

# Fotokatalitička oksigenacija bicikličkog skeleta uz Mn(III)-porfirin kao katalizator

---

Lekić, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:786862>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-24**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Lekić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Lekić

**FOTOKATALITIČKA OKSIGENACIJA BICIKLOČKOG SKELETA UZ Mn (III)-  
PORFIRIN KAO KATALIZATOR**

ZAVRŠNI RAD

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

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

doc. dr. sc. Dragana Vuk

doc. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, rujan 2016.

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

## **Zahvala**

*Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Ireni Škorić na velikoj pomoći, podršci i organizaciji obrane ovog rada. Posebna zahvala doc. dr. sc. Dragani Vuk na suradnji te stručnoj pomoći, savjetima i strpljenju pri provođenju eksperimentalnih ispitivanja.*

## Sažetak

U svrhu sinteze novih policikličkih struktura, priređeni su  $\beta$ -(3-furil)-*o*-divinilbenzen (**1**) i 1-(*o*-vinilfenil)-4-fenilbutadien (**8**). Dobiveni biciklički produkti **3** i **9** podvrgnuti su reakcijama fotokatalitičke oksigenacije pri pH 10. U oba slučaja pokazalo se da promjena pH i prisustvo heteroatoma imaju veliki utjecaj na tijek same reakcije. U slučaju 3-furilnog derivata **1**, kao glavni produkt dobiven je hidroksi-derivat **5**, dok spoj **9** ne daje niti jedan oksidacijski produkti u značajnijem prinosu.

Spojevi su okarakterizirani modernim spektroskopskim metodama (jednodimenzionalnim i dvodimenzionalnim NMR tehnikama).

**Ključne riječi:** benzobiciklo[3.2.1]oktadien, furan, fotokatalitička oksigenacija, fotokemijska reakcija, Mn(III)porfirin

## Summary

In aim to prepare new polycyclic structures,  $\beta$ -(3-furyl)-*o*-divinylbenzene (**1**) and 1-(*o*-vinylphenyl)-4-phenylbutadiene (**8**) were synthesized. The obtained compounds **3** and **9** were subjected to the reaction of photocatalytic oxygenation at pH 10. In both cases it is shown that change of pH and presence of heteroatom have drastic influence on the reactivity of the reaction. In the case of 3-furyl derivative **1** the hydroxy derivative **5** was isolated as the main product, while starting compound **9** does not give any oxygenation products in the significant yield.

Compounds are characterized using modern spektroskopik methods (one-dimensional and two-dimensional NMR techniques).

**Keywords:** bicyclo[3.2.1]octadiene, furan, photochemical oxygenation, photochemical reaction, Mn(III)porphyrin

## Sadržaj

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Uvod.....                                                                  | 1  |
| 2. Opći dio .....                                                             | 2  |
| 2.1. Fotokemijska reaktivnost stiril-derivata furana.....                     | 2  |
| 3. Rezultati i rasprava.....                                                  | 12 |
| 3.1. Sinteza i fotokemija $\beta$ -(3-furil)- <i>o</i> -divinilbenzena .....  | 12 |
| 3.2. Fotokatalitička oksigenacija benzobiciklo[3.2.1]oktadiena <b>3</b> ..... | 14 |
| 3.3. Sinteza i fotokemija 1-( <i>o</i> -vinilfenil)-4-(2-furil)butadiena..... | 17 |
| 3.4. Fotokatalitička oksigenacija benzobiciklo[3.2.1]oktadiena <b>9</b> ..... | 19 |
| 4. Eksperimentalni dio.....                                                   | 20 |
| 4.1. Opće napomene .....                                                      | 20 |
| 4.2. Sinteza i fotokemija spoja <b>1</b> .....                                | 20 |
| 4.3. Fotokatalitička oksigenacija spoja <b>3</b> .....                        | 23 |
| 4.4. Sinteza i fotokemija spoja <b>8</b> .....                                | 24 |
| 4.5. Fotokatalitička oksigenacija spoja <b>9</b> .....                        | 26 |
| 5. Zaključak .....                                                            | 27 |
| 6. Literatura .....                                                           | 28 |
| 7. Životopis.....                                                             | 30 |



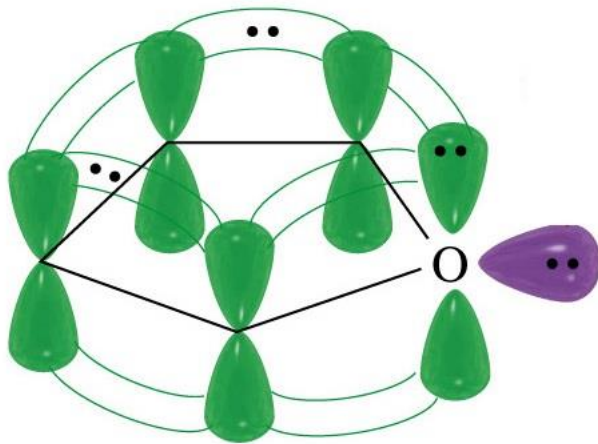
## 1. Uvod

Fotokatalitički procesi pobuđuju sve veći interes javnosti te pronalaze sve veću primjenu u tehnologiji kao na primjer pri obradi onečišćenog zraka<sup>1</sup>, razgradnji hlapljivih organskih tvari,<sup>2</sup> itd. Pretpostavlja se da će fotokatalitički procesi imati sve važniju ulogu u životima ljudi te ih je potrebno bolje istražiti zbog njihove široke primjenjivosti i njihove ekološke prirode.<sup>1,2</sup> Fotokatalitički procesi, tj. razgradnja tvari apsorbiranih na katalizatoru pod utjecajem zračenja, ne uključuje nastajanje opasnih međuprodukta i nusprodukta. Njezina primjenjivost proširila se i na procese dobivanja mnogih kompleksnih spojeva od biološkog i farmakološkog značaja čija je izolacija iz prirode otežana te je od velike koristi pronaći način da se isti sintetiziraju u kontroliranim uvjetima. Mi smo se zainteresirali upravo za tu granu. Pronašli smo niz biološki aktivnih spojeva koji se koriste u medicini, a koji u sebi sadrže furanski prsten i bicikličku strukturu koja je zanimljiva zbog svoje rigidne strukture i čvrstog metano-mosta<sup>3</sup> te smo svoje istraživanje usmjerili prema funkcionalizaciji takvih struktura fotokatalitičkom oksigenacijom i tom metodom pokušali stvoriti neke nove potencijalno biološki aktivne strukture.<sup>3,4</sup> Ovim istraživanjem obuhvatili smo dva spoja koja u sebi sadrže bicikličku strukturu. Posebno su se pogodnim za ovu reakciju pokazali organometalni katalizatori te smo odabrali Mn(III) porfirin kao takav i koristili ga u našem radu.<sup>5</sup>

## 2. Opći dio

### 2.1. Fotokemijska reaktivnost stiril derivata furana

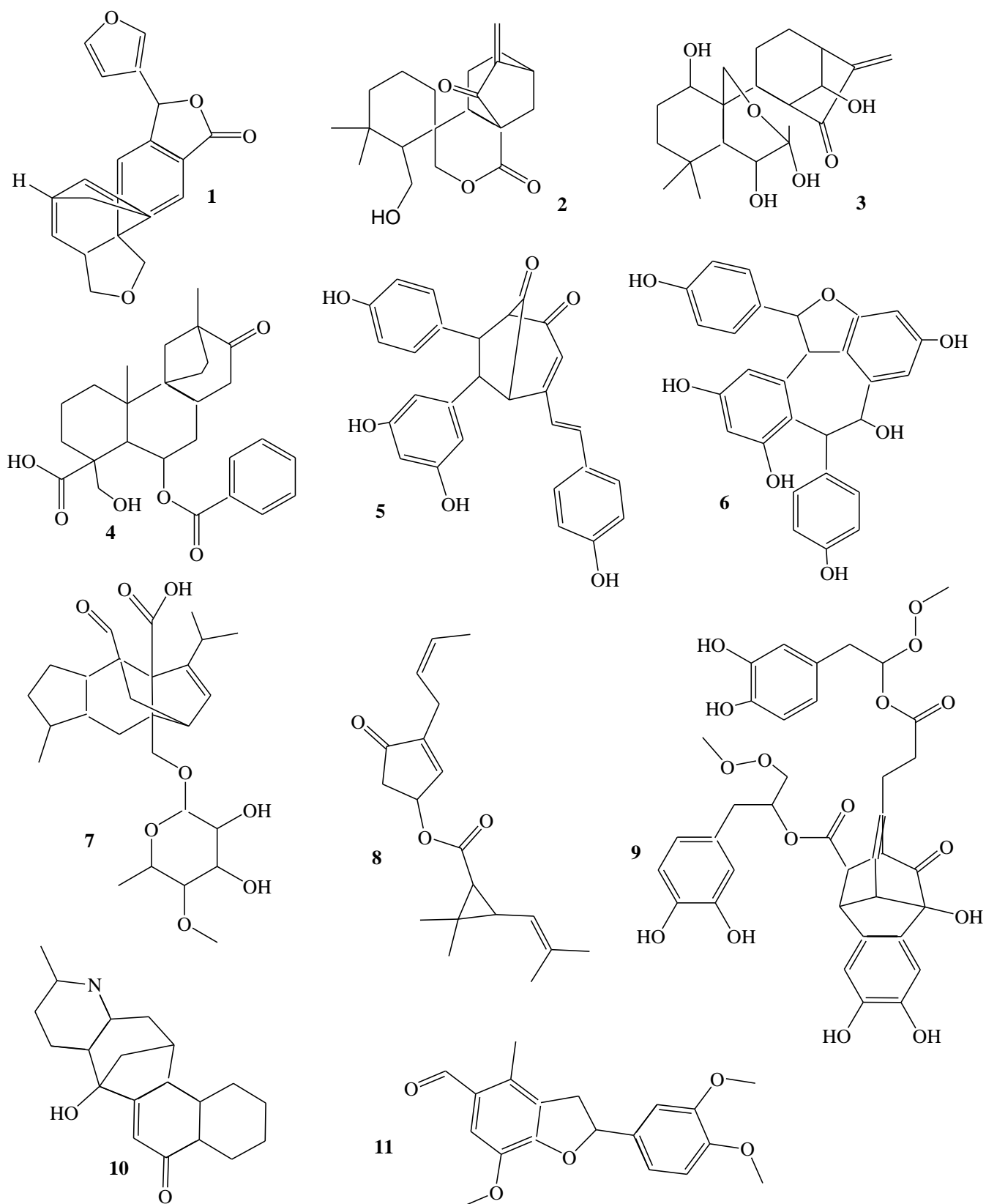
Furan je heterociklički organski spoj s točkom tališta na  $-85,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  i vrelišta od  $31,3^{\circ}\text{C}$ . Vrlo je srodan tiofenu i pirolu. Furan je peteročlani prsten s 4  $sp^2$  hibridizirana ugljikova atoma i jednim atomom kisika. Molekula pokazuje planarnost i zadovoljava Hückelovo  $4n+2$  pravilo aromatičnosti (Slika 1).<sup>6</sup>



**Slika 1:** Furanski prsten sa  $sp^2$  hibridiziranim ugljikovim atomima

Spojevi koji sadrže u svojoj strukturi kisik sveprisutni su u mnogim biološki aktivnim prirodnim spojevima koji mogu imati velik utjecaj na modernu organsku sintezu.

