Sinteza i karakterizacija Schiffovih baza s aminobenzojevim kiselinama

Lastrić, Adrijana

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:914971

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Preddiplomski studij kemije

Adrijana Lastrić

Sinteza i karakterizacija Schiffovih baza s aminobenzojevim kiselinama

Završni rad

Mentor: doc.dr.sc. Tomislav Balić

Osijek, 2019.

Sažetak

Supstituiran imin zove se Schiffova baza, koja strukturno, dušični je analog aldehida ili ketona u kojem je karbonilna skupina (C=O) zamijenjena iminskom skupinom (C=N) , dvostruka veza ugljik-dušik. Sinteza Schiffove baze reverzibilna je reakcija, u kojoj se kao reaktanti mogu koristiti dialdehidi i aminobenzojeve kiseline. Efikasnost ovakve reakcije kontrolirana je pomoću dva glavna čimbenika koji imaju velik utjecaj na iskorištenje. Koncentracija kiseline ne bi smjela biti prevelika (pH između 4 i 5), potrebni su blago kiseli uvjeti u kojima dolazi do gubitka vode, u suprotnom , ako je otopina prekisela , dolazi do protoniranja amina , što inhibira prvi stupanj - reakcija se ne može nastaviti. Dialdehidi organski su spojevi koji nastaju reakcijama intermolekularne kondenzacije i reakcijama polimerizacije. Sadrže dvije aldehidne grupe i u reakcijama s aminobenzojevim kiselinama tvore dvostruku C=N vezu na obje skupine. Sintetizirati ih možemo iz aldehida i dugolančanih halogenalkana pri određenim uvjetima reakcije (visokoj temperaturi uz etanol kao otapalo). Aminobenzojeve kiseline organski su kod kojih je amino skupina – NH_2 vezana na benzenski prsten benozjeve kiseline na tri različita mjesta. Postoje tri izomera aminobenzojevih kiselina, a to su oroto-aminobenzojeva kiselina, meta-aminobenzojeva kiselina i para-aminonezojeva kiselina. Upotrebom kiselog medija dolazi do deporotoniranja dušika aminoskupine ovih izomera , te on reagira s karbonilinom skupinom dialdehida i nastaje imino dvostruka C=N veza.

IR spektroskopija daje nam podatke o vibracijskim vezama čime se dokazuje prisutnost funkcijskih skupina. Temelji se na apsorpciji svjetlosti infracrvenog zračenja pri čemu se mjeri količina zračenja koju spoj apsorbira u ovisnosti o valnoj duljini. Infracrveni spektrometar temeljen na Fourireovoj transformaciji (FT-IR) koristi se interferometrom za dobivanje spektra, u kojem su sadržane sve važne informacije. Spektar Schiffovih baza pokazuje vibracije istezanja veze C=N (imino skupine) u rasponu od 1680-1600 cm^{-1}. Spektar je uspoređen sa spektrom dialdehida i aminobenojevim kiselinama.

Ključne riječi: Schiffove baze, aminobenzojeve kiseline, dialdehidi

Abstract

The substituted imine is called the Schiff base, which, structurally, is a nitrogen analog of an aldehyde or ketone, in which the carbonyl group (C=O) is replaced by an imine group (C=N), a carbon-nitrogen double bond. Schiff base synthesis is a reversible reaction in which dialdehydes and aminobenzoic acids can be used as reactants. The efficacy of these reactions is controlled by two main factors that have a large impact on yield. The acid concentration shouldn't be to high (pH between 4 and 5), slightly acidic conditions are required in which water loss occurs, opposite of that, if the solution is too acidic, the amine is protonated, which inhibits the first stage – the reaction cannot continue. Dialdehydes are organic compounds formed by intermolecular condensation reactions and polymerization reactions. They contain two aldehyde groups and in the reactions with aminobenzoic acids they form a double C=N bond with both groups. Dialdehydes can be synthesized form aldehydes and long-chain halogenalkanes under certain reactions conditions (high temperature with ethanol as solvent). Aminobenzoic acids are organic compounds at which the amino group- NH_2 is attached to the benzene ring of benzoic acid at three different sites. There are Three isomers of aminobenzoic acids, namely orto-aminobenzoic acid, meta-aminobenzoic acid and para-aminobenzoic acid. The use of acidic medium, deprotonates the nitrogen of the amino group of these isomers, and they reacts with the carbonyl group of the dialdehyde to form am inmino double C=N bond. IR spectroscopy provides us withs information on vibrational connections, which provest he presence of functional groups. Iti s based on the absorption of light by infrared radiation, which measures the amount of radiation absorbed by a compound as a function of wavelength. An infrared spectrometer based on the Fourire transform (FT-IR) is used by important information. The spectrum of Schiff bases shows vibrations of the C=N bond (imino group) in the range 1680 – 1600 cm^{-1}. The spectrum was comapred with the dialdehyde spectrum and aminobenzoic acids.

Key words: Schiff bases , aminobenozic acid, dialdehydes

Sadržaj

1. UVOD 5
2. LITERATURNI PREGLED 6
2.1. ALDEHIDI 6
2.1.1. FIZIKALNA SVOJSTVA ALDEHIDA 7
2.1.2. SINTEZA ALDEHIDA 7
2.1.3. REAKCIJE ALDEHIDA 9
2.1.4. DIALDEHIDI 10
.2.1.4.1.GLIOKSAL 11
2.1.4.2. GLUTARALDEHID 12
2.2. AMINOBENZOJEVE KISELINE 13
2.2.1. 3-AMINOBENZOJEVA KISELINA 14
2..2.2. 4-AMINOBENZOJEVA KISELINA 14
2.3. SCHIFFOVE BAZE 16
2.3.1.MEHANIZAM NASTAJANJA IMINA 17
2.3.2. ZNAČAJ I PRIMJENA SCHHIFFOVIH BAZA 18
2.4. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (FT-IR) 19
2.4.1. FT-IR SPEKTROSKOPIJA 20
2.4.2. IR spektri aldehida i ketona 21
2.4.3. IR spektri amina 22
3. EKSPERIMENTALNI DIO 23
3.1. SINTEZA DIALDEHIDA 23
3.1.1. Priprava 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehida (Do5) : 23
3.1.2. Priprava 2-[4-(2-formilfenoksi)butoksi]benzaldehida(Do4): 24
3.1.3. Priprava 4-[5-(4-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehida(Dp5): 24
3.1.4. Priprava 4-[4-(4-formilfenoksi)butoksi]benzaldehida (Dp4): 25
3.2. SINTEZA SCHIFFOVIH BAZA 28
3.2.1. SINTEZA 1 : DP5-4AB (Dp5+ 4-aminobenzojeva kiselina) 28
3.2.2. SINTEZA 2: Do4-4AB (Do4 + 4-aminobenzojeva kiselina) 28
3.2.3. SINTEZA 3: Dp4-3AB (Dp4 + 3-aminobenzojeva kiselina) 29
3.2.4. SINTEZA 4: Do5-3AB (Do5 + 3-aminobenzojeva kiselina) 29
3.2.5.SINTEZA 5: Dp4-4AB (Dp4 + 4-aminobenzojeva kiselina) 29
3.2.6. SINTEZA 6 : Dp5-3AB (Dp5 + 3-aminobenzojeva kiselina) 30
4.REZULTATI I RASPRAVA 31

4.1. Rezultati FT-IR spektroskopije Dp5-4AB 31
4.2. Rezultati FT-IR spektroskopije Dp4-4AB 32
5.ZKLJUČAK 34
6.LITERATURNI IZVORI 35
7.DODATAK 36
7.1. FT-IR spektri dialdehida 36
7.2. FT-IR spektri ostalih sintetiziranih Schiffovih baza 38
7.3. Pretpostavljene strukture sintetiziranih Schiffovih baza 41

1. UVOD

" *We define organic chemistry as the chemistry of a carbon compounds* "

- August Kekule

Život na Zemlji temelji se upravo na velikoj raznolikosti organskih spojeva. Organska kemija relativno je mlada znanost, koja se počela naglo razvijati u prvoj polovici 19.st. Friedrich August Kekule, njemački kemičar, spoznajom o četverovalentnosti ugljikovih atoma i načinu njihova spajanja, definirao je organsku kemiju kao ,, *Kemiju ugljikovih spojeva* " . Pridonio je razumijevanju organskih alifatskih spojeva, te njegova koncepcija strukture benzena bila je od velikog značenja za razvoj kemije aromatskih spojeva. Prvi dobiveni organski spoj bila je urea (karbamid) koju je njemački kemičar F.Wohler dobio pokusom iz amonijeva-cijanata. Taj pokus smatra se početkom kraja teorije o životnoj sili (*vis vitalis*), budući da su svo organski spojevi otkriveni početkom 19.st. potjecali iz živih tvari, biljaka ili životinja. Nakon sinteze uree uslijedile su sinteze mnogobrojnih organskih spojeva, primjerice octene kiseline (1845.) koju su ljudi davnina poznavali i rabili kao ocat. Širom svijeta u znanstvenim institutima sintetizira se iz dana u dan velik broj novih organskih spojeva, prvenstveno sa svrhom da će upravo oni doprinijeti u suzbijanju različitih bolesti naše civilizacije. [1]

Schiffove baze, organski su spojevi koji imaju širok opseg primjene u industriji. Prvenstveno medicinskoj, farmaceutskoj, prehrambenoj, pa tako i u mnogim biološkim i kemijskim procesima sinteze različitih organskih spojeva. Prvi ih je otkrio reakcijom kondenzacije primarnih amina sa karbonilnim spojevima Hugo Schiff, njemački kemičar po kojem su i dobile ime Schiffove baze.

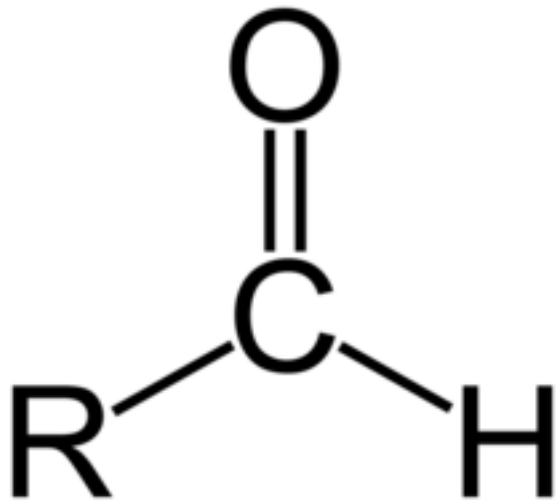
Literaturni pregled ovog završnog rada detaljno objašnjava karakterizaciju samih Schiffovih baza, njihov mehanizam i svojstva, i reaktante koji se mogu koristiti za njihovu sintezu. Ideja završnog rada bila je sinteza i karakterizacija Schiffovih baza, iz aminobenzojevih kiselina kao primarnih amina, i dialdehida kao spojeva koji sadrže karbonilnu skupinu. Tijekom sinteze dialdehida mijenjan je položaj hidroksilne skupine u odnosu na karbonilnu skupinu, dok prilikom sinteze Schiffovih baza korišteni su različiti izomeri aminobenzojevih kiselina. Dobivene Schiffove baze sadrže različito supstituirane dialdehide i aminobenzojeve kiseline.

Metoda koju smo koristili prilikom sinteze i identifikacije samih dobivenih spojeva je FT-IR spektroskopija, kojom su uradili 6 analiza novosintetiziranih spojeva. Na dva primjera prokomentirane su razlike u vibracijskim vezama dobivenog produkta (nastalog imina) u donosu na reaktante (aminobenzojeva kiselina) pomoću preklopljenih spektra.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. ALDEHIDI

Aldehidi (kratica od lat. *Alcoholus dehydrogenatus:* dehidrogenirani alkoholi) su organski spojevi koji spadaju u skupinu karbonilnih spojeva (C=O) i imaju veliku važnost u organskoj kemiji. Upotrebljavaju se kao otapala i reagensi, neki se nalaze u tkaninama, plastici, mirisima i lijekovima , dok u prirodi ih možemo naći u svim biljkama i životinjama kao proteine, ugljikohidrate i nukleinske kiseline. Opća formula aldehida je RCHO , za karbonilni ugljikov atom im vezanu jednu alkilnu (ili arilnu) skupinu i jedan vodikov atom (Slika 1.). [1]



1. Opća strukturna formula aldehida [15]

R – označuje alkilnu (ili arilnu) skupinu, a C=O predstavlja karbonilnu skupinu. Ugljikov atom karbonilne skupine je sp^3 hibridiziran i vezan za tri duga atoma σ-vezama , koje su pod kutevima od 120^o . Nehibridizirana p-orbitala ugljika i nehibridizirana p-orbitala kisika, preklapaju se i čine π-vezu. Dvostruka veza (σ *i* π veza) karonilne skupine je polarna i posjeduje dipolni moment. Atom kisika elektronegativniji je i jače na svoju stranu privlači elektrone iz dvostruke veze što mu daje parcijalno negativan naboj, dok ugljik dobiva parcijalno pozitivan naboj. Ta polarizacija karbonilne skupine određuje reaktivnost aldehida.

Negativno polariziran kisikov atom djeluje kao nukleofil (Lewisova baza), a pozitivno polariziran ugljikov atom djeluje kao elektrofil (Lewisova kiselina). [1]

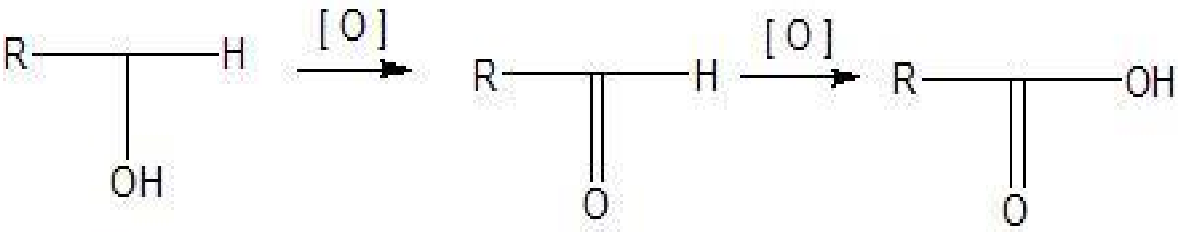
2.1.1. FIZIKALNA SVOJSTVA ALDEHIDA

Dipol – dipol privlačenja uzrokuje polarizacija karbonilne skupine , koja je odgovorna za fizikalna svojstva aldehida i njihovu reaktivnost. Međusobna privlačenja između molekula aldehida posljedica su njihovih visokih vrelišta, za razliku od ugljikovodika i etera , iste molekulske mase. Vrelišta su im niža od vrelišta alkohola sličnih molekulskih masa . Razlog tome je nedostatak OH-skupine ili NH- skupine, odnosno međusobno ne mogu tvoriti vodikove veze. Iako međusobno aldehidi ne tvore vodikove veze, mogu ih tvoriti s drugim polarnim molekulama, kao što su alkoholi ili voda, jer posjeduju nevezane elektronske parove i mogu se ponašati kao akceptori vodika. Zbog tih vodikovih veza dobra su otapala za polarne spojeve , i također su topljivi u vodi . [1, 2]
Formaldehida, i acetaldehid najuobičajeniji su aldehidi . Formaldehid je organski spoj koji na ugljikov atom karbonilne skupine ima vezana dva vodika, R skupina je zamijenjena vodikom. Bezbojan je otrovan plin pri sobnoj temperaturi, oštrog mirisa, topljiv u vodi, ima i antibakterijska svojstva pa se rabi kao dezinfekcijsko sredstvo. Upotrebljava se kao 40 % vodena otopina formalina . Acetaldehid , na ugljikov karbonilni atom ima vezanu metilnu – CH_3 skupinu (R) , bezbojna je tekućina koja vrije blizu svoje sobne temperature i oštra je mirisa. [1]

2.1.2. SINTEZA ALDEHIDA

Kad se ne mogu dobiti iz prirodnih izvora aldehidi se priređuju u laboratoriju obično oksidacijom ili u posebnim slučajevima redukcijom prikladnih spojeva.(2) Oksidacija primarnog alkohola, ozonoliza alkena, hidratiranje alkina, Friedel-Craftsovo aciliranje, redukcijsom estera , acil-klorida i nitrila, samo su neke od metoda dobivanja aldehida. [2]
Najčešće korištena metoda je oksidacija primarnog alkohola, kod koje je veoma bitan pažljiv izbor oksidansa (većina okisdansa koji oksidiraju primarni alkohol dovoljno je jaka da oksidira i aldehide) jer se aldehid može dalje oksidirati u karboksilnu kiselinu. Reakcija se mora izvoditi u prisustvu bezvodnog oksidansa (PCC – piridinijev klorokromat) tako da se ne može formirati hidrat i oksidacija se zaustavlja na aldehidu. Piridinijev klorkromat oksidira

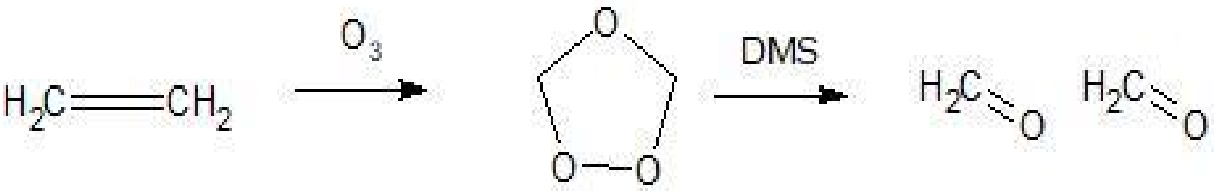
većinu primarnih alkohola u aldehide u izvrsnom iskorištenju. Topljiv je u polarnim otapalima kao što je diklormetan (CH_2Cl_2) koji dobro otpala većinu organski spojeva. [1] Ako primarnom alkoholu oduzmemo molekulu vodika nastaje aldehid (Slika 2.)



