

Sinteza