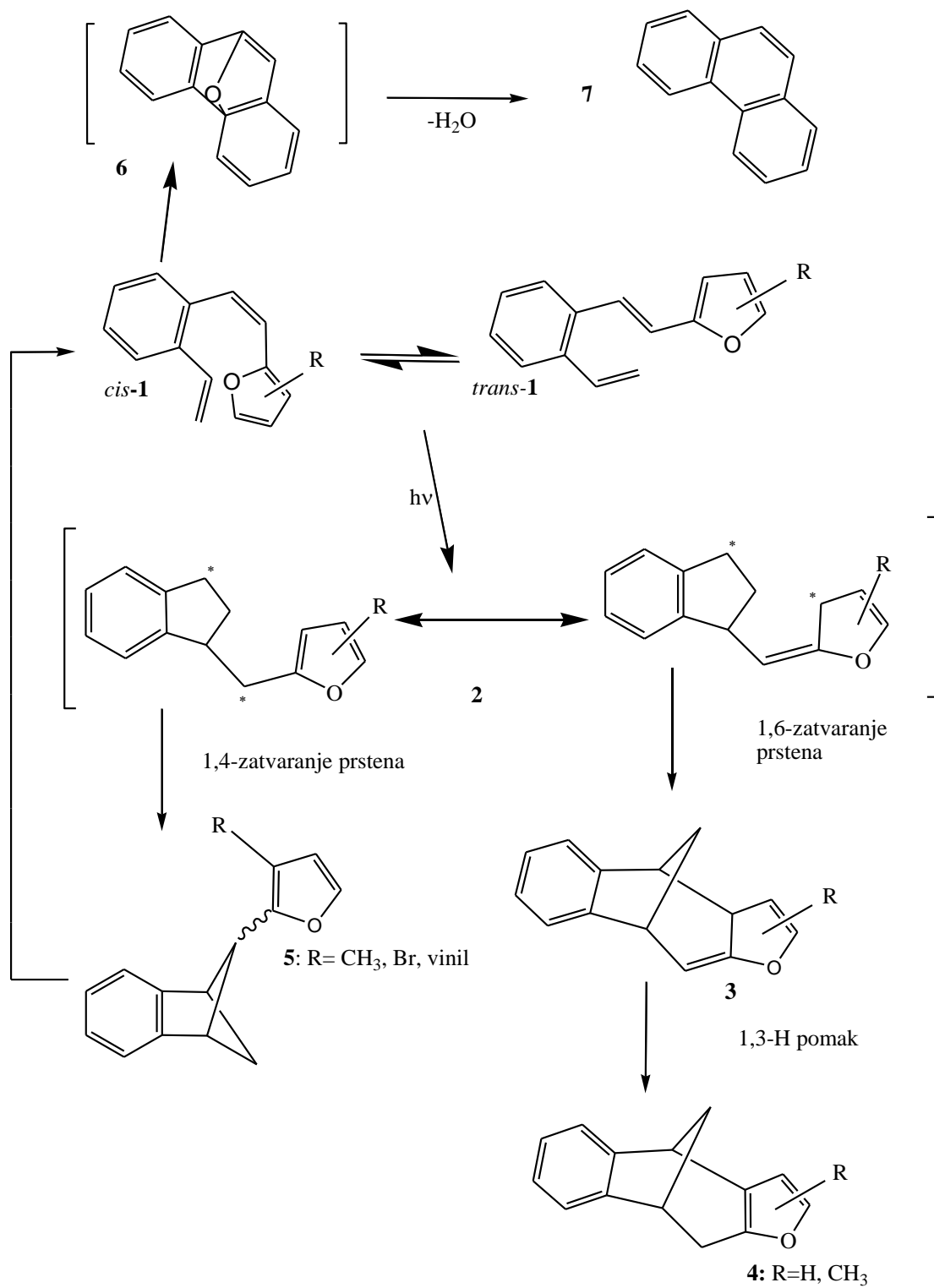
Neki od njih su: salvileucalin *B* **1**, sculponeatin *A* **2**, oridonin **3**, skopadulična kiselina *A* **4**, ampelopsin *A* **5**, vitisinol *D* **6**, sordarin **7**, GB 13 **8**, cinerin **9**, kadsurenin *M* **10**, helisorin **11**, eksometiletilenkreton, tricikloilicinon, platensimicin, gelsemin, kodein, cinerin, ialibinon, ludongnin *J*, pierisformazid *C*, gulanin, triizopropilsilil, itd. (Slika 2).<sup>7</sup>



**Slika 2.** Biološki aktivni derivati s kisikovim atomima

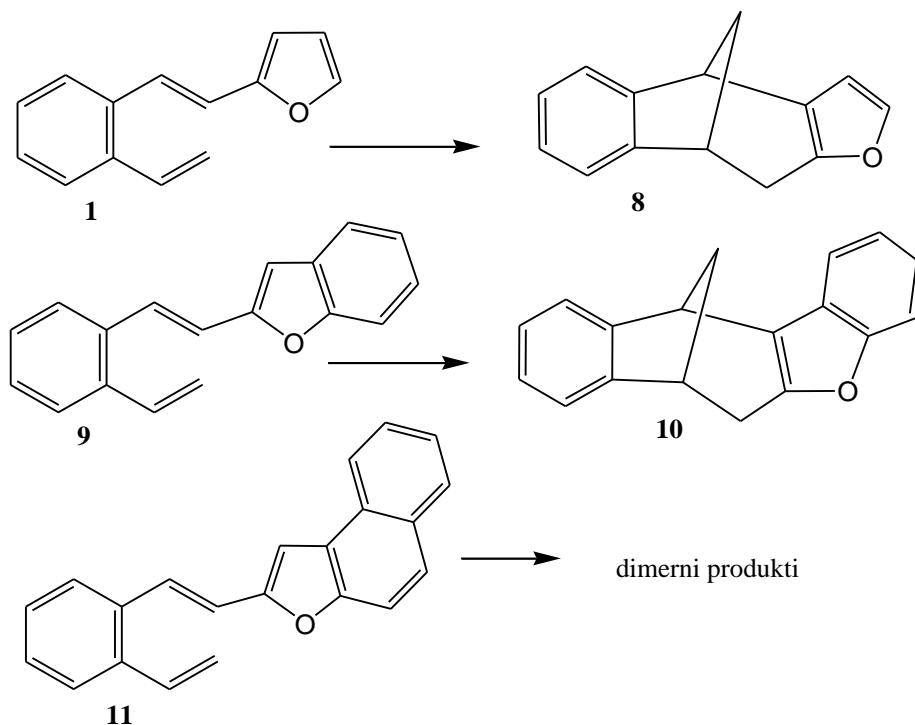
Sinteza navedenih spojeva može biti vrlo kompleksna, zahtjevna i dugotrajna. Jednostavan način za dobivanje složenih struktura su fotokemijske reakcije koje omogućuju u jednom koraku dobivanje složenih organskih heterocikličkih spojeva. U cilju dobivanja policikličkih struktura s furanom proučavane su fotokemijske reakcije različito supstituiranih stirilnih derivata.<sup>9</sup>

2-furil-*o*-divinilbenzen kao i derivat **1** sa supstituentom na različitim položajima na furanskoj jezgri fotokemijski reagiraju vrlo slično.<sup>10,11,12,13</sup> Kao glavni produkt izoliran je benzobiciklo[3.2.1]oktadienski derivat **4**, uz fenantren (**7**) u tragovima. Formiranje bicikličke strukture može se objasniti 1,6-zatvaranjem biradikalnog intermedijara nakon čega slijedi 1,3-pomak vodika.<sup>14,15</sup> U slučaju kada se supstituent na furanu nalazi na položaju 3, neće doći do 1,6-zatvaranja nego do 1,4-zatvaranja intermedijarnog biradikala **2** u cikloheksenski prsten. Pri tome nastaje benzobiciklo[2.1.1]heksenski derivat **5** koji je napetiji i energetski manje povoljan, te se vrlo lako otvara u početni spoj *cis*-**1**.<sup>11,16</sup> Reakcijom [4+2] cikloadicije nastaje fenantrenski derivat **7** (Shema 1).



Shema 1.

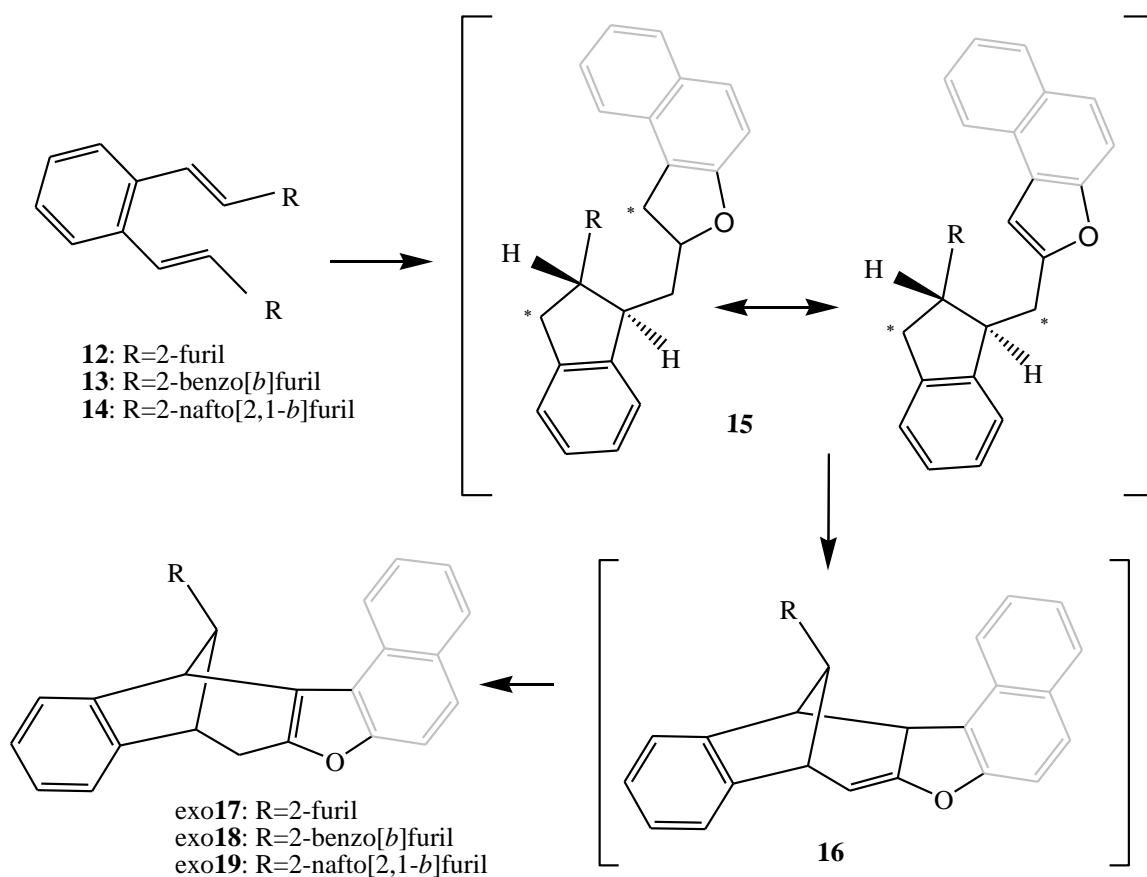
U cilju proučavanja utjecaja anelacije furanskog prstena na tijek reakcije uz spoj **1** pripremljeni su i njegovi anelirani oblici: benzofuranski derivat **9** i naftofuranski derivat **11** (Shema 2). Reakcije su provedene u različitim koncentracijama.<sup>12,13</sup>