Primarni alkohol Aldehid Karboksilna kiselina

Slika 2. Oksidacija primarnog alkohola

Ozonolizom a nakon toga blagom redukcijom , alkeni se cijepaju i daju aldehide i ketone. Ozonoliza je korisna metoda sinteze jer su iskorištenja dobivenih produkata općenito dosta dobra. Ozon, visokoenergetski oblik kisika , cijepa dvostruke veze alkena i nastaje ozonoid. Ozonoidi nisu stabilni, pa se odmah reduciraju uz blago reducirajuće sredstvo kao sto je cink ili dimetil-sulfid (DMS). Produkti te redukcije su aldehidi i ketoni . (Slika 3.) [1, 2]

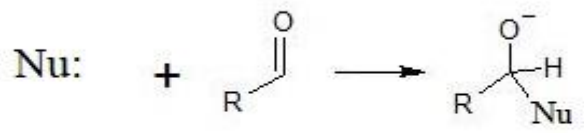


Alken Ozonoid Aldehid i keton

Slika 3. Ozonoliza alkena

2.1.3. REAKCIJE ALDEHIDA

Jedna od najvažnijih reakcija karbonilne skupine aldehida jest adicija na dvostruku vezu ugljik-kisik (C=O), tj. reakcija nukleofilne adicije. Nukelofil (negativno nabijene čestice) veže se na pozitivnoj nabijen ugljikov atom karbonilne skupine (elektrofil), ugljikov atom mijenja hibridizaciju iz sp^2 u sp^3 . Stvaranjem nove kemijske veze između nukleofila i C-atoma karbonilne skupine, elektroni iz π – veze povlaće se na kisikov atom i nastaje reakcijski međuprodukt , koji nosi negativan naboj, tj alkoksid. Alkoksidni anon se protonira i daje produkt nukleofilne adicije, alkohol (Slika 4.) [1,3]

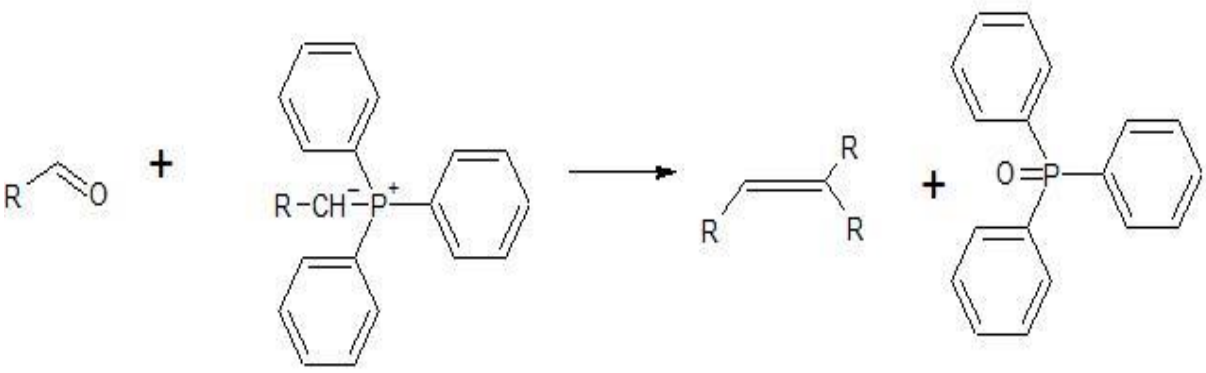


Slika 4. Reakcija nukleofilne adicije

Aldehidi su izrazito reaktivni spojevi a toj reaktivnosti doprinosi im upravo polarnost karbonilne skupine. Prema Lewisovoj teoriji kiselina i baza, ugljikov atom karbonilne skupine djeluje kao lewisova kiselina , koja prihvaća elektronski par nukelofila. S druge strane karbonilni kisikov atom djeluje kao Lewisova baza koja daje elektronski par elektrofilu. Takvo djelovanje karbonilne skupine aldehidima daje širok spektar reakcija : reakcije nastajanja cijanhidrina,reakcije s organometalnim reagensima, redukcija do ugljikovodika, redukcija do alkohola, nastajanje primarnih amina i njihovih derivata, nastajanje sekundarnih amina i enamina, nastajanje hidrata, oksidacija aldehida, transformacija do acetala te mnoge druge.

Georg Wittig 1945, godine otkrio je način adicije fosforom stabiliziranih karbaninona (fosoforov ilid – molekula bez električnog naboja, posjeduje negativno nabijen ugljikov atom vezan za pozitivno nabijen heteroatom) na aldehide i ketone, pri ćemu nastaje alken . Takva

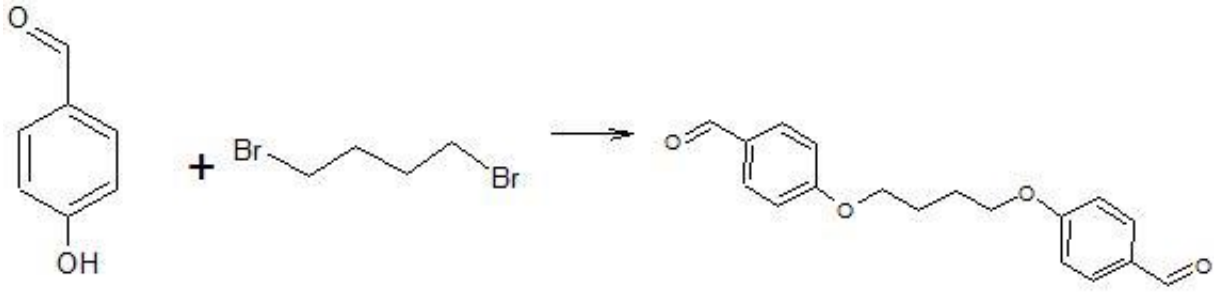
reakcija aldehida poznata je pod nazivom Wittigova reakcija, koja zapravo pretvara karbonilnu skupinu aldehida ili ketona u dvostruku vezu C=C (Slika 5.) [1,2]



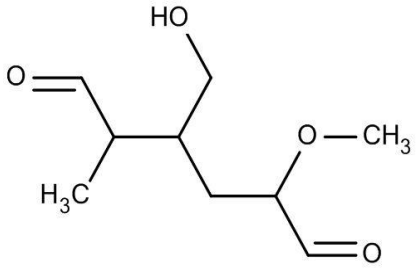
Slika 5. Wittigova reakcija

2.1.4. DIALDEHIDI

Reakcijama intermolekularne kondenzacije i reakcijama polimerizacije nastaju organski spojevi koje nazivamo dialdehidi, ili jednostavnije kemijski spojevi koji sadrže dvije aldehidne grupe (Slika 6.). Obzirom da su dialdehidi nastali od aldehida njihove reakcije i mehanizmi vrlo su slični kao i kod običnih aldehida , također zahtijevaju specifične uvijete i katalizatore. Zanimljiva je modifikacija prirodnog škroba kojom je dobiven polisaharid dialdehidni škrob iz pšenice i kukuruza (Slika 7). Priprema periodičnom oksidacijom škroba i ima veliku primjenu u industriji, naočito u papirnoj industriji gdje se pokazalo da poboljšava čvrstoću proizvoda. [5,6,]



Slika 6. Reakcija sinteze dialdehida Do4 iz aldehida i dugolančanog alkalhalenog spoja

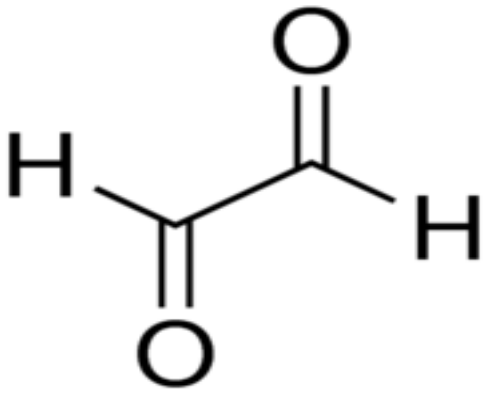


Slika 7. Dialdehidni škorb [16]

2.1.4.1.GLIOKSAL

Glioksal poznat još pod nazivom oksalaldehid ili etandial najjednostavniji je dialdehid molekulske formule $C_2H_2O_2$ (Slika 8.). Sastoji se od alifatskog lanca etana gdje su na oba ugljika vezne okso – skupine (jednostavnije rečeno dvo-ugljični aldehid sa karbonilnim skupinama na oba ugljika). Pojavljuje se u obliku žute kristalne tvari koja je dobro topiva u vodi i organskim otapalima, no iako je vodena otopina glioksala žute boje njegove pare su zelene, a zanimljivo je da gori ljubičastim plamenom. Ovaj dialdehid možemo dobiti iz mnogo prirodnih izvora kao primjerice iz oksidacije lipida ili kao nusproizvod bioloških procesa. Stajanjem na vlažnom zraku ili u kontaktu sa vodom lako polimerizira, a velika reaktivnost karbonilne skupine daje mu široku primjenu, primjerice koristi se kao i formladehid u proizvodnji polimernih materijala i ljepila za drvo, koristi se kao pesticid i

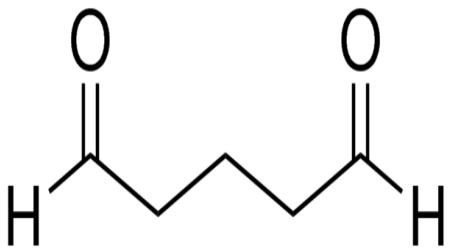
dezinfekcijsko sredstvo kao i drugi dialdehidi ,također je međuprodukt je u mnogim organskim sintezama. [8]



Slika8. Struktura glioksala [17]

2.1.4.2. GLUTARALDEHID

Glutaraldehid je zasićen dialdehid , opće molekulske formule $C_5H_8O_2$. Sastoji se od pentana s aldehidnim grupama vezanim na C-1 i C-5 atom pentana (Slika 9.) Molekule glutaraldehida reakcijama polimerizacije tvore dugačke lance, polimere. Vodena otopina glutaraldehida je uljasta tekućina svijetložute boje, uglavnom kisela. Relativno je jeftin i ima izvrsnu kompatibilnost s drugim materijalima pa se dug niz godina koristi kao dezinfekcijsko sredstvo u medicini za sterilizaciju medicinske opreme, lijek za razne kožne bolesti poput bradavica na stopalima, osipi na tijelu, te se još može koristiti kao konzervans i fiksator. Iako je njegova prijemna široka i u većini ovaj organski spoj ima velikih prednosti , pare gluteraldehida moraju se nadzirati jer ima oštar i štetan miris koji može uzrokovati razne iritacije na koži, izazvati mučninu i glavobolju [6,7]

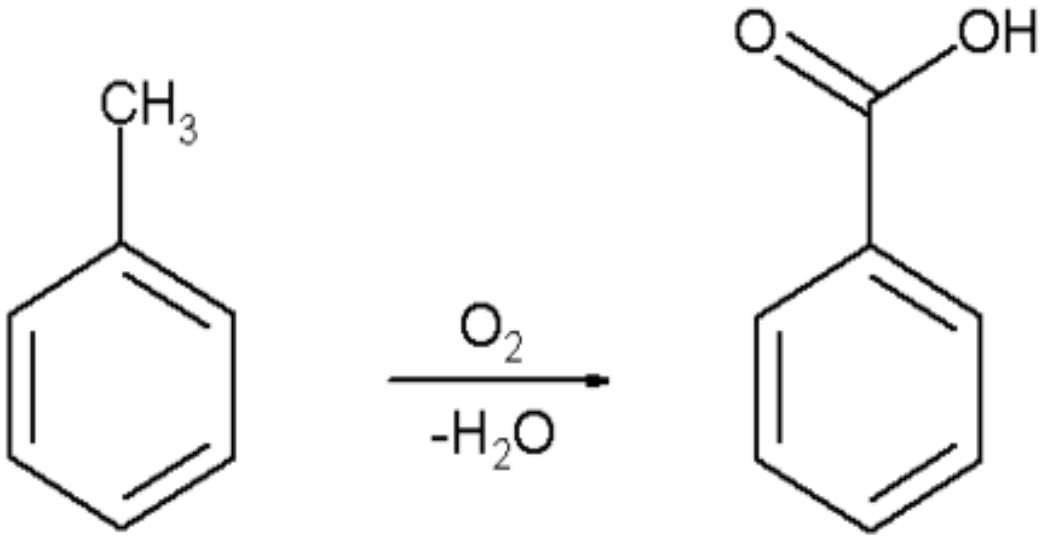


Slika 9. Glutaraldehid [18]

2.2. AMINOBENZOJEVE KISELINE

Aminobenzojeve kiseline organski su spojevi opće formule $C_7H_7NO_2$, kod kojih je amino skupina – NH_2 vezana na benzenski prsten benzojeve kiseline. Benzojeva kiselina najjednostavnija je aromatska kiselina kojoj je arilna skupina tj. aromatska (benzenski prsten) vezana na krboksilnu skupinu (Slika 10.) Pojavljuje se kao bijela kreštaličina krutina slabo topiva u vodi, a tehnički je možemo dobiti oksidacijom toluena.

