

# Funkcionalizacija benzobiciklo[3.2.1]oktadienskog skeleta reakcijom fotokatalitičke oksigenacije u lužnatom mediju

---

Dubravić, Mia

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:594152>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mia Dubravić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mia Dubravić

FUNKCIONALIZACIJA BENZOBICIKLO[3.2.1]OKTADIENSKOG SKELETA  
REAKCIJOM FOTOKATALITIČKE OKSIGENACIJE U LUŽNATOM MEDIJU

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Dragana Vuk

Članovi ispitnog povjerenstva: Doc. dr. sc. Dragana Vuk

Izv. prof. dr. sc. Irena Škorić

Izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Zagreb, rujan 2016.

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

*Zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Dragani Vuk na stručnom mentorstvu, vodstvu, strpljenju, uloženom vremenu te pomoći pri izradi završnog rada.*

## SAŽETAK

### Funkcionalizacija benzobiciklo[3.2.1]oktadienskog skeleta

U cilju funkcionalizacije benzobiciklo[3.2.1]oktadienskog skeleta, provedene su reakcije fotokatalitičke oksigenacije. Reakcije oksigenacije provedene su na tiofenskom derivatu **1** i bicikličkom spoju **2**, pri različitim eksperimentalnim uvjetima u smjesi acetonvoda, uz kationski/anionski Mn (III) porfirin kao katalizator, te propuhivanjem kisikom/zrakom. Po uzoru na prethodna istraživanja reakcije su provedene u lužnatom mediju, pri čemu su dobiveni potpuno različiti rezultati u odnosu na reakcije u neutralnom mediju.

Ključne riječi: benzobiciklo[3.2.1]oktadienski skelet, fotokatalitička oksigenacija, Mn(III)porfirin

## **ABSTRACT**

### **Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton**

In order to functionalize benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton, reactions of photocatalytic oxygenation were carried out. Reactions of photocatalytic oxygenation were carried out on thiophene derivative **1** and bicyclic compound **2** in oxygen/air saturated acetone-water mixture, using anionic/cationic Mn(III)porphyrin as photocatalyst. In addition to earlier studies, the reactions were performed in alkaline medium, which gave completely different results compared to the reactions in the neutral medium.

Key words: benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton, photocatalytic oxygenation, Mn(III)porphyrin

## Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Strukturne karakteristike tiofena.....	2
2.1.1. Elektronska struktura tiofena .....	3
2.2. Tiofeni kao prirodni i biološki aktivni spojevi.....	4
2.2.1. Tiofeni u prirodi.....	4
2.2.2. Biološki aktivni derivati tiofena.....	5
2.3. Fotokemijske reakcije stiril-derivata tiofena .....	7
2.3.1. Fotokemija $\beta$ -supstituiranih derivata <i>o</i> -divinilbenzena .....	8
2.3.2. Fotokemija $\beta,\beta'$ disupstituiranih derivata <i>o</i> -divinilbenzena .....	11
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	13
3.1. UVOD.....	13
3.2. Sinteza i fotokemija tiofenskog derivata <b>1</b> .....	14
3.3. Fotokatalitička oksigenacija spoja <b>4</b> .....	17
3.4. Sinteza i fotokemija butadienskog derivata <b>7</b> .....	18
3.5. Fotokatalitička oksigenacija spoja <i>endo-8</i> .....	19
4. EKSPERIMENTALNI DIO .....	21
4.1. OPĆE NAPOMENE .....	21
4.2. Priprava početnih spojeva Wittigovom reakcijom.....	22
4.2.1. Priprava tiofenskog derivata <b>1</b> .....	22
4.2.2. Priprava butadienskog derivata <b>2</b> .....	23
4.3. Fotokemijske reakcije početnih spojeva <b>1</b> i <b>2</b> .....	25
4.3.1. Sinteza spoja <b>3</b> .....	25
4.3.2. Sinteza spoja <i>endo-4</i> .....	25
4.4. Reakcije fotokatalitičke oksigenacije .....	27
4.4.1. Fotokatalitička oksigenacija spoja <b>3</b> .....	27
4.4.2. Fotokatalitička oksigenacija spoja <i>endo-4</i> .....	27
5. ZAKLJUČAK .....	29
6. LITERATURA .....	30
ŽIVOTOPIS .....	31

## 1. UVOD

Biciklo[3.2.1]oktadienska struktura dio je mnogih važnih biološki aktivnih spojeva. Kostur te strukture pokazao se kao vrlo važan intermedijer u raznim stereoselektivnim transformacijama.

Jedna od metoda funkcionalizacije bicikličke strukture je reakcija fotokatalitičke oksigenacije.

U ovom radu provedene su reakcije fotokatalitičke oksigenacije na benzobiciklo[3.2.1]oktadienskim spojevima s fuzioniranom tiofenskom jezgrom i slobodnom dvostrukom vezom u lužnatom mediju. Reakcije fotokatalitičke oksigenacije već su provedene u lužnatom mediju na sličnim sustavima, pri čemu su dobiveni različiti oksidacijski produkti.

Za očekivati je da će se promjenom reakcijskih uvjeta ( pH, koncentracija kisika, katalizator) dobiti spektar novih produkata, interesantnih za daljna ispitivanja.

Reakcije fotokatalitičke oksigenacije provedene su uz anionski ili kationski katalizator Mn(III)porfirin pri pH=10, tijekom 2, 4, 8 i 16h uz propuhivanje kisikom ili zrakom.



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Strukturne karakteristike tiofena

Na jesen, 1882. godine, profesor Victor Meyer (slika 1) je tretiranjem katrana kamenog ugljena sumpornom kiselinom i isatinom primijetio karakteristično plavo obojenje (nastanak indotiofena), što je do tada bio test za benzen. Godinu dana poslije, izolirao je novi spoj, tiofen, iz katrana kamenog ugljena te je dokazao da je zbog prisutnog tiofena nastala plava boja indotiofena, a ne zbog benzena.



Slika 1.

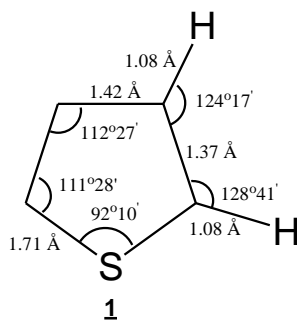
Tiofen je heterociklički spoj formule  $C_4H_4S$ . To je bezbojna, hlapiva, lakozapaljiva tekućina teža od vode. Po fizikalnim svojstvima (tablica 1) tiofen je sličan benzenu što proizlazi iz aromatske strukture oba spoja, te su reaktivnost i spektroskopska svojstva tiofena upravo posljedica takve strukture. Tiofen nije topljiv u vodi, no međutim topljiv je u organskim otapalima poput etera i alkohola.

Tablica 1. Usporedba fizikalnih svojstava benzena i tiofena

Fizikalno svojstvo	Benzen	Tiofen
Molarna masa, g/mol	78.11	84.14
Gustoća (20 °C), g/ml	0.8786	1.067
Vrelište (760 mmHg), °C	80.10	84.12
Ledište (°C)	5.5	-38.3
Indeks loma, $n_D$ (20°C)	1.5011	1.5287
Koeficijent viskoznosti $\eta$ (20 °C)	0.650	0.662

### 2.1.1. Elektronska struktura tiofena

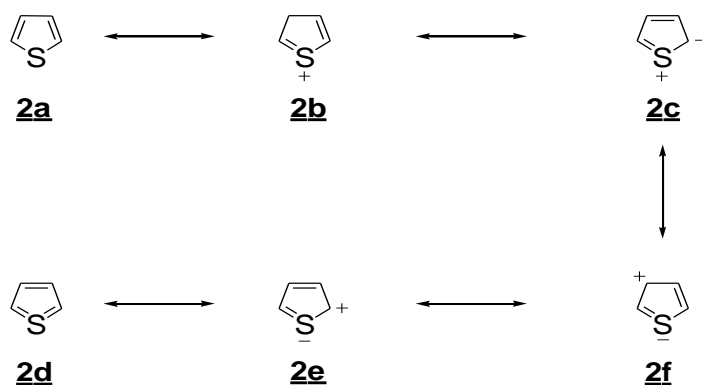
Elektronske strukture tiofena, pirola i furana su međusobno vrlo slične. Na slici 2 prikazana je struktura tiofena. Energija rezonancije tiofena manja je od energije rezonancije benzena.



Slika 2.

Ugljikovi atomi u tiofenskom prstenu trigonalno su hibridizirani, dok je  $2p_z$  orbitala okomita na ravninu prstena.  $\pi$ -veze nastaju interakcijom između dva  $3p$  elektrona sumpora sa  $2p_z$  orbitalama. Razlika u energiji između  $3p$  i  $3d$  orbitala nije velika te se pretpostavlja da dolazi do  $pd$  hibridizacije orbitala atoma sumpora čime nastaju tri  $pd^2$  hibridne orbitale od kojih dvije imaju pravilnu simetriju te posjeduju energiju za konjugaciju s atomima ugljika, a treća hibridna orbitala ima visoku energiju zbog čega ostaje nezaposjednuta<sup>1</sup>.

Osim sličnih elektronskih struktura pirola, furana i tiofena, njihova valentna struktura također je slična, a valentna struktura tiofena prikazuje se strukturom rezonantnog hibrida (slika 3).



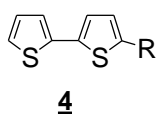
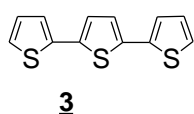
Slika 3.

1

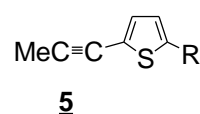
## 2.2. Tiofeni kao prirodni i biološki aktivni spojevi

### 2.2.1. Tiofeni u prirodi

1947. godine Zeichmeister je izolirao tertienil (**3**) iz latica Afričkog nevena, dok je iz korijena izolirano nekoliko 2,2-bitienilnih derivata (**4**) u svrhu pripreve nematocida. 1955. godine u *Daedelia juniperina-i* nađen je mirisni sastojak 5-(1-propinil)-2-tienilaldehid (**5a**), a ubrzo nakon toga je spoj (**5b**) pronađen u *Coreopsis grandiflora-i* (slika 5), dok je 5-(1-propinil)-2-tienilakrilat (**5c**) nađen u korijenu mirisne paprati. Benzo[*b*]tiofen nađen je u kavi, te zajedno s dibenzotiofenom u nafti<sup>2</sup>.



