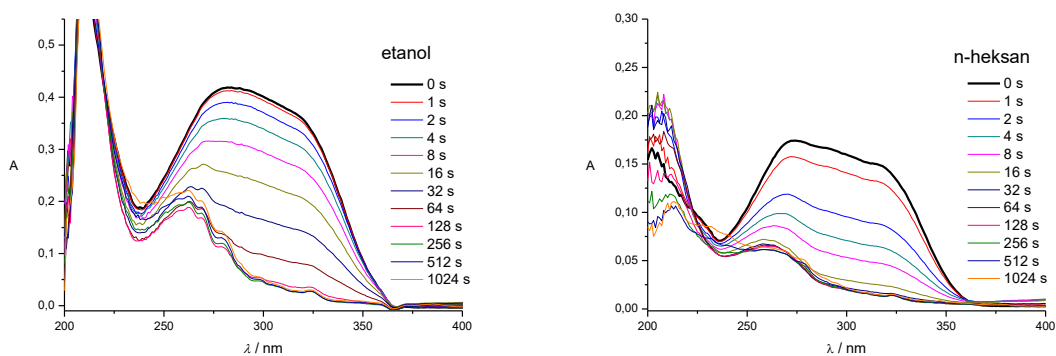


Slika 45. COSY spektar 1,2,3,4-tetra(piridin-2-il)ciklobutanskog dimera **4**.

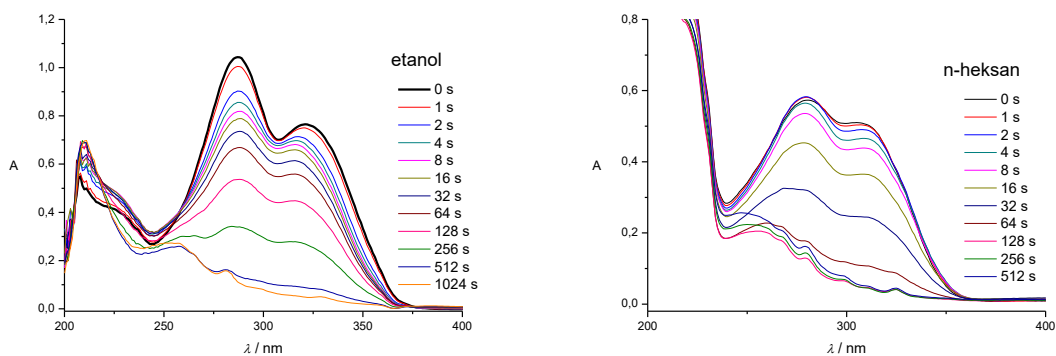
Istaknula bih kako smo fotokemijskim osvjetljavanjem dobili i druge produkte međutim prilikom pročišćavanja TLC kromatografijom oni nisu bili dovoljno stabilni i raspali su se. Kako bismo pokušali objasniti opću fotokemijsku nereaktivnost spojeva **1-3** istraživanja su proširena. Eksperimenti ozračivanja su provedeni u UV kivetama i napredak je praćen UV/Vis spektrofotometrijom. Ozračivanja su provedena kako u etanolu tako i u *n*-heksanu radi proučavanja učinka polariteta otapala na opće pobuđeno stanje. Sve su kivete pročišćene argonom kako bi se potpuno isključila mogućnost reakcija oksidacije uzrokovanih fotopobuđivanjem u pobuđenom stanju. Koncentracija polaznih spojeva bila je $3 \times 10^{-5} \text{ mol / dm}^3$. Fitolize su provedene pomoću 300 nm lampi u Luzchem fotokemijskom reaktoru opremljenom s miješalicom. Usporedba spektra fotolize za *E,E*-izomera spojeva **1-3** i u *n*-heksanu i u etanolu prikazana je na slikama **46-48**.



Slika 46. Spektralne promjene tijekom ozračivanja *E,E-1* u 96% etanolu i *n*-heksanu ($\lambda_{\text{irr}} = 300 \text{ nm}, l = 1 \text{ cm}$).



Slika 47. Spektralne promjene tijekom ozračivanja *E,E-2* u 96% etanolu i *n*-heksanu ($\lambda_{\text{irr}} = 300 \text{ nm}, l = 1 \text{ cm}$).



Slika 48. Spektralne promjene tijekom ozračivanja *E,E-3* u 96% etanolu i *n*-heksanu ($\lambda_{\text{irr}} = 300 \text{ nm}, l = 1 \text{ cm}$).

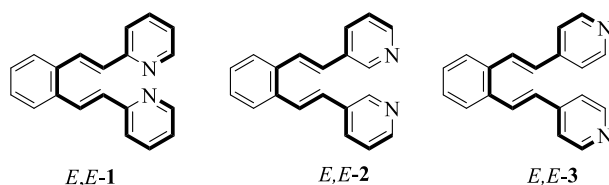
Maksimalno vrijeme ozračivanja bilo je od 512 do 2048 s. Iz ovih mjerenja može se vidjeti da spojevi *E,E-1-3* reagiraju jednako brzo u etanolu kao i u *n*-heksanu. Postoji istodoban pad apsorbanције i značajan hipokromni pomak koji se događa u oba otapala (**slika 46-48**). To pokazuje da se *E-Z* izomerizacija odvija pri kraćim vremenima ozračivanja (ispod 10 s). Sastav fotostacionirane mješavine bilo je vrlo teško odrediti zbog interkonverzije između tri geometrijska izomera: *E,E*, *E,Z*, i *Z,Z*. Značajno smanjenje maksimuma (nakon približno 128 s) uzrokovano je stvaranjem produkta s reduciranom konjugacijom ili bez konjugacije u molekuli. Znači da dalekometna konjugacija između dviju piridinskih skupina preko heksatrienske veze prestaje postojati, a sustav kromofora polako se ugasi. Kvantni prinosi su izmjereni za ove fotolize početnih molekula u oba otapala i prikazani su u **tablici 1**.

Tablica 1. Kvantni prinosi fotolize za di-(2/3/4)-piridilstilbenske derivate **1-3** u *n*-heksanu i etanolu (propuhano argonom) ($\lambda_{\text{irr}} = 300 \text{ nm}$).

Spoj	Φ (<i>n</i> -heksan)	Φ (etanol)
Z,E-2 Py (Z,E-1)	0,43	0,48
E,E-2 Py (E,E-1)	0,11	0,39
Z,Z-3 Py (Z,Z-2)	0,27	0,52
Z,E-3 Py (Z,E-2)	0,31	0,64
E,E-3 Py (E,E-2)	0,50	0,42
Z,Z-4 Py (Z,Z-3)	0,16	0,46
Z,E-4 Py (Z,E-3)	0,59	0,45
E,E-4 Py (E,E-3)	0,34	0,45

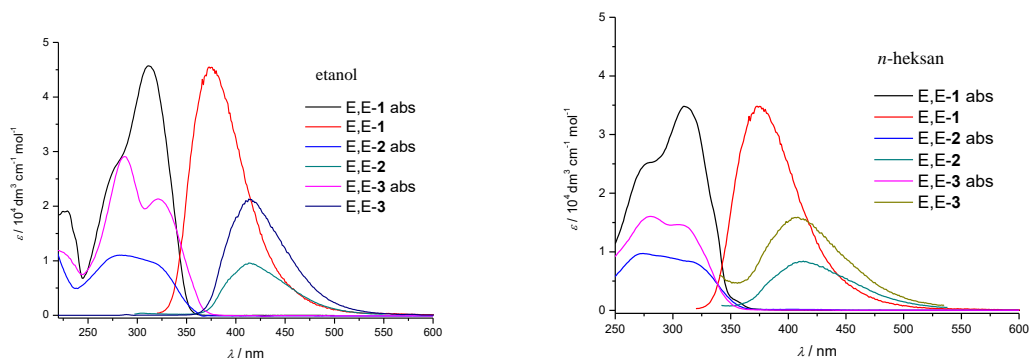
Početni pad apsorbancije je brži u etanolu nego u *n*-heksanu, za *E,E-1* i obrnuto u slučaju kod *E,E-2* (**slike 46,47**). To ukazuje na postojanje snažnog učinka otapala kod *E,E-1*, odnosno derivata 2-piridina. Potvrđuje se kvantnim prinosima koja su kod *E,E-1* u *n*-heksanu četiri puta niža nego u etanolu (**tablica 1**). Ovo vrijedi za tri spoja, *E,E-1*, *Z,Z-2* i *Z,Z-3*. Spomenuta pojava ukazuje da je prijelazno stanje reakcije postignuto na pobudi polarnije od osnovnog stanja. Povećanje polarnosti otapala će stabilizirati stanje prijelaza, u usporedbi s osnovnim stanjem i dovesti do povećanja brzine reakcije što je u našem slučaju izračunato pomoću kvantnog prinosa.⁶¹ Za spojeve *E,E-2* i *Z,E-3* kvantni prinos je neznatno veći u *n*-heksanu nego u etanolu što ukazuje na to da je prijelazno pobuđeno stanje nešto manje polarno od osnovnog stanja. Ovo potvrđuje da i položaj dušika u sustavu kao i konfiguracija molekule

utječe na fotofizikalno ponašanje molekula. Ukoliko prikazemo relativni broj dvostrukih veza koje mogu biti u konjugaciji, kao što je na **slici 49** prikazano na primjeru jedne od mogućih rezonantnih struktura za sve derivate **1-3**, onda je vidljivo da taj broj varira ovisno o položaju dušika u kosturu.