**Shema 2.**

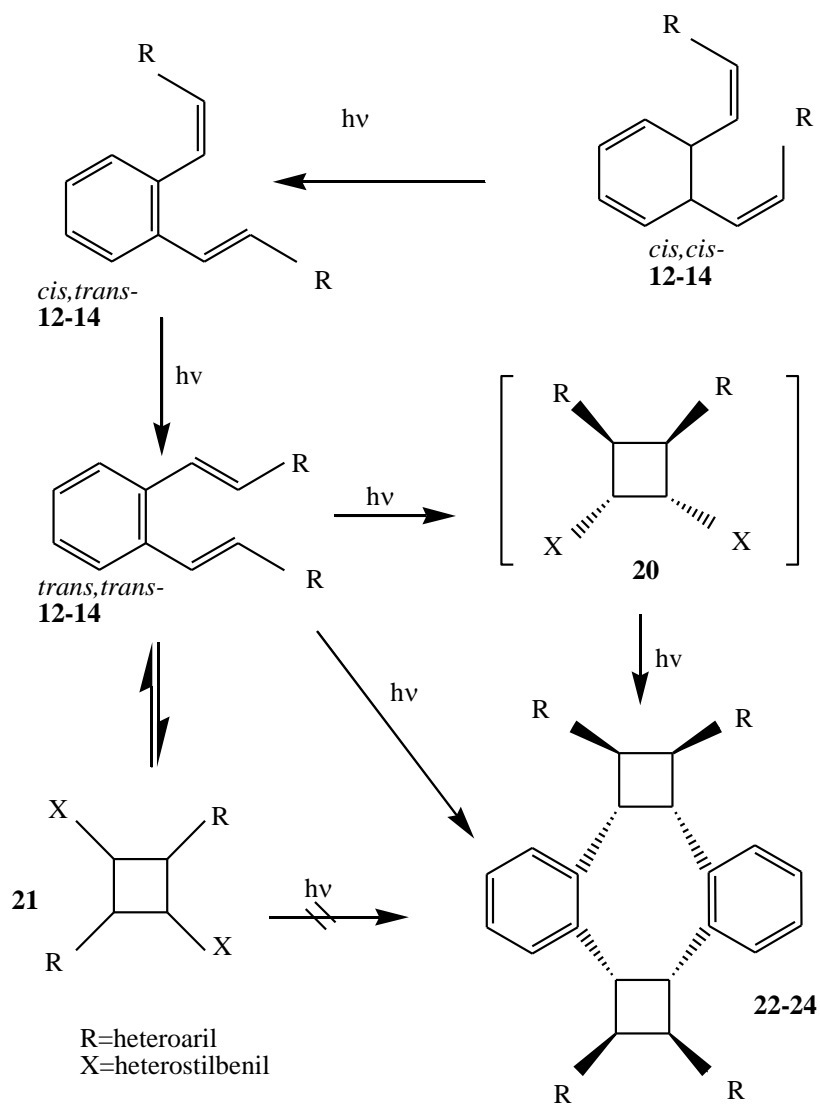
U malim koncentracijama spoj **9** se ponaša vrlo slično spoju **1**. Naftofuranski derivat **11** ne daje bicikličku strukturu već malu količinu dimernih produkata. Reakcija u većim koncentracijama potvrdila je nastajanje dimera iz spoja **11**.<sup>17,18,19</sup> Spektroskopskim metodama dokazano je kako vinilna skupina ne sudjeluje u reakciji dimerizacije te da su dobiveni dimeri nastali intermolekularnom [2+2] cikloadicijom (eten-etenskih i eten-furanskih  $\pi$  sustava). Jačanjem  $\pi$  delokalizacije elektrona na furanu raste sklonost spoja ka dimeriziranju u fotokemijskoj reakciji.<sup>17,19</sup>

Fotokemijska istraživanja su provedena i na  $\beta,\beta'$ -disupstituiranim-*o*-divinilbenzenima **12**, **13** i **14** s različito aneliranim furanskim supstituentom. Osvjetljavanjem pri niskim koncentracijama kao jedini produkt nastaje benzobiciklo[3.2.1]oktadienski derivat **17**, **18** i **19** koji se formira preko indanskog biradikala **15** (Shema 3).<sup>13</sup>



**Shema 3.**

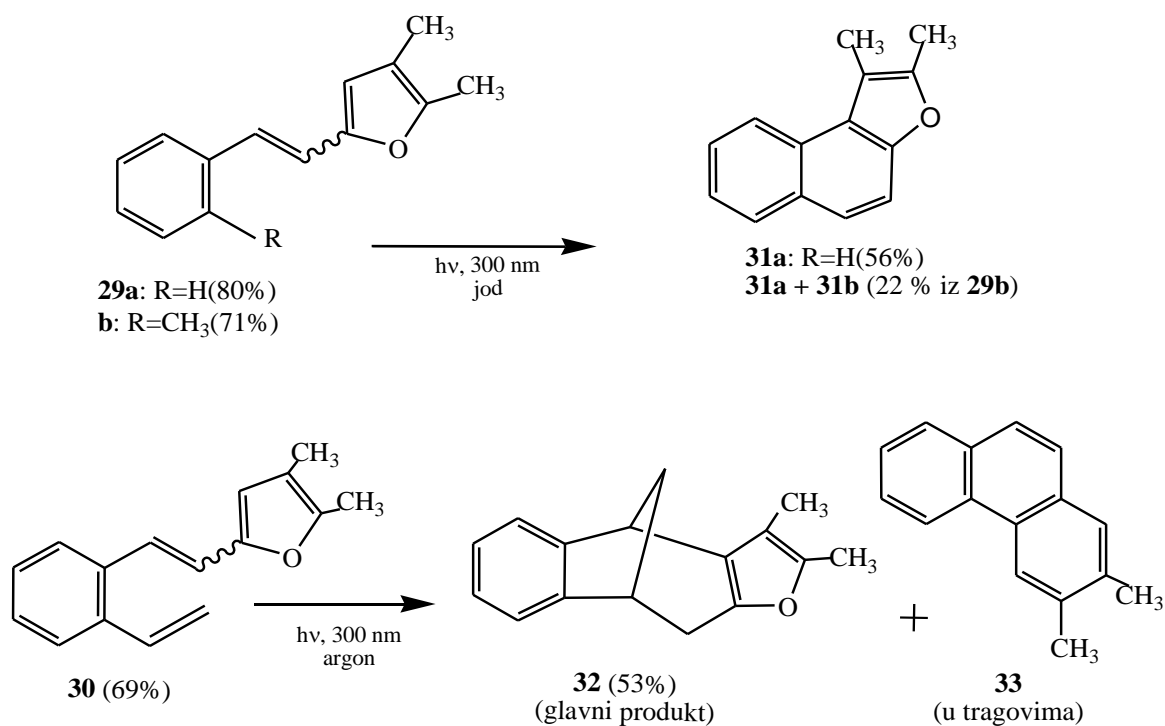
Kod visokih koncentracija početnog spoja jedini produkt je ciklofan **22-24**. On nastaje ili u jednom koraku ili preko *syn* glava-glava adicije preko intermedijera **20** (Shema 4). Reakcija ne može ići preko glava-rep adicije preko spoja **21** jer tada geometrija molekule ne bi bila pkjogodna za kreiranje molekule ciklofana.<sup>20</sup>



**Shema 4.**

Provedena su istraživanja i na furanskim derivatima supstituiranim s dvije metilne skupine, spojevi **29a**, **29b** i **30** (Shema 5).<sup>4</sup> Spoj **30**, čija je struktura vrlo slična spoju **1** fotokemijskom reakcijom daje iste produkte. Kao glavni produkt izoliran je biciklo[3.2.1]oktadien **32**, uz tragove fenantrenskog derivata **33**. U slučaju početnih spojeva **29a** i **29b** izolirani su samo ciklički produkti **31a** i **31b**.<sup>4</sup>