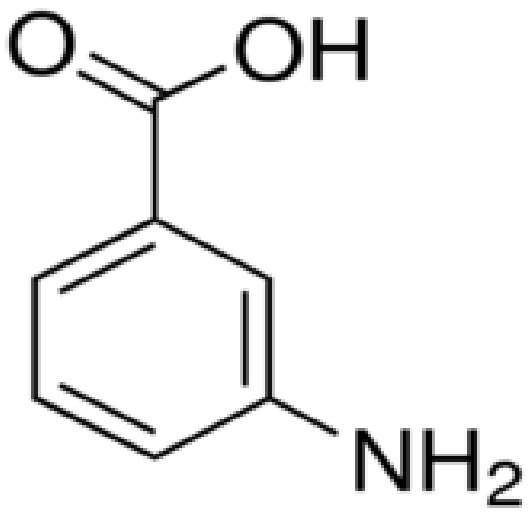
Jedni od mnogih derivata benzojeve kiseline su aminobenzojeve kiseline koje nastaju reakcijom nukleofilne aromatske supstitucije . Amino skupina –NH_2 djeluje kao nukelofil koji se u reakciji veže na parcijalno pozitivan ugljikov atom benzenskog prstena pri čemu nastaje međuprodukt sa rezonancijski stabiliziranim strukturama , te se stvara veza između dušika i ugljika na benzenskom prstenu na određenom mjestu. Deaktivirajuča karboksilna skupina usmjerava vezanje amino-skupine prioritetno u -meta položaj , no može se vezati u –orto i –para položaj ali sa manjim afinitetom. [4,9]



Slika 10. Oksidacija toluena u benzojevu kiselinu [19]

2.2.1. 3-AMINOBENZOJEVA KISELINA

3-aminobenzojeva kiselina , poznata kao m-aminobenzojeva kiselina, bijela je krutina, koja se sastoji od benzenskog prstena, karboksilne kiseline i meta (-m) supstituirane amino skupine, -NH2. To je konjugirana kiselina 3-aminobenzoata. Slabo je topljiva u vodi, dok u acetonu , kipućoj vodi i vrućem alkoholu, eteru i kloroformu , dobro je topiva.
Koristi se kao intermedijer u boji, može se naći u vitaminima folne kiseline , žitaricama , jajima, mlijeku i mesu, no budući da apsorbira UV svijetlost njen sastav koristi se u kramama za sunčanje sa zaštitnim faktorom . [12,13]

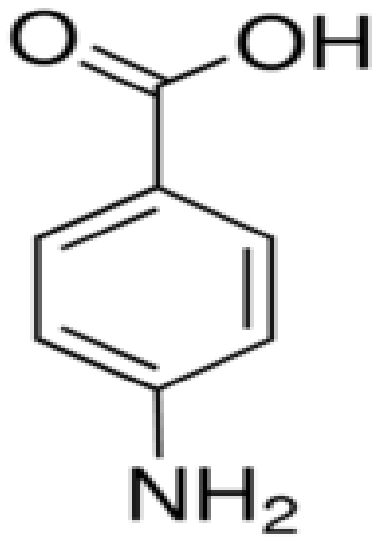


Slika 11. 3-aminobenzojeva kiselina [20]

2..2.2. 4-AMINOBENZOJEVA KISELINA

4-aminobenzojeva kiselina ili para-aminobenzojeva kiselina (kraticom PABA) bijela je kristalna tvar, koja se sastoji od benzenskog prstena supstituiranog s amino skupinom u para položaju i karbolskine kiseline. U vodi je slabo topljiva , dok je u ostalim organskim otapalima kao što su aceton i kloroform dobro topljiva , te u vrućoj vodi. Članica je kompleksa vitamina B, esencijalna je hranjiva tvar za neke bakterije te je intermedijer je u

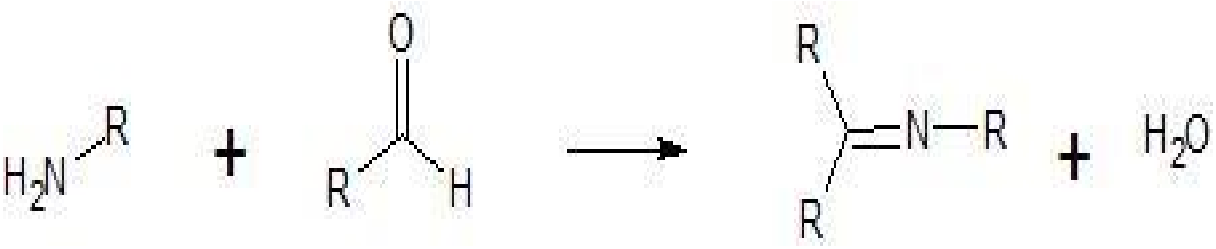
bakterijskoj sintezi folata. Može apsoribirat UV zračnje , te se isto kao i 3 aminobenzojeva kiselina koristi često u proizvodima za zaštitu od sunca. [9,10]



Slika 12. 4-aminobenzojeva kiselina [21]

2.3. SCHIFFOVE BAZE

Nastajanje imina primjer je velike skupine reakcija kondenzacije, u kojima se dva (ili više) organska spoja međusobno povezuju uz gubitak vode ili neke druge male molekule. Supstituiran imin zove se Schiffova baza, koja strukturno, dušični je analog aldehida ili ketona u kojem je karbonilna skupina (C=O) zamijenjena iminskom skupinom (C=N) , dvostruka veza ugljik-dušik. Sinteza Schiffove baze reverzibilna je reakcija, u kojoj primarni amin reagira s aldehidom ili ketonom (Slika 13.) Efikasnost ovakve reakcije kontrolirana je pomoću dva glavna čimbenika koji imaju velik utjecaj na iskorištenje. Koncentracija kiseline ne bi smjela biti prevelika (pH između 4 i 5), potrebni su blago kiseli uvjeti u kojima dolazi do gubitka vode tj. Protoniranja karbonilne skupine . U suprotnom , ako je otopina prekisela , dolazi do protoniranja amina (amini su bazični spojevi), on gubi svoju nukleofilnost , postaje nedostupan za napad na elektrofilni ugljik karbonilne skupine , što inhibira prvi stupanj - reakcija se ne može nastaviti. Općenito aldehidi su puno reaktivniji u reakcijama kondenzacije od primjerice ketona , zato što ketoni iako posjeduju reaktivni karbonilni centar , imaju dodatni ugljik vezan na reaktivnu skupinu što doprinosi elektronskoj gustoći, i smanjuje elektrofilnost karbonilnog ugljika , u odnosu na aldehid, što ima velik utjecaj na iskorištenje reakcije kondenzacije. Aromatski aldehidi tvore stabilne Schiffove jer posjeduju π–veze, koje omogučuju delokalizaciju elektrona i dodatno stabiliziraju iminsku vezu između ugljika i dušika. [4,1]



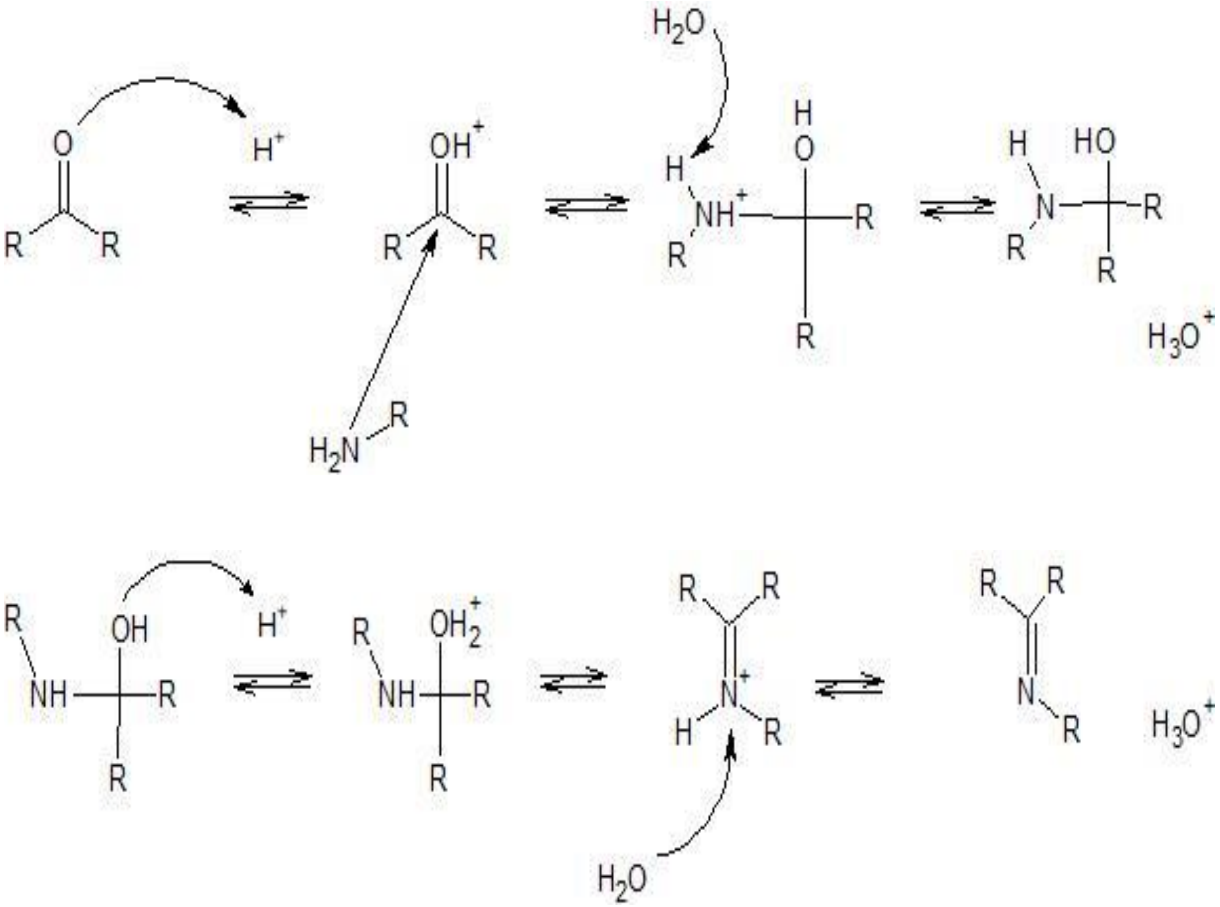
Slika 13. Reakcija nastanka imina (Schiffova baza)

2.3.1.MEHANIZAM NASTAJANJA IMINA

Mehanizam nastajanja imina tj Schiffovih baza možemo podijeliti u dva dijela :

1. kiselinski katalizirana adicija amina na karbonilnu skupinu - nukleoflinom adicijom amina na karbonilnu skupinu nastaje dipolarni tetraedarski intermedijer., koji se deprotonira na dušikovom atomu i nastaje nestabilan međuprodukt –karbinoalamin .

2. kiselinski katalizirano dehidratacij - protoniranjem hidorksilne skupine karbinolamina , dobivamo dobru odlaznu skupinu – vodu . Odlaskom vode nastaje kationski međuprodukt koji je stabiliziran rezonancijom . Deprotonacijom iminskog dušika na međuproduktu nastaje imin, odnosno Schiffova baza (Slika 14.) [4]



Slika 14. Mehanizam nastajanja Schiffovih baza

2.3.2. ZNAČAJ I PRIMJENA SCHHIFFOVIH BAZA

Schiffove baze kao organski spojevi imaju široku primjenu i izrazit značaj u mnogim laboratorijskim sintezama, bioanorganskoj kemiji , biomedicini, supramolekulskojj kemiji i naravno ne smijemo zanemariti i njihov biološki značaj.

Schiffove baze mogu se ponašati kao bidentantni ligandi. Takve Schiffove baze nastale su iz aromatskih aldehida sa hidroksilnom skupinom, koji su orto-supstituirani. Jedna od značajnih karakteristika Schiffovih baza je da pokazuju izvrsnu selektivnost , senzibilitet i stabilnost za specifične metalne ione kao što su primjerice Al(III), Co(II), Cu(II), Hg(II), Ni(II), i dr., te na taj način se ponašaju kao nosioci metala. Reakcije oksidacije, dekompozicije i hidrolize karakteristične su za aromatske Schiffove i Schiffove baze sa metalnim kompleksima. Neki Schiffovi bazni kompleksi stabilni su i pokazuju velik stupanj reaktivnost u različitim reakcijama na visokoj temperaturi i mogu se prekristalizirati iz vode. Zanimljiva je činjenica da se Schiffove baze koriste i kao inhibitori korozije, što se temelji na njihovoj sposobnosti da spontano formiraju sloj na površini kako bi zaštitili od korozije.

Pokazalo se da Schiffove baze pokazuju širok spektar primjene pogotovo u biološkim aktivnostima. Djeluju kao regulatori rasta biljaka jer utječu na hormone rasta, te imaju antimikrobnu aktivnost što veoma koristi u poljoprivrednoj industriji. Primjer takve Schiffove baze je salicilaldehid.. Imaju antibakterijsko, antivirusno i protuupalno djelovanje, aktivne su protiv širokog spektra organizma kao što su Candida Albicans, Escherichia coli, Mzcobacteria i dr.

Ukratko Schiffove baze imaju široku primjenu u kemijskoj industriji, medicini, analitičkoj kemiji., agrokemiji, prehrambenoj industriji i farmaceutskoj industriji. [13]

2.4. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (FT-IR)

Jedna od najvažnijih zadaća u organskoj kemiji je određivanje strukture organskih spojeva. Prilikom sinteze , dobiveni produkt se mora identificirati i na taj način odrediti njegova struktura. IR spektroskopija daje nam podatke o vibracijskim vezama čime se dokazuje prisutnost funkcijskih skupina. Temelji se na apsorpciji svjetlosti infracrvenog zračenja pri čemu se mjeri količina zračenja koju spoj apsorbira u ovisnosti o valnoj duljini. Spektrometar ozrači uzorak i količinu propuštenog zračenja mjeri kao funkciju valne duljine te prikazuje rezultate na grafu. Ova metoda nije destruktivna, tj. tvar se ne razara. Mogu se dobiti različiti spektri bez gubitka uzorka.

Infracrveno područje spektra, čije su frekvencije niže od frekvencija vidljivog spektra, a više od mikrovalnih i radiofrekvencija, obuhvaća valne duljine od oko $8x10^{-7}$m do $1x10^{-4}$m. Infracrveni fotoni nemaju dovoljno energije da da uzrokuju elektronske prijelaze ali mogu uzrokovati vibracije veza

Vibracijska frekvencija istezanja ovisi o masama atoma i jakosti veze. Atomi veće mase vibriraju sporije od atoma manje mase, što znaci da među vezama sličnih energija vibracijska frekvencija opada s povećanjem atomskih masa. Jače su veze čvršće pa je potrebna veća sila da ih se istegne ili sabije, stoga jače veze vibriraju brže od slabijih. Primjerice O-H veze jače su od C-H veza pa vibriraju većom frekvencijom. Slično tomu , dvostruka veza vibrira većim frekvencijama od jednostruke veze, stoga među vezama koje povezuju atome sličnih masa vibracijska frekvencija raste porastom energije. Vibracije molekula možemo podijeliti na vibracije istezanja koje mogu biti simetrične (dvije veze mogu se istezati u istoj fazi) i asimetrične (mogu se istezati u različitim fazama), te vibracije deformacija u koje spada uvijanje , njihanje i dr.

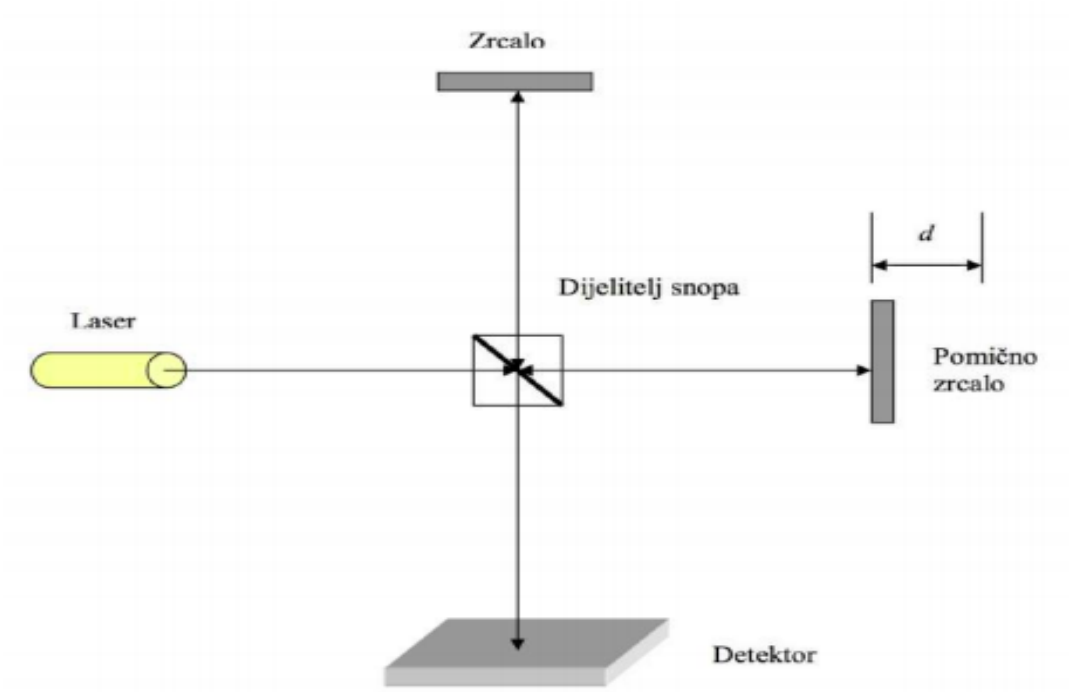
Sve molekulske vibracije ne apsorbiraju IR zračenje, tj. broj molekula u nekom uzorku može biti aktivan ili inaktivan. Kad je električno polje, u istom smjeru kao i dipolni moment, veza se sabija i dolazi do promjene dipolnog momenta. Rezultat je apsorpcija u IR području pa su takve veze IR aktivne. Kad je veza simetrična i nema dipolni moment,, nema interakcije električnog polja i veze, nema promjene dipolnog momenta i takva veza je IR inaktivna i nema apsorpciju i IR spektru. Ukratko, ključno je da vibracijom dođe do promjene dipolnog momenta da veza postane IR aktivna i da se apsorbira IR zračenje. Veze koje nemaju dipolni moment katkad apsorbiraju IR zračenje (obično slabo) jer ih molekulski sudari , rotacije i vibracije čine na tren nesimetričnima.