Slika 49. Produžena konjugacija dvostrukih veza.

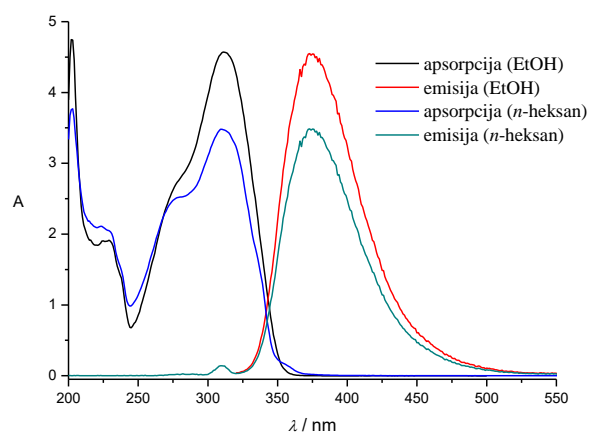
U spojevima **2** i **3** postoji sedam dvostrukih veza koje mogu biti uključene u produljenje konjugacije, a u spoju **1** postoji najviše devet dvostrukih veza. Također je važno imati na umu da su *E,E*-izomeri potpuno planarni i to olakšava bolju delokalizaciju π elektrona koji smanjuju energetska barijeru, a time i pravilom pomaka *E*-izomera prema manjim valnim duljinama u odnosu na *Z*-izomere. Ako usporedimo kvantne prinose fotolize između izomera istih spojeva, tada se može uočiti da je u slučaju di-2-piridilstilbena **1** i di-3-piridilstilbena **2** najveći kvantni prinos za *E,Z*-izomer. Kod di-4-piridilstilbena **3**, kvantni prinosi fotolize za sva tri izomera su vrlo slični. U ranijim člancima⁶²⁻⁶⁴ koji su uspoređivali di-4-piridilstilbene s drugim heteroanalogima 1,2-distirilbenzena, objavljen je iscrpni opis ovog spoja, između ostalih detalja objavljen je i kvantni prinos fluorescencije ($\phi_F = 0,026$), kao i kvantni prinos izomerizacije ($\phi_{E,E;Z,E} = 0,30$), ali i vrijeme života dano za otopine spoja u metilcikloheksan/3-metilpentanskoj smjesi otapala (MCH/3MP).



Slika 50. Apsorpcija i normalizirani emisijski spektar *E,E*-1-3 u etanolu i *n*-heksanu.

Vidljivo je da derivat 2-piridina **1** ima hiperkromni pomak u usporedbi s derivatima 3- i 4-piridina (**slika 50**) i to bi bilo u skladu s produljenom konjugacijom uzrokovanom položajem

dušika (**slika 49**). Ono što je posebno zanimljivo napomenuti je da u otopinama etanola i *n*-heksana *E,E-2* izomer, odnosno 1-((*E*)-2-(piridin-3-il)vinil)-2-*E*-2-(piridin-3-il)vinil)benzen ima najnižu apsorpciju triju spojeva. Emisijski spektri *E,E-1-3* imaju znatan pomak prema većim valnim duljinama i ne mogu se smatrati zrcalnim slikama (**slika 51**).



Slika 51. Apsorpcijski i normalizirani emisijski spektri za *E,E-1* u etanolu i *n*-heksanu.

Postoji ujednačenost u svim spektrima kada se uspoređuju apsorpcija i emisija. Na primjeru *E,E-1* u etanolu i *n*-heksanu (**slika 51**) možemo vidjeti da fluorescencijska emisija dolazi iz najnižeg pobuđenog stanja (S_1), što rezultira spektrom koji ogleda osnovno do prvog pobuđenog stanja prijelaza i gotovo se nikakav pomak u spektru ne vidi između dva otapala (**slika 51**). Sažeti su karakteristični apsorpcijski i emisijski spektralni podatci u **tablici 2** i **3**.

Tablica 2. Spektralno ponašanje derivata di-(2/3/4)-piridilstilbena **1-3** u etanolu na sobnoj temperaturi.

Spoj	$\lambda_{\max} / \text{nm} (\log \epsilon)$	$\Delta\nu_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{F,max}} / \text{nm}$	$\Delta\nu_{\text{s,max}} / \text{cm}^{-1}$
<i>Z,E-1</i>	262, 270, 310 (3.96)	-	430	9002
<i>E,E-1</i>	227, 237, 275, 312 (4.42)	-	374	5313
<i>Z,Z-2</i>	253, 280 (3.93)	-	415	11618
<i>Z,E-2</i>	284 (4.36), 310	2953	417	11230
<i>E,E-2</i>	284 (4.37), 317	3665	414	11057
<i>Z,Z-3</i>	264 (3.99), 270, 280, 314	6032	414	13724
<i>Z,E-3</i>	262, 270, 280 (3.45)	-	415	11618
<i>E,E-3</i>	287 (4.77), 322	3787	415	10747

Tablice sadržavaju i izračune vibracijskih napredaka apsorpcijskog spektra ($\Delta\nu_{\text{abs}}$) kao i Stokesova pomaka ($\Delta\nu_{\text{s,max}}$) spojeva **1-3** u etanolu i *n*-heksanu.

Tablica 3. Spektralno ponašanje derivata di-(2/3/4)-piridilstilbena **1-3** u *n*-heksanu na sobnoj temperaturi.

Spoj	$\lambda_{\max} / \text{nm} (\log \epsilon)$	$\Delta\nu_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{F,max}} / \text{nm}$	$\Delta\nu_{\text{s,max}} / \text{cm}^{-1}$
<i>Z,E-1</i>	237, 310 (4.02), 319	910	408	7748
<i>E,E-1</i>	275, 309 (4.54)	-	375	5696
<i>Z,Z-2</i>	270 (3.88)	-	410	12647
<i>Z,E-2</i>	272 (4.25)	-	412	12493
<i>E,E-2</i>	275 (3.99), 308	3896	413	12151
<i>Z,Z-3</i>	264 (3.44), 307	5305	403	13065
<i>Z,E-3</i>	280 (4.14), 307	3141	408	11205
<i>E,E-3</i>	221, 280 (4.03), 310	3456	406	11084

Oba izomera spoja **1** imaju apsorpcijske maksimume na oko 310 nm tako da imaju batokromni pomak u usporedbi s derivatima **2** i **3**. Čini se da nema razlike u nepolarnom *n*-heksanu, osim nižeg koeficijenta apsorpcije u svim spojevima (**slika 51**). Vibracijski napredak apsorpcije je izračunat za spojeve **2** i **3** i u rasponu je od 2953 do 6032 cm^{-1} . Ova elektronska pobuda vjerojatno uzrokuje značajnu promjenu u molekulskoj geometriji kao što pokazuje vrlo veliki Stoksov pomak.