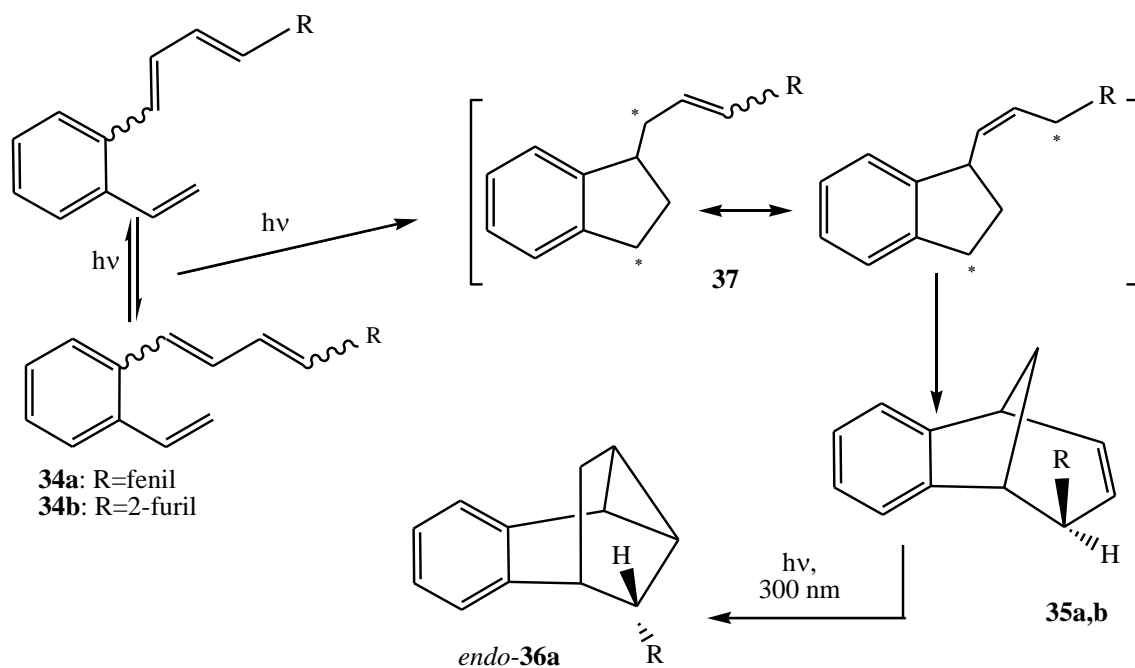




### Shema 5.

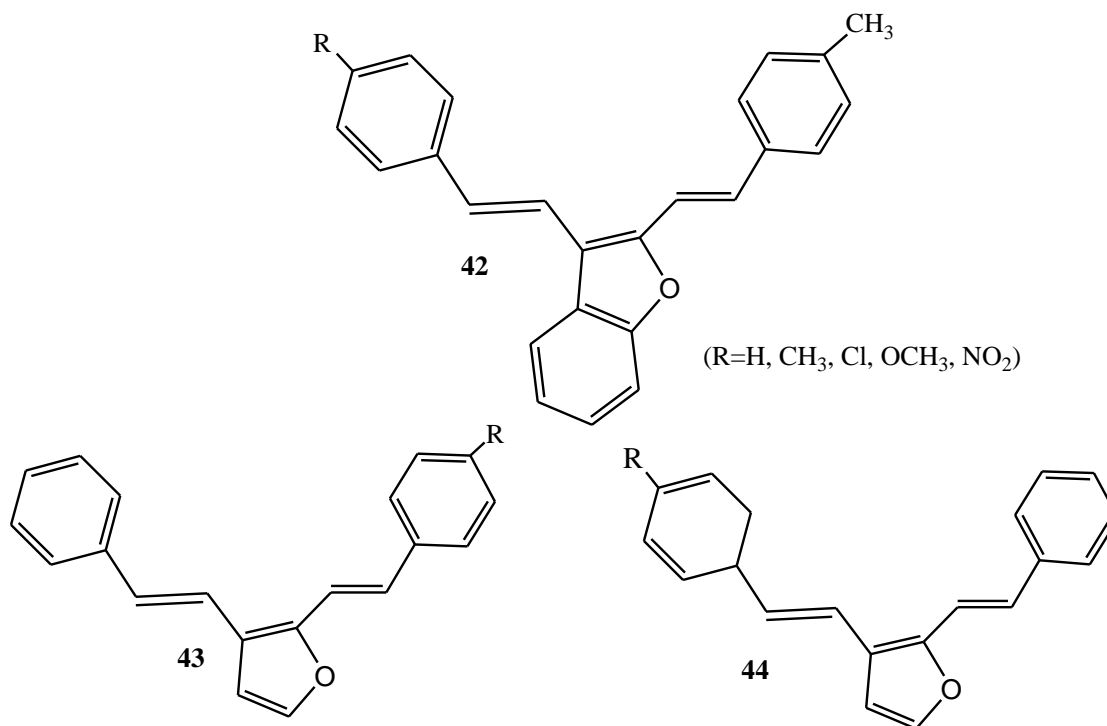
U cilju ispitivanja proširene  $\pi$  konjugacije sustava na tijek fotokemijske reakcije priređeni su i butadienski derivati **34a** i **34b** te su fotokemijski ispitivani. Kao glavni produkt u oba slučaja izoliran je biciklički derivat **35**, dok je u slučaju početnog **34a** derivata dobiven i policiklički produkt **36** (i to osvjetljavanjem na valnoj duljini 300 nm). Formiranje bicikličkog derivata opisuje se već poznatim mehanizmom preko biradikalnog intermedijera, dok policiklički produkt **36** nastaje osvjetljavanjem spoja **35** na 300 nm (Shema 6).<sup>21,22</sup>

h



**Shema 6.**

Proučavane su i 2,3-distiril furanske strukture **42**, **43** i **44**, heksatrienski sustavi s jednom dvostrukom vezom ukomponiranom u furanski prsten (Shema 7). Supstituent na fenilnoj grupi ovih molekula pokazao je velik utjecaj na njihove emisijske i apsorpcijske karakteristike.<sup>23</sup>



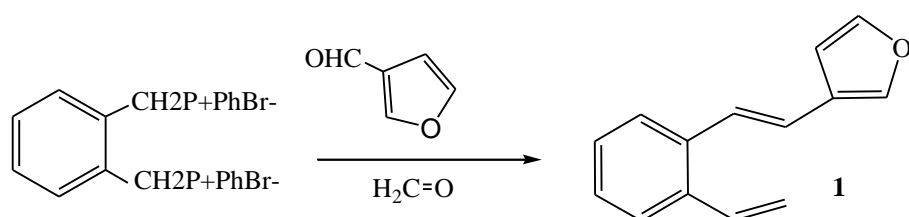
**Shema 7.**

Osvjetljavanje ovih molekula ne vodi u *cis/trans*-izomerizaciju niti u intramolekularnu cikloadiciju. One nemaju planarnu konformaciju i preferiraju biti u takvom položaju da su im vinilni lanci usmjereni tako da fenilne grupe budu maksimalno moguće udaljene. Uočeno je vrlo slično ponašanje 2,3-distirfuranskih derivata.<sup>22</sup>

### 3. Rezultati i rasprava

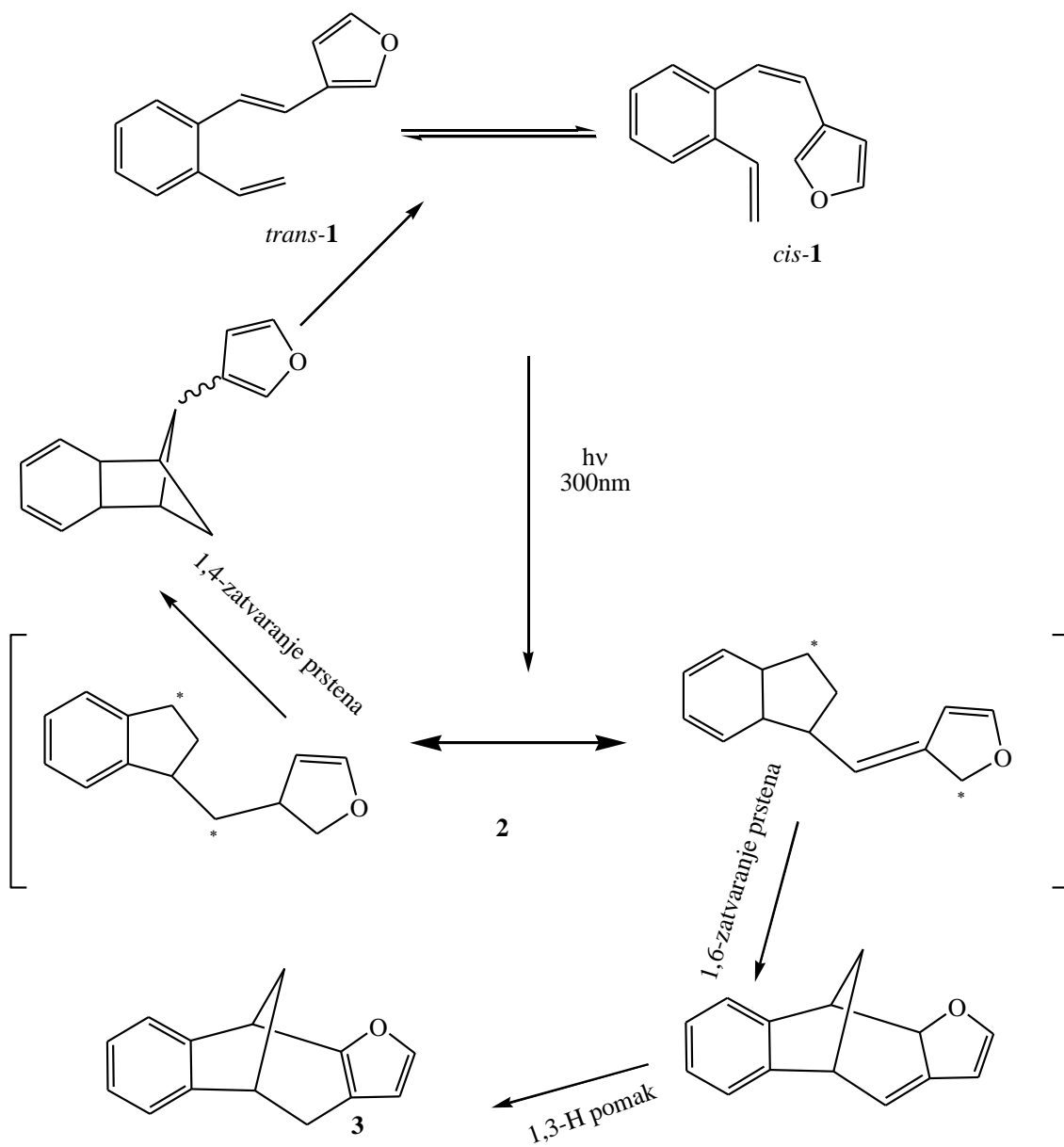
#### 3.1. Sinteza i fotokemija $\beta$ -(3-furil)-*o*-divinilbenzena

Početni spoj  $\beta$ -(3-furil)-*o*-divinilbenzen **1**, priređen je Wittigovom reakcijom. Reakcija je provedena iz difosfonijeve soli i furan-2-karbaldehida.

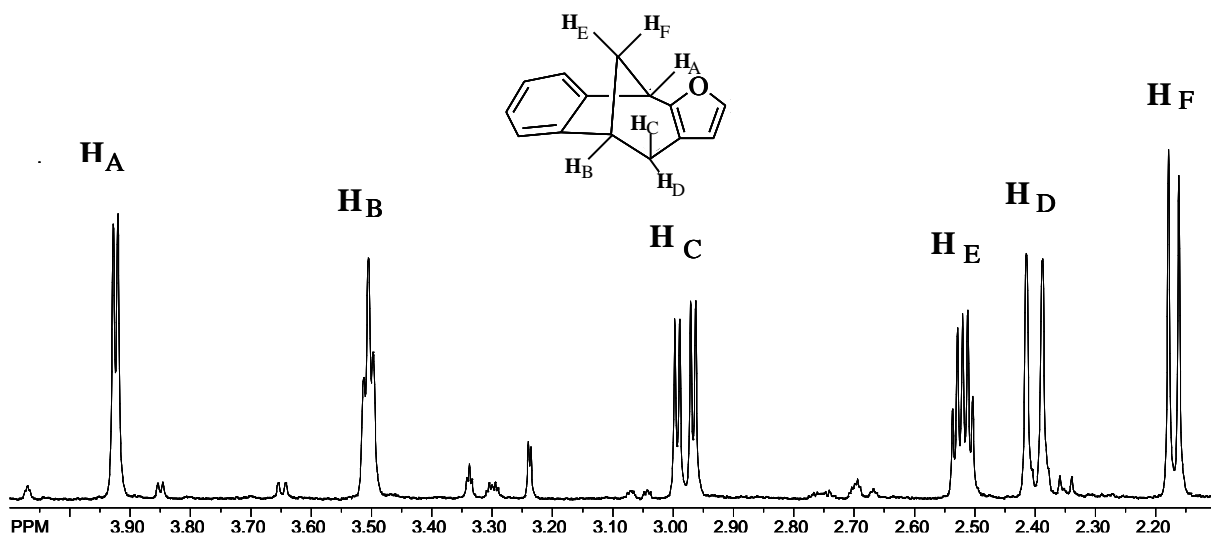


**Shema 1.** Reakcijski put nastajanja  $\beta$ -(3-furil)-*o*-divinilbenzena iz difosonijevog ilida i furan-2-karbaldehida

Produkt reakcije dobiven je u obliku smjese *cis*- i *trans*- izomera koja je podvrgnuta fotokemijskoj reakciji na valnoj duljini od 300 nm tijekom 17 sati. Kao glavni produkt dobiven je biciklički derivat **3**, dobro poznatim mehanizmom preko 1,6-biradikalnog intermedijera.