Broj apsorpcijskih spektra u IR spektru vrlo je velik, čak i za molekule jednostavnije građe. Vrlo je mala je vjerojatnost da se IR spektri različitih spojeva apsorbiraju pri istim frekvencijama , zato što je IR spektar “ otisak prsta “ molekule. IR spektroskopija omogućuje detekciju spoja u cjelini i svih funkcionalnih skupina. Područje otiska prsta usporedi se s spektrom poznate molekule, pri čemu svaka molekula ima svoj karakterističan spektar koji ne sadrži niti jedna druga tvar. [1]

2.4.1. FT-IR SPEKTROSKOPIJA

Infracrveni spektrometar temeljen na Fourireovoj transformaciji (FT-IR) koristi se interferometrom za dobivanje spektra (Slika 15.) Glavni dijelovi su izvor zračenja, interferometar, uzorak, detektor, pojačivač signala, konvertira signala i računalo. Infracrveno zračenje prolazi od izvora do razdjelnika (koji je obično načinjen od poliranog KBr-a pod kutom od 45^{o}), gdje dio snopa prolazi kroz razdjelnik a dio se reflektira pod pravim kutom. Reflektirani snop dolazi na nepomično zrcalo, dok propušteni snop dolazi na pokretno zrcalo (koje se pokreće stalnom brzinom). Snopovi se vračaju sa zrcala i spajaju u razdjelniku, gdje snop s pokretnog zrcala prevaljuje različit put od reflektiranog, pa ta dva snopa interferiraju i tvore interferogram. Interferogram (sadržava sve frekvencije) prolazi kroz čeliju za uzorak i dolazi do detektora (uređaj koji registrira signal interferograma). Kad se analogni signal pretvori u digitalni pomoću konvertira , on stigne u računalo i prikazuje se kao spektar.

Interferogram važan je dio FT-IR-a jer sadržava sve informacije koje su prikazane u spektru. Za interferogram se kaže da sadrži vremensku domenu i odgovara energiji koja dolazi u detektor kad se zrcalo pomiče. Računalni algoritam Fuorierova transformacija prevodi vremensku domenu u frekvencijsku domenu i na računalu se očitava spektar ovisnosti apsorpcije ako funkcije valne duljine (frekvencije). [1]



Slika 15.Shema interferometra u FT-IR spektrometru [1]

2.4.2. IR spektri aldehida i ketona

Vibracije istezanja karbonilne skupine (C=O) alifatskih ketona pojavljuju se pri 1710 cm^{-1}, dok kod alifatskih aldehida uočavamo vibracije pri 1725 cm^{-1}. Karbonilna skupina ima velik dipolni moment i te su apsorpcije vrlo jake. Razlika između tih vibracija kod aldehida i ketona temelji se na dvije apsorpcije istezanja veze C-H kod aldehida, koji pokazuje vibraciju te veze pri 2710 cm^{-1} i 2810cm^{-1} .

Aromatski aldehidi i ketoni imaju sniženu frekvenciju karbonilne skupine zbog parcijalnog π-karatkera (konjugacija s C=C vezom) koji smanjuje elektronsku gustoću, pa se vibracije takvih spojeva očituju pri 1740-1720 cm^{-1}. Napetost u prstenu ima suprotan utjecaj i povisuje frekvenciju istezanja karbonilne skupine. [1]

2.4.3. IR spektri amina

Amini pokazuju vibracije N-H veze pri 3200-3500 cm^{-1}.Široka vrpca koja odgovara istezanju N-H veze u većini ima jedan ili dva šiljka. Tako u IR spektru možemo razlikovati primarne, sekundarne i tercijarne amine. Primarni amini ($R\text{-}NH_2$) obično imaju vrpcu s dva šiljka zbog simetričnog i antisimetričnog istezanja. Vrpca sekundarnih amina ($R_2\text{-}NH_2$) obično ima jedan šiljak , dok spektri tercijarnih amina ($R_3\text{-}N$) nemaju apsorpciju za N-H vezu. [1]

2.4.4. IR spektri Schiffovih baza

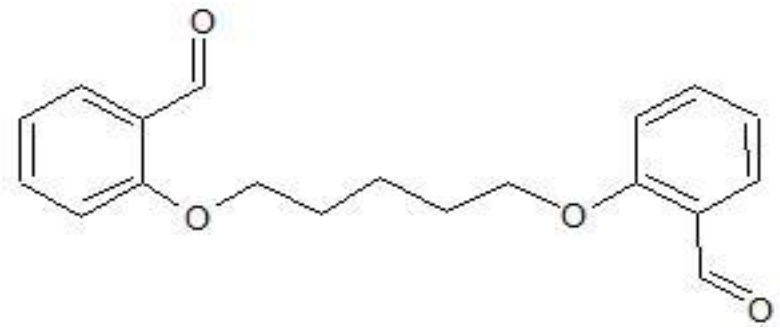
Schiffove baze sadrže karakterističnu imino skupinu C=N , te ih možemo u detektirati po istezanju dvostruke C=N veze. Vibracijsko područje te veze kreče se od 1680-1600 cm^{-1}. Aromatski supstituent vezan na imin mijenja frekvenciju istezanja C=N veze pa se ona kreče od 1650-1625 cm^{-1}. [1]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. SINTEZA DIALDEHIDA

3.1.1. Priprava 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehida (Do5) :

10,46ml 2-hidroksibenzaldehida (0.1mol) i 13.83g (0.1mol) K_2CO_3 (katalizator) pomiješano je u okrugloj tikvici od 500mL u 50mL DMF (otapalo). Smjesa je zagrijana na uljnoj kupelji do temperature refluksa (150-155 °C) te je dokapvamo 6,85 mL (0.05mol) 1,5-dibrompentana otopljenog u 20mL DMF (promjena boje iz blijedožute u tamno smeđu). Zagrijavanje je nastavljeno na istoj temperaturi 4 sata te nakon toga ostavljena stajati 3 sata na sobnoj temperaturi. Po završetku reakcije smjesi je dodano 500mL deionizirane vode pri čemu nastaje smeđa suspenzija koja je ostavljena u hladnjaku 24h. Stajanjem u hladnjaku nastaje smeđi suspenzija(sitni talog na dnu) koji se zagrijava i postupno dodaje smjesa etanola i vode(2:1) te pri tom dolazi do zamućenja(kristalizacija spoja). Talog se filtrira preko Buchnerovog lijevka i ispire s velikom količine deionizirane vode. Nastaje sivo- smeđi praškast produkt(boje pijeska) dialdehida Do5.
(Iskorištenje reakcije je 51 %)



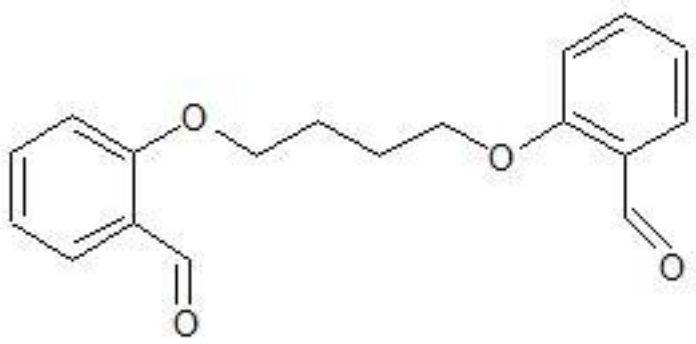
Slika16 . Molekulska struktura dialdehida Do5

Mr(Do5) =307,329 g/mol
m(Do5) = 7,131 g
t_t(temperatura tališta) = 68,17 ºC

3.1.2. Priprava 2-[4-(2-formilfenoksi)butoksi]benzaldehida(Do4):

10,46ml 2-hidroksibenzaldehida (0.1mol) i 13.83g (0.1mol) K_2CO_3 (katalizator) pomiješano je u okrugloj tikvici od 500mL u 50mL DMF (otapalo). Smjesa je zagrijana na uljnoj kupelji do temperature refluksa (150-155 °C) te je dokapavamo 5,97 mL (0.05mol) 1,4-dibrombutana otopljenog u 20mL DMF (promjena boje iz blijedožute u tamno crvenu). Zagrijavanje je nastavljeno na istoj temperaturi 4 sata te nakon toga ostavljena stajati 3 sata na sobnoj temperaturi. Po završetku reakcije smjesi je dodano 500mL deionizirane vode pri čemu nastaje smeđa suspenzija koja je ostavljena u hladnjaku 24h. Stajanjem u hladnjaku dolazi do postepenog stvaranja smeđeg taloga koji se zagrijava i postupno dodaje smjesa etanola i vode(2:1)–> kristalizacija spoja. Talog se filtrira i ispire velikom količinom deionizirane vode. Nastaje žuto-smeđi praškast produkt dialdehida Do4 . (Iskorištenje reakcije je 55 %)

Mr(Do4) = 294,31 g/mol
m(Do4) =67,546 g
t_t(temperatura tališta) =110,07 ^oC



Slika17.Moleksulska struktura dialdehida Do4

3.1.3. Priprava 4-[5-(4-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehida(Dp5):

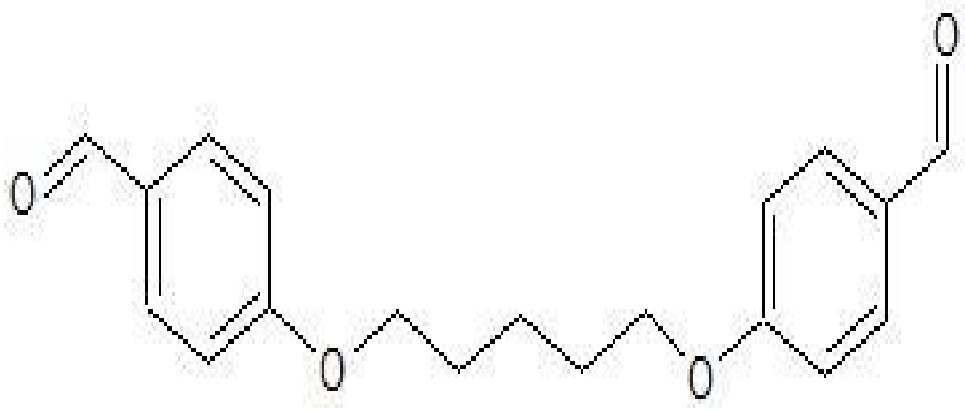
4-hidroksibenzaldehida 6,2g (0.05mol) i 6,92g (0.05mol) K_2CO_3 (katalizator) pomiješano je u tikvici od 500mL u 50mL DMF. Smjesa je zagrijavana na uljnoj kupelji (155°C) te je dokapvano 3,45mL (0.025mol) 1,5-dibrompentana otopljenog u 10mL DMF pri čemu dolaze do promjene boje iz crvene u tamno smeđu. Smjesa je zagrijavana 5 sati pri toj temperaturi te nakon što se smjesa ohladila, dodano je 350 mL deionizirane vode pri čemu nastaje žutosmeđi talog. Smjesa je ostavljena u hladnjaku 24h te je smjesi dodana smjesa etanola i vode(2:1) pri

čemu dolazi do zamućenja otopine i nastajanja taloga (stajanjem). Talog je filtriran preko Buchnerovog lijevka i ispran velikom količinom deionizirane vode. Nastaje svjetlucav žućkasti igličast produkt dialdehida Dp5. (Iskorištenje reakcije je 75 %)

Mr(Dp5) = 307,329 g/mol

m(Dp5) = 5,478 g

t_t(temperatura tališta) = 88,48 ºC



Slika18.Molekulska struktura dialdehida Dp5

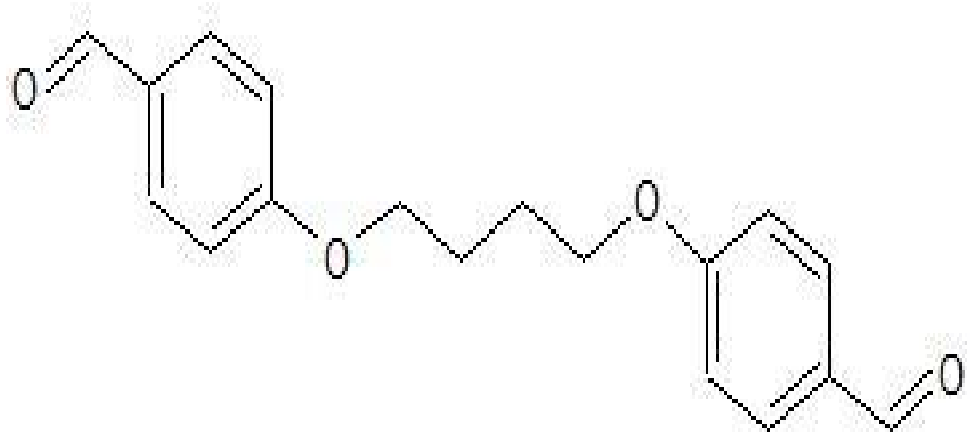
3.1.4. Priprava 4-[4-(4-formilfenoksi)butoksi]benzaldehida (Dp4):

4-hidroksibenzaldehida 6,2g (0.05mol) i 6,92g (0.05mol) K_2CO_3 (katalizator)pomiješano je u tikvici od 500mL u 50mL DMF. Smjesa je zagrijavana na uljnoj kupelji (155°C) te je dokapano 3 mL 1,4-dibrombutana (0.025) otopljenog u 10mL DMF pri čemu dolaze do promjene boje iz žute u tamno smeđu. Smjesa je zagrijavana 5 sati pri toj temperaturi te nakon što se smjesa ohladila, dodano je 300 mL deionizirane vode pri čemu nastaje žuta suspenzija. Smjesa je ostavljena u hladnjaku 24h pri čemu nastaje blijedo žuti talog. Smjesi je dodana smjesa etanola i vode(2:1) pri čemu dolazi do zamućenja otopine i nastajanja taloga (stajanjem). Talog je filtriran preko Buchnerovog lijevka i ispran velikom količinom deionizirane vode. Nastaje svjetlucav smeđi igličast produkt aldehida Dp4. (Iskorištenje reakcije je 69 %)