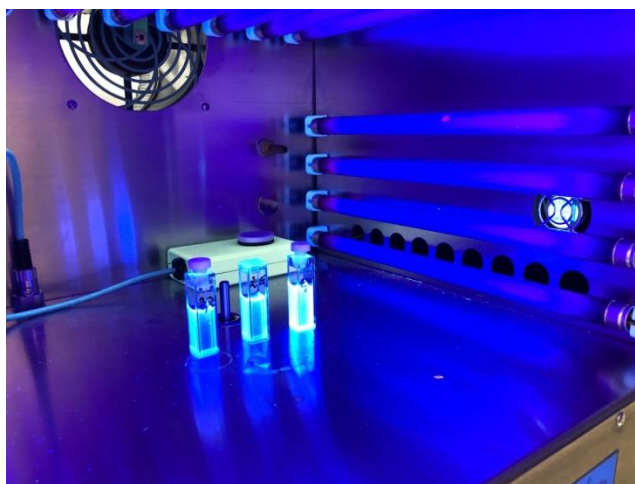
3.3.2. Fluorescencijski kvantni prinosi

Budući da je usporedba emisijskih i apsorpcijskih spektara ispitivanih spojeva pokazala zanimljive značajke sustava, sljedeći korak je bio snimanje i izračunavanje kvantnih prinosa fluorescencije u oba otapala (**tablica 4**).

Tablica 4. Kvantni prinosi fluorescencije di-(2/3/4)-piridilstilbena **1-3**.

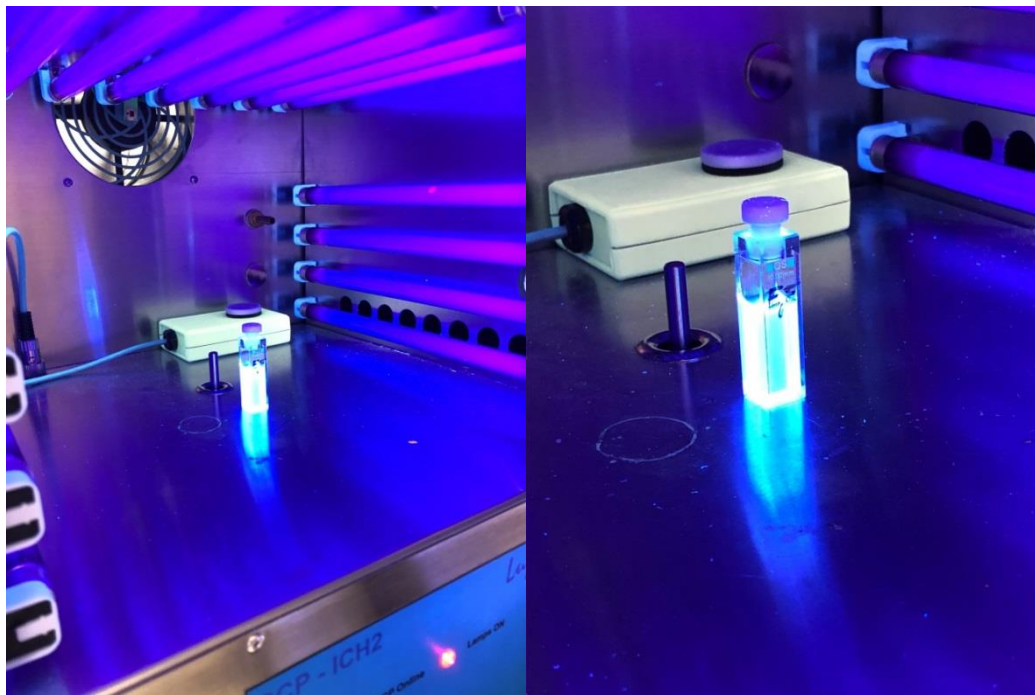
Spoj	Φ_F (<i>n</i> -heksan)	Φ_F (etanol)	$\sum \Phi$ (<i>n</i> -heksan)	$\sum \Phi$ (etanol)
<i>Z,E-1</i>	0,10	0,18	0,53	0,65
<i>E,E-1</i>	0,55	0,26	0,66	0,66
<i>Z,Z-2</i>	0,07	0,38	0,34	0,90
<i>Z,E-2</i>	0,64	0,44	0,96	1,08
<i>E,E-2</i>	0,43	0,58	0,94	1,00
<i>Z,Z-3</i>	0,12	0,11	0,28	0,57
<i>Z,E-3</i>	0,31	0,64	0,90	1,09
<i>E,E-3</i>	0,32	0,16	0,66	0,61

Fluorimetrijski kvantni prinosi u etanolu, za većinu ispitanih spojeva su veći od onih u *n*-heksanu. Iznimke su *E,E-1* i *Z,E-2*, a to savršeno odgovara višim kvantnim prinosima fotolize koje ovi spojevi imaju u etanolu, što ukazuje da učinkovita stabilizacija polarnog pobuđenog stanja povećava vjerojatnost fotokemijske pretvorbe u usporedbi s emisijom. Zbroj fotolize i kvantnih prinosa fluorescencije, kvantni prinos iznosi jedan samo kod *Z,E-2*, *E,E-2* i *Z,E-3*, što znači da su u ova tri slučaja postoje dva puta propadanja i oni koriste ukupnu energiju pobuđenog stanja. Ostali spojevi imaju dodatne načine kojima gube energiju i vraćaju se u osnovno stanje. Pokazali smo da se kod spoja **1** stvara mala količina intermolekulskog cikloadicijskog produkta **4** koji ukazuje na to da se dio energije iskoristi kako bi se ta reakcija odvila.



Slika 52. Izomeri *Z,Z-*, *Z,E-* i *E,E-2* otopljeni u 96 % etanolu te podvrgnuti osvjetljavanju UV lampama u Luzchem fotoreaktoru.

Na slikama 52-54 lijepo je vidljiva razlika u fluorescenciji između tri izomera i vizualno, gdje je najlijeviji *Z,Z*-2 a najdesniji *E,E*-2.



Slika 53. Izomer *E,E*-2 otopljen u 96 % etanolu te podvrgnuti osvjetljavanju UV lampama u Luzchem fotoreaktoru.



Slika 54. Izomeri *Z,Z*-, *Z,E*- i *E,E*-2 otopljeni u 96 % etanolu te podvrgnuti osvjetljavanju klasičnom UV lampom.

Drugi mogući putovi povratka u osnovno stanje mogu uključivati, kao kod prethodno proučavanih derivata benzofurana, međusustavno križanje ($S_1 \rightarrow T_1$) što dovodi do nereaktivnog tripletnog stanja.^{32,33} S obzirom da analizirani spojevi **1-3** posjeduju dušikove atome u strukturi, koji mogu utjecati na fluorimetrijske kvantne prinose i to snižavanjem njihovih vrijednosti, posebno u slučajevima geometrijskih izomera kod kojih (n, π^*) priroda S_1 pobuđenog stanja postaje dominantna.