**Shema 2.** Reakcijski putevi fotokemijske reakcije smjese *cis*- i *trans*- izomera spoja  $\beta$ -(3-furil)-*o*-divinilbenzena **3**



**Slika 1.** Alifatski dio  $^1\text{H}$  NMR spektra bicikličkog spoja **3**

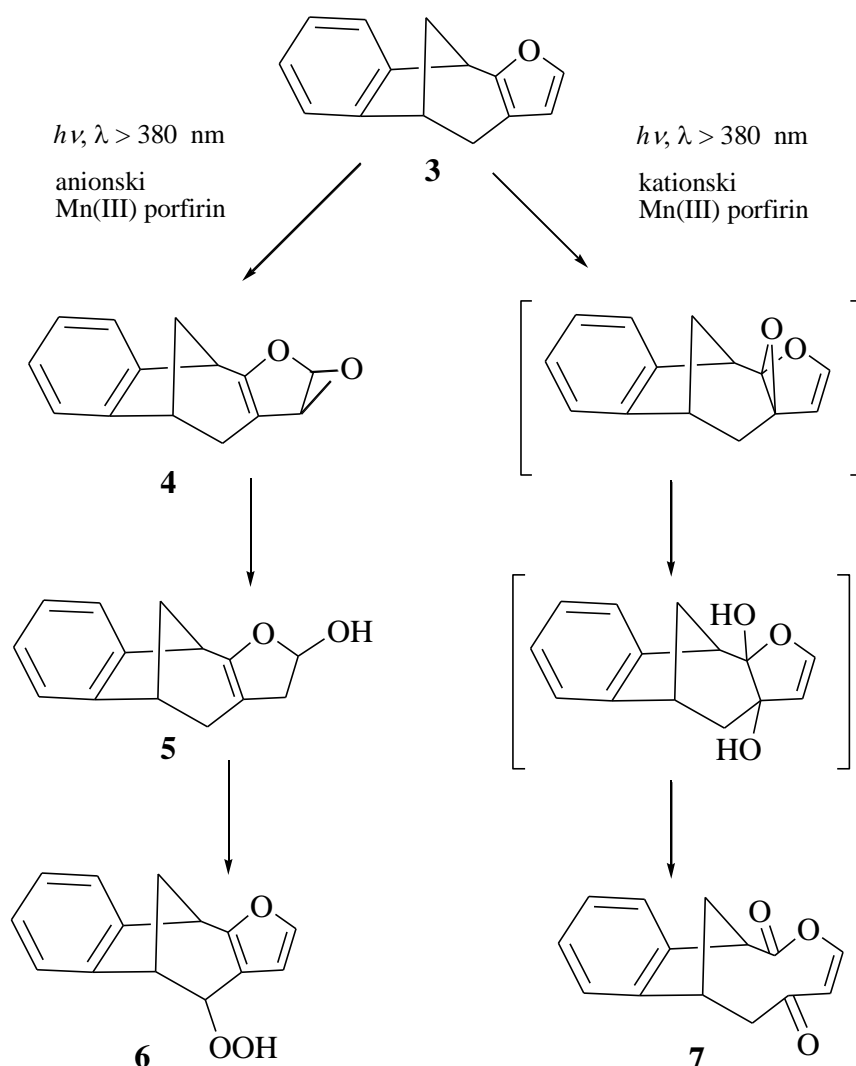
Slika 1 prikazuje  $^1\text{H}$  NMR spektar bicikličkog produkta **3**. U alifatskom dijelu spektra jasno se mogu vidjeti šest signala od 2,10 ppm do 4,00 ppm karakterističnih za biciklo[3.2.1]oktadienski skelet.

### 3.2. Fotokatalitička oksigenacija benzobiciklo[3.2.1]oktadiena **3**

Budući da je biciklo[3.2.1]oktadienska jezgra nađena u nizu biloški aktivnih prirodnih spojeva, od izrazite je važnosti provesti funkcionalizaciju na tim sustavima.<sup>8</sup>

Jedan od načina funkcionalizacije biciklo[3.2.1]oktadienske strukture je reakcija fotokatalitičke oksigenacije. U prethodnim istraživanjima provedene su fotokatalitičke oksigenacije na fotoproduktu **5** u neutralnom mediju.

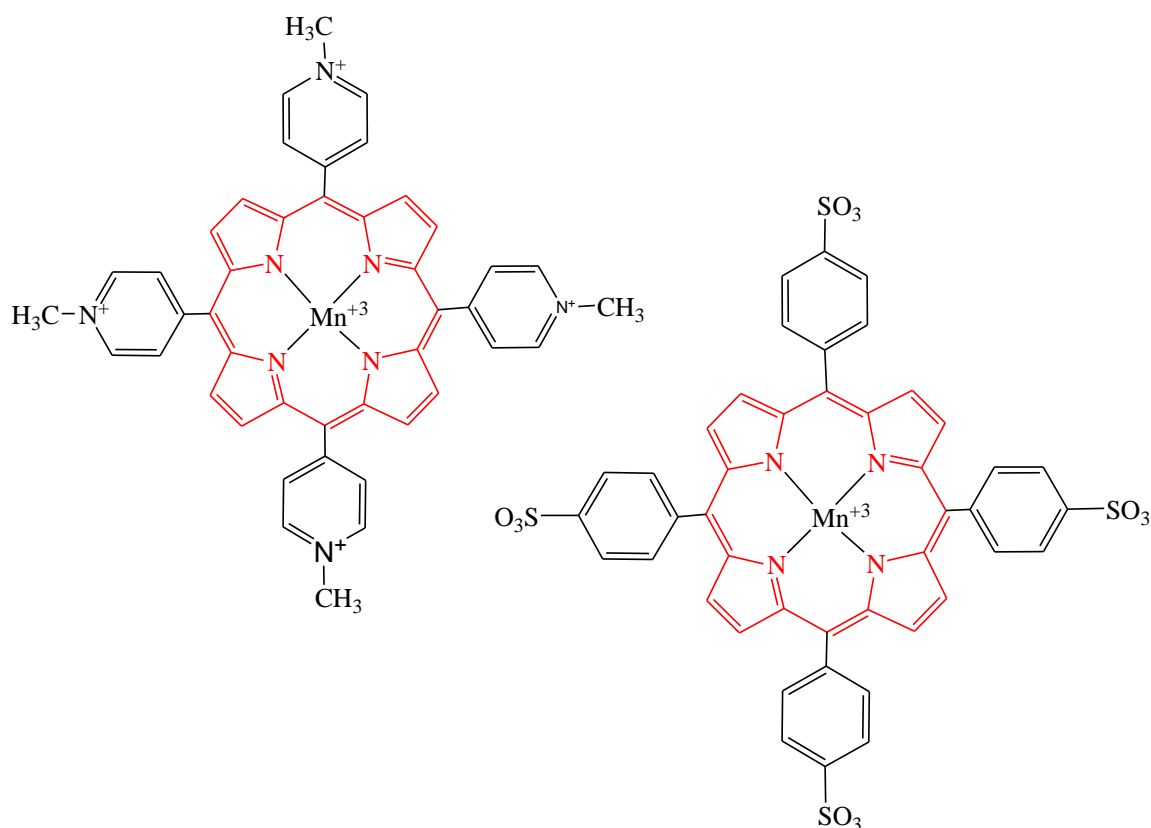
Kao produkti izolirano je niz oksidacijskih derivata zanimljivih za daljnja istraživanja (Shema 3).



**Shema 3.** Reakcijski putevi fotokatalitičke oksigenacije spoja **3** uz anionski/kationski katalizator (pH = 7)

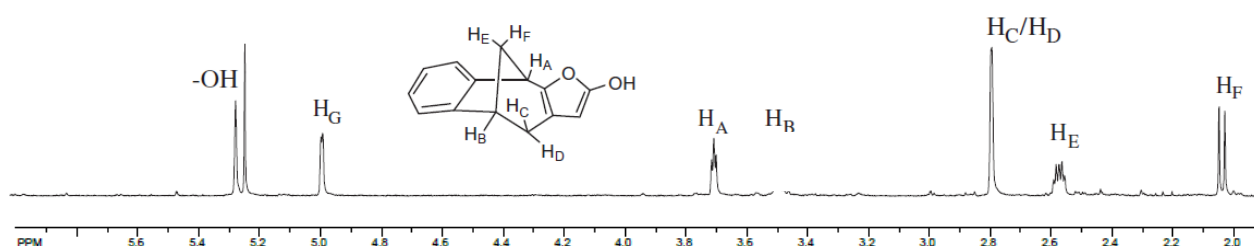
Prethodna istraživanja pokazala su veliki utjecaj pH na tijek fotokatalitičke reakcije. Dobiveni su potpuno različiti rezultati u odnosu na neutralni medij. Kao nastavak studije na biciklo[3.2.1]sustavima, reakcije fotokatalitičke oksigenacije provedene su i opisane u radu na spoju **3** pri pH 10. Reakcije su provedene u sustavu aceton-voda uz kationski i anionski Mn(III)porfirin kao katalizator te uz propuhivanje kisikom tijekom 2 sata.

Nakon obrade sirove reakcijske smjese, prema  $^1\text{H}$  NMR spektru, primijećeno je različito fotokemijsko ponašanje u odnosu na fotokatalitičke reakcije provedene u neutralnom mediju. Za razliku od reakcija u neutralnom mediju fotokatalitičke reakcije provedene pri pH 10 pokazuju selektivnije ponašanje. Kao glavni produkt izolira se hidroksi-derivat **5** u 40%-tnom iskorištenju (Shema 3).



**Shema 4.** Struktura mangan (III) kompleksa sa 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenil)porfirinom i sa 5,10,15,20-tetrakis(1-metil-4-piridino)porfirinom

Slika 2 prikazuje  $^1\text{H}$  NMR spektar dobivenog produkta **5** gdje se jasno mogu vidjeti alifatski signali koji odgovaraju bicikločkom skeletu.