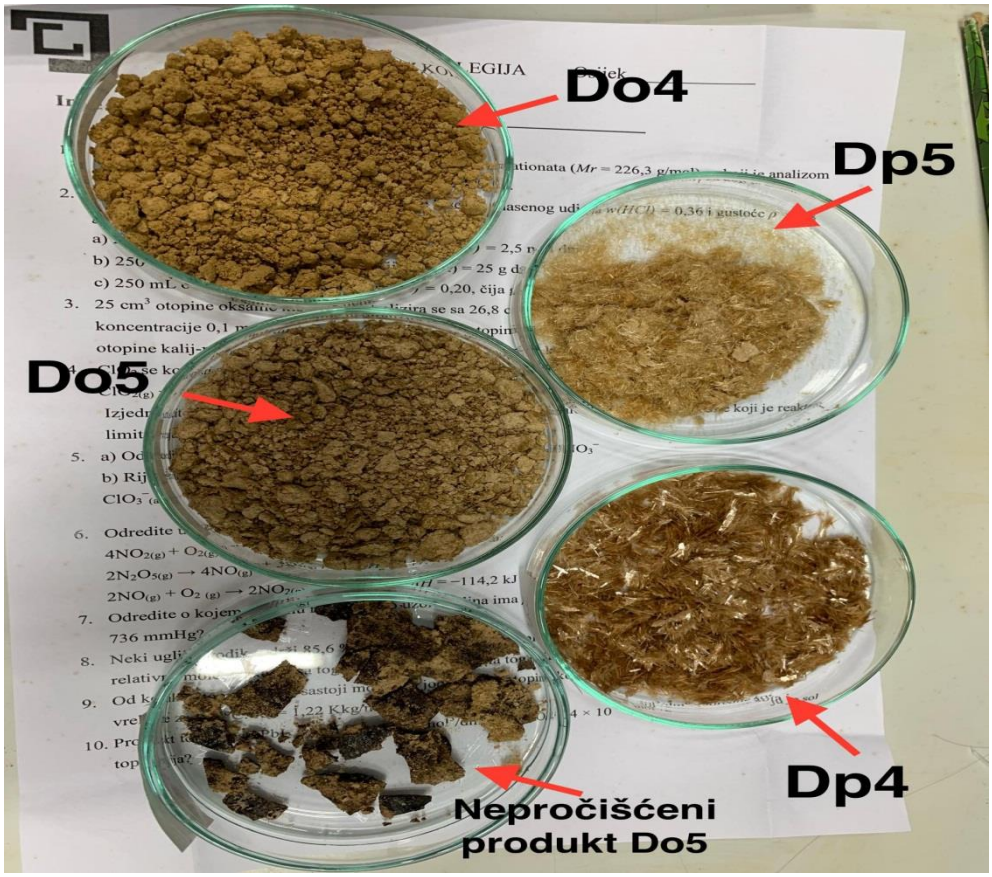
Mr(Dp4) = 294,31 g/mol

m(Dp4) = 6,168 g

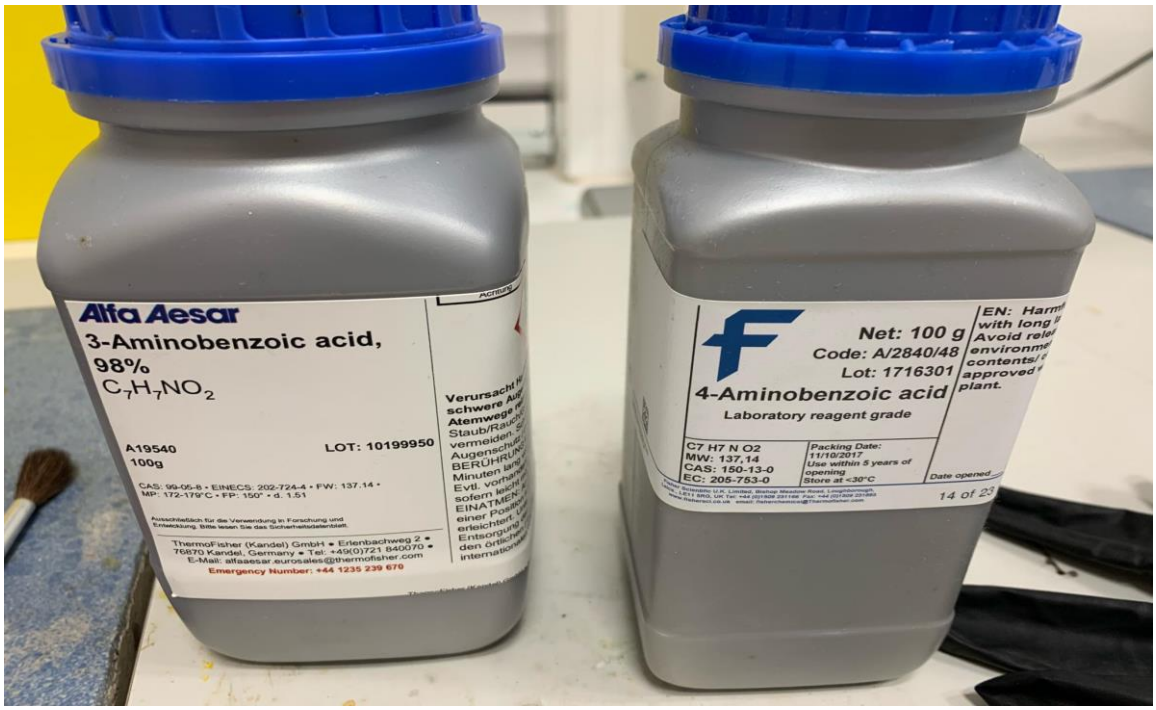
t_t(temperatura tališta) =106,45 ^oC



Slika 19.Moleksulska struktura dialdehida Dp4



Slika 20. Dobiveni produkti dialdehida



Slika 21. 3-aminobenzojeva i 4-aminobenzojeva kiselina koje smo koristili prilikom sinteze

3.2. SINTEZA SCHIFFOVIH BAZA

Sinteza Schiffovih baza (dialdehidi (Do5,Do4,Dp5,Dp4) + BENZOJEVA KISELINA (4-aminobenzojeva kiselina , 3-aminobenzojeva kiselina) = SCHIFFOVA BAZA

MASE REAKTANATA :

Masa dialdehida za sintezu (Do5 i Dp5 =0,156g), te (Do4 i Dp4= 0,15g)

Masa benzojeve za sintezu (m=0,150g)

Kao katalizator korištena - CH_3COOH

Kao otapalo korišten – etanol

3.2.1. SINTEZA 1 : DP5-4AB (Dp5+ 4-aminobenzojeva kiselina)

U okrugloj tikvici 0,156g aldehida Dp5 otopljeno je u 20ml apsolutnog etanola , te dodano kao katalizator 2-3 kapi octene kiseline. Smijesa je zagrijana na uljnoj kupelji (parafinsko ulje) do temperature refluksa (150-155 °C), te je dokapano iz lijevka za dokapavanje 4-aminobenzojeve kiseline, 0,150g, otopljene u 15ml apsolutnog etanola. Zagrijavanje je nastavljeno na istoj temperaturi 4 sata , te nakon toga smijesa je ostavljena stajati na sobnoj temperaturi preko noći. Stajanjem na zraku , dolazi do stvaranja bijelog taloga , kojeg filtriramo preko Buchnerovog lijevka , ispiremo matičnicom, te sušimo na zraku . Spektar dobivenog produkta snimljen je FT-IR spektrofotometrom.

m(dobivenog Dp5-4AB) = 0,097 g

3.2.2. SINTEZA 2: Do4-4AB (Do4 + 4-aminobenzojeva kiselina)

U okrugloj tikvici 0,150g aldehida Do4 otopljeno je u 20ml apsolutnog etanola , te dodano kao katalizator 2-3 kapi octene kiseline. Smijesa je zagrijana na uljnoj kupelji (parafinsko ulje) do temperature refluksa (150-155 °C), te je dokapano iz lijevka za dokapavanje 4-aminobenzojeve kiseline, 0,150g, otopljene u 15ml apsolutnog etanola. Zagrijavanje je nastavljeno na istoj temperaturi 4 sata , te nakon toga smijesa je ostavljena stajati na sobnoj temperaturi preko noći. Stajanjem na zraku , dolazi do stvaranja bijelog- krem taloga , kojeg filtriramo preko Buchnerovog lijevka, ispiremo matičnicom, te sušimo na zraku. Spektar dobivenog produkta snimljen je FT-IR spektrofotometrom.

3.2.3. SINTEZA 3: Dp4-3AB (Dp4 + 3-aminobenzojeva kiselina)

U okrugloj tikvici 0,150g aldehida Dp4 otopljeno je u 30ml apsolutnog etanola , te dodano kao katalizator 2-3 kapi octene kiseline. Smijesa je zagrijana na uljnoj kupelji (parafinsko ulje) do temperature refluksa (150-155 °C), te je dokapano iz lijevka za dokapavanje 3-aminobenzojeve kiseline, 0,150g, otopljene u 50ml apsolutnog etanola. Zagrijavanje je nastavljeno na istoj temperaturi 4 sata , te nakon toga smijesa je ostavljena stajati na sobnoj temperaturi preko noći. Stajanjem na zraku , dolazi do stvaranja bijelog taloga , kojeg filtriramo preko Buchnerovog lijevka , ispiremo matičnicom , te sušimo na zraku . Spektar dobivenog produkta snimljen je FT-IR spektrofotometrom.

3.2.4. SINTEZA 4: Do5-3AB (Do5 + 3-aminobenzojeva kiselina)

U okrugloj tikvici 0,156g aldehida Do5 otopljeno je u 30ml apsolutnog etanola , te dodano kao katalizator 2-3 kapi octene kiseline. Smijesa je zagrijana na uljnoj kupelji (parafinsko ulje) do temperature refluksa (150-155 °C), te je dokapano iz lijevka za dokapavanje 3-aminobenzojeve kiseline, 0,150g, otopljene u 50ml apsolutnog etanola. Zagrijavanje je nastavljeno na istoj temperaturi 4 sata , te nakon toga smijesa je ostavljena stajati na sobnoj temperaturi preko noći. Stajanjem na zraku , ne dolazi do stvaranja taloga .

3.2.5.SINTEZA 5: Dp4-4AB (Dp4 + 4-aminobenzojeva kiselina)

U okrugloj tikvici 0,150g aldehida Dp4 otopljeno je u 20ml apsolutnog etanola , te dodano kao katalizator 2-3 kapi octene kiseline. Smijesa je zagrijana na uljnoj kupelji (parafinsko ulje) do temperature refluksa (150-155 °C), te je dokapano iz lijevka za dokapavanje 4-aminobenzojeve kiseline, 0,150g, otopljene u 15ml apsolutnog etanola . Zagrijavanje je nastavljeno na istoj temperaturi 4 sata , te nakon toga smijesa je ostavljena stajati na sobnoj temperaturi preko noći. Stajanjem na zraku , dolazi do stvaranja bijelog taloga , kojeg filtriramo preko Buchnerovog lijevka , ispiremo matičnicom , te sušimo na zraku . Spektar dobivenog produkta snimljen je FT-IR spektrofotometrom.
m(dobivenog Dp4-4AB)= 0,101 g

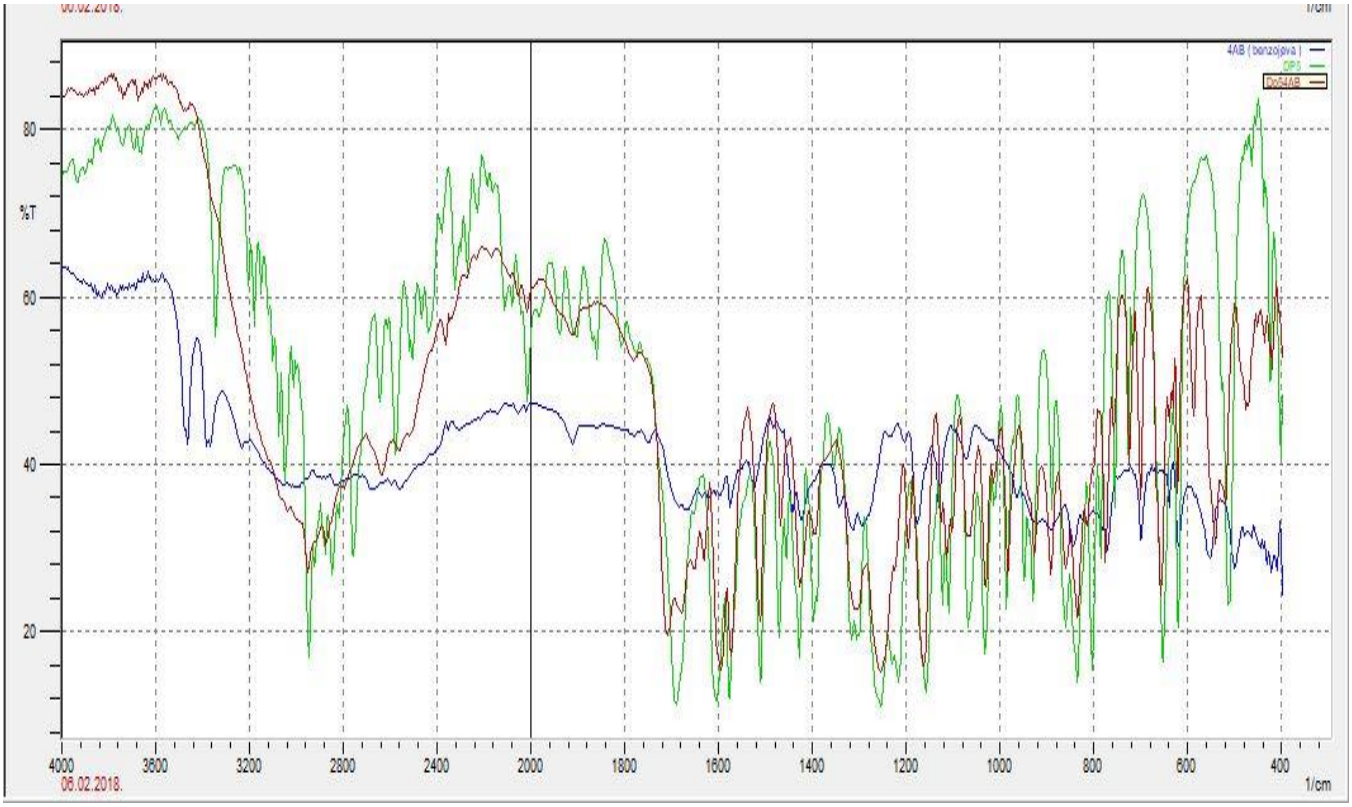
3.2.6. SINTEZA 6 : Dp5-3AB (Dp5 + 3-aminobenzojeva kiselina)

U okrugloj tikvici 0,156g aldehida Dp5 otopljeno je u 20ml apsolutnog etanola , te dodano kao katalizator 2-3 kapi octene kiseline. Smijesa je zagrijana na uljnoj kupelji (parafinsko ulje) do temperature refluksa (150-155 °C) , te je dokapano iz ljevak za dokapavanje 3-aminobenzojeve kiseline , 0,150g , otopljene u 50ml apsolutnog etanola . Zagrijavanje je nastavljeno na istoj temperaturi 4 sata , te nakon toga smijesa je ostavljena stajati na sobnoj temperaturi preko noći. Stajanjem na zraku , dolazi do stvaranja bijelo-smećkastog taloga , kojeg filtriramo preko Buchnerovog lijevka , ispiremo matičnicom , te sušimo na zraku. Spektar dobivenog produkta snimljen je FT-IR spektrofotometrom.

m(dobivenog Dp53AB) = 0,012 g

4.REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati FT-IR spektroskopije Dp5-4AB

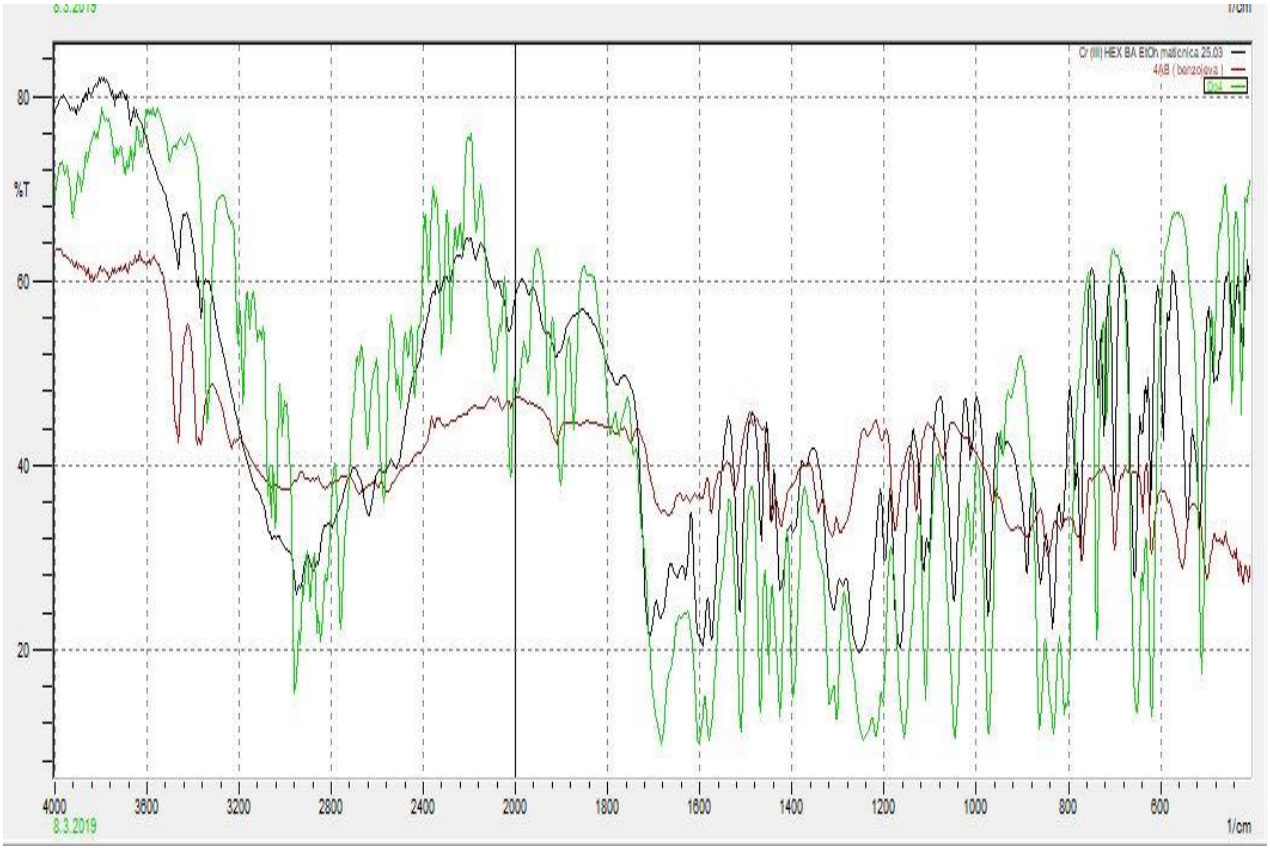


Slika 22. Usporedba FT-IR spektra dobivenog produkta Dp5-4AB (crveni graf) sa spektrima reaktanata Dp5 (zeleni graf) i 4AB (plavi graf)