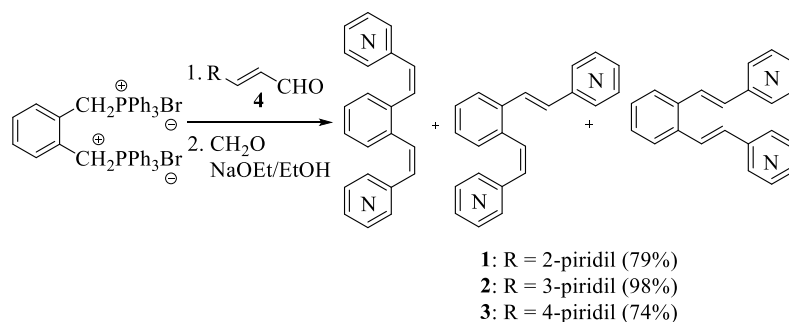
4. EKSPERIMENTALNI DIO

OPĆE NAPOMENE

Koristi se komercijalno dostupan petrolej/eter (PE), bp 50-70 ° C. Otapala su pročišćena destilacijom. Otapala su uklonjena na rotacijskom uređaju za isparavanje pod sniženim tlakom u ventilacijskom pokrovu. 2/3/4-piridinkarbaldehidi dobiveni su iz komercijalnih izvora (Aldrich). Kolonska kromatografija provedena je na koloni silika gela (Fluka 60 Å, tehnički stupanj). TLC se provodi upotrebom ploča obloženih silikagelom (0,2 mm, Kieselgel 60 F254). Organski slojevi su osušeni bezvodnim MgSO₄ i ispareni pomoću rotacijskog uparivača pod sniženim tlakom. ¹H i ¹³C NMR spektri snimljeni su na spektrometru na 600 MHz. NMR spektri mjereni su u CDCl₃ i aceton-*d*₆ upotrebom tetrametilsilana (TMS) kao reference. Raspodjela signala temelji se na 2D-CH korelaciji i 2D-HH-CZY korelacijama. Upotrijebljene su sljedeće kratice: Sh-ramena (u UV spektrima), s-singlet; d-dublet; t-triplet; q-kvartet, dd - dublet dubleta; m - multiplet i br - širok, PE - petroleter, E – dietil-eter. UV spektri su izmjereni na 50 Cary UV / VIS spektrofotometru. Za mjerenje fluorescencije i ekscitacijskih spektara korišten je Cary Eclipse spektrofluorimetar. IR spektri su zabilježeni na FTIR-ATR i FTIR. Maseni spektri su dobiveni na GC-MS sustavu na Varian CP-3800 Plinski Kromatograf-Varian Saturn 2200 maseni spektrometar opremljen s FactorFour Cappillary Column VF-5ms, 30mx0.25mm. Točke tališta dobivene su aparatom opremljenim mikroskopom i nisu korigirane. HRMS analiza provedena je na masenom spektrometru (analizator MALDI TOF / TOF) opremljenim Nd: YAG laserom koji radi na 355 nm s brzinom pucanja 200 Hz u pozitivnom (H +) ili negativnom (H-) reflektoru. Eksperimenti za zračenje složenih otopina provedeni su u čvrsto zatvorenim posudama u fotokemijskom reaktoru (Rayonet i Luzchem) opremljenim UV svjetiljkama (300 i 360 nm).

4.1. Sinteza 2/3/4-dipiridilbenzena

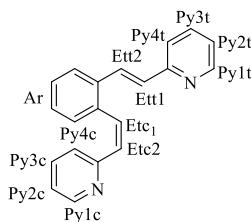
Piridinski derivati 2/3/4-dipiridilbenzena **1-3** sintetizirani su pomoću modificirane Wittigove reakcije (**shema 1**).



Shema 1. Modificirana Wittigova reakcija.

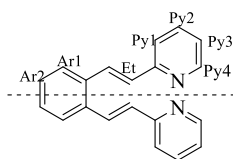
U miješanu otopinu difosfonijeve soli α , α -*o*-ksilendibromida (1 ekv, 7,06 mmol) u apsolutnom etanolu (100 cm³, 3A sita) doda se odgovarajući piridin-karbaldehid (**4**) (2 ekv, 14.12 mmol) natrijev etoksid (pripremljen in situ od 15.54 mmol, 2.2 ekv. u 30 cm³ etanola) dodani su kap po kap. Reakcijska smjesa ostavljena je da se miješa 5 h. Nakon uklanjanja etanola ostatak se obradi s ledenom vodom i ekstrahira s toluenom (5 x 40 cm³). Toluenski ekstrakti su osušeni preko bezvodnog MgSO₄. Više stupaca, kao i tankog sloja, kromatografije su bile neophodne za odvajanje izomera. Dodatna je poteškoća u pročišćavanju, jer spojevi imaju sličnu R_f vrijednost za sporedni produkt Wittigove reakcije, trifenilfosfinskog oksida. Derivat 2-piridila **1** daje samo mješavinu *Z,E* i *E,E*-izomera, dok 3- i 4-piridil (**2** i **3**) daju smjese svih tri geometrijska izomera. 1-((*E*)-2-(piridin-4-il)vinil)-2-((*E*)-2-(piridin-4-il)vinil)benzen fotofizikalno je proučavan i istraživan za reakciju dimerizacije solidnog stanja usmjerenog na predložak, ali samo je spektroskopski opisan parcijalnim ¹H NMR spektrima pa smo ovdje dali potpunu spektroskopsku karakterizaciju tog spoja zajedno s podacima za sve nove spojeve.

1,2-bis(2-(piridin-2-il)vinil)benzen (1) (1.59g, 79%)



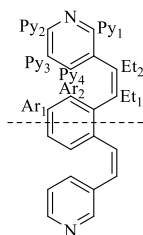
1-((*Z*)-2-(piridin-2-yl)vinil)-2-((*E*)-2-(piridin-2-il)vinil)benzen (*Z,E*-1**)** bezbojni prašak: mp = 116 – 120 °C; *R_f* (PE/EtOH 9.5:0.5) = 0.6; UV (EtOH) λ_{\max}/nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 262 (10730), 270 (10735), 310 (9212); UV (*n*-heksan) λ_{\max}/nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$): 267 (10628), 310 (10583), 319 (10194); IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (NaCl): 2924, 1638, 1363; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ/ppm : 8.58 (d, 1H, *J_{Py}* = 4.6 Hz, H-Py_{1t}), 8.45 (d, 1H, *J_{Py}* = 4.8 Hz, H-Py_{1c}), 7.78 (d, 1H, *J_{et}* = 16.2 Hz, H-et₁), 7.72 (d, 1H, *J_{Py}* = 7.7 Hz, H-Py_{4c}), 7.67-7.63 (m, 2H, H-Py_{3t}, Ar),

7.38 (d, 1H, $J_{\text{Py}} = 8.1$ Hz, H-Py_{4t}), 7.33-7.30 (m, 2H, H-Py_{3c}, Ar), 7.18 (d, 2H, $J_{\text{Ar}} = 4.2$ Hz, H-Ar), 7.14 (dd, $J_{\text{Py}} = 7.1$ Hz, $J_{\text{Py}} = 4.6$ Hz, 1H, H-Py_{2t}), 7.10 (d, $J_{\text{et}} = 16.2$ Hz, 1H, H-et₂), 7.09 (d, $J_{\text{et}} = 12.2$ Hz, 1H, H-et_{c1}), 6.99 (dd, $J_{\text{Py}} = 7.1$ Hz, $J_{\text{Py}} = 4.8$ Hz, 1H, H-Py_{2c}), 6.89 (d, $J_{\text{et}} = 12.2$ Hz, 1H, H-et_{c2}); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ /ppm: 155.9 (s), 155.7 (s), 149.6 (d, C-Py_{1t}), 149.4 (d, C-Py_{1c}), 136.5 (s), 136.4 (d, C-ar), 135.4 (d, C-ar), 135.1 (s), 132.5 (d, C-et_{c2}), 132.2 (d, C-et_{c1}), 130.6 (d, C-et_{t1}), 130.1 (d, C-et_{t2}), 129.7 (d, C-ar), 128.2 (d, C-ar), 127.9 (d, C-Py_{3c}), 126.2 (d, C-Py_{4c}), 123.8 (d, C-Py_{2c}), 122.1 (d, C-Py_{4t}), 121.8 (d, C-Py_{3t}), 121.7 (d, C-Py_{2t}); HRMS (MALDI-TOF/TOF) (m/z) za C₂₀H₁₆N₂ (M + H)⁺ izračunato 284.1315 izmjereno 284.1313.



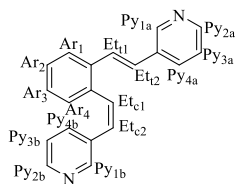
1-((E)-2-(piridin-2-il)vinil)-2-((E)-2-(piridin-2-il)vinil)benzen (E,E-1) ulje: R_f (PE/EtOH 9.5:0.5) = 0.55; UV (EtOH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 227 (18947), 237 (Sh, 14272), 275 (Sh, 26256), 312 (45670); UV (*n*-heksan) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 275 (Sh, 24805), 309 (34780); ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ /ppm: 8.61 (d, 1H, $J_{\text{Py}} = 4.6$ Hz, H-Py₄), 7.89 (d, 1H, $J_{\text{et}} = 15.6$ Hz, H-et_{1/2}), 7.68-7.64 (m, 1H, H-ar₂), 7.39 (d, 1H, $J_{\text{Ar}} = 8.2$ Hz, H-ar₁), 7.23-7.19 (m, 2H, H-Py_{1,3}), 7.15 (dd, 1H, $J_{\text{Py}} = 1.0$ Hz, $J_{\text{Py}} = 2.7$ Hz, H-Py₂), 7.07 (d, 1H, $J_{\text{et}} = 15.6$ Hz, H-et_{1/2}).