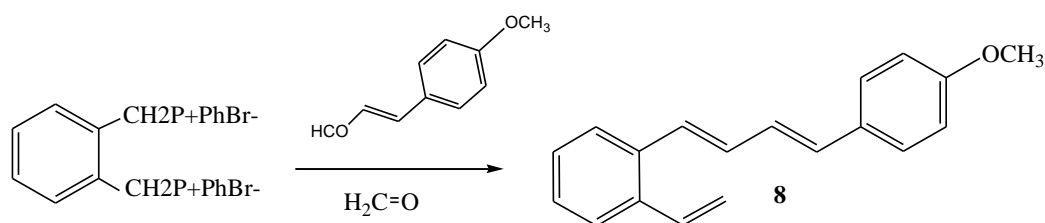


**Slika 2:**  $^1\text{H}$  NMR spektar bicikličkog spoja **5**



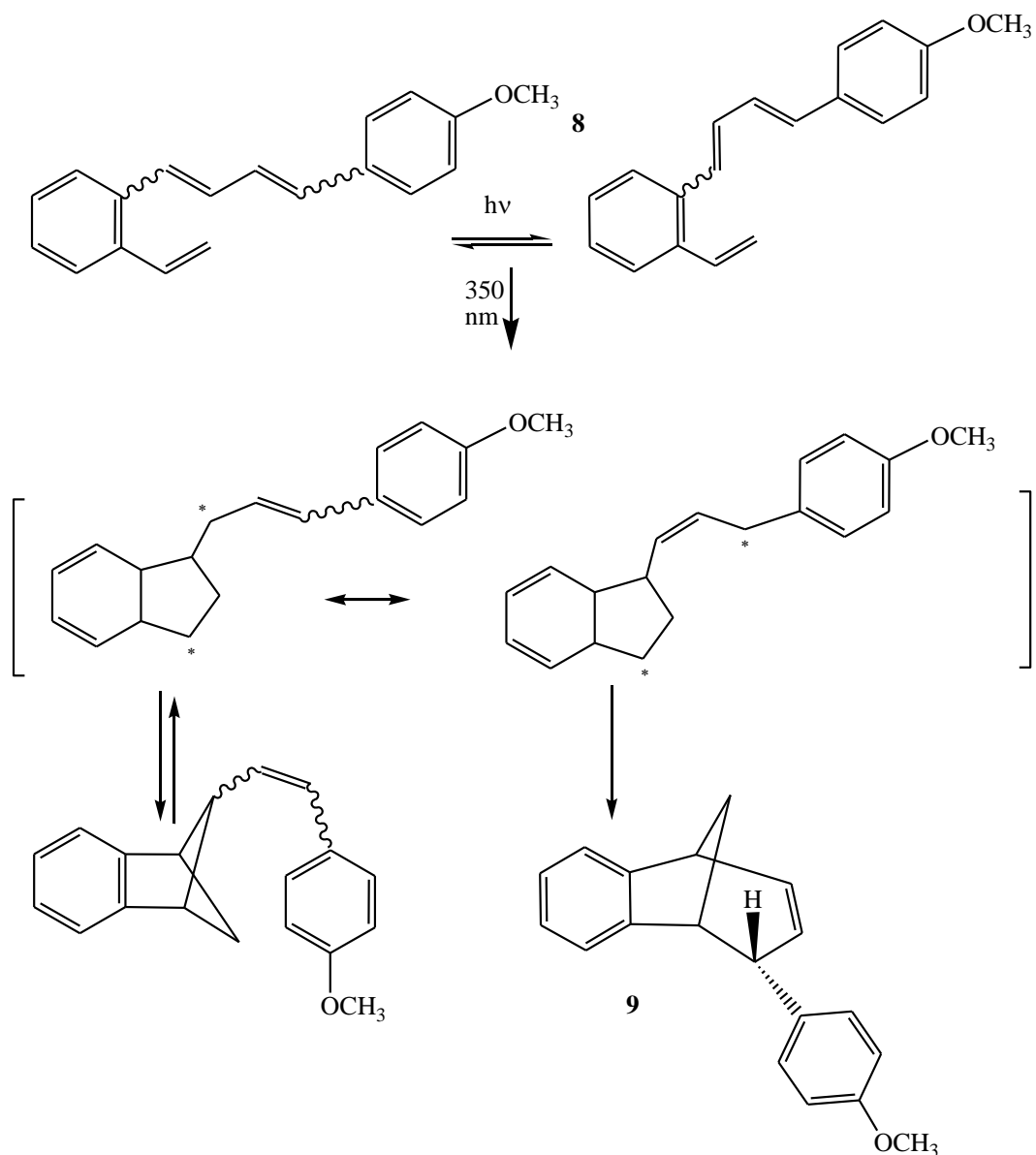
### 3.3. Sinteza i fotokemija 1-(*o*-vinilfenil)-4-fenilbutadiena

Osim na sustavima koji sadrže fuzionirane heterocikličke jezgre istraživanja su provedena i na spoju koji sadrži slobodnu dvostruku vezu poput spoja **8** (Shema 5).



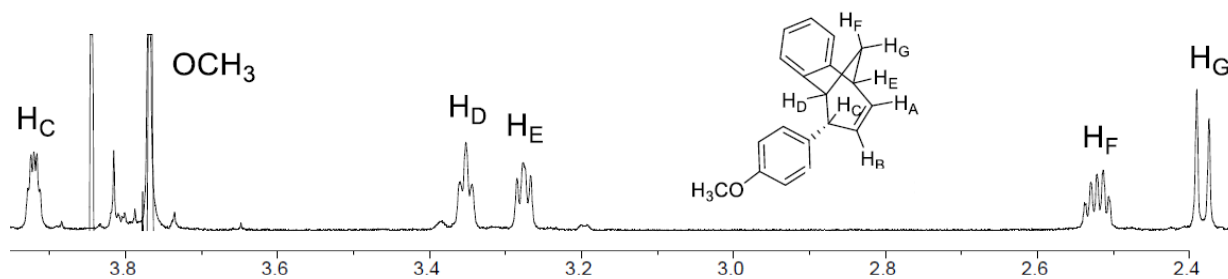
**Shema 5.** Reakcijski put nastajanja 1-(*o*-vinilfenil)-4-fenilbutadiena (**8**) iz fosfonijeve soli i odgovarajućeg aldehida

Spoj **9** dobiven je na analogan način fotokemijskom reakcijom u jednom koraku (Shema 6).



**Shema 6.** Reakcijski putevi fotokemijske reakcije smjese *cis*- i *trans*- izomera spoja 1-(*o*-vinilfenil)-4-(2-furil)butadiena (**8**)

Slika 3 prikazuje  $^1\text{H}$  NMR spektar dobivenog produkta **9** gdje se jasno mogu vidjeti alifatski signali koji odgovaraju bicikličkom skeletu te metoksi-supstituiranoj fenilnoj grupi tog derivata.



**Slika 3:**  $^1\text{H}$  NMR spektar spoja **9**

### 3.4. Fotokatalitička oksigenacija benzobiciklo[3.2.1]oktadiena **9**

Dosadašnja ispitivanja u neutralnom mediju ukazuju na nastajanje novih oksidacijskih produkata.<sup>4,21</sup> U cilju detaljnijeg istraživanja reakcije fotokatalitičke oksigenacije u lužnatom mediju provedene su i na ovom sustavu. Reakcije su provedene po analogiji na prethodni spoj **3** pri pH 10 uz kationski i anionski porfirin i uz propuhivanje zrakom i kisikom.

Za razliku od reakcija na furilnom derivatu, u ovom slučaju prema  $^1\text{H}$  NMR spektru sirove reakcijske smjese, ne nastaju novi produkti. Pri svim reakcijskim uvjetima, mijenjanjem koncentracije kisika ili naboja katalizatora, nisu dobiveni značajniji rezultati.

$^1\text{H}$  NMR spektar prikazuje prisutstvo samo početne bicikličke strukture koja je u ovom slučaju toliko stabilna da je onemogućena daljnja funkcionalizacija.

## 4. Eksperimentalni dio

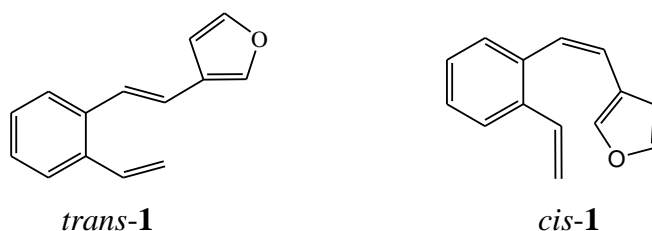
### 4.1. Opće napomene

$^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektri snimljeni su na spektrometrima Bruker AV-600 i AV-300, koji rade na frekvenciji od 600 MHz i 300 MHz za  $^1\text{H}$  jezgre te frekvenciji od 150 MHz i 75 MHz za  $^{13}\text{C}$  jezgre. NMR spektri snimani su u  $\text{CDCl}_3$  kao otapalu koristeći tetrametilsilan kao referenciju. UV spektri snimljeni su na Varian CARY 50 UV/VIS spektrofotometru, a IR spektri snimljeni su na Bruker Vertex 70 FTIR spektrofotometru s MIR-ATR detektorom.

Eksperimenti osvjetljavanja provedeni su u fotokemijskom reaktoru Rayonet RPR 100, opremljenom sa 16 žarulja uskog spektra (RPR 300 nm i 350 nm). Kromatografska odjeljivanja provedena su na kolonama punjenima silika-gelom (Kemika, Merck, Across 0,063–0,2 nm). Elementarne analize određene su u laboratoriju za mikroanalizu Instituta Ruđer Bošković na instrumentu Perkin-Elmer, Series II, CHNS Analyzer 2400.

Spojevi furan-3-karbaldehid, *trans*-4-metoksicimtaldehid i paraformaldehid su kupovne kemikalije. Difosfonijeva sol  $\alpha, \alpha'$ -*o*-ksilendibromida priređena je u našem laboratoriju.

### 4.2. Sinteza i fotokemija spoja 1:



U okruglu trogrlu tikvicu od 500 mL stavi se 7,88 g (0,01 M) difosfonijeve soli te se spoji na aparaturu za propuhivanje dušikom. Aparatura se propuhuje 10-15 minuta te se u tikvicu menzutom dodaje 200 mL apsolutnog etanola. Uz blago zagrijavanje na električnoj mješalici izbistri se bijela emulzija. U otopinu se zatim ulije 1,06 g furan-3-karbaldehid (0,011 mol, 1,1 eq) te se tikvica zatvori klorkalcijskom cijevi

U međuvremenu se pripremi natrijev etoksid tako da se u 14,5 mL apsolutnog etanola otopi 0,253 g elementarnog natrija. Natrijev etoksid se dokapa u suspenziju soli. Brzinu dokapavanja etoksida u reakcijsku smjesu određuje brzina konverzije nastalog ilida, što se

prati promjenom boje reakcijske smjese. Nakon sat vremena miješanja uvodi se 0,9 g (0,03 mol) paraformaldehida u atmosferi dušika uz zagrijavanje (140 V). Paralelno se dokapava ranije priređena otopina natrijevog etoksida za drugi stupanj reakcije (0,253 g natrija u 14,5 mL etanola). Nastala blijedo-žuta prozirna otopina miješa se preko noći. Nakon toga etanol se otpari uz vakuum, doda se voda i produkt se ekstrahira s toluenom (3 x 30 mL). Nakon sušenja organskog sloja na MgSO<sub>4</sub> i uparavanja toluena, ostatak je ekstrahiran u petroleteru (100 mL). Nakon uparavanja petroletera, produkt je pročišćen kromatografijom na koloni punjenoj silika-gelom uz petroleter kao eluens. Nakon prve kromatografije dobiven je 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]furan **1** u obliku smjese *cis*- i *trans*- izomera. Spoj **1** prethodno je opisan u literaturi.<sup>4</sup>

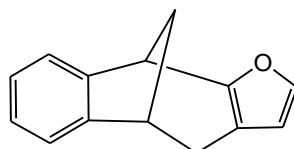
### **3-[2-(2-etenilfenil)etenil]furan (*cis*-1):**

14,8%, bezbojno ulje;  $R_f = 0,44$  (petrol eter); UV (EtOH)  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ): 243 (4,15), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta$  7,58 (d, 1H,  $J = 7,8$  Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 7,28 (m, 1H, H<sub>ar</sub>), 7,20-7,26 (m, 3H, 2H<sub>ar</sub>, H<sub>2f</sub>), 7,15 (d,  $J = 1,4$  Hz, 1H, H<sub>5f</sub>), 6,90 (dd,  $J = 17,6; 11,0$  Hz, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6,58 (d, 1H,  $J = 11,8$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}^{\cdot}$ ), 6,48 (d, 1H,  $J = 11,8$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}^{\cdot}$ ), 5,87 (d, 1H,  $J = 1,4$  Hz, H<sub>4f</sub>), 5,68 (dd, 1H,  $J = 17,6; 1,1$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5,22 (dd, 1H,  $J = 3,2; 1,1$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)  $\delta$  142,0 (d, C<sub>2f</sub>/C<sub>5f</sub>), 141,6 (d, C<sub>2f</sub>/C<sub>5f</sub>), 136,3 (s), 135,5 (s), 134,4 (d), 129,0 (d), 127,4 (d), 127,1 (d), 127,1 (d), 124,7 (d), 122,0 (s), 121,0 (d), 114,6 (t), 109,6 (d, C<sub>4f</sub>); IR  $\nu_{\max}$ . 2914, 2839, 1634, 1470, 1277, 1016, 752 cm<sup>-1</sup>; MS  $m/z$  (EI) 196 (M<sup>+</sup>, 100%) 167 (15), 117 (5);