Na slici 22. prikazan je spektar dobivenog produkta Schiffove baze Dp5-4AB (crveni graf), te su prikazani spektri reaktanata Dp5(dialdehida – zeleni graf) i 4AB (4-aminobenzojeva kiselina – plavi graf) koje smo koristili za sintezu dobivenog produkta. Iz dobivenih spektra možemo uočiti nekoliko značajnih vibracija koje možemo koristiti pri identificiraji spoja. U spektru Dp5 – dialdehida uočavamo vibraciju pri 1680 cm^{-1}, koju pripisujemo vibraciji istezanja C=O skupine, karakteristične karbonilne skupine za aldehide. Vibracija pri 3375 cm^{-1} koju uočavamo na spektru 4AB , karakteristična je za amino skupinu 4-aminobenzojeve kiseline. U spektru nastalog produkta Dp5-4AB (crveni graf) uočavamo vibraciju pri 1700cm^{-1} što je karakteristično za karboksilnu skupinu. Pri 1620 cm^{-1} uočava se novi maksimum koji pripisujemo istezanju C=N veze. Također uočavamo vibraciju karakterističnu za para-supstituiran benzenski prsten pri 830 cm^{-1} , te prisutnost vibracije Caromatskog – O – C istezanja pri 1255 cm^{-1}.

Iz dobivenih podataka IR spektra možemo zaključiti da nastali spoj koji smo dobili iz reaktanata 4-aminobenzojeve kiseline i dialdehida Dp5, identificira nastalu Schiffovu bazu (Dp5-4AB) te je na temelju dobivenih vibracija spektra predložena struktura nastalog spoja (Slika 37. u dodatku) .

4.2. Rezultati FT-IR spektroskopije Dp4-4AB



Slika 23. Usporedba FT-IR spektra dobivenog produkta Dp4-4AB (crni graf) sa spektrima reaktanata Dp4 (zeleni graf) i 4AB (crveni graf)

Na slici 23. prikazan je spektar dobivenog produkta Schiffove baze Dp4-4AB (crni graf), te su prikazani spektri reaktanata Dp4(dialdehida – zeleni graf) i 4AB (4-aminobenzojeva kiselina – crveni graf) koje smo koristili za sintezu dobivenog produkta. Iz dobivenih spektra možemo uočiti nekoliko značajnih vibracija koje identificiraju nastali spoj. U spektru Dp4 – dialdehida uočavamo vibraciju pri 1680 cm^{-1}, koju pripisujemo vibraciji istezanja C=O skupine, karakteristične karbonilne skupine za aldehide. Vibracija pri 3400 cm^{-1} koju

uočavamo na spektru 4AB , karakteristična je za amino skupinu 4-aminobenzojeve kiseline. U spektru nastalog produkta Dp4-4AB (crni graf) uočavamo novi maksimum pri otprilike 1620 cm^{-1} što je karakteristično za Schiffove baze. Također uočavamo vibraciju karakterističnu za para-supstituiran benzenski prsten pri 830 cm^{-1} , te prisutnost vibracije C-aromatskog – O – C istezanja pri 1215 cm^{-1}.
Iz dobivenih podataka IR spektra možemo zaključiti da nastali spoj koji smo dobili iz reaktanata 4-aminobenzojeve kiseline i dialdehida Dp4, identificira nastalu Schiffovu bazu (Dp4-4AB) te je na temelju dobivenih vibracija spektra predložena struktura nastalog spoja (Slika 35. u dodatku) .

IR spektri ostalih sintetiziranih dialdehida i dobivenih produkata Schiffovih baza prikazani su u dodatku 7. (Slika 24. do Slika 32.) ,također su i pretpostavljene strukture nastalih produkata Schiffovih baza (Slika 33. do Slika 37.). Reakcije sinteze dobivenih dialdehida uspješno su provedene prema IR rezultatima dobivenih spektra. Rezultati IR spektroskopije pokazuju da u većini spektra Schiffovih baza su prisutne su vibracije imino skupine C=N, dok vibracije skupina C=O i amino skupina , pripisujemo reaktantima koji su zaostali prilikom sinteze. Dobiveni rezultati upućuju na nedovršene reakcije ili nepovoljne reakcijske uvijete sinteze, u kojima je došlo do onečišćenja nastalih produkata, određenom količinom reaktanta (prisutnost dialdehida i amino skupine). Značajan utjecaj na sintezu konačnih produkta (Schiffovih baza) može imati nepovoljan položaj amino skupine na benzenskom prstenu aminobenzojevih kiselina. Karbokslina skupina vezana na benzenski prsten deaktivirajuča je skupina koje primarno usmjerava supstituent (amin) u meta položaj. Također značajnom utjecaju pridonosi i karbonilna skupina dialdehida koja je polarna, te sterički ometa formiranje nastalih imina, a reakcija kondenzacije se na taj način usporava ili uopće ne teče.

5.ZKLJUČAK

Schiffove baze zbog svoje jednostavnosti primjene i sinteze sve više su zastupljene u istraživanjima. Kondenzacijskim reakcijama dialdehida i primarnih amina nastaje imino veza (C=N) , uz otpuštanje vode, koja je karakteristična veza po kojoj prepoznajemo Schiffove baze. Prilikom sinteze ovih produkata potrebno je održavati blago kiselie uvijete uz specifične katalizatore kao što je CH_3COOH, kako dušik ne bi gubio svoju nukleofilnost, i kako se prvi stupanj reakcije ne bi inhibirao.

Cilj ovo rada bio je sintetizirati Schiffove baze iz aminobenzojevih kiselina i dialdehida, te identificirati spojeve pomoću FT-IR spektrometra. Korištene su različito supstituirane aminobenzojeve kiseline (para i meta položaj) koje u reakcijama s dialdehidima dale su dobivene produkte Schiffovih baza. Para-aminobenzojeve kiseline u većini reakcija sa dialdehidima dale su dobre rezultate nastalih produkata, dok meta-položaj nije u tolikoj mjeri odgovarao. Prilikom sinteze dialdehida Dp5 i 3-aminobenzojeve kiseline nije došlo do nastanka produkta, što je još jedan od dokaza da prilikom sinteze sa m-položajem amino skupine zbog reaktivnosti karbonilih skupina dialdehida i steričkih smetnji meta-položaj amino grupe ove kiseline nije pogodan. Kod nekih sinteza uočavamo nastajanje jako malih količina produkata što znači da uvjeti reakcija moraju biti strogo kontrolirani, moraju se birati precizni katalizatori i koristiti specifična otpala kako bi došlo do što boljih i većih iskorištenja reakcija.

Dobivene spojeve okarakterizirani su FT-IR spektroskopijom. Prednost FT-IR spektra je da se istodobno mjere sve frekvencije , a ne jedna po jedna, potrebna je manja energija iz izvora zračenja i vrijeme snimanja je kratko. Rezolucija i točnost su povećani jer se uz IR zračenje primjenjuje snop laserskog zračenja koji kontrolira brzinu pomičnog zrcala i vremenske intervale za sakupljanje podataka. Pratili smo vibracije istezanja karakterističnih veza navedenih spojeva i na temelju dobivenih podataka i uočavanja na spektru zaključili o kojem spoju se radi . Također smo dobivene spektre produkata usporedili sa spektrima reaktanata gdje zaključujemo da u pojedinim dobivenim produktima nalazimo zaostale reaktante, Glavne vibracije Schiffovih baza koje želimo vidjeti na spektrima je istezanje C=N veze u području 1680-1600cm^{-1}, što smo jasno uspjeli očitati iz spektra Dp5-4AB i Dp4-4AB.

Na temelju dobivenih podataka i snimljenih sinteza možemo zaključiti da je sinteza Schiffovih baza uspješno provedena te je cilj rada postignut.

6.LITERATURNI IZVORI

1. LG.Wade, Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 2017.

2. Stanley H.Pine, Organska Kemija, Školska Knjiga, Zagreb, 1994.

3. H.Vaničik, Temelji organske kemije, 1.izadnje, Varaždin, 2012.

4. T.W.Graham Solomons,C.B.Fryhle, Organic Chemistry, Wiley & Sons, New York,2009

5. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861709004263 (15.8.2019)

6. https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/dialdehyde (15.8.2019)

7. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glutaraldehyde (15.8.2019)

8. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glyoxal1 (17.8.2019)

9. National Center for Biotehnology Information, PubChem Database, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Aminobenzoic-acid (17.8.2019)

10. ECMDB, E.coli Metabolome Database, http://ecmdb.ca/compounds/M2MDB000367 (27.8.2019)

12. https://www.sielc.com/compound-3-aminobenzoic-acid.html (3.9.2019)

13. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-Aminobenzoic-acid (3.9.2019)

14. D.Drobac, Sinteza Schiffovih baza iz 2 aminobenzojeve kiseline , Završni rad , 2018

15. Slika 1. https://www.newworldencyclopedia.org/entry/Aldehyde

16. Slika 7 https://www.monomerpolymer.com/shop/polymers/dialdehyde-starch/

17. Slika 8 https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/128465?lang=en&region=HR

18. Slika9 https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/glutaraldehydesolution1001211130811?lang=en&region=HR

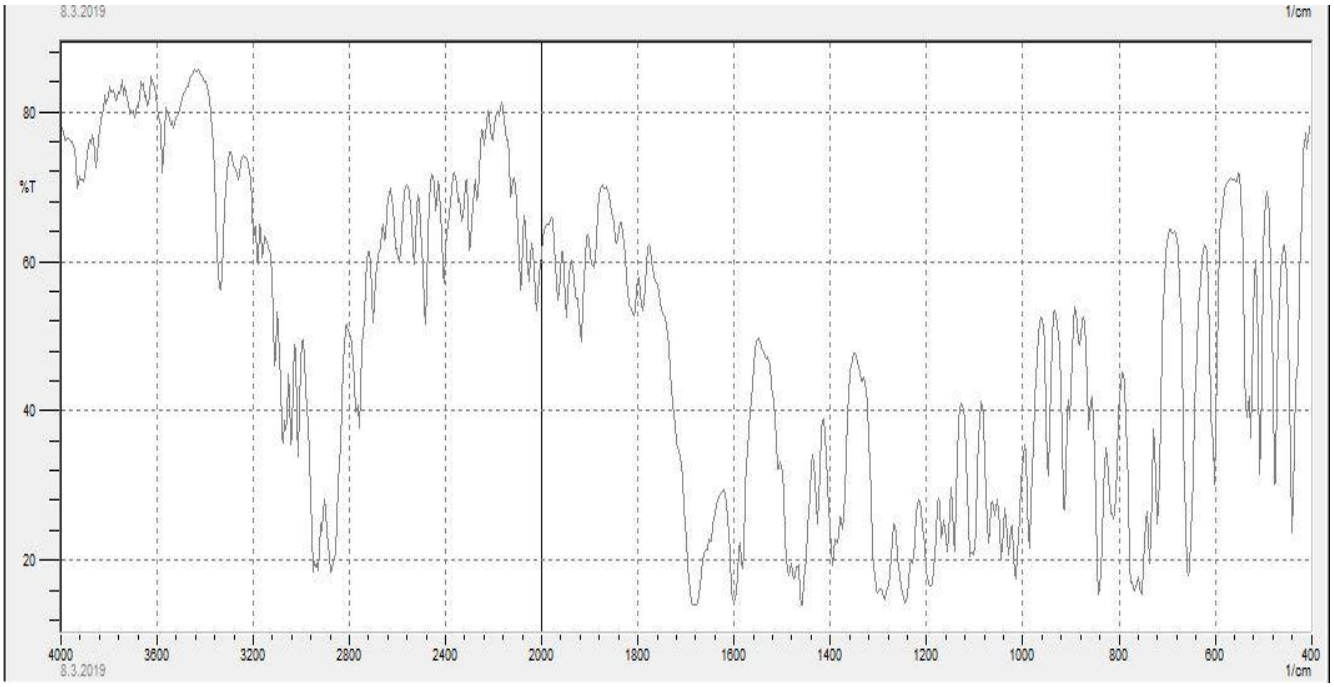
19. Slika 10 https://byjus.com/chemistry/benzoic-acid/

20. Slika 11. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/127671?lang=en&region=HR

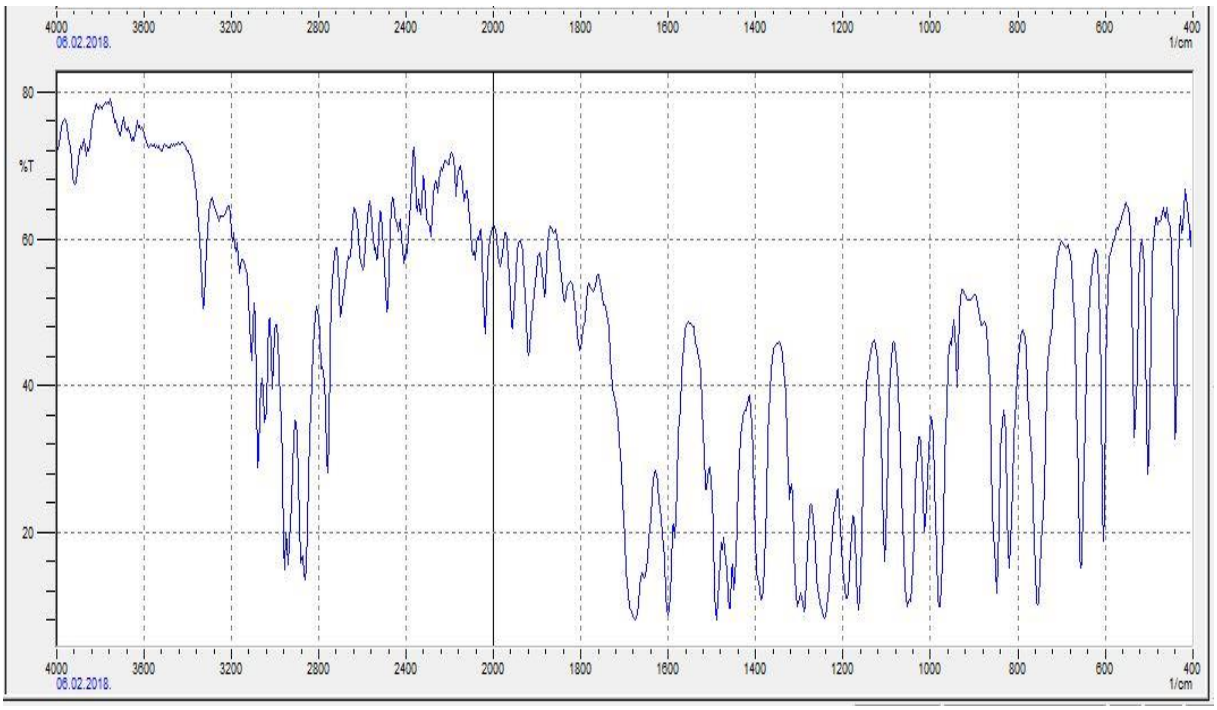
21. Slika 12. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/100536?lang=en&region=HR&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xviews-_-prodRecCold10-5