R = 1,3-butadienil, 3-buten-1-inil, 4-penten-1-inil



a: R = CHO  
b: R = Ph  
c: R = CH=CHCO<sub>2</sub>Me

Slika 4.



Slika 5.

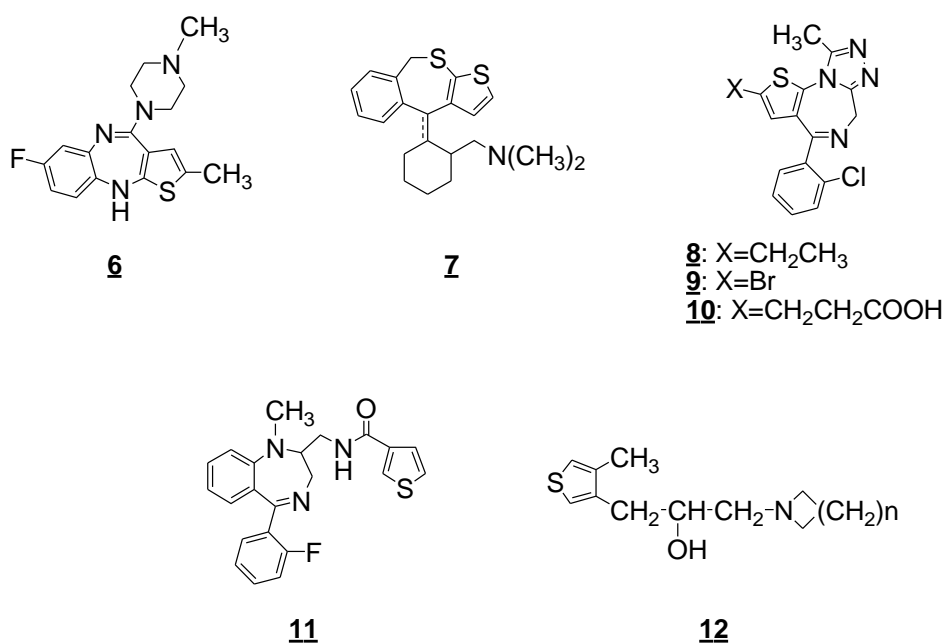
### 2.2.2. Biološki aktivni derivati tiofena

Derivati tiofena u zadnjih nekoliko godina imaju važnu ulogu kao farmakološki agensi, zbog svog aromatskog karaktera i malog steričkog volumena u odnosu na benzen.

Tiofenska jezgra može se uvesti u biološki aktivne molekule na dva načina: sintezom molekula koje sadrže tiofen u centralnom prstenu, te se može uvesti kao aromatski prsten na biološki aktivnu seriju. Tiofenski prsten znatno mijenja fizikalna i kemijska svojstva molekule kao što su topivost, metabolički put i dostupnost u odnosu na benzen.

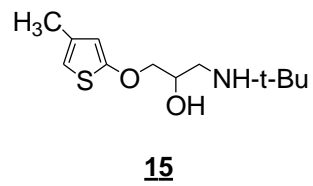
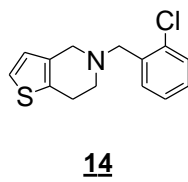
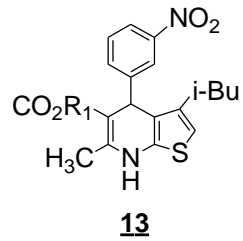
Tiofenski prsten prisutan je u mnogim kemoterapeuticima koji djeluju na kardiovaskularni i živčani sustav, u lijekovima korištenim u liječenju metaboličkih i infektivnih bolesti, te kao agrikulturni i veterinarski agensi.

Tiofeni također djeluju kao antipsihotici (flumzaepin, **6**), antidepresivi (**7**), lijekovi za uklanjanje tjeskobe (**8-10**) i bolova (tifluadam, **11**), te su također korišteni kao lokalni anestetici (**12**) (slika 6).



Slika 6.

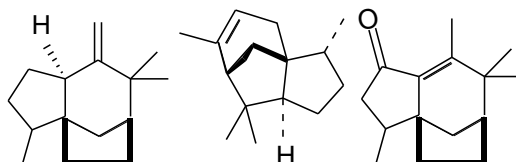
Lijekovi za kardiovaskularne bolesti imaju veliku ulogu na svjetskom tržištu lijekova zbog čega i postoji potreba za njihovim daljnim razvojem. U područje njihova djelovanja spadaju lijekovi za visok tlak (**13**), trombozu (**14**) te anomalije u radu srca (**15**) (slika 7).



Slika 7.

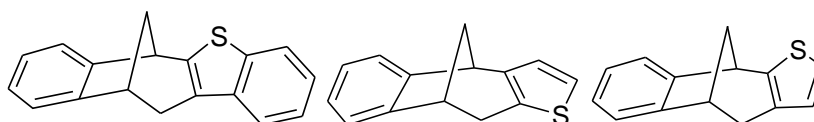
### 2.3. Fotokemijske reakcije stiril-derivata tiofena

Među potencijalnim biološki aktivnim spojevima, posebno mjesto zauzimaju biciklo[3.2.1]oktadienski spojevi, čija struktura je pronađena u mnogim prirodnim produktima<sup>3</sup> (slika 8).



Slika 8.

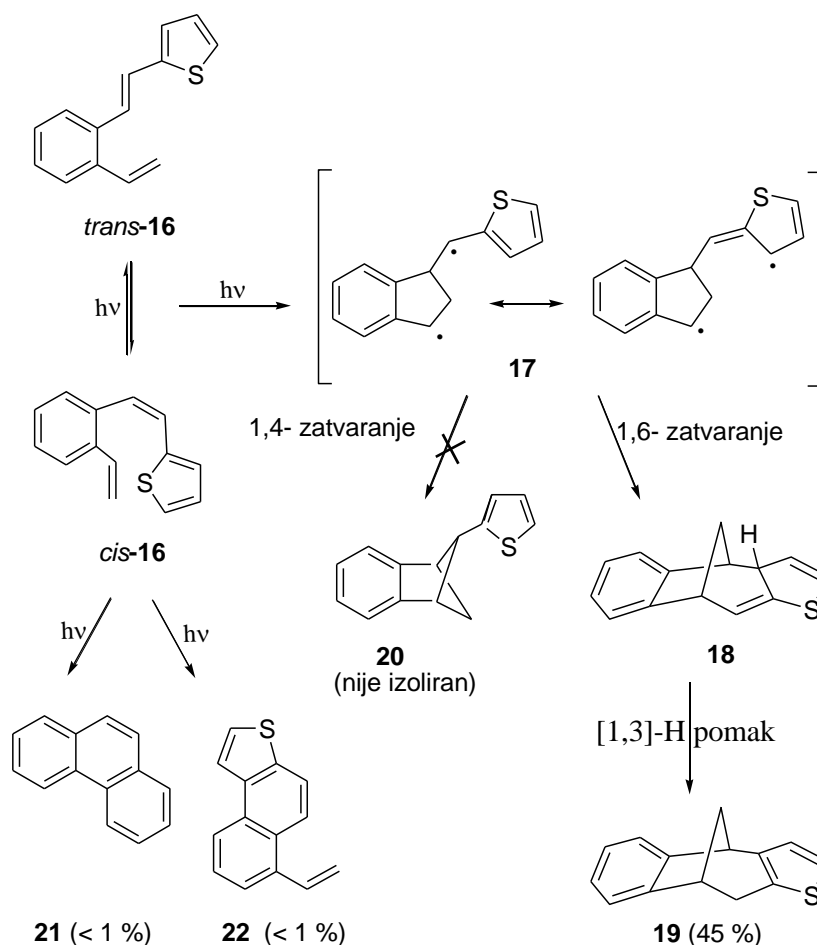
Bicikličke strukture mogu se vrlo lako pripremiti fotokemijskim reakcijama. Takve strukture mogu se podvrgnuti reakcijama fotokatalitičke oksigenacije u svrhu njihove funkcionalizacije (slika 9).



Slika 9.

### 2.3.1. Fotokemija $\beta$ -supstituiranih derivata *o*-divinilbenzena

Osvjetljavanjem *cis*- i *trans*- izomera 2-tienilnog derivata *o*-divinilbenzena **16** kao glavni produkt nastaje benzobiciklo[3.2.1]oktadienski derivat **19**. Mehanizam nastajanja prikazan na shemi 1 uključuje intramolekularnu cikloadiciju preko biradikalnog intermedijera **17**, nakon čega slijedi 1,6-zatvaranje prstena te [1,3]-pomak vodika do konačnog produkta. Nastajanje spoja **20** prilikom 1,4-zatvaranja prstena nije primijećeno. Nusprodukti **21** i **22** nastaju iz *cis*- konfiguracije početnog spoja **16**<sup>4</sup>.

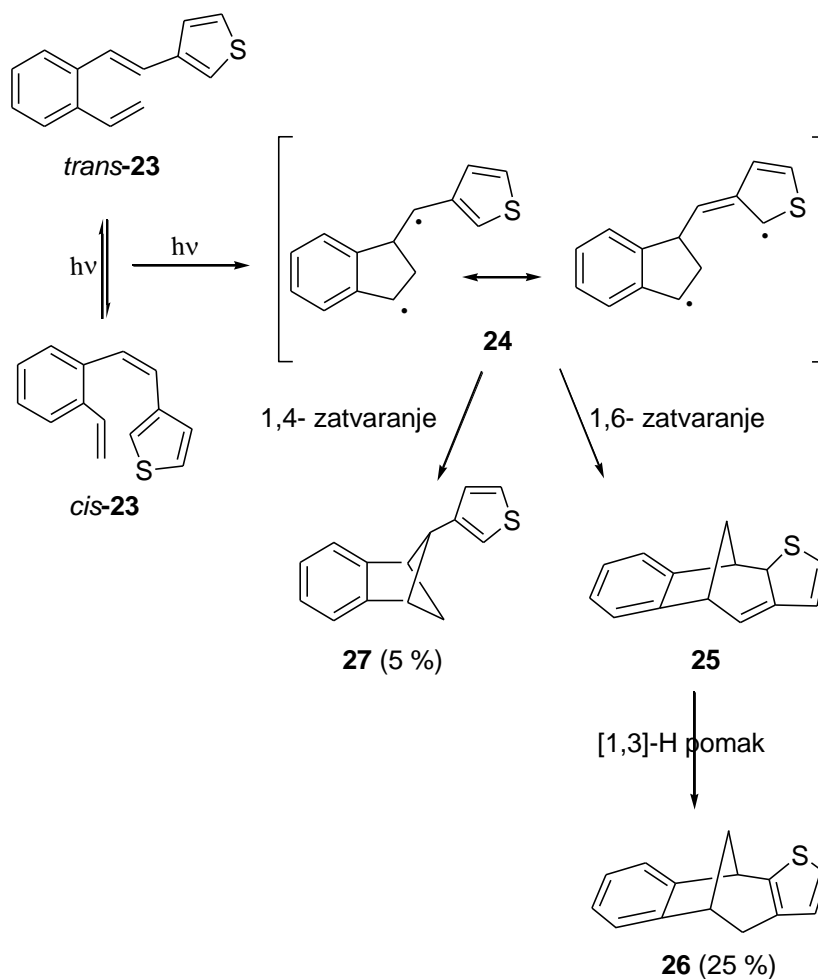


Shema 1.

U svrhu ispitivanja utjecaja položaja heteroatoma u tiofenskom konjugiranom sustavu priređen je 3-tiofenski derivat i fotokemijski ispitan. Mehanizam nastajanja glavnih produkata prikazan je na shemi 2. Kao glavni produkt izoliran je

4

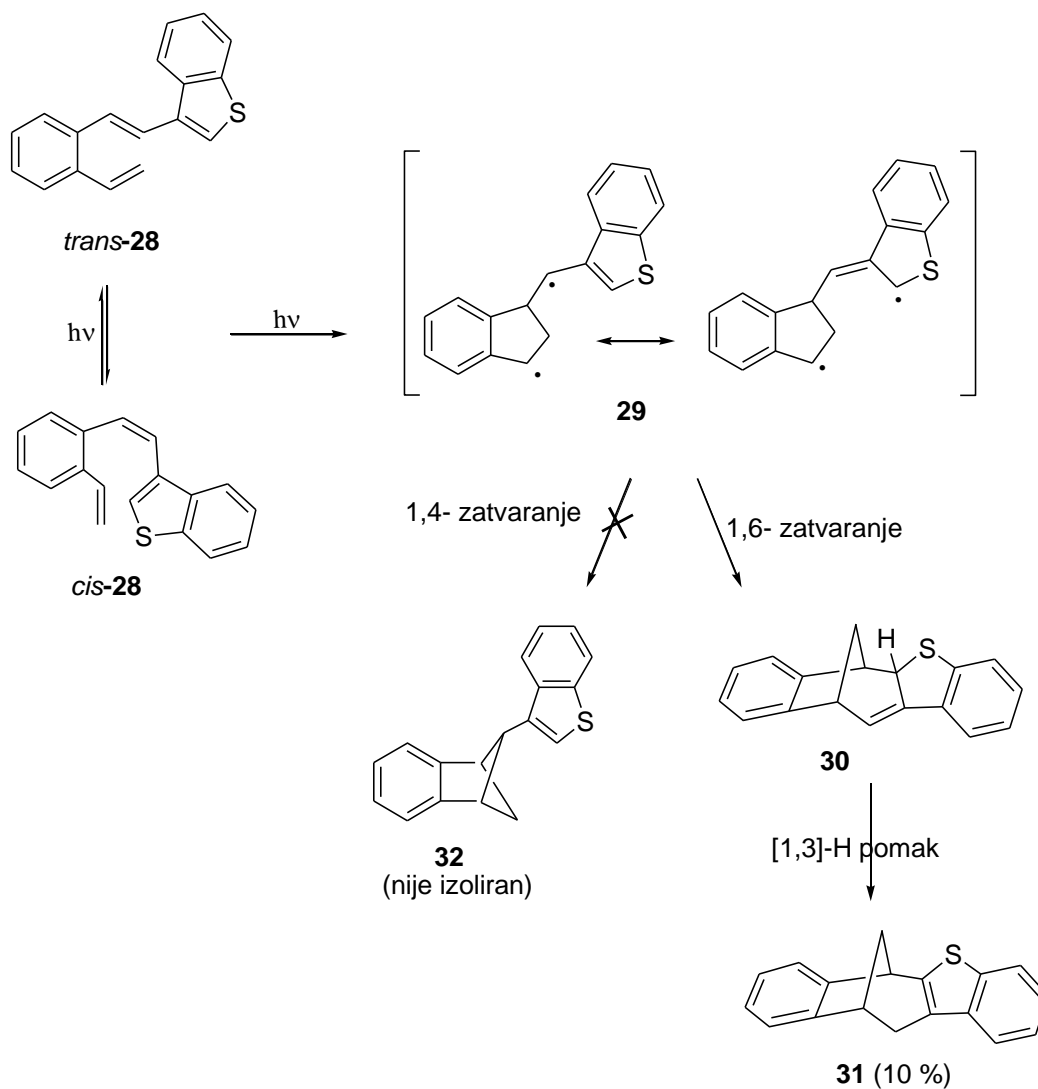
benzobicyclo[3.2.1]oktadienski derivat **26** koji nastaje intramolekularnom cikloadicijom preko biradikalnog intermedijera **24**, nakon čega dolazi do 1,6-zatvaranja prstena te [1,3]-pomaka vodika. Za razliku od 2-tienilnog derivata **16**, 3-tienilni derivat **23** osim očekivane bicyclo[3.2.1]oktadienske strukture **26**, daje i bicyclo[2.1.1]derivat **27**.



Shema 2.

U svrhu ispitivanja utjecaja proširene  $\pi$  delokalizacije na fotokemijsku reakciju, istraživani su i benzo[*b*]tiofenski derivati *o*-divinilbenzena. *Cis*- i *trans*- izomeri pripravljenog spoja 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]benzo[*b*]tiofena **28**, osvjetljavani su pod sličnim uvjetima. Glavni produkt bicyclo[3.2.1]oktadienski derivat **31** nastaje intramolekularnom cikloadicijom preko biradikalnog intermedijera **29** 1,6-zatvaranjem prstena uz [1,3]-pomak vodika (shema 3).



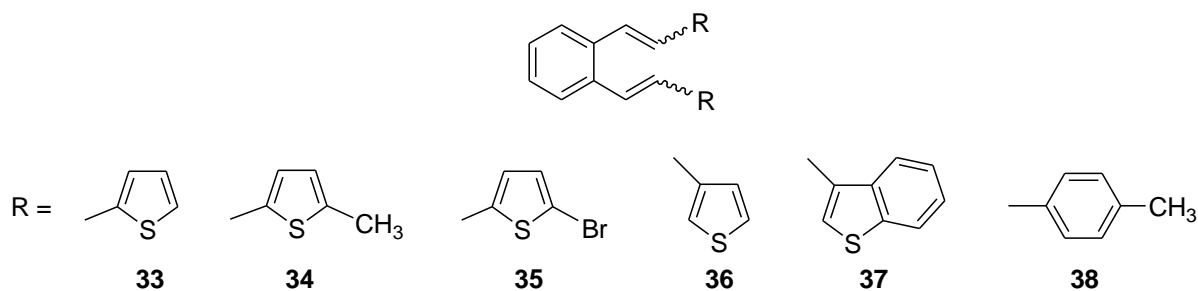


Shema 3.

Osvjetljavanjem 2-tienilnog derivata nastaje samo spoj **19** 1,6-zatvaranjem prstena, dok u slučaju 3-tienilnog derivata nastaje spoj **26** kao glavni produkt uz 5% spoja **27**. Pretpostavlja se da je heteroatom utjecao na stabilnost radikala te da je došlo do 1,4 i 1,6-zatvaranja prstena. Glavni produkt je biciklo[3.2.1]oktadienski derivat **26**, te se pretpostavlja da je 1,6-zatvaranje prstena sterički povoljnije.

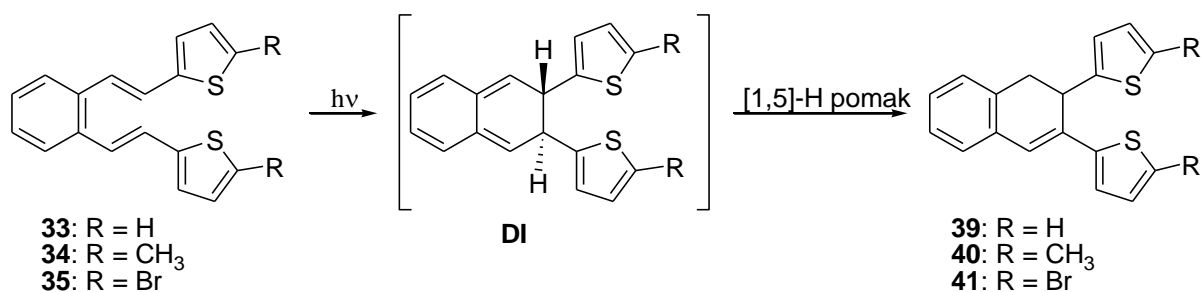
### 2.3.2. Fotokemija $\beta,\beta'$ disupstituiranih derivata *o*-divinilbenzena

U cilju sinteze hetero-policikličkih spojeva, dobiveni su novi sustavi s proširenom konjugacijom. U tu svrhu pripravljeni su novi tiofenski analozi 1,2-distirilbenzena, u kojima dvije tiofenske jezgre zamjenjuju dvije fenilne skupine (shema 4).<sup>5</sup>



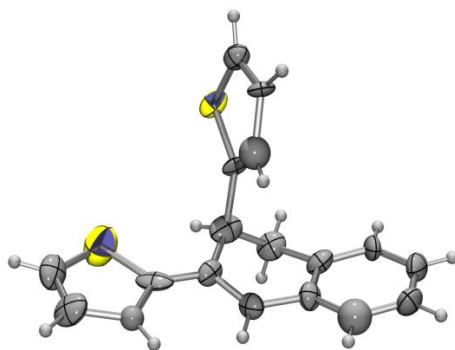
Shema 4.

Spojevi **33-35** podvrgnuti su fotokemijskim reakcijama (shema 5) čime su kao glavni produkti izolirani dihidronaftalenski derivati **39-41** preko dihidro intermedijera **DI** [1,5]-pomakom vodika.



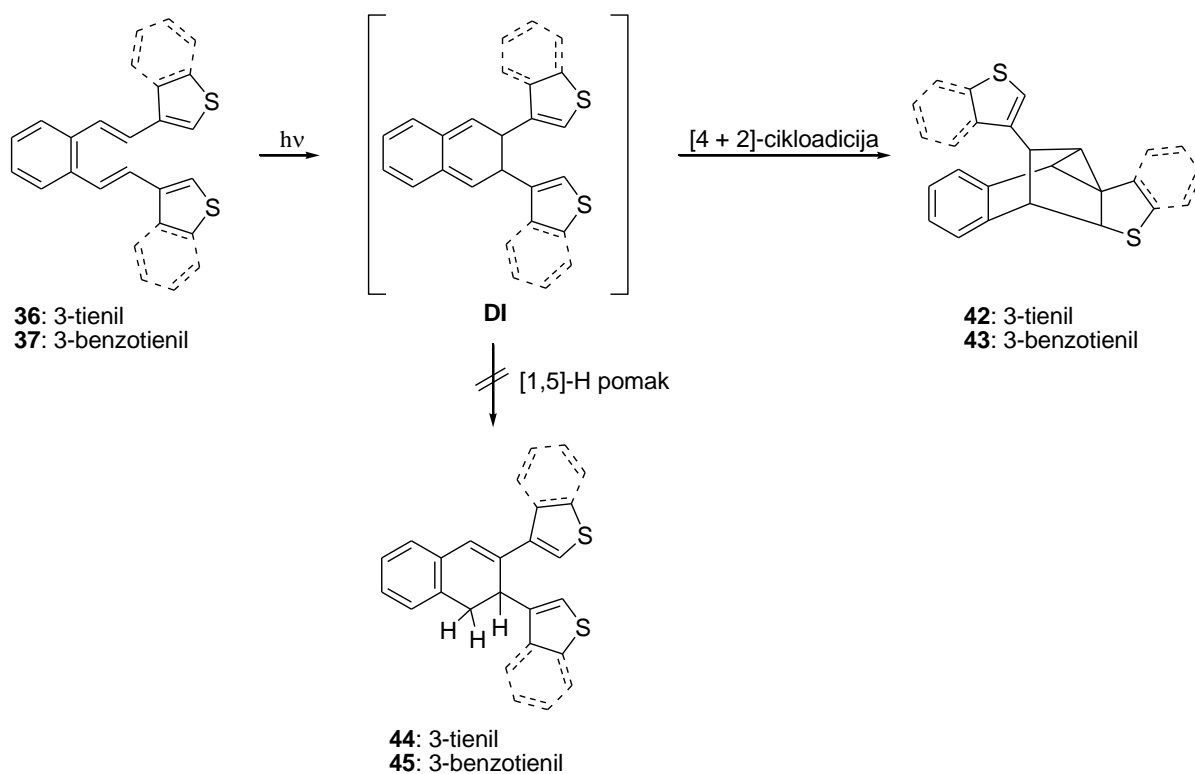
Shema 5.

Na slici 10 prikazana je struktura spoja **39** koja je potvrđena rendgenskom kristalnom strukturnom analizom.



Slika 10.

Da bi se ispitao utjecaj položaja heteroatoma u tiofenskom prstenu, sintetizirani su i 3-tiofenski spojevi **36** i **37** te podvrgnuti fotokemijskim reakcijama. U ovom slučaju nisu izolirani dihidronaftalenski derivati **44** i **45**. Izolirani su samo policiklički spojevi **42** i **43** nastali preko dihidro intermedijera **DI**, nakon čega slijedi reakcija [4+2]-cikloadicije (shema 6).



Shema 6.

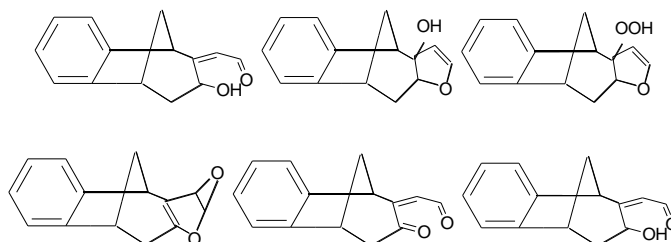
### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. UVOD

Reakcije fotokatalitičke oksigenacije imaju široku primjenu te se mogu koristiti u svrhu funkcionalizacije bicikličkog skeleta. U ovom poglavlju opisane su fotokatalitičke oksigenacije tiofenskog derivata benzobiciklo[3.2.1]oktadiena sa slobodnom dvostrukom vezom. Ovisno o uvjetima reakcije fotokatalitičke oksigenacije, mogu nastati različiti oksidacijski produkti. Koji produkti će nastati, upravo ovisi o vrsti upotrijebljenog metaliranog katalizatora (anionski ili kationski Mn(III)porfirin), promjeni pH, te promjeni koncentracije kisika.

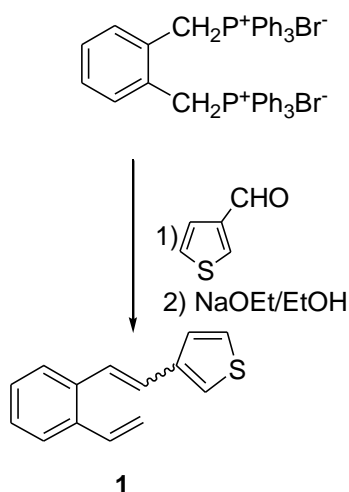
### 3.2. Sinteza i fotokemija tiofenskog derivata 1

Jedna od metoda funkcionalizacije bicikličkog skeleta su reakcije fotokatalitičke oksigenacije koje su dosada provedene na istom sustavu u neutralnom mediju. Budući da su već rađene fotokatalitičke reakcije i u lužnatom mediju na sličnom sustavu, pri čemu su dobiveni novi produkti (slika 1), odlučili smo provesti reakcije fotokatalitičke oksigenacije pri pH=10 i na ovom sustavu.



Slika 1.

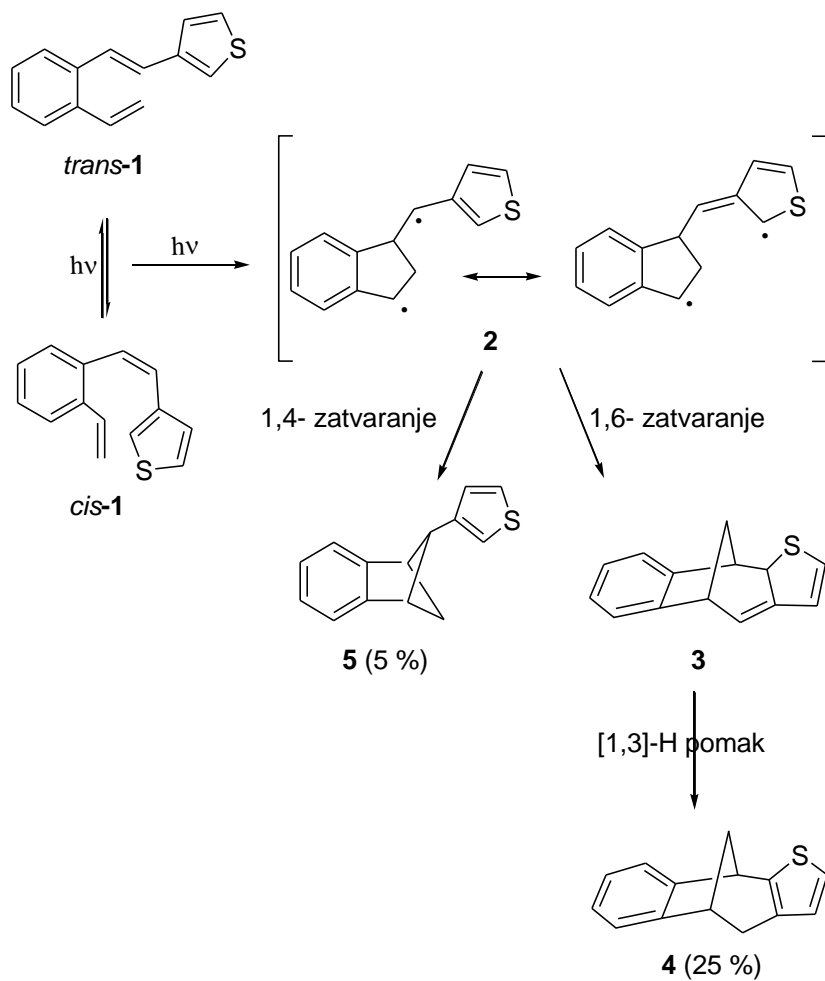
Za očekivati je da će se promjenom pH stvoriti novi uvjeti koji bi mogli utjecati na tijek i mehanizam same reakcije, a time i uzrokovati nastanak novih produkata. Wittigovom reakcijom priređen je spoj **1** iz difosfonijeve soli, odgovarajućeg aldehida te formaldehida. Produkt reakcije nalazi se u obliku smjese *cis*- i *trans*- izomera (shema 1).



Shema 1.

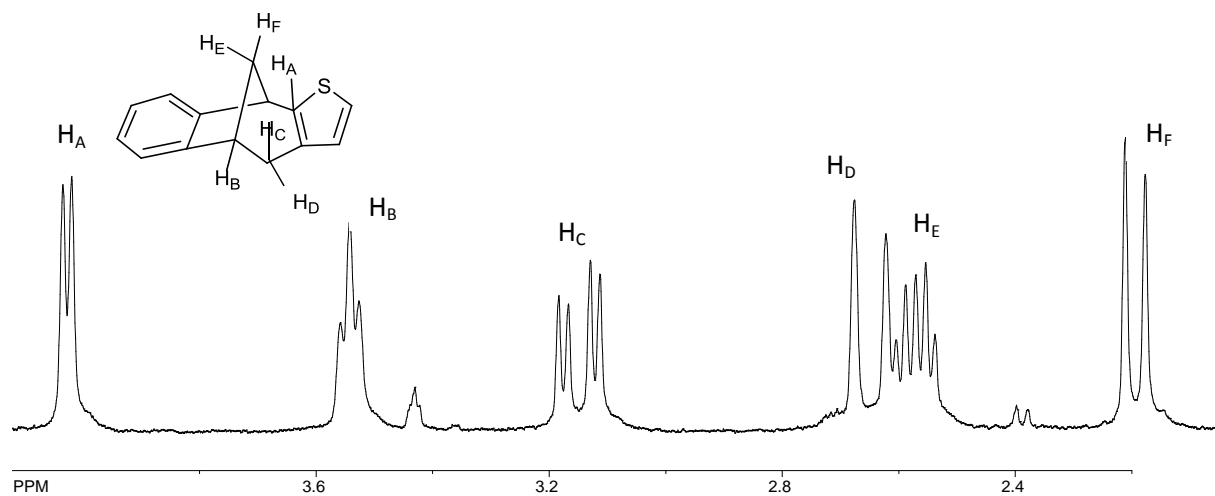
Osvjetljavanjem *cis*- i *trans*- izomera spoja **1** kao glavni produkt izoliran je benzobicyclo[3.2.1]oktadienski derivat **4** (25%) (shema 2). Mehanizam nastajanja obuhvaća intramolekularnu cikloadiciju preko intermedijera **2**, nakon čega dolazi do 1,6-zatvaranja

prstena do spoja **3** te [1,3]-pomak vodika do konačnog spoja **4**. 1,4-zatvaranjem prstena intermedijera **2** može nastati spoj **5**, no međutim to ovdje nije slučaj.



Shema 2.

Slika 2 prikazuje alifatski dio 1H NMR spektra produkta **4** gdje se jasno mogu vidjeti 6 signala koji odgovaraju bicikličkom skeletu.

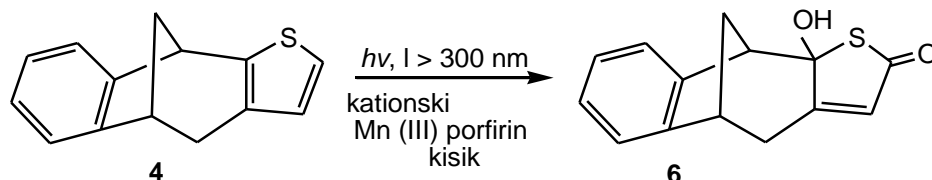


Slika 2.

Spoj **4** podvrgnut je zatim reakciji fotokatalitičke oksigenacije u svrhu funkcionalizacije bicikličkog skeleta.

### 3.3. Fotokatalitička oksigenacija spoja 4

Jedna od metoda funkcionalizacije bicikličkog skeleta su reakcije fotokatalitičke oksigenacije. Reakcije oksigenacije su dosada provedene na biciklo[3.2.1]oktadienskom derivatu **4** u neutralnom mediju. Kao glavni produkt dobiven je hidroksi derivat **6** (shema 3).



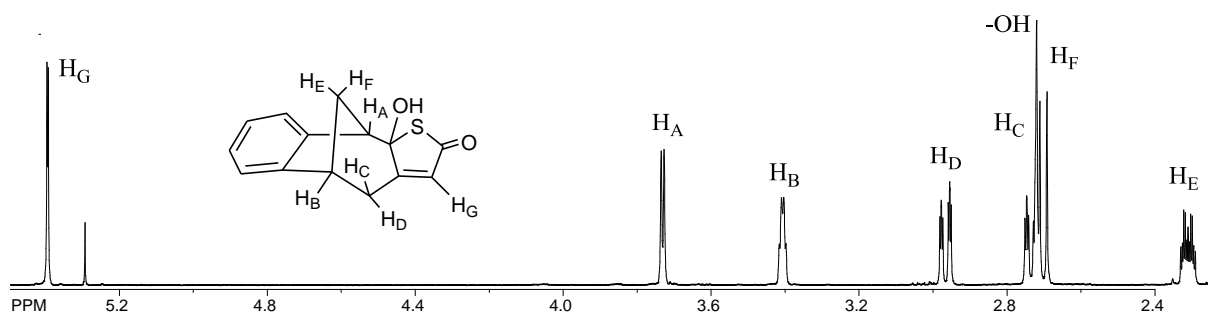
Shema 3.

Budući da su već rađene fotokatalitičke reakcije i u lužnatom mediju na sličnom sustavu, odlučili smo provesti reakcije fotokatalitičke oksigenacije pri pH=10 i na ovom derivatu. Za očekivati je da će se promjenom pH stvoriti novi uvjeti koji bi mogli utjecati na tijek i mehanizam same reakcije, a time i uzrokovati nastanak novih produkata.

Najoptimalniji rezultati dobiveni su uz kationski katalizator Mn(III)porfirin tijekom 4h pri pH=10 uz propuhivanje kisikom.

<sup>1</sup>H NMR spektar sirove reakcijske smjese ukazuje na prisustvo novih produkata. Uz poznati spoj **6**, dobiven i reakcijom u neutralnom mediju, primijećeno je nastajanje novih neidentificiranih policikličkih struktura.

Slika 3 prikazuje alifatski dio <sup>1</sup>H NMR spektra spoja **6**. 6 signala koji odgovaraju bicikličkom skeletu nalaze se između 2,2 i 3,8 ppm s odgovarajućim konstantama.



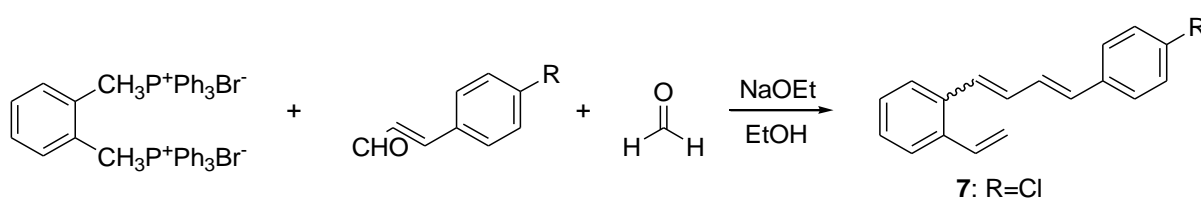
Slika 3.



### 3.4. Sinteza i fotokemija butadienskog derivata 7

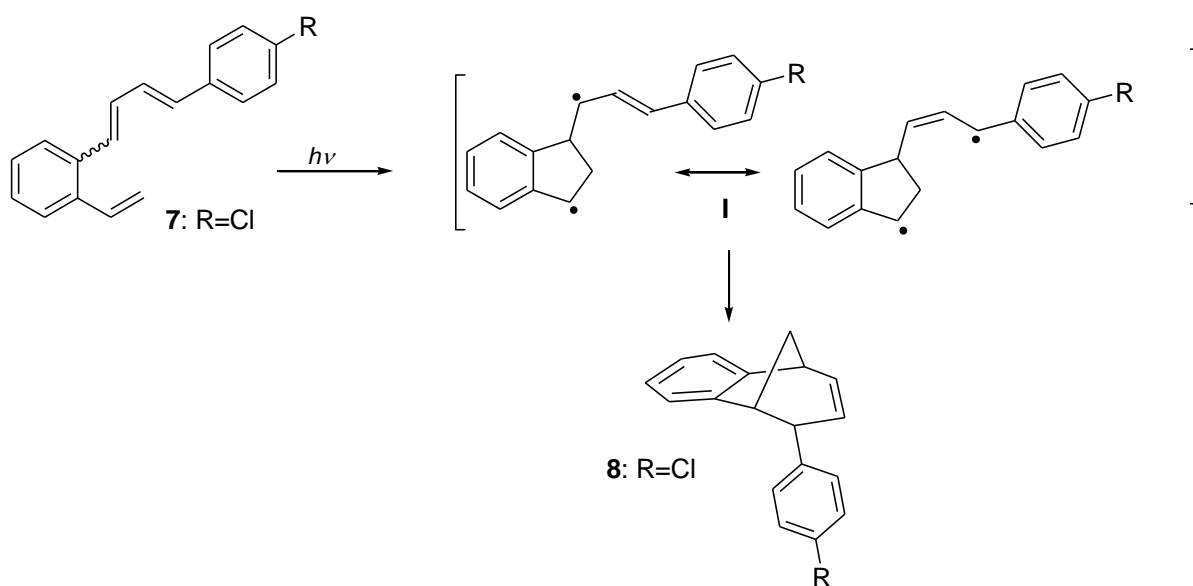
U nastavku istraživanja pripremljen je biciklički spoj sa slobodnom dvostrukom vezom u cilju ispitivanja njegova utjecaja na tijek fotokatalitičke oksigenacije, i to u odnosu na prethodno istraživani tiofenski derivat. Pokušalo se istražiti da li će se slični rezultati dobiti reakcijom uz prisustvo i bez heteroatoma.

Spoj **7** dobiven je Wittigovom reakcijom iz difosfonijeve soli te odgovarajućeg aldehida i paraformaldehida uz natrijev etoksid kao bazu. Dobivena je smjesa *cis*- i *trans*- izomera (shema 4).



Shema 4.

Smjesa izomera **7** podvrgnuta je fotokemijskoj reakciji na valnoj duljini od 350 nm. Nakon osvjetljavanja, dobiven je biciklički spoj **8** čiji je mehanizam nastajanja<sup>6</sup> prikazan na shemi 5. Pretpostavlja se da fotoprodukt *endo*-**8** nastaje intramolekulskom cikloadicijom preko biradikalnog intermedijera **I** 1,6-zatvaranjem prstena.

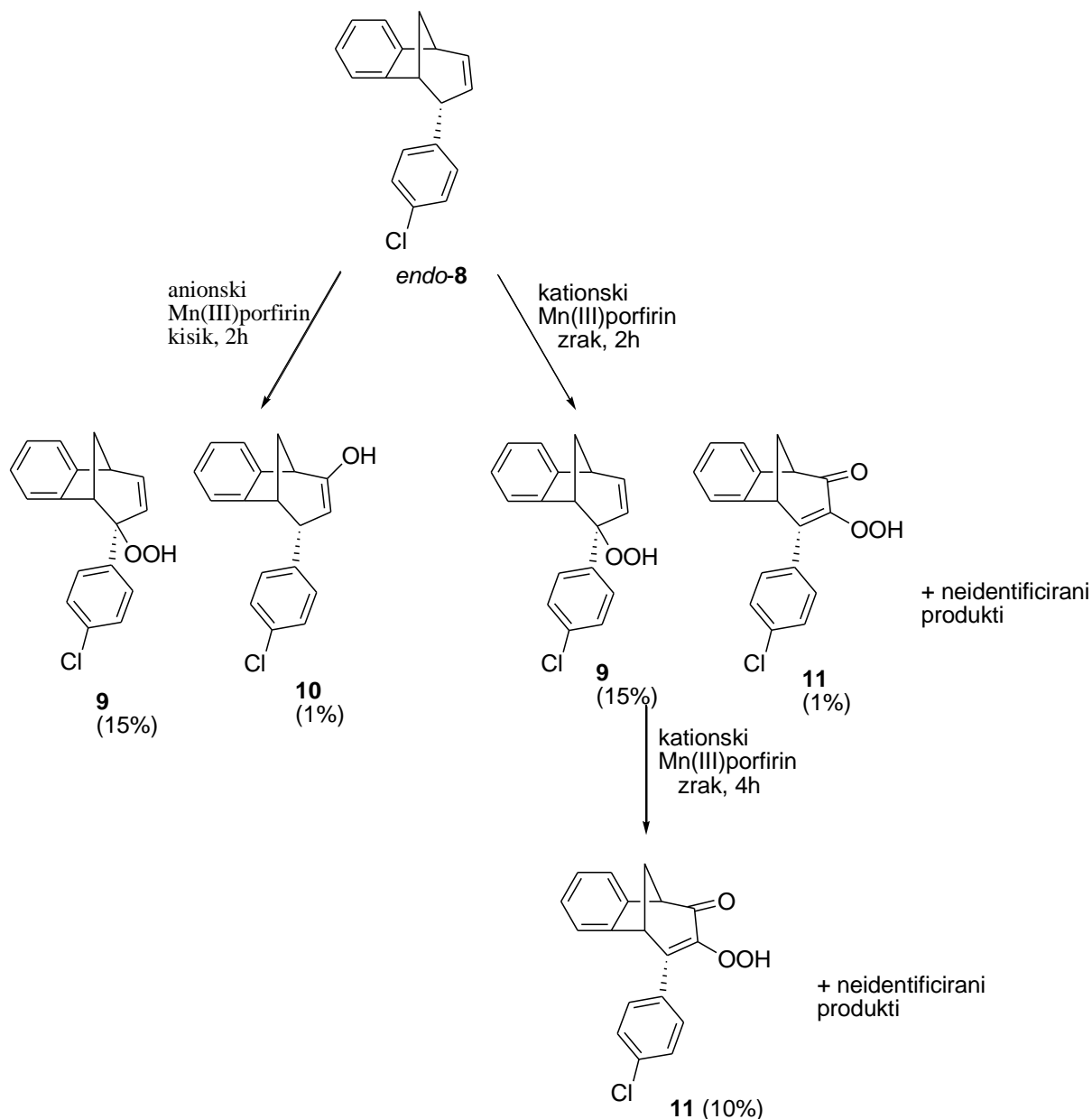


Shema 5.

<sup>6</sup>

### 3.5. Fotokatalitička oksigenacija spoja *endo-8*

Reakcije fotokatalitičke oksigenacije u cilju funkcionalizacije bicikličkog skeleta do sada su uspješno provedene na ovom sustavu u neutralnom mediju<sup>7</sup>. Kao produkti izolirani su hidroksi i hidroperoksi derivati u iskorištenju od 1 – 15 %.



Shema 6.

U cilju detaljnijeg proučavanja mehanizma reakcije, kao i većeg iskorištenja na produktima, pokušala se provesti reakcija fotokatalitičke oksigenacije u lužnatom mediju i na spoju *endo-8*. Reakcija fotokatalitičke oksigenacije provedena je pod istim eksperimentalnim uvjetima

<sup>7</sup>

kao i za 3-tiofenski derivat. Fotokatalitička oksigenacija provedena je osvjetljavanjem spoja *endo-8* uz anionski i kationski katalizator Mn(III)porfirin u smjesi aceton-voda uz propuhivanje zrakom i kisikom pri pH=10 tijekom 2, 4, 8 i 16h (shema 6).

<sup>1</sup>H NMR spektar sirove reakcijske smjese pri svim uvjetima odgovara spektru početnog spoja *endo-8*, tj. do reakcije nije došlo. U ovom slučaju prisutnost heteroatoma znatno utječe na reakcijski mehanizam i nastanak novih produkata reagiranih reakcijom fotokatalitičke oksigenacije, pri čemu nastaju različiti oksidacijski derivati interesantni za daljnja ispitivanja.

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

### 4.1 OPĆE NAPOMENE

$^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektri snimljeni su na instrumentu Bruker AV-600 te AV-300 spektrometru, koji rade na frekvenciji od 600 MHz i 300 MHz za  $^1\text{H}$  jezgre i frekvenciji od 150 MHz te 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. IR spektri snimljeni su na Bruker Vertex 70 FTIR spektrofotometru s MIR-ATR detektorom.

Tališta su određena na Original Kofler Mikroheitz Tisch uređaju (Reichert, Wien). Eksperimenti osvjetljavanja provedeni su u fotokemijskom reaktoru Rayonet RPR 100, opremljenim sa 16 žarulja uskog spektra (RPR 300 nm i RPR 350 nm). Kromatografska odjeljivanja provedena su na kolonama punjenima silikagelom (Kemika, Merck, Across 0,063 – 0,2 nm) i na pločama presvučenima tankim slojem silikagela (0,2 mm, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Merck). Elementarne analize određene su u laboratoriju za mikroanalizu Instituta Ruđer Bošković, na instrumentu Perkin-Elmer, Series II, CHNS Analyzer 2400.

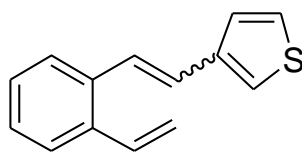
Sintetizirani spojevi analizirani su vezanim sustavom plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS) na instrumentu Varian Saturn 2200, na kapilarnoj koloni FactorFour VF-5ms (duljina kolone 50 m x 0,2 mm u d.; plin nositelj: helij; protok plina nositelja: 1 ml min<sup>-1</sup>). Otapala su pročišćavana destilacijom. Paraformaldehid je kupovna kemikalija.

Difosfonijeva sol  $\alpha,\alpha'$ -o-kxilendibromida priređena je u laboratoriju.

## 4.2 Priprava početnih spojeva Wittigovom reakcijom

### 4.2.1. Priprava tiofenskog derivata 1

U okrugloj tikvici od 500 ml otopljeno je 7,88 g (0,01 mol) difosfonijeve soli u 200 ml apsolutnog etanola u struji dušika, nakon čega se dodaje tiofen-3-karbaldehid (0,011 mol), te se uz miješanje dokapava otopina natrijevog etoksida (0,253 g Na otopljeno u 15 ml apsolutnog etanola). Zatim se nastala otopina miješa tijekom 1 sat, nakon čega se u otopinu uvodi paraformaldehid i istovremeno dokapava drugi dio otopine natrijevog etoksida (0,253 g Na otopljeno u 15 ml apsolutnog etanola). 0,9 g krutog formaldehida se zagrijava prije ulaska u smjesu, pri čemu on depolimerizira te prelazi u plinovito stanje. Slijedeći dan uparava se etanol do suha i ekstrahira s toluenom, te se suši na MgSO<sub>4</sub>. Nakon uparavanja toluena smjesa je pročišćena kromatografski na koloni koja je punjena silika-gelom uz petroleter kao eluens. Dobivena smjesa je u obliku *cis*- i *trans*- izomera koji su prethodno opisani u literaturi.



**1**

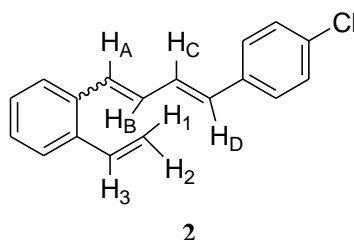
*cis*-**1**: bezbojno ulje; R<sub>f</sub> = 0,44 (petroleter); UV (EtOH)  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 250 (9224); IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3009, 1691, 1414, 991, 771; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 600 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,56 (d, 1H, *J* = 7,9 Hz, H-ar), 7,14-7,30 (m, 3H, H-ar), 7,00 (dd, 1H, *J* = 5,0; 3,0 Hz), 6,95 (d, 1H, *J* = 3,0 Hz), 6,90 (dd, 1H, *J* = 17,5; 11,0 Hz, -CH=CH<sub>2</sub>), 6,66 (d, 1H, *J* = 5,0 Hz), 6,65 (d, 1H, *J* = 12,0 Hz, H-et), 6,59 (d, 1H, *J* = 12,0 Hz, H-et), 5,67 (dd, 1H, *J* = 17,5; 1,0 Hz, -CH=CH<sub>2</sub>), 5,21 (dd, 1H, *J* = 11,0; 1,0 Hz, -CH=CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>; 150 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 137,84 (s), 136,36 (s), 135,64 (s), 134,50 (d), 129,11 (d), 127,56 (d), 127,41 (d), 127,30 (d), 127,14 (d), 125,00 (d), 124,97 (d), 124,34 (d), 123,99 (d), 114,79 (t); MS *m/z*: 212 (M<sup>+</sup>, 100%);

*trans*-**1**: bezbojno ulje; UV (EtOH)  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 299 (25704), 250 (18197); IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3055, 1626, 1474, 959, 768; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,20-7,56 (m, 8H), 7,08 (dd, 1H, *J* = 17,4; 11,0 Hz, CH=CH<sub>2</sub>), 6,98 (d, 1H, *J* = 16,1 Hz, H-et), 5,64 (dd, 1H, *J* = 17,4; 1,3 Hz, -CH=CH<sub>2</sub>), 5,36 (dd, 1H, *J* = 11,0; 1,3 Hz, -CH=CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>; 75 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ :

140,32 (s), 136,31 (s), 135,58 (s), 134,99 (d), 127,87 (d), 127,53 (d), 126,60 (d), 126,40 (d), 126,23 (d), 126,00 (d), 125,19 (d), 124,98 (d), 122,53 (d), 116,54 (t); MS  $m/z$ : 212 ( $M^+$ , 100%);

#### 4.2.2. Priprava butadienskog derivata 2

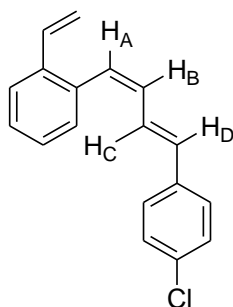
U troguru tikvicu od 250 ml stavi se 3,94 g (0,005 mola) difosfonijeve soli i 100 ml apsolutnog etanola sušenog na molekulskim sitima te je smjesa miješana uz stalno propuhivanje dušikom. Zatim se doda 0,919 g (0,005 mola) 4-kloro-cimtaldehida i tikvica se zatvori klorkalcijском cijevi. U lijevak za dokapavanje ulije se 15 ml apsolutnog etanola i postepeno otopi 0,127 g (0,005 mola) natrija. Nastala otopina natrijevog etoksida dokapava se kroz lijevak u otopinu soli. Reakcijska smjesa ostavlja se miješati tijekom 1 sat. U lijevku za dokapavanje pripremi se nova otopina natrijevog etoksida te se zatim dodaje 0,45 g (0,03 mol) paraformaldehida koji se u smjesu uvodi kao plin, zagrijavanjem, (pri čemu se paraformaldehid depolimerizira) u struji dušika. Paralelno tome dodaje se natrijev etoksid. Nastala smjesa ostavlja se preko noći uz stalno miješanje. Slijedeći dan upari se etanol do suha, dodaje voda te se smjesa ekstrahira pomoću toluena i suši na  $MgSO_4$ . Nakon sušenja i uparavanja dobivena je smjesa *cis-2* i *trans-2* izomera. Spoj **2** prethodno je opisan u literaturi.



*trans-2*

*trans-2*: bijeli kristali  $T_f = 110 - 113$  °C;  $R_f = 0,66$  (petroleter/diklormetan = 9 : 1); UV (96% EtOH)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ): 340 (37014), 329 (36265, sh), 265 (34210); IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 2923, 1739, 1489, 1092, 986;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 600 MHz)  $\delta/ppm$ : 7,51 (dd, 1H,  $J = 7,3; 1,7$  Hz), 7,45 (dd, 1H,  $J = 7,3; 1,7$  Hz), 7,36 (d, 2H,  $J = 8,5$  Hz), 7,29 (d, 2H,  $J = 8,5$  Hz), 7,27 – 7,23 (m, 2H), 7,06 (dd, 1H,  $J = 17,3; 11,0$  Hz,  $H_3$ ), 6,98 (d, 1H,  $J = 15,3$  Hz,  $H_A$ ), 6,95 (dd, 1H,  $J = 15,4; 10,5$ ,  $H_C$ ), 6,82 (dd, 1H,  $J = 15,4; 10,5$  Hz,  $H_B$ ), 6,61 (d, 1H,  $J = 15,4$  Hz,  $H_D$ ), 5,63 (dd, 1H,  $J = 17,3; 1,2$  Hz,  $H_1$ ), 5,36 (dd, 1H,  $J = 11,0; 1,2$  Hz,  $H_2$ );  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 150 MHz)  $\delta/ppm$ : 131,0

(s), 130,5 (s), 130,4 (d), 129,6 (s), 128,3 (2d), 127,3 (d), 127,2 (d), 127,0 (2d), 126,2 (d), 125,4 (d), 116,1 (t), (premala količina da bi se identificirali singleti); HRMS:  $M^+$ <sub>rač.</sub> 266,0857;  $M^+$ <sub>nađeno</sub> 266,0867



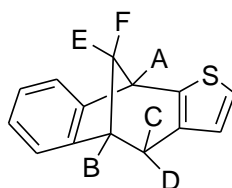
*cis-2*

*cis-2*: bezbojno ulje;  $R_f = 0,69$  (petroleter/diklormetan = 9 : 1); UV (96% EtOH)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ): 317 (27119), 237 (21342); IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 3025, 1489, 1091, 771;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 600 MHz)  $\delta/ppm$ : 7,56 (dd, 1H,  $J = 8; 2,3$  Hz), 7,30 – 7,28 (m, 3H), 7,26 – 7,23 (m, 4H), 6,97 (dd, 1H,  $J = 15,4; 11,0$  Hz,  $H_C$ ), 6,90 (dd, 1H,  $J = 17,5; 11,1$  Hz,  $H_3$ ), 6,64 (d, 1H,  $J = 11,2$  Hz,  $H_A$ ), 6,61 (d, 1H,  $J = 15,4$  Hz,  $H_D$ ), 6,47 (t, 1H,  $J = 11,2$  Hz,  $H_B$ ), 5,69 (d, 1H,  $J = 17,5$  Hz,  $H_1$ ); 5,29 (d, 1H,  $J = 11,1$  Hz,  $H_2$ );  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 150 MHz)  $\delta/ppm$ : 136,5 (s), 135,8 (2s), 135,6 (s), 135,1 (d), 133,0 (d), 130,9 (d), 130,2 (d), 129,9 (d), 128,7 (2d), 127,7 (2d), 127,6 (d), 127,4 (d), 126,1 (d), 125,8 (d), 115,7 (t).

### 4.3. Fotokemijske reakcije početnih spojeva 1 i 2

#### 4.3.1. Sinteza spoja 3

Smjesa *cis*- i *trans*- izomera početnog spoja **1** ( $2.4 \times 10^{-3}$  moldm<sup>-3</sup>) otopljena je u petroleteru p.a., propuhivana pola sata argonom te osvjetljavana u fotokemijskom reaktoru Rayonetu na 300 nm. Nakon osvjetljavanja tijekom 64h 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**.



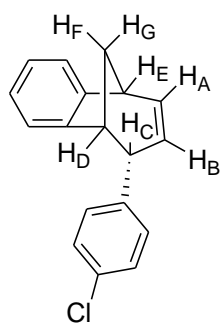
**3**

**3**: 25%, bezbojni kristali; t.t. 50-52 °C;  $R_f = 0,33$  (petroleter); UV (EtOH)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ): 269 (2089), 262 (3388), 254 (5129), 243 (5495); IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 2926, 2827, 1468, 1294, 696; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 600 MHz)  $\delta/ppm$ : 7,30 (d, 1H,  $J = 7,3$  Hz, H-ar), 7,13 (d, 1H,  $J = 7,3$  Hz, H-ar), 7,09 (dt, 1H,  $J = 7,3; 1,0$  Hz, H-ar), 7,05 (dt, 1H,  $J = 7,3; 0,7$  Hz, H-ar), 6,90 (d, 1H,  $J_{2t,3t} = 5,0$  Hz, H-2t), 6,63 (d, 1H,  $J_{2t,3t} = 5,0$  Hz, H-3t), 4,03 (d, 1H,  $J_{A,E} = 4,4$  Hz, H-A), 3,54 (t, 1H,  $J_{B,C} = 4,4$  Hz, H-B), 3,15 (dd, 1H,  $J_{B,C} = 4,7; J_{C,D} = 16,3$  Hz, H-C), 2,65 (d, 1H,  $J_{C,D} = 16,3$  Hz, H-D), 2,54–2,59 (m, 1H, H-E), 2,19 (d, 1H,  $J_{E,F} = 10,3$  Hz, H-F); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>; 150 MHz)  $\delta/ppm$ : 150,00 (s), 144,83 (s), 139,59 (s), 129,86 (s), 127,77 (d), 126,01 (d), 125,89 (d), 123,06 (d), 120,41 (d), 120,24 (d), 42,01 (t), 41,03 (d), 39,45 (d), 31,62 (t); MS  $m/z$ : 212 ( $M^+$ , 100%);

#### 4.3.2. Sinteza spoja endo-4

Smjesa *cis*- i *trans*- izomera spoja **2** ( $3,6 \times 10^{-3}$  M) otopljena je u toluenu, zatim je propuhivana argonom tijekom 20 minuta i osvjetljavana u kvarcnoj kivetici u fotokemijskom reaktoru na 350 nm sa 16 lampi. Smjesa je osvjetljavana tijekom 17h. Nakon provedenog eksperimenta otapalo je upareno, a sirova smjesa odvojena uzastopnom kolonskom kromatografijom na silika-gelu koristeći sustav petroleter/diklormetan (5%CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), pri čemu je izoliran fotoprodukt *endo*-4.





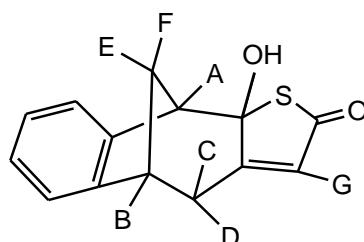
**endo-4**

**endo-4:** bezbojno ulje; R<sub>f</sub> = 0,66 (petroleter/diklormetan = 9 : 1); UV (96% EtOH)  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ ): 276 (1539), 268 (1673), 224 (15999, sh); IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 2950, 1490, 1090, 752; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta/ppm$ : 7,14 (d, 2H,  $J = 8,4$  Hz, H<sub>ar2</sub>), 7,12 (d, 1H,  $J = 7,3$  Hz), 7,02 – 7,05 (td, 1H,  $J = 7,4; 1,0$  Hz), 6,81 – 6,85 (td,  $J = 7,4; 1,0$  Hz), 6,65 (d, 2H,  $J = 8,3$  Hz, H<sub>ar1</sub>), 6,35 – 6,40 (m, 1H, H<sub>A</sub>), 6,23 (d, 1H,  $J = 7,3$  Hz, H<sub>ar</sub>), 5,25 (ddd, 1H,  $J = 9,6; 4,0; 1,9$  Hz, H<sub>B</sub>), 3,92 – 3,96 (m, 1H, H<sub>C/D/E</sub>), 3,34 (t, 1H,  $J = 9,4; 4,7$  Hz, H<sub>C/D/E</sub>), 3,29 (dd, 1H,  $J = 6,1; 4,7$  Hz, H<sub>C/D/E</sub>), 2,50 – 2,54 (m, 1H, H<sub>F</sub>), 2,37 (d, 1H,  $J = 10,0$  Hz, H<sub>G</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)  $\delta/ppm$ : 140,6 (s), 137,3 (s), 132,9 (s), 130,9 (s), 134,7 (d), 129,2 (2d), 127,3 (d), 125,7 (d), 125,6 (d), 125,4 (2d), 124,7 (d), 119,7 (d), 48,0 (d), 45,3 (d), 43,7 (t), 39,9.

#### 4.4. Reakcije fotokatalitičke oksigenacije

##### 4.4.1. Fotokatalitička oksigenacija spoja 3

Fotokatalitička oksigenacija provedena je osvjetljavanjem spoja **3** uz kationski (Mn(III)mezo-tetra(N-metil-4-piridil)-porfirinpentaklorid,  $M = 909,0$  g/mol) katalizator u smjesi aceton-voda pomoću volframove halogene lampe (70 W, Philips,  $\lambda_{ir} > 380$  nm) u termostatiranom cilindričnom fotoreaktoru ( $V = 50$  mL). Reakcijska smjesa propuhivana je kisikom tijekom 4h uz snažno miješanje. Nakon 4h aceton se otpari, produkt se ekstrahira pomoću diklormetana te se suši na  $MgSO_4$  tijekom 15 minuta. Sirova reakcijska smjesa analizirana je tankoslojnom kromatografijom, pri čemu je izoliran spoj **5**.



**5**

**5**: bezbojni kristali; t.t. 219-220 °C;  $R_f = 0,39$  ( $CH_2Cl_2$  / 5% dietileter); IR  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 2934, 1661 (-C=O), 1465, 1056, 760;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ; 600 MHz)  $\delta/ppm$ : 7,26 (dd, 1H,  $J = 7,3; 1,1$  Hz, H-ar), 7,15 (dt, 1H,  $J = 7,3; 1,1$  Hz, H-ar), 7,14 (dd, 1H,  $J = 7,3; 1,1$  Hz, H-ar), 7,08 (dt, 1H,  $J = 7,3; 1,1$  Hz, H-ar), 5,39 (d, 1H,  $J_{D,G} = 1,8$  Hz, H-G), 3,37 (d, 1H,  $J_{A,E} = 4,8$  Hz, H-A), 3,40 (dd, 1H,  $J_{B,E} = 7,2$  Hz,  $J_{B,C} = 3,2$  Hz, H-B), 2,96 (dd, 1H,  $J_{C,D} = 13,5$  Hz,  $J_{D,G} = 1,8$  Hz, H-D), 2,73 (dd, 1H,  $J_{C,D} = 13,5$  Hz,  $J_{B,C} = 3,2$  Hz, H-C), 2,70 (d, 1H,  $J_{E,F} = 11,6$  Hz, H-F), 2,28-2,33 (m, 1H, H-E);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ; 150 MHz)  $\delta/ppm$ : 195,04 (s), 171,03 (s), 146,13 (2s), 140,88 (s), 128,68 (d), 128,08 (d), 126,74 (d), 125,60 (d), 122,67 (d), 52,29 (d), 41,47 (d), 39,54 (t), 35,23 (t); MS  $m/z$ : 228 ( $M^+$ , 100%), 208 (35%), 115 (75%)

##### 4.4.2. Fotokatalitička oksigenacija spoja *endo-4*

Fotokatalitička oksigenacija provedena je osvjetljavanjem spoja *endo-4* uz anionski (Mn(III)mezo-tetra(4-sulfonatofenil)porfirin klorid;  $M = 1025,40$  g/mol) i kationski (Mn(III)mezo-tetra(N-metil-4-piridil)-porfirinpentaklorid,  $M = 909,0$  g/mol) katalizator u smjesi aceton-voda uz propuhivanje zrakom i kisikom pri pH=10 tijekom 2, 4, 8 i 16h. Smjesa

je osvjetljavana pomoću volframove halogene lampe (70 W, Philips,  $\lambda_{ir} > 380$  nm) u termostatiranom cilindričnom fotoreaktoru ( $V = 100$  mL). Nakon osvjetljavanja aceton se upari, produkt se ekstrahira pomoću diklormetana te se suši na  $MgSO_4$  tijekom 15 minuta. Nakon toga smjesa se filtrira, a diklormetan upari.

$^1H$  NMR spektar sirove reakcijske smjese pri svim uvjetima ne pokazuje nastanak novih produkata, tj. odgovara spektru početnog spoja *endo-4*.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedene su reakcije fotokatalitičke oksigenacije na benzobiciklo[3.2.1]oktadienskim sustavima s fuzioniranom tiofenskom jezgrom te slobodnom dvostrukom vezom, u cilju funkcionalizacije benzo[3.2.1]bicikličke strukture. Na temelju dosadašnjih eksperimenata i istraživanja pokazalo se da je funkcionalizacija te strukture vrlo važna jer se ona nalazi u mnogim biološki aktivnim spojevima te je široko raširena u prirodi.

Reakcije 2-tiofenskog te butadienskog derivata provedene su u lužnatom mediju u smjesi acetona i vode uz anionski i kationski Mn(III)porfirin katalizator, te propuhivanjem zrakom ili kisikom.

Fotokatalitičkom oksigenacijom 2-tiofenskog derivata **1** uz kationski katalizator reakcija je provedena tijekom 4h, dok je reakcija oksigenacije butadienskog derivata **2** provedena uz kationski/anionski katalizator, uz propuhivanje kisikom/zrakom tijekom 2, 4, 8 i 16h.

Fotokatalitičkom oksigenacijom butadienskog benzo[3.2.1]bicikličkog derivata **2**, <sup>1</sup>H NMR spektar ne pokazuje nastanak novih produkata, dok kod 2-tiofenskog derivata **1** <sup>1</sup>H NMR spektar pokraj sirove smjese pokazuje i nastanak novih produkata, u odnosu na reakcije u neutralnom mediju.

## 6. LITERATURA

- [1] E. Campaigne, Five-membered Rings with One O, S or N Atom in A.R. Katritzky (ed) *Comprehensive Heterocyclic Chemistry; vol. 4, Part 3*, Pergamon Press, Oxford **1984.**, 713-911
- [2] J. B. Press, Biologically Active Thiophene Derivatives Revisited: 1983-1988, S. Gronowitz, Thiophene and its derivatives, Part 4, John Wiley & Sons, New York, **1991** by John Wiley & Sons, 397-502
- [3] M. Pisset, Y. Coquerel, J. Rodriguez: Syntheses and Applications of Functionalized Bicyclo[3.2.1]octanes: Thirteen Years of Progress, *Chemical Reviews*
- [4] D. Vidaković, I. Škorić, M. Horvat, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk: Photobehaviour of 2- and 3-heteroaryl substituted *o*-divinylbenzenes; formation of fused 2,3- and 3,2-heteroareno-benzobicyclo[3.2.1]octadienes and 3-heteroaryl benzobicyclo[2.1.1]hexenes, *Tetrahedron* **64** (2008) 3928-3934
- [5] D. Vuk, I. Kikaš, K. Molčanov, O. Horváth, I. Škorić: Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton *via* photocatalytic oxygenation of thiophene and furan derivatives: The impact of the type and position of the heteroatom, *J. of Molec. Structure* **1063** (2014) 83-91
- [6] D. Vuk, D. Potroško, M. Šindler-kulyk, Ž. Marinić, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, I. Škorić: Synthesis and photochemical transformations of new butadiene chromophores: The influence of the nature and position of chlorine substituent on the photoinduced behaviour, *J. of Molec. Structure* **1051** (2013) 1-14
- [7] D. Vuk, O. Horváth, Ž. Marinić, I. Škorić: Functionalization of the benzobicyclo[3.2.1]octadiene skeleton possessing one isolated double bond *via* photocatalytic oxygenation, *J. of Molec. Structure* **1107** (2016) 70-76

## ŽIVOTOPIS

Rođena sam 22. travnja 1994. godine u Zagrebu, gdje sam 2008. godine završila osnovnu školu „Alojzije Stepinac“ te iste godine upisala X. gimnaziju „Ivan Supek“. Maturirala sam 2012. godine te upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije sveučilišta u Zagrebu, smjer kemijsko inženjerstvo. U sklopu studija odradila sam stručnu praksu u poduzeću Genera Analitika d.o.o., koja se bavi pružanjem analitičkih usluga farmaceutskim kompanijama, u trajanju od mjesec dana gdje sam stekla znanje i iskustvo.