### **3-[2-(2-etenilfenil)etenil]furan (*trans*-1):**

38,2%, bezbojno ulje;  $R_f = 0,42$  (petrol eter); UV (EtOH)  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ): 289 (4,30), 247 (4,25), 226 (4,18, sh); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta$  7,52 (d, 1H,  $J = 0,6$  Hz, 1H, H<sub>2f</sub>), 7,49 (dd,  $J = 7,5; 1,4$  Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 7,46 (dd,  $J = 7,5; 1,4$  Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 7,41 (m, 1H, H<sub>5f</sub>), 7,22-7,28 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7,09 (d, 1H,  $J = 16,0$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}^{\cdot}$ ), 7,07 (dd, 1H,  $J = 17,4; 10,9$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6,83 (d, 1H,  $J = 16,0$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}^{\cdot}$ ), 6,66 (dd, 1H,  $J = 16,0; 0,6$  Hz, H<sub>4f</sub>), 5,64 (dd,  $J = 17,4; 1,3$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5,35 (dd, 1H,  $J = 10,9; 1,3$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)  $\delta$  143,2 (d, C<sub>2f</sub>/C<sub>5f</sub>), 140,5 (d, C<sub>2f</sub>/C<sub>5f</sub>), 135,7 (s), 135,1 (s), 134,5 (d), 127,4 (d), 126,9 (d), 126,1 (d), 125,6 (d), 125,6 (d), 124,3 (s), 120,3 (d), 115,9 (t), 106,9 (d, C<sub>4f</sub>); IR  $\nu_{\max}$ . 2945, 2837, 1680, 1470, 964, 748 cm<sup>-1</sup>; MS  $m/z$  (EI) 196 (M<sup>+</sup>, 100%) 167 (10); HRMS M<sup>+</sup><sub>izr.</sub> 196,088266; M<sup>+</sup><sub>nađeno</sub> 196,090431

Smjesa *cis*- i *trans*- izomera početnog spoja **1** ( $5,1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>) otopljena je u 500 mL petroletera p.a., propuhana 20 minuta argonom te osvjetljavana u Rayonetu u kvarcnoj kiveti na 300 nm. Nakon 17 sati osvjetljavanja otapalo je upareno do suha, a reakcijska smjesa je kromatografirana na koloni punjenoj silika-gelom uz petroleter kao eluens, pri čemu je izoliran fotoprodukt **3**, prethodno opisan u literaturi.<sup>4</sup>



**3**



**Slika 1:** Aparatura za kolonsku kromatografiju

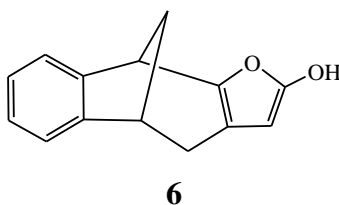
**2,3-[2,3-b-furo]-6,7-benzobicyclo[3.2.1]okta-2,6-dien (3):**

10%, bezbojni kristali; t.t. 64-65 °C;  $R_f = 0,33$  (petrol eter); UV (EtOH)  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ): 274 (3,13), 267 (3,18), 260 (3,20), 248 (3,65); IR 2916, 2841, 1634, 1472, 1279, 1024, 754 cm<sup>-1</sup> /ppm  $\delta$ ; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz) 7,29 (d, 1H,  $J = 7,3$  Hz, H<sub>ar</sub>), 7,15 (d, 1H,  $J = 7,3$  Hz, H<sub>ar</sub>), 7,12 (d, 1H,  $J = 2,0$  Hz, H<sub>2f</sub>), 7,08 (dt, 1H,  $J = 7,3; 1,0$  Hz, H<sub>ar</sub>), 7,04 (dt, 1H,  $J = 7,3; 1,0$  Hz; H<sub>ar</sub>), 6,03 (d, 1H,  $J = 2,0$  Hz, H<sub>3f</sub>), 3,92 (d, 1H,  $J_{A,E} = 4,6$  Hz, H<sub>A</sub>), 3,50 (t, 1H,  $J_{B,C} = 4,7$  Hz, H<sub>B</sub>), 2,97 (dd, 1H,  $J_{B,C} = 4,7; J_{C,D} = 15,8$  Hz, H<sub>C</sub>), 2,50 - 2,54 (m, 1H, H<sub>E</sub>), 2,40 (d, 1H,  $J_{C,D} = 15,8$  Hz, H<sub>D</sub>), /ppm: 154,8 (s), 149,7 (s), 82,16 (d, 1H,  $J_{E,F} = 10,3$  Hz, H<sub>F</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz) 145,3 (s), 139,7 (d), 126,3 (d), 126,1 (d), 123,6 (d), 120,6 (d), 111,0 (d),

110,3 (s), 42,5 (t), 40,5 (d), 40,4 (d), 28,6 (t); MS  $m/z$  (EI) 196 (100%); Elementarna analiza, računato za  $C_{14}H_{12}O$  ( $M_r = 196$ ): C 85,68, H 6,16 %; nađeno C 85,59, H 6,07%.

### 4.3. Fotokatalitička oksigenacija spoja **3**

Otopina fotoproducta **3** pri pH 10 (0,123 mmol) i anionskog porfirina (Mn(III)mezo-tetra(4-sulfonatofenil)-porfirin klorid (kiselinski oblik),  $M = 1025,40$  g/mol, 0,00131 mmol) u smjesi aceton-voda (50:50) osvjetljavana je pomoću volframove halogene lampe (70 W, Philips,  $\lambda > 380$  nm) u termostatiranom cilindričnom fotoreaktoru ( $V = 50$  mL, slika 1). Otopina je propuhivana zrakom ili kisikom uz snažno miješanje tokom 2 sata osvjetljavanja. Nakon završetka reakcije aceton se otpari, a produkt se ekstrahira pomoću diklormetana ( $3 \times 10$  mL). Nakon sušenja na  $MgSO_4$  i otparavanja diklormetana snimljen je  $^1H$  NMR spektar sirove reakcijske smjese.

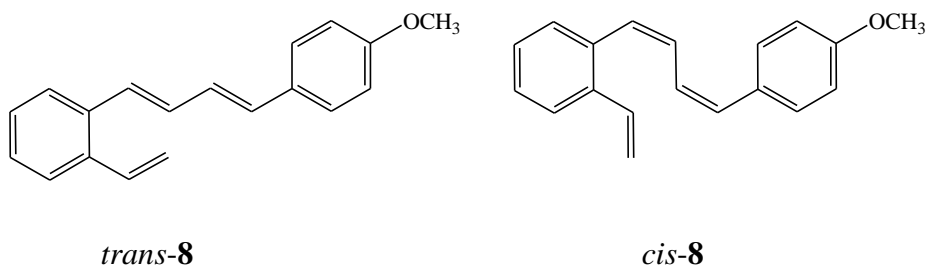


**6**: bijeli kristali; t.t.  $> 250$  °C;  $R_f = 0,48$  (diklormetan/dietileter=9/1); IR 3352, 2912, 1759, 1460, 1202, 1084, 1008, 924, 776  $cm^{-1}$  /ppm;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ; 600 MHz) 7,43 (t, 1H,  $J = 8,1$  Hz), 7,35 (dd, 1H,  $J = 7,3; 3,2$  Hz), 7,30-7,20 (m, 3H), 6,83 (dt, 1H,  $J = 7,4; 1,5$  Hz), 6,50 (s, 1H), 6,45 (ddd, 1H,  $J = 12,0; 6,0; 1,9$  Hz), 5,94 (d, 1H,  $J = 5,7$  Hz), 3,82-3,77 (m, 1H), 2,99-2,93 (m, 1H); MS  $m/z$ : 229 ( $M^+$ , 100%), 183 ( $M^+$ , 85%), 153 ( $M^+$ , 68%), 115 ( $M^+$ , 95%).

#### 4.4. Sinteza i fotokemija spoja **8**

U okruglu troglu tikvicu od 500 mL stavi se 7,88 g (0,01 M) difosfonijeve soli te se spoji na aparaturu za propuhivanje dušikom. Aparatura se propuhuje 10-15 minuta te se u tikvicu menzurom dodaje 200 mL apsolutnog etanola. Uz blago zagrijavanje na električnoj mješalici izbistri se bijela emulzija. U otopinu se zatim ulije 2,07 g *trans*-4-metoksicimtaldehid (0,011 mol, 1,1 eq, M=152 g/mol) te se tikvica zatvori klorkalcijском cijevi.

U međuvremenu se pripremi natrijev etoksid tako da se u 15 mL apsolutnog etanola otopi 0,253 g elementarnog natrija. Natrijev etoksid se dokapa u suspenziju soli. Brzinu dokapavanja etoksida u reakcijsku smjesu određuje brzina konverzije nastalog ilida, što se prati promjenom boje reakcijske smjese. Nakon sat vremena miješanja uvodi se 0,9 g (0,03 mol) paraformaldehida u atmosferi dušika uz zagrijavanje (140 V). Paralelno se dokapava ranije priređena otopina natrijevog etoksida za drugi stupanj reakcije (0,253 g natrija u 15 mL etanola). Nastala blijedo-žuta prozirna otopina miješa se preko noći. Nakon toga etanol se otpari uz vakuum, doda se voda i produkt se ekstrahira s toluenom (3×30 mL). Nakon sušenja organskog sloja na MgSO<sub>4</sub> i uparavanja toluena, ostatak je ekstrahiran u petroleteru (100 mL). Nakon uparavanja petroletera, produkt je pročišćen kromatografijom na koloni punjenoj silika-gelom uz petroleter kao eluens. Nakon prve kromatografije dobiven je 1-(*o*-vinilfenil)-4-(2-furil)butadien (**8**) u obliku smjese *cis*- i *trans*- izomera.



##### **(1E,3E)-1-(*p*-metoksifenil)-4-(*o*-stirenil)-1,3-butadien (*trans*-**8**):**

37%;  $R_f$  0,25 (petrolej eter/diklormetan = 8:2); bezbojni kristali; mp 114-116 °C; UV (96% EtOH)  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 344 (4,32); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta$  7,51 (d,  $J$  = 7,5 Hz, 1H), 7,44 (d,  $J$  = 7,5 Hz, 1H), 7,38 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 2H), 7,24 (dt,  $J$  = 7,5; 0,9 Hz, 1H), 7,21 (dt,  $J$  = 7,5; 0,9 Hz, 1H), 7,07 (dd,  $J$  = 17,4; 11,0 Hz, 1H), 6,91 (d,  $J$  = 14,7 Hz, 1H), 6,88 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 2H), 6,80 – 6,88 (m, 2H), 6,63 (d,  $J$  = 14,7 Hz, 1H), 5,62 (dd,  $J$  = 17,4; 1,1 Hz, 1H), 5,35 (dd,  $J$  = 11,0; 1,1 Hz, 1H), 3,82 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)  $\delta$  158,9 (s), 135,7

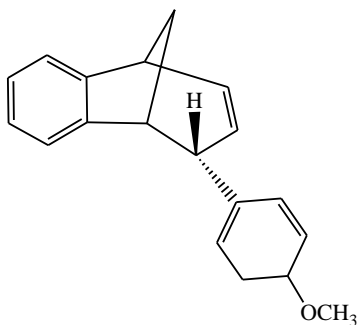


(s), 135,1 (s), 134,5 (d), 132,1 (d), 131,2 (d), 129,7 (s), 128,6 (d), 127,3 (d), 127,1 (2d), 127,0 (d), 126,9 (2d), 126,2 (d), 125,3 (d), 115,9 (t), 113,7 (d), 54,8 (q); IR  $\nu_{\max}$ . 2962, 1599, 1508, 1252, 991, 748; HRMS (TOF ES<sup>+</sup>)  $m/z$  za C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O: M<sup>+</sup><sub>izr.</sub> 262,1352; M<sup>+</sup><sub>nađeno</sub> 262,1347 (za smjesu izomera)

**(1Z,3E)-1-(*p*-metoksifenil)-4-(*o*-stirenil)-1,3-butadien (*cis*-8):**

32%;  $R_f$  0.28  $\epsilon_{\max}$  (log  $\lambda$  (petrol eter/diklormetan = 8:2); bezbojno ulje; UV (96% EtOH) 7,56 (d,  $J = 9,0$  Hz, 1H), 7,31 $\delta$ 323 (4,73), 235 (4,56); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz) (d,  $J = 8,9$  Hz, 1H), 7,28 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H), 7,25–7,29 (m, 2H), 6,92 (dd,  $J = 17,4$ ; 11,0 Hz, 1H), 6,90 (dd,  $J = 15,6$ ; 11,1 Hz, 1H), 6,82 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H), 6,63 (d,  $J = 15,6$  Hz, 1H), 6,55 (d,  $J = 11,2$  Hz, 1H), 4,46 (t,  $J = 11,1$  Hz, 1H), 5,68 (dd,  $J = 17,4$ ; 1,1 Hz, 1H), 5,28 (dd,  $J = 11,0$ ; 1,1 Hz, 1H), 3,79 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz, ppm)  $\delta$  158,9 (s), 136,0 (s), 135,4 (s), 134,7 (d), 133,6 (d), 130,9 (d), 129,7 (d), 129,6 (s), 127,6 (d), 127,5 (d), 127,3 (2d), 126,8 (2d), 125,2 (d), 123,0 (d), 115,0 (t), 113,6 (d), 54,8 (q); IR  $\nu_{\max}$ . 3005, 1604, 1510, 1250, 1174, 1035, 772.

Smjesa *cis*- i *trans*- izomera početnog spoja **8** ( $5,1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>) otopljena je u 300 mL toulena p.a., propuhana 20 minuta argonom te osvjetljavana u Rayonetu u kvarcnoj kiveri na 350 nm. Nakon 19 sati osvjetljavanja otapalo je upareno do suha, a reakcijska smjesa je kromatografirana na koloni punjenoj silika-gelom uz petroleter kao eluens, pri čemu je izoliran fotoprodukt **9**, prethodno opisani u literaturi.<sup>22</sup>



**9**

**(11S)-11-(4-metoksifenil)triciklo[6.3.1.0<sup>2,7</sup>]dodeka-2,4,6,9-tetraene (endo-9):**

iskorištenje 55%;  $R_f$  0,27 (petrol eter/diklormetan = 8:2); bezbojni kristali; m.p. 45-47 °C; /  $\text{dm}^3\text{mol}^{-1} \epsilon_{\text{max}} / \text{nm}$ : 284, 276, 269 i 226 ( $\log \lambda_{\text{UV}}$  (96% EtOH)  $\text{cm}^{-1}$  : 3,55, 3,67, 3,65 i 4,16); IR  $\tilde{\nu}_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$  (uparen iz  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2952, 1605 (C=C, ar), 1510 (C=C), 1249 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-CH}_3$ ), 1174, 1035, 771;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)  $\delta / \text{ppm}$ : 7,11 (d, 1H,  $J = 7,3$  Hz), 7,03 (dt, 1H,  $J = 7,3$  Hz; 1,0 Hz), 6,82 (dt, 1H,  $J = 7,3$  Hz; 1,0 Hz), 6,72 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz), 6,64 (d, 2H,  $J = 8,6$  Hz), 6,32-6,36 (m, 1H,  $H_A$ ), 6,25 (d, 1H,  $J = 7,3$  Hz), 5,28 (dt, 1H,  $H_B$ ,  $J_{A,B} = 9,6$  Hz;  $J_{B,C} = 2,6$  Hz), 3,91-3,94 (m, 1H,  $H_C$ ), 3,77 (s, 3H,  $\text{-OCH}_3$ ), 3,35 (t, 1H,  $J_{D,C} = J_{D,F} = 4,5$  Hz,  $H_D$ ), 3,27 (dd, 1H,  $J_{E,A} = 6,3$  Hz;  $J_{E,F} = 4,7$  Hz,  $H_E$ ), 2,49-2,53 (m, 1H,  $H_F$ ), 2,37 (d, 1H,  $J_{G,F} = 9,9$  Hz,  $H_G$ );  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta / \text{ppm}$ : 157,6 (s), 152,0 (s), 141,7 (s), 134,2 (s), 134,1 (d), 128,8 (2d), 126,3 (d), 125,8 (d), 125,5 (d), 124,5 (d), 119,6 (d), 112,6 (2d), 43,7 (t); HRMS (TOF  $\text{ES}^+$ )  $m/z$  za  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$ :  $\text{M}^+_{\text{izr.}}$  262,1352;  $\text{M}^+_{\text{nađeno}}$  262,1351.

#### 4.5. Fotokatalitička oksigenacija spoja 9

Otopina fotoproducta 9 i kationskog/anionskog porfirina (anionski: Mn(III)mezo-tetra(4-sulfonatofenil)porfirin klorid (kiselinski oblik),  $M=1025,40$  g/mol; kationski: (Mn(III)mezo-tetra(N-metil-4-piridil)-porfirinpentaklorid,  $M=909,0$  g/mol)) u smjesi aceton-voda (50:50) osvjetljavana je pomoću volframove halogene lampe (70 W, Philips,  $\lambda_{\text{ir}} > 380$  nm) u termostatiranom cilindričnom fotoreaktoru ( $V=50$  mL). Otopina je propuhivana zrakom ili kisikom uz snažno miješanje tijekom 2 sata (anionski katalizator) i 3 sata (kationski katalizator) osvjetljavanja.

Nakon završetka reakcije aceton se otpari, a produkt se ekstrahira pomoću diklormetana ( $3 \times 10$  mL). Nakon sušenja na  $\text{MgSO}_4$  i otparavanja diklormetana snimljen je  $^1\text{H}$  NMR spektar sirove reakcijske smjese. U reakcijskoj smjesi uz anionski/kationski Mn(III) porfirin i propuhivanje zrakom/kisikom nađen je uglavnom neproreagirani početni spoj 9.

## 5. Zaključak

U ovom radu ispitane su reakcije fotokatalitičke oksigenacije na furobenzobicyklo[3.2.1]oktadienu i fenilbenzobicyklo[3.2.1]oktadienu sa metoksi-supstituiranom fenilnom grupom u svrhu funkcionalizacije i dobivanja novih potencijalno biološki aktivnih spojeva.

Rezultat na furilnom derivatu **3** pokazuje velik utjecaj pH na tijek reakcije. Za razliku od istraživanja u neutralnom mediju, reakcije pri pH 10 pokazale su mnogo veću selektivnost te izoliran samo jedan produkt, hidroksi-derivat **5**.

Fotokatalitičkom reakcijom bicikličkog derivata 11-(4-metoksifenil)tricyklo[6.3.1.0<sup>2,7</sup>]dodeka-2,4,6,9-tetraena (**9**) ne nastaju novi produkti. Pretpostavka je da je za reaktivnost ključna prisutnost heteroatoma tj. furana koji dovodi do nastajanja novih produkata. Spoj **9** stabilan je te je i promjenom reakcijskih uvjeta rezultat također izostao. S obzirom na njegovu slabu reaktivnost potrebno je daljnje proučavanje i optimiziranje uvjeta fotokatalitičke oksigenacije na tom bicikličkom spoju.

## 6. Literatura

- [1] J. Zhao, X. Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Build. Environ.*, **38** (2003) 645–654.
- [2] S. Wang, H. M. Ang, M. O. Tade, Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art, *Environ. Int.*, **33** (2007) 694–705.
- [3] A. R. Katritzky, J. Li; A Novel Furan Ring Construction and Syntheses of 4- and 4,5-Substituted 2-( $\alpha$ -Heterocyclalkyl)furans; *J. Org. Chem.*, **60** (1995) 638–643.
- [4] I. Kikaš, I. Škorić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, Synthesis and phototransformations of novel styryl-substituted furo-benzobicyclo [3.2.1] octadiene derivatives., *Tetrahedron* **66** (2010) 9405-9414.
- [5] E. Golub, C. Lu and I. Willner, Metalloporphyrin/G-quadruplexes: From basic properties to practical applications. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **19** (2015) 1–546., 65–91.
- [6] E. Campaigne, Five-memberd Rings with One O, S or N Atom, u: A. R. Katritzky, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Part 3*, Oxford, Pergamon Press, 4 (1984) 531-598.
- [7] M. Pisset, Y. Coquerel, J. Rodriguez, Syntheses and Applications of Functionalized Bicyclo[3.2.1]octanes: Thirteen Years of Progress, Marseille, Aix Marseille Université, *Chem. Rev.*, **113** (2013) 526-589.
- [9] N. Hoffmann, Photochemical Reactions as Key Steps in Organic Synthesis; *Chem. Rev.*, **108** (2008) 1052–1103.
- [10] M. Šindler-Kulyk, L. Špoljarić, Ž. Marinić, *Heterocycles*, **29** (1989) 679-682.
- [11] M. Šindler-Kulyk, G. Kragol, I. Piantanida, S. Tomašić, I. Vujković Cvijin, Ž. Marinić, B. Metelko, *Croat. Chem.*, **69** (1996) 1593-1602.
- [12] M. Šindler-Kulyk, I. Škorić, S. Tomašić, Ž. Marinić, D. Mrvoš-Sermek, *Heterocycles*, **51** (1999) 1355-1369.
- [13] I. Škorić, N. Basarić, Ž. Marinić, A. Višnjevaca, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, *Chem. Eur. J.*, **11** (2005) 543-551.
- [14] M. Šindler-Kulyk, W. H. Laarhoven, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3819-3830.
- [15] W. H. Laarhoven, Th. J. H. M. Cuppen, *J. Photochem.*, **32** (1986) 105-118.
- [16] I. Škorić, A. Hutinec, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *ARKIVOC* **2003** 87-97.

- [17] I. Vujković Cvijin, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Spectroscopy Letters*, **31** (1998) 989-1000.
- [18] I. Škorić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Heterocycles*, **53** (2000) 55-68.
- [19] I. Škorić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Croat. Chem.*, **77** (2004) 161-166.
- [20] E. Muller, H. Meier, M. Sauerbier, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 1356-1363.
- [21] I. Škorić, M. Šmehil, Ž. Marinić, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, Photochemistry of  $\omega$ -(*o*-vinylphenyl)- $\omega'$ -(phenyl/2-furyl) butadienes: New approach to 4-substituted benzobicyclo [3.2.1] octadienes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **207** (2009) 190-196.
- [22] D. Vuk, Ž. Marinić, I. Škorić, Weak interactions direct crystal packings of arylated 1,3-butadiene, *Journal of Molecular Structure*, **1065** (2014) 43-51.
- [23] I. Škorić, I. Kikaš, M. Kovacs, M. Šindler-Kulyk, O. Horvath, Synthesis, spectroscopic characterization and photophysics of new functionalized 2,3-distyrylfurans: Substituent and solvent effects on their photobehavior, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **211** (2010) 152-161.

## **7. Životopis**

Ana Lekić rođena je 14. kolovoza 1993. godine u Zagrebu. Maturirala je 2012. godine u Gimnaziji Tituša Brezovačkog, program opće gimnazije. Iste je godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer Kemijsko inženjerstvo. Tijekom preddiplomskog studija, od svibnja do srpnja 2016. godine, odrađivala je stručnu praksu na Institutu Ivan Vučetić u sklopu Ministarstva unutarnjih poslova gdje je stekla iskustvo rada na HPLC i GC-MS uređajima za analizu nepoznatih uzoraka.