7.DODATAK

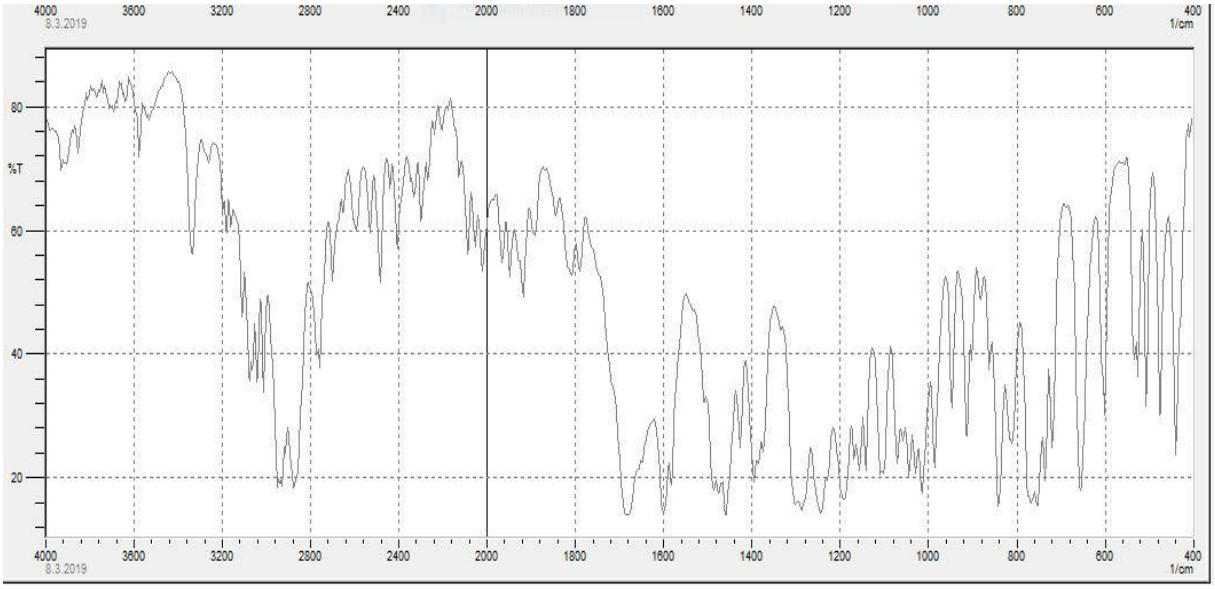
7.1. FT-IR spektri dialdehida



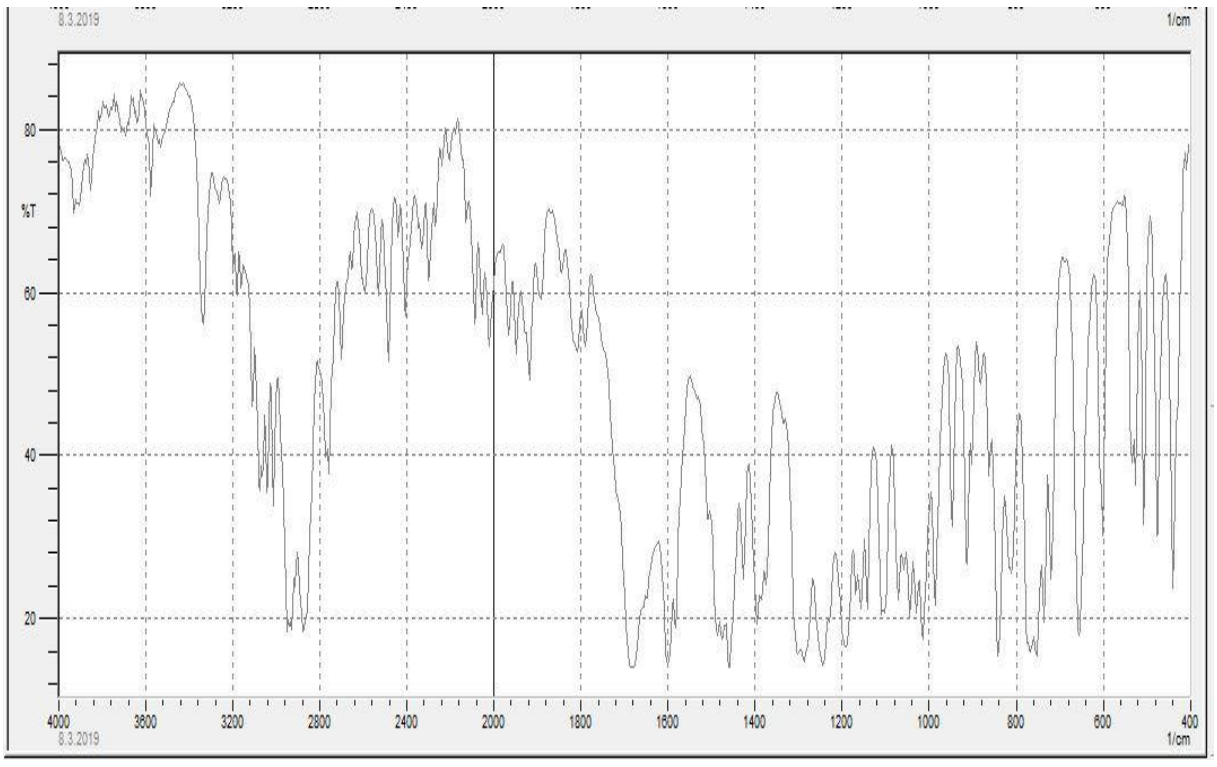
Slika 24. FT-IR spektar Dp4



Slika 25. FT-IR spektar Do4

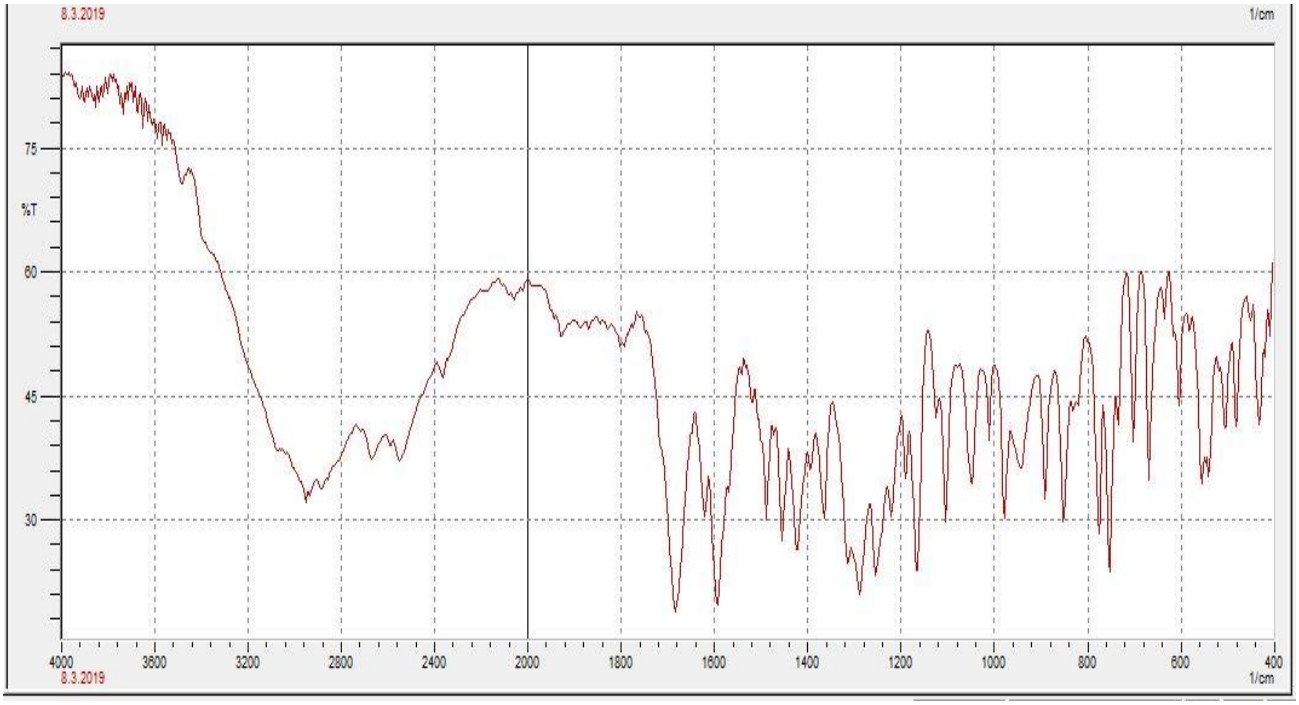


Slika 26. FT-IR spektar Do5

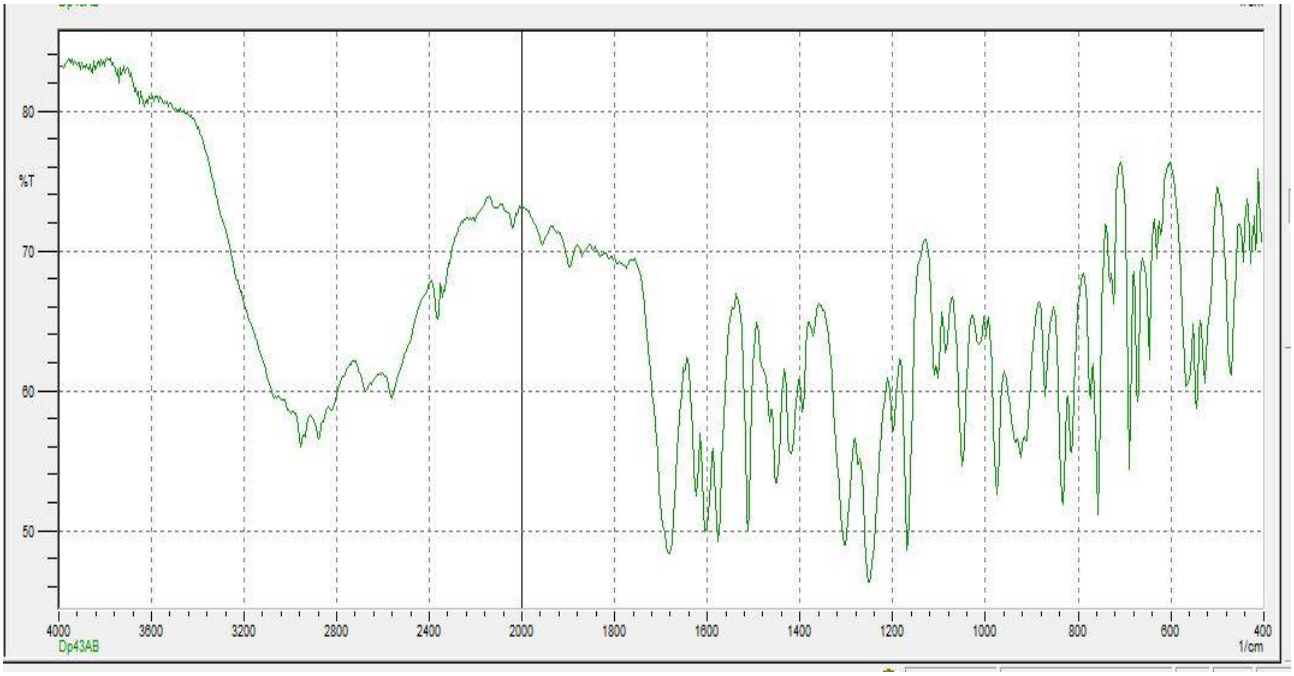


Slika 27. FT-IR Dp5

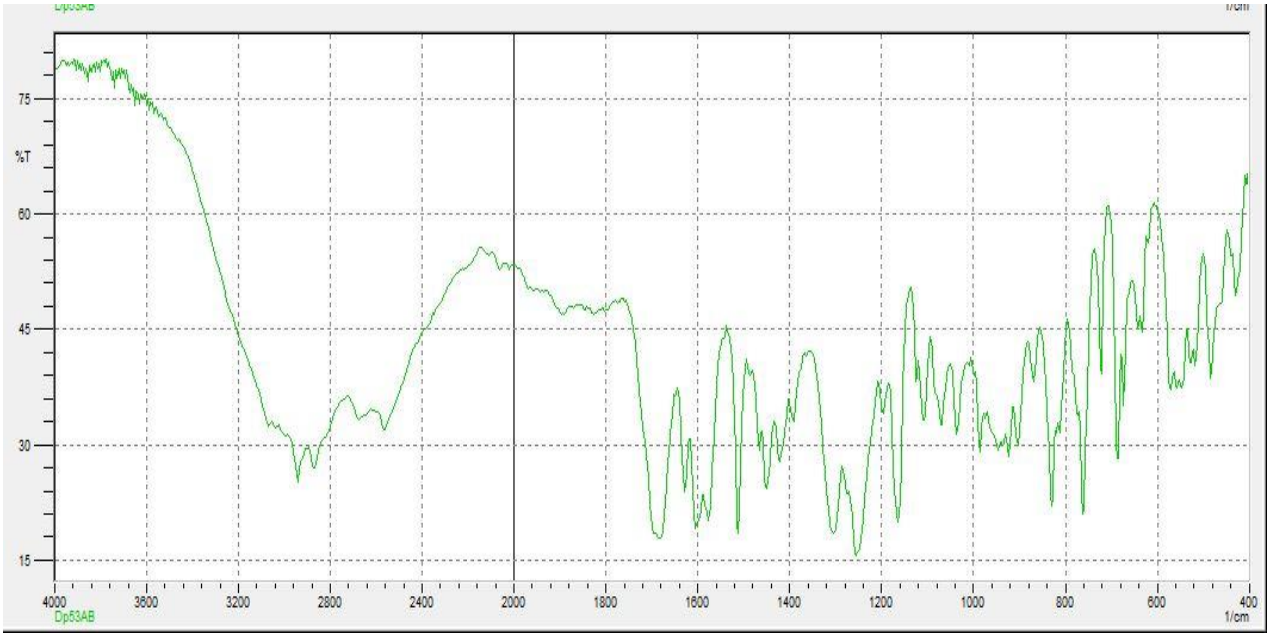
7.2. FT-IR spektri ostalih sintetiziranih Schiffovih baza