1,2-bis(2-(piridin-3-il)vinil)benzen (2) (1.96 g, 98%)

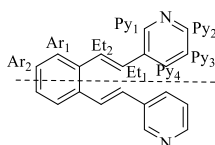


1-((Z)-2-(piridin-3-il)vinil)-2-((Z)-2-(piridin-3-il)vinil)benzen (Z,Z-2) bijeli prašak: mp 76 – 78 °C; R_f (PE/EtOH 9.5:0.5) = 0.72; UV (EtOH) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$): 253 (8125), 280 (8561); UV (*n*-heksan) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$): 270 (7591); IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (NaCl): 2091, 1641, 1397; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ /ppm: 8.38 (s, 2H, H-Py₁), 8.35 (d, $J_{\text{py2}} = 5.6$ Hz, 2H, H-Py₂), 7.35 (d, $J_{\text{py4}} = 7.9$ Hz, 2H, H-Py₄), 7.21 – 7.18 (m, 2H, H-Ar₁/Ar₂), 7.14 – 7.12 (m, 2H, H-Ar₁/Ar₂), 7.07 – 7.05 (m, 2H, H-Py₃), 6.73 (d, $J_{\text{Et1}} = 12.1$ Hz, 2H, H-Et₁), 6.54 (d, $J_{\text{Et2}} = 12.1$ Hz, 2H, H-Et₂); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ /ppm: 149.7 (d, C-Py₁), 147.6 (d, C-Py₂), 135.2 (s), 134.9 (d, C-Py₄), 132.1 (s), 130.7 (d, C-Et₁), 128.9 (d, C-Ar_{1/2}), 127.3 (d,

C-Ar_{1/2}), 126.9 (d, C-Et₂), 122.4 (d, C-Py₃); HRMS (MALDI-TOF/TOF) (*m/z*) za C₂₀H₁₆N₂ (M + H)⁺ izračunato 284.1315 izmjereno 284.1313.

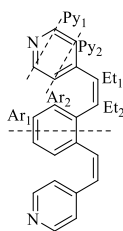


1-((Z)-2-(piridin-3-il)vinil)-2-((E)-2-(piridin-3-il)vinil)benzen (Z,E-2) bezbojni prašak: mp = 66 – 69 °C; R_f (PE/EtOH 9.5:0.5) = 0.68; UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/dm³ cm⁻¹mol⁻¹): 284 (22925), 310 (21457); UV (*n*-heksan) λ_{max}/nm (ε/dm³ cm⁻¹mol⁻¹): 272 (17783); ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ/ppm: 8.63 (s, 1H, H-Py_{1t}), 8.46 (d, J_{Py} = 4.7 Hz, 1H, H-Py_{2t}), 8.37 (s, 1H, H-Py_{1c}), 8.32 (d, J_{Py} = 4.7 Hz, 1H, H-Py_{2c}), 7.73 (d, J_{Py} = 7.9 Hz, 1H, H-Py_{4t}), 7.65 (d, J_{Ar} = 7.9 Hz, 1H, H-Ar₁), 7.35 – 7.30 (m, 2H, H-Ar₂, H-Ar₃), 7.32 (d, J_{Et1} = 16.6 Hz, H, H-Et_{1t}) 7.27 – 7.24 (m, 1H, H-Py_{3t}), 7.21 – 7.16 (m, 2H, H-Ar₄, H-Py_{4c}), 7.02 – 7.0 (m, 1H, H-Py_{3c}), 6.95 (d, J_{Et2} = 16.4 Hz, 1H, H-Et_{2t}), 6.92 (d, J_{Et1c} = 12.2 Hz, 1H, H-Et_{1c}), 6.69 (d, J_{Et2c} = 12.1 Hz, 1H, H-Et_{2c}); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ/ppm: 149.8 (d, C-Py_{1b}), 148.2 (d, C-Py_{2b}), 148.0 (d, C-Py_{1a}), 147.6 (d, Py_{2a}), 135.5 (s), 135.1 (d, C-Ar₂, C-Ar₃), 134.5 (s), 132.5 (s), 132.2 (d, C-Py_{4a}), 131.9 (s), 130.8 (d, C-Et_{1c}), 129.0 (d, C-Py_{4b}), 128.2 (d, C-Et_{1t}), 127.8 (d, C-Et_{2c}), 127.6 (d, C-Ar₄), 126.1 (d, C-Et_{2t}), 125.5 (d, C-Ar₁), 123.0 (d, C-Py_{3a}), 122.4 (d, C-Py_{3b}).

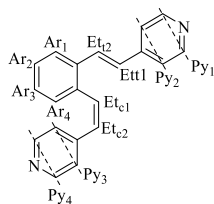


1-((E)-2-(piridin-3-il)vinil)-2-((E)-2-(piridin-3-il)vinil)benzen (E,E-2) bezbojni prašak: mp = 155 – 161 °C; R_f (PE/EtOH 9.5:0.5) = 0.30; UV (EtOH) λ_{max}/nm (ε/dm³ cm⁻¹mol⁻¹): 284 (11021), 317 (Sh 9635); UV (*n*-heksan) λ_{max}/nm (ε/dm³ cm⁻¹mol⁻¹): 275 (9686), 308 (Sh, 8292); ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ/ppm: 8.74 (s, 2H, H-Py₁), 8.52 (d, J_{Py2/3} = 4.4 Hz, 2H, H-Py₂), 7.86 – 7.84 (m, 2H, H-Py₄), 7.62 – 7.61 (m, 2H, H-Ar₁), 7.51 (d, J_{Et1/2} = 16.1 Hz, 2H, H-Et₂), 7.36 – 7.35 (m, 2H, H-Ar₂), 7.32 – 7.30 (m, 2H, H-Py₃), 6.99 (d, J_{Et1/2} = 16.1 Hz, 2H, H-Et₁); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ/ppm: 148.3 (d, C-Py₁), 148.1 (d, C-Py₂), 135.1 (s), 132.5 (s), 132.3 (d, C-Py₄), 128.0 (d, C-Et₂), 127.8 (d, C-Ar₂), 127.5 (d, C-Et₁), 126.3 (d, C-Ar₁), 123.1 (d, C-Py₃).

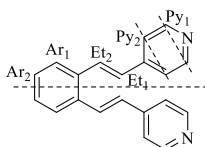
1,2-bis(2-(piridin-4-il)vinil)benzen (3) (1.48 g, 74%)



1-((Z)-2-(piridin-4-il)vinil)-2-((Z)-2-(piridin-4-il)vinil)benzen (Z,Z-3) bezbojni prašak: mp = 154-160 °C; R_f (PE/EtOH 9.5:0.5) = 0.54; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (NaCl): 1695, 1416, 1327; UV (EtOH) λ_{\max}/nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$): 264 (2506), 270 (2634), 280 (2819), 314 (Sh 2235); UV (*n*-heksan) λ_{\max}/nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$): 264 (2743), 307 (Sh 1750); ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 8.40 (d, $J_{\text{Py}1/2} = 5.5$ Hz, 2H, H-Py₁), 7.19 – 7.14 (m, 2H, H-Ar₁, H-Ar₂), 6.96 (d, $J_{\text{Py}2/3} = 5.5$, 2H, H-Py₂), 6.78 (d, $J_{\text{Et}1/2} = 12.1$ Hz, 1H, H-Et₂), 6.50 (d, $J_{\text{Et}1/2} = 12.1$ Hz, 1H, H-Et₁); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ/ppm : 149.3 (d, C-Py₁), 143.8 (s), 134.9 (s), 132.4 (d, C-Et₂), 128.9 (d, C-Ar₁/Ar₂), 128.3 (d, C-Et₁), 127.5 (d, C-Ar₁/Ar₂), 122.8 (d, C-Py₂), HRMS (MALDI-TOF/TOF) (m/z) za $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2$ ($\text{M} + \text{H}$)⁺ izračunato 284.1317 izmjereno 284.1313.



1-((Z)-2-(piridin-4-il)vinil)-2-((E)-2-(piridin-4-il)vinil)benzen (Z,E-3) bezbojni prašak: mp = 172-175°C; R_f (PE/EtOH 9.5:0.5) = 0.53; UV (EtOH) λ_{\max}/nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$): 290 (19314), 310 (18362); UV (*n*-heksan) λ_{\max}/nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$): 280 (13764), 307 (12313); ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 8.56 (d, $J_{\text{Py}1/\text{Py}4} = 5.5$ Hz, 2H, H-Py₁), 8.36 (d, $J_{\text{Py}1/\text{Py}4} = 5.5$ Hz, 2H, H-Py₄), 7.67 (d, $J_{\text{Ar}1/\text{Ar}4} = 7.7$, 1H, H-Ar₁), 7.44 (d, $J_{\text{Et},\text{t}1/\text{Et},\text{t}2} = 16.2$ Hz, 1H, H-Et₂), 7.35 (dd, $J_{\text{Ar}2/\text{Ar}3} = 15.1$, 1H, H-Ar₂), 7.28 (d, $J_{\text{Py}2/\text{Py}3} = 5.5$, 2H, H-Py₂), 7.23 (dd, $J_{\text{Ar}2/\text{Ar}3} = 15.1$, 1H, H-Ar₃), 7.16 (d, $J_{\text{Ar}1/\text{Ar}4} = 7.7$, 1H, H-Ar₄), 7.00 (d, $J_{\text{Et}c1/\text{Et}c2} = 12.1$, 1H, H-Et_{2c2}), 6.94 (d, $J_{\text{Py}2/\text{Py}3} = 5.5$, 1H, H-Py₃), 6.89 (d, $J_{\text{Et}1/\text{Et}2} = 16.2$, 1H, H-Et₁), 6.68 (d, $J_{\text{Et},\text{c}1/\text{Et},\text{c}2} = 12.1$, 1H, H-Et_{1c1}); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ/ppm : 149.4 (d, C-Py₁), 149.0 (d, C-Py₄), 144.4 (s), 143.8 (s), 135.8 (s), 134.1 (s), 132.7 (d, C-Et₂), 130.4 (d, C-Et₁), 129.1 (d, C-Et_{2c2}), 128.9 (d, C-Et_{1c1}), 128.1 (d, C-Ar₃), 127.8 (d, C-Ar₂), 127.2 (d, C-Ar₄), 125.7 (d, C-Ar₁), 122.8 (d, C-Py₃), 120.4 (d, C-Py₂).



1-((E)-2-(piridin-4-il)vinil)-2-((E)-2-(piridin-4-il)vinil)benzen (E,E-3) žuti prašak: mp 120 °C – 125 °C: R_f (PE/EtOH 9.5:0.5) = 0.48; UV (EtOH) λ_{\max}/nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$): 287 (29077), 322 (21299); UV (*n*-heksan) λ_{\max}/nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$): 221 (12469), 280 (16032), 310 (14484); ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ/ppm : 8.61 (d, $J_{\text{Py}1/2} = 6.2$ Hz, 2H, H-Py₁), 7.64 (d, $J_{\text{Et}1/2} = 16.3$ Hz, 1H, H-Et₁), 7.63-7.61 (m, 1H, H-Ar₁), 7.39-7.37 (m, 3H, H-Py₂, Ar₂), 6.93 (d, $J_{\text{Et}1/2} = 16.3$, 1H, H-Et₂); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ/ppm : 149.8 (d, C-Py₁), 143.9 (s), 134.8 (s), 130.1 (d, C-Ar₁), 128.9 (d, C-Et₂), 128.3 (d, C-Ar₂), 126.7 (d, C-Et₁), 120.5 (d, C-Py₂).

4.2. Fotokemijski i fotofizikalni eksperimenti

4.2.1. Fotokemijski preparativni eksperimenti u intramolekulskim uvjetima

86 mg smjese izomera spojeva **1-3** otopljeno je u 100 cm³ ($c = 3 \times 10^{-3}$ mol / dm³) toluena i preneseno u kvarcnu epruvetu. Epruvete su pročišćene argonom (99,99%) 20 minuta i ozračene su s 16 UV lampa na 300 nm tijekom 3 h, 7 h, 24 h i 48 h. Nakon uklanjanja otapala (450 °C, 50-100 atm), ^1H NMR spektri nisu pokazali nikakvu reakciju, osim izomerizacije, u kraćem vremenskom razdoblju, a samo proizvodi visoke molekulske mase produžili su vrijeme zračenja (24 i 48 h).

4.2.2. Fotokemijski preparativni eksperimenti u intramolekulskim uvjetima s jodom

100 mg smjese izomera spojeva **1-3** otopljeno je u 120 cm³ ($c = 3 \times 10^{-3}$ mol / dm³) toluena i tragova joda (1-2 mg) i preneseno u kvarcnu epruvetu. Ove otopine ozračene su sa 16 UV svjetiljki na 300 nm tijekom 3 h, 5 h i 24 h. Nakon uklanjanja otapala, ^1H NMR spektri pokazali su samo proizvode visoke molekulske mase.

4.2.3. Fotokemijski preparativni eksperimenti u intermolekulskim uvjetima

86 mg smjese izomera spojeva **1-3** otopljeno je u 1 cm³ ($c = 3 \times 10^{-1}$ mol / dm³) toluena i preneseno u kvarcnu epruvetu. Epruvete su pročišćene argonom 20 minuta i ozračene su s 16 UV svjetiljki na 300 nm tijekom 7 h i 24 h. Nakon odstranjivanja otapala, ^1H NMR spektri nisu pokazali nikakvu reakciju, osim izomerizacije, u kraćem vremenskom periodu i kod

proizvoda s visokom molekularnom težinom pri produženim vremenima ozračivanja (24 i 48 h) pokazali su dimerni produkt **4** u tragovima (<2 mg, 2%).

2-[(2*R*,3*S*,4*R*,5*S*,12*R*,13*S*,14*R*,15*S*)-4,13,14-tris(piridin-2-il)pentaciklo[14.4.0.0^{2,5}.0^{6,11}.0^{12,15}]icosa-1(16),6(11),7,9,17,19-hekaen-3-il]piridin (4**)** (u tragovima, < 2 mg, 2%) ulje: ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ /ppm: 8.47 (d, 1H, $J_{\text{Py}1/2}$ = 5.3 Hz, H-Py₁), 7.40 (dd, $J_{\text{Py}2/3}$ = 7.3 Hz, $J_{\text{Py}3/4}$ = 7.8 Hz, 1H, H-Py₃), 7.05-7.03 (m, 1H, H-Ar), 6.97 (d, $J_{1/2}$ = 5.3 Hz, $J_{\text{Py}2/3}$ = 7.3 Hz, 1H, H-Py₂), 5.12 (d, 2H, $J_{\text{A/B}}$ = 5.8 Hz, H-A), 4.76 (d, 1H, $J_{\text{A/B}}$ = 5.8 Hz, H-B); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ /ppm: 159.9 (s), 148.4 (d, Py₁), 138.7 (s), 135.1 (d, Py₃), 125.6 (d, Py₄), 124.6 (d, Ar), 122.8 (d, C-Ar), 120.4 (d, C-Py₂), 46.3 (d, C-B), 43.6 (d, C-A).

4.2.4. Fotofizikalni eksperimenti

Zračenja su provedena s 3 cm³ otopine (3x10⁻⁵ i 3x10⁻⁶ mol / dm³) u UV kivetama koje su širine 1 cm. Eksperimenti su provedeni na sobnoj temperaturi. Kao otapala korišteni su komercijalni 96% etanol i n-heksan p.a. Tijekom fotolize reakcijske smjese su miješane pomoću magnetske miješalice. Za fotokemijske reakcije pod kontinuiranim zračenjem na 300 nm korišten je Luzchem fotokemijski reaktor opremljen s 16 svjetiljki. Intenzitet svjetla određen je pomoću aktinometra fero-oksalata. Nakon promjene apsorpcijskog spektra otopine koja je fotolizirana, kvantni prinos fotokemijskih transformacija početnog materijala određen je iz početne brzine izračunate iz apsorpcije u vremenu na karakterističnoj valnoj duljini.

Emisijski spektri mjereni su na Cary Eclipse spektrofluorimetru. Kvinin bisulfat (u 0,5 mol / dm³ H₂SO₄) korišten je kao referenca za određivanje kvantnih prinosa fluorescencije. Svaki izomer spojeva **1-3** bio je pobuđen na valnoj duljini njegovog maksimuma apsorpcije.

4.3. Rendgenska analiza 1-((*E*)-2-(piridin-4-il)vinil)-2-((*E*)-2-(piridin-4-il)vinil)benzena (**Z,Z-3**)

Prikladni kristali spoja **Z,Z-3** su formirani na sobnoj temperaturi iz otopine etanola i dietil-etera. Prikupljanje podataka provedeno je na Enraf Nonius CAD4 difraktometru, korištenjem grafit monokromiranih MoK α (0.71073 Å) zračenja pri sobnoj temperaturi [293 K]. Standardni postupak WinGX-a primijenjen je za smanjenje podataka⁶⁵. Tri standardne refleksije mjerene su svakih 120 minuta kao kontrola intenziteta. Nije primijenjena korekcija apsorpcije. Struktura je otopljena u SHELXS97⁶⁶ i rafinirana s SHELXL2014⁶⁷. Modeli su

rafinirani pomoću punog matričnog profila manjih kvadrata. Atomi vodika vezani za atome C rafinirani su i oni vezani za O bili su locirani u različitim Fourierovim mapama i rafinirani su sa sljedećim ograničenjima: O-H udaljenost 0.95 (2) Å i intramolekularni H ... H udaljenost 1.50 Å. Faktori raspršivanja atoma su bili oni koji su uključeni u SHELXL2014 ⁶⁷ Izračuni molekularne geometrije izvedeni su s PLATON, ⁶⁸ i molekularna grafika je izrađena korištenjem ORTEP-3 ⁶⁹ i CCDC-Mercury ⁷⁰ Prikazani su kristalografski i strukturni podaci u **tablici 1**.

Tablica 1. Kristalografija i strukturni podaci.

Spoj	Z,Z-3
Empirijska formula	C ₁₂ H ₁₉ Ca _{0.5} N ₂ O ₃
Formula wt. / g mol ⁻¹	383.42
Dimenzije kristala / mm	0.40 x 0.30 x 0.25
Prostorna skupina	<i>P</i> $\bar{1}$
a / Å	6.598 (2)
b / Å	11.712 (3)
c / Å	12.649 (3)
α / °	100.76 (2)
β / °	91.34 (3)
γ / °	89.77 (3)
Z	2
V / Å ³	959.9 (5)
<i>D</i> _{calc} / g cm ⁻³	1.327
μ / mm ⁻¹	0.222
θ opseg / °	8.00 – 14.27
T (K)	293 (2)
Valna duljina zračenja	0.71073 (M _o K α)
Tip difraktometra	Enraf Nonius CAD 4
	-7 > <i>h</i> > 7
	-13 > <i>k</i> > 13
Opseg <i>h, k, l</i>	15 > <i>l</i> > 0
Prikupljena refleksija	3875
Neovisna refleksija	3349

Promatrana refleksija	
$(I \geq 2\sigma)$	2421
R_{int}	0.0666
$R(F)$	0.0571
$R_w(F^2)$	0.1706
Broj parametara	280.5
Odstupanja	1.059
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} (\text{e } \text{\AA}^{-3})$	0.297;- -0.424

5. ZAKLJUČAK

Stilbenski analozi, di-(piridin-2/3/4-il)vinil)benzeni **1-3**, uključujući novi i prethodno neopisane di-(piridin-2/3-il)vinil)benzene **1-2**, sintetizirani su i kompletno spektroskopski i fotofizikalno okarakterizirani. Nakon ozračivanja, di-(piridin-3/4-il)vinil)benzeni nisu pokazali nikakvu drugu reakciju osim izomerizacije u uvjetima za intra- i intermolekularne reakcije. Di-(piridin-2-il)vinil)benzen **1** intermolekularnom reakcijom cikloadicije dao, u tragovima, dimerni ciklofanski produkt **4**. Opća fotokemijska nereaktivnost prema reakcijama elektrociklizacije i cikloadicije dovela je do daljnjih istraživanja i opisa fotofizikalnih svojstava. Mjereni su i izračunati kvantni prinosi fotolize, kao i fluorescencije, njihov zbroj bio je jedan samo za *Z,E-2*, *E,E-2* i *Z,E-3*. Drugi spojevi imaju dodatne načine gubitka energije. Pokazali smo da položaj dušika u sustavu igra važnu ulogu u fotofizikalnim svojstvima. Utvrđena je i razlika fotofizikalnih svojstava u odnosu na konfiguracijske izomere kao i utjecaj polarnosti otapala na sustav. Prikazano je i usporedbom kvantnih prinosa fotolize i fluorescencije u etanolu i *n*-heksanu, da je pobuđeno stanje spojeva *E,E-1* i *Z,E-2* polarno i time stabilizirano u etanolu. Općenito, rezultati pokazuju da polaritetni učinak medija ima složeni utjecaj na fotoponašanje.

6. LITERATURA

1. Basarić, N.; Šindler-Kulyk, M.; *Glosar fotokemijskog nazivlja* **2014**.
2. Schlosser M., Christmann K. F., *Liebigs Ann.*, **1967**, 708.
3. Šindler-Kulyk, M.; Špoljarić, L.; Marinić, Ž. *Heterocycles* **1989**, 27, 679- 682.
4. Šindler-Kulyk, M.; Stiplošek, Z.; Vojnović, D.; Metelko, B.; Marinić, Ž. *Heterocycles* **1991**, 32, 2357-2363.
5. Šindler-Kulyk, M.; Laarhoven, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3819-3830.
6. Laarhoven, W. H.; Cuppen, Th. J. H. M. *J. Photochem.* **1986**, 32, 105-118.
7. Škorić, I.; Basarić, N.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *Heterocycles* **2001**, 55, 1889-1896.
8. Šindler-Kulyk, M.; Basarić, N. Heteropolycyclics by Photochemistry, *Kem. Ind.* **2002**, 51, 169-175.
9. Škorić, I.; Šindler-Kulyk, M. Svjetlom do heteropolicikličkih spojeva, *Kem. Ind.* **2007**, 56, 135-143.
10. Mallaroy, F. B.; Wood, C. S.; Gordon, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3094-3100.
11. Škorić, I.; Flegar, I.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *Tetrahedron* **2006**, 62, 7396-7407.
12. Škorić, I.; Šmehil, M.; Marinić, Ž.; Molčanov, K.; Kojić-Prodić, B.; Šindler-Kulyk, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, 207, 190-196.
13. Kikaš, I.; Škorić, I.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *Tetrahedron* **2010**, 66, 9405-9414.
14. Šindler-Kulyk, M.; Tomšić, S.; Marinić, Ž.; Metelko, B. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, 114, 476-479.
15. Austin, M.; Covell, Ch.; Gilbert, A.; Hendrickx, R. *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 943.
16. Basarić, N.; Iveković, D.; Zimmermann, B.; Marinić, Ž.; Kłowski, K.; Rademacher, P.; Šindler-Kulyk, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2003**, 154, 123-130.
17. Basarić, N.; Tomašić, S.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *Tetrahedron* **2000**, 56, 1587-1593.
18. Basarić, N.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *Tetrahedron Letters* **2003**, 44, 7337-7340.
19. Basarić, N.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7524-7527.
20. Butković, K.; Basarić, N.; Lovreković, K.; Marinić, Ž.; Višnjevica, A.; Kojić-prodić, B.; Šindler-Kulyk, M. *Tetrahedron Letters* **2004**, 45, 9057-9060.
21. Vidaković, D.; Škorić, I.; Horvat, M.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *Tetrahedron* **2008**, 64, 3928-3934.
22. Vuk, D.; Marinić, Ž.; Molančov, K.; Kojić-Prodić, B.; Šindler-Kulyk, M. *Tetrahedron* **2012**, 68, 6873-6880.
23. Šagud, I.; Božić, S.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10,

2222-2229.

24. Eicher, T.; Hauptmann, S.; Speicher, A. *The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications*, 3rd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2012**.
25. Kumler, P. L.; Dybas, R. A. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 125-131.
26. Beller, N. R.; Neckers, D. C.; Papadopoulos, E. P. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3514-3518.
27. Šagud, I.; Faraguna, F.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2904-2908.
28. Šagud, I.; Antol, I.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9535-9541.
29. I. Škorić, N. Basarić, Ž. Marinić, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 543-551. DOI: 10.1002/chem.200401005.
30. D. Vuk, Ž. Marinić, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 6873-6880. DOI: 10.1016/j.tet.2012.06.019.
31. I. Baraldi, E. Benassi, S. Ciorba, M. Šindler-Kulyk, I. Škorić, Anna Spalletti, *Chem. Phys.* **2008**, *353*, 163-169. DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.08.005.
32. I. Baraldi, E. Benassi, S. Ciorba, M. Šindler-Kulyk, I. Škorić, Anna Spalletti, *Chem. Phys.* **2009**, *361*, 61-67. DOI: 10.1016/j.chemphys.2009.05.009.
33. I. Škorić, S. Ciorba, A. Spalletti, M. Šindler-Kulyk, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2009**, *202*, 136-141. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.12.002.
34. I. Škorić, I. Kikaš, M. Kovács, M. Šindler-Kulyk, O. Horváth, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, *211*, 152-161. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.02.013.
35. I. Šagud, M. Šindler-Kulyk, A. Spalletti, U. Mazzucato, *Croat. Chem. Acta* **2014**, *87*, 327-333. DOI: 10.5562/cca2443.
36. V. Botti, E. Fausto, U. Mazzucato, I. Šagud, M. Šindler-Kulyk, A. Spalletti, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2016**, *316*, 95-103. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.10.022.
37. V. Botti, F. Elisei, F. Faraguna, Ž. Marinić, U. Mazzucato, I. Šagud, M. Šindler-Kulyk, A. Spalletti, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2016**, *329*, 262-272. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.07.009.
38. I. Škorić, N. Basarić, Ž. Marinić, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 543-551. DOI: 10.1002/chem.200401005.
39. D. Vuk, Ž. Marinić, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 6873-6880. DOI: 10.1016/j.tet.2012.06.019.
40. S. Ciorba, B. Carlotti, I. Škorić, M. Šindler-Kulyk, A. Spalletti, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, *219*, 1-9. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.01.009
41. I. Kikaš, B. Carlotti, I. Škorić, M. Šindler-Kulyk, U. Mazzucato, A. Spalletti, *J.*

- Photochem. Photobiol. A Chem.* **2012**, *244*, 38-46. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.06.009.
42. B. Carlotti, I. Kikaš, I. Škorić, A. Spalletti, F. Elisei, *ChemPhysChem*, **2013**, *14*, 970-981. DOI: 10.1002/cphc.201200762.
43. I. Šagud, Ž. Marinić, I. Škorić, *J. Org. Chem.* **2018**, *1156*, 182-192. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.11.100.
44. I. Šagud, M. Levčić, Ž. Marinić, I. Škorić, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *26*, 3787–3794.
45. D.F. Eaton, *Pure & Appl. Chem* Vol. 60, No. 7, **1988**, *11*, 07-1 114,
46. A. A. Lamola and M. S. Wrighton, *Pure Appl. Chem.*, **1984**, 56,939.
47. T. Karstens and K. Kobs, *J. Phys. Chem.*, **1980**, *84*, 1871.
48. W. H. Melhuish, *Appl. Opt.*, **1975**, *14*, 26.
49. R. A. Velapoldi and K. D. Mielenz, *NBS Spec. Publ.*, **1980**, 260-64.
50. "Measurement of Photoluminescence," Volume 3 of *ed.*, Academic Press, New York, **1982**.
51. J. Van Houten and R. J. Watts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 4853.
52. J. V Caspar, E. M. Kober, B. P. Sullivan and T. J. Meyer, */bid.*, **1982**, *104*, 630.
53. "Standards for Fluorescence Spectrometry," J. N. Miller, ed., Chapman and Hall, London, **1981**.
54. S. L. Wallace and J. Michl, unpublished; PhD Thesis of S. L. Wallace , University of Utah, 1982, pps.36-40, 54-60; *Diss. Abstr. Inr. B*, **1982**, *43*, 146.
55. J. R. Lackowicz, "Principles of Fluorescence Spectrometry," Plenum Press, New York, **1983**.
56. D. V. O'Connor and D. Phillips, "Time Conelated Single Photon Counting", Academic Press, London, **1984**.
57. Odak, I., Škorić, I., *Organska fotokemija – principi i primjena (prijedlog sveučilišnog udžbenika u postupku recenzije)*, Zagreb, **2016**, 26-32.
58. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L., Gandolfi. M.T., *Handbook of Photochemistry*, Third Edition, CRC Press: Boca Raton Florida (SAD) **2006**, poglavlje 12.
59. Hatchard, C.G., Parker, C.A., *Proc. Roy. Soc.* **1956**, *235*, 518-536
60. Škorić, I.; Šindler-Kulyk, M.; *Kemija u industriji.* **2007**, *56*, 135.
61. T. Firšćić, L. R. MacGillivray, *Chem. Comm.* **2003**, 1306-1307.
62. E. Marri, G. Galiazzo, U. Mazzucato, A. Spalletti, *Chem. Phys.* **2015**, *312*, 205-211. DOI: 10.1016/j.chemphys.2004.11.038.
63. S. Ciorba, G. Galiazzo, U. Mazzucato, M. Šindler-Kulyk, I. Škorić, A. Spalletti, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2007**, *18*, 325-331. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2006.10.031

64. Šagud, I.; Milašinović V.; Molčanov K.; Marinić Ž. i Škorić, I., *Department of Organic Chemistry*, **2018**.
65. K. Harms, S. Wocadlo, XCAD-4, Program for Processing CAD4 Diffractometer Data, University of Marburg, Germany, 1995.
66. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837–838. DOI: 10.1107/S0021889899006020.
67. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A*, **2008**, *64*, 112-122. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
68. A. L. Spek, *Acta Crystallogr. D*, **2009**, *D65*, 148-155. DOI: 10.1107/S090744490804362X.
69. L. J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565–565. DOI: 10.1107/S0021889897003117.
70. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.*, **2006**, *39*, 453-457. DOI: 10.1107/S002188980600731X

SAŽETAK

S ciljem proučavanja utjecaja piridinske jezgre na fotokemijske transformacije diheterostilbenskih derivata, Wittigovom reakcijom sintetizirani su novi spojevi 2-, 3- i 4-distiril-piridini kao smjese geometrijskih izomera. Iz smjese izomera kromatografski su uspješno izolirani pojedinačni izomeri te su u potpunosti spektroskopski opisani. Novi spojevi podvrgnuti su reakcijama u pobuđenom stanju u uvjetima pogodnim za intra- i intermolekulske reakcije i pokazali su se fotokemijski nereaktivnima. Zbog svoje fotokemijske nereaktivnosti postali su idealni kandidati za daljnja proučavanja određenih fotofizikalnih svojstava. Prvo su napravljene fotolize praćene UV/Vis spektrofotometrijom, u polarnom i nepolarnom otapalu, te je određen kvantni prinos istih. Zatim se krenulo s proučavanjem njihovog svojstva fluorescencije. Snimljeni su fluorescencijski spektri u polarnom i nepolarnom otapalu te su određeni kvantni prinosi.

SUMMARY

With the aim of studying the influence of pyridine nucleus on photochemical transformations of diheterostyrene derivatives, new 2-, 3- and 4-distyryl-pyridine compounds were synthesized by Wittig reaction as mixtures of geometric isomers. From the isomeric mixtures individual isomers were successfully isolated and completely spectroscopically described. The novel compounds were subjected to excited state reactions, under conditions suitable for intra- and intermolecular reactions and have been shown to be photochemically unreactive. Because of their photochemical unreactivity they have become ideal candidates for further photophysical studies. Photolysis were conducted and followed by UV/Vis spectrophotometry, in both polar and nonpolar solvents. Quantum yields of the same were determined with the utilization of chemical actinometry. Fluorescence properties were measured and the fluorescence spectra were recorded in the polar and nonpolar solvents. Quantum yields fluorescence were also determined.

Životopis

Milena Dragojević rođena je 19. studenog 1994. u Vitezu, Bosna i Hercegovina. Osnovnoškolsko obrazovanje završila je 2009. u Osnovnoj školi Dubravica. Maturirala je 2013. u Katoličkom školskom centru „Petar Barbarić“, program Opće gimnazije. 2013. upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Primijenjena kemija Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom preddiplomskog studija stručnu praksu odradila je na Institutu Ruđer Bošković u laboratoriju za supramolekularnu kemiju. Završni rad radila je u Zavodu za organsku kemiju.