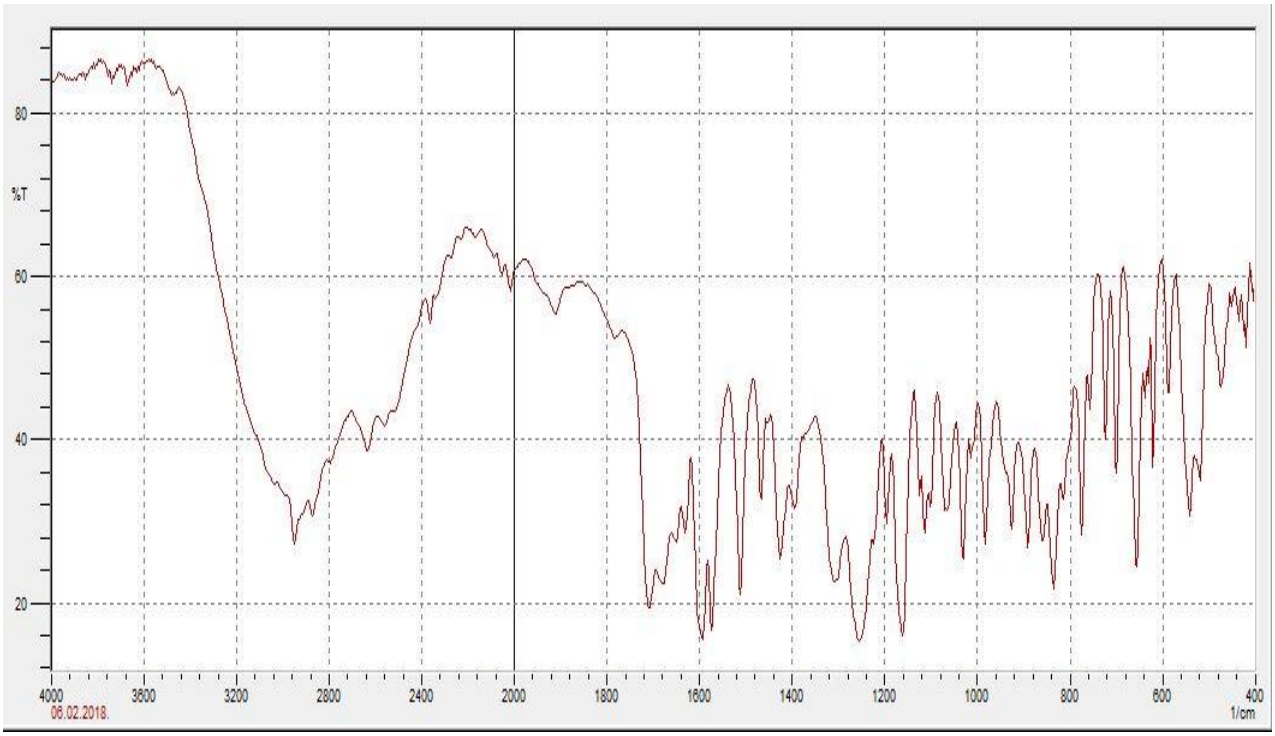
Slika 28. FT-IR spektra Do4-4AB



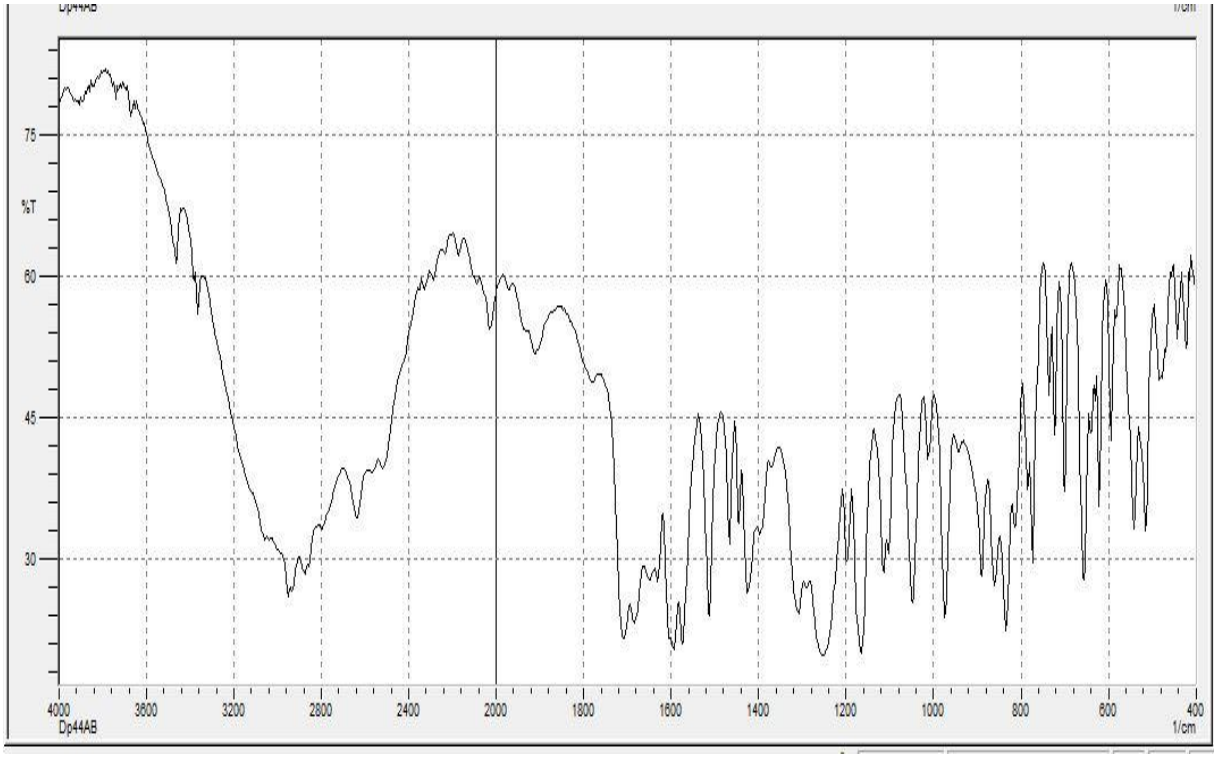
Slika 29. FT-IR spektra Dp4-3AB



Slika 30. FT-IR spektra Dp5-3AB

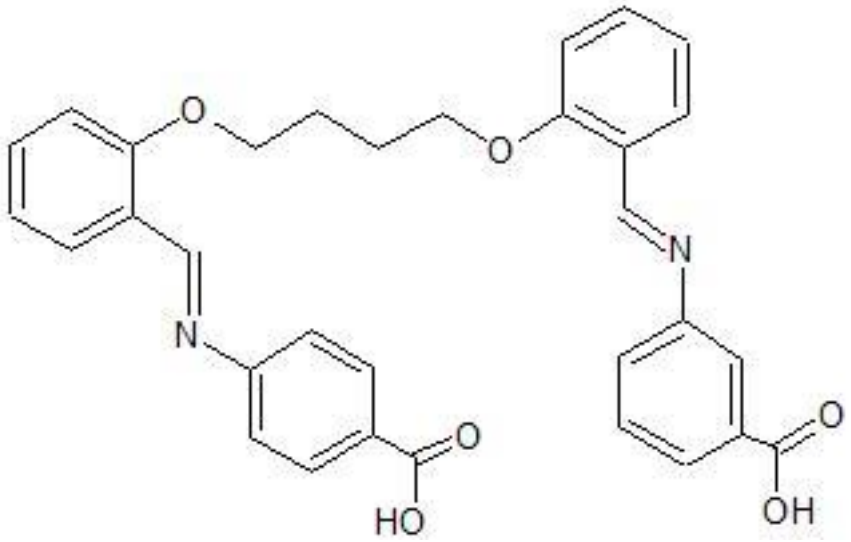


Slika 31. FT-IR spektra Dp5-4AB

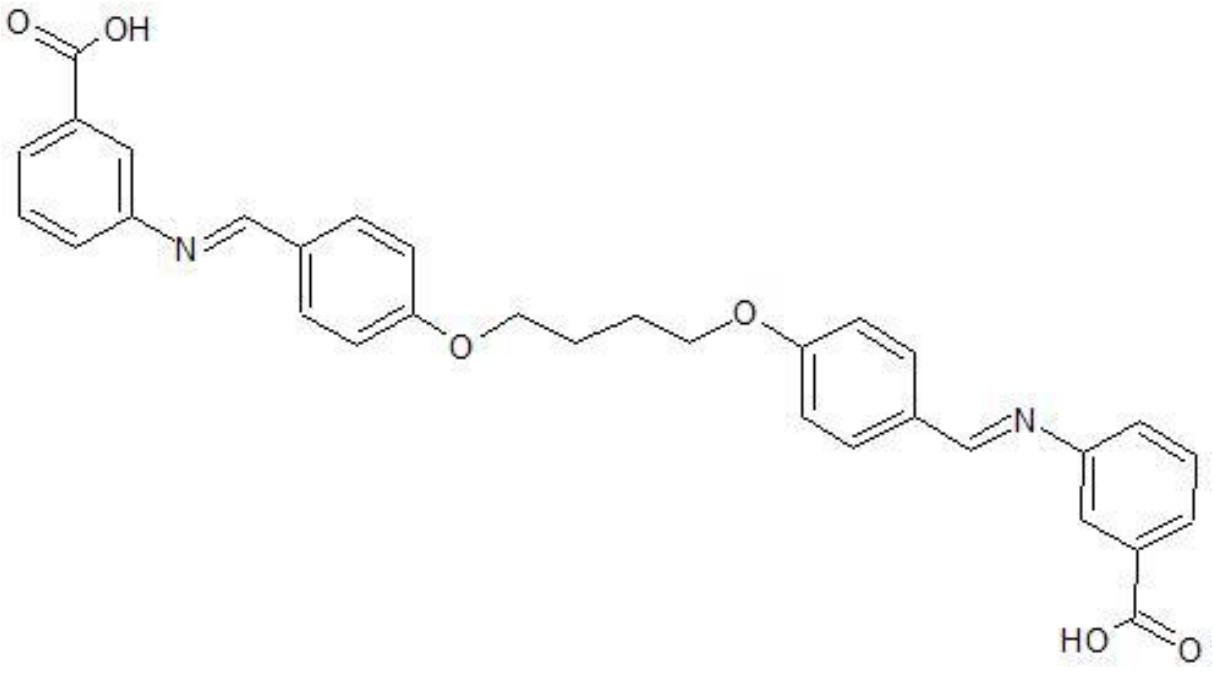


Slika 32. FT-IR Dp4-4AB

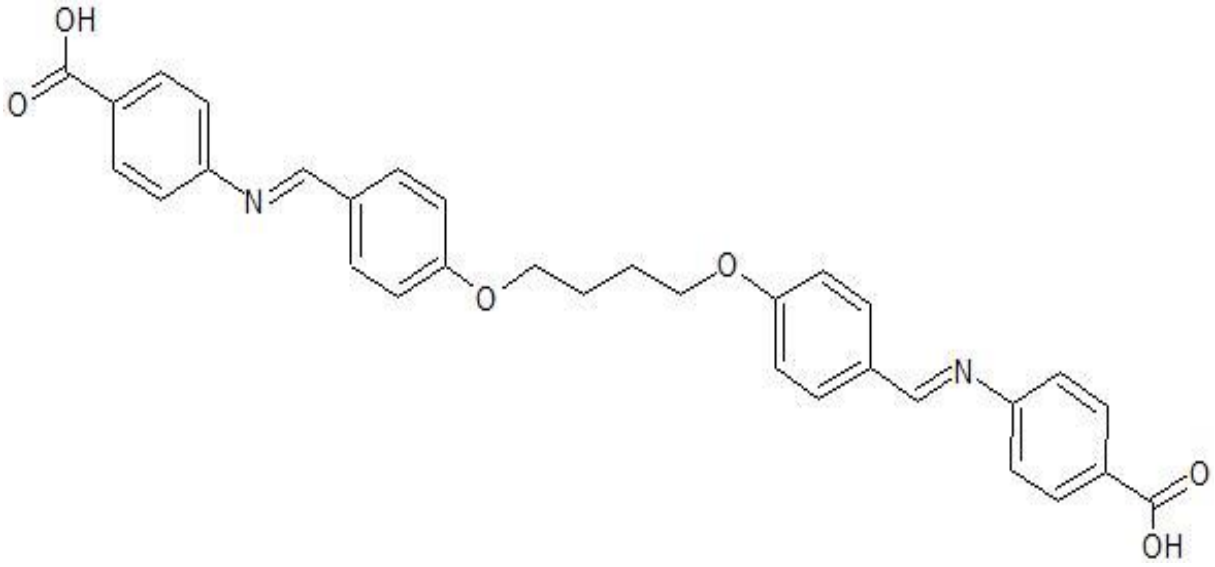
7.3. Pretpostavljene strukture sintetiziranih Schiffovih baza **:**



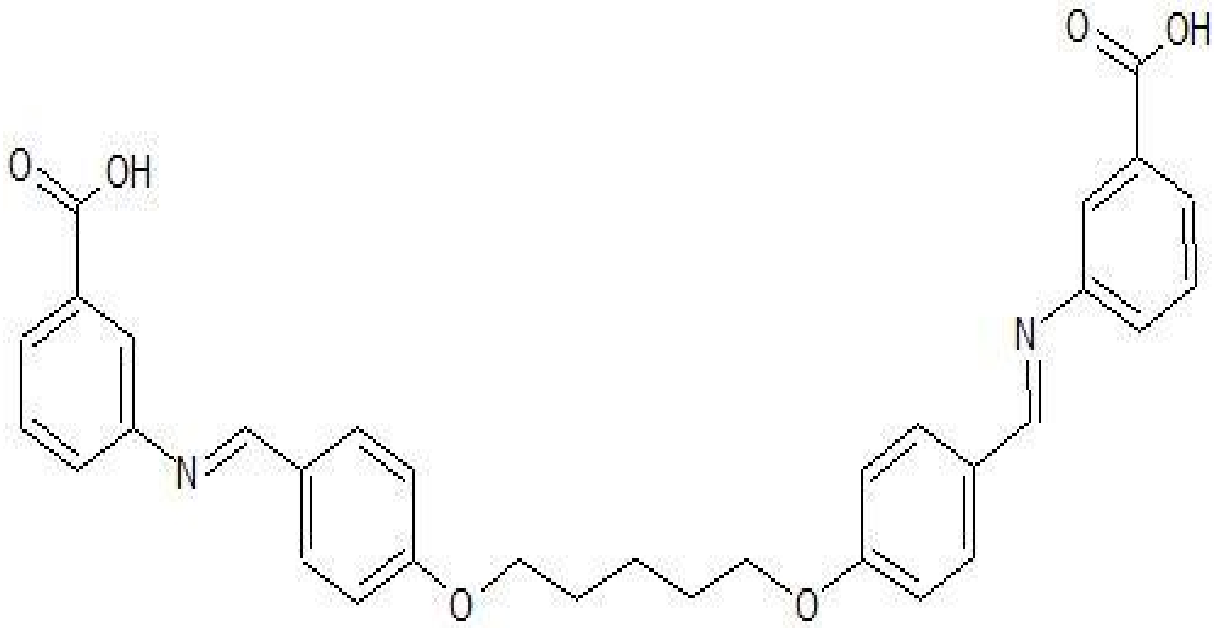
Slika 33. Pretpostavljena struktura Do4-4AB



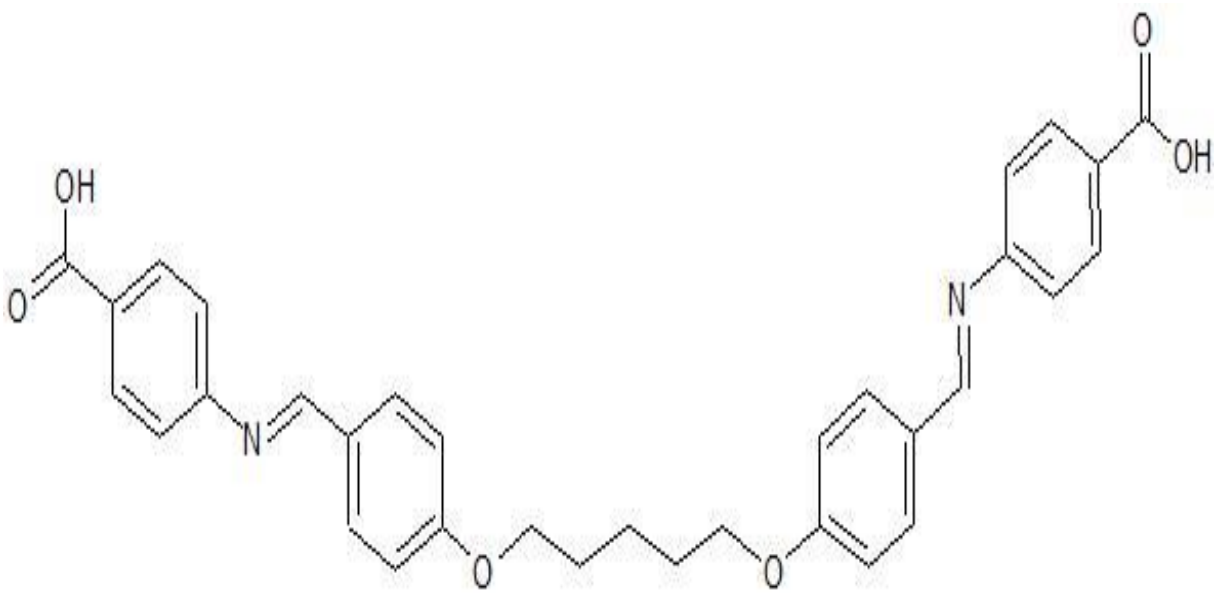
Slika 34 . Pretpostavljena struktura Dp4-3AB



Slika 35. Pretpostavljena struktura Dp4-4AB



Slika 36. Pretpostavljena struktura Dp5-3AB



Slika 37. Pretpostavljena struktura Dp5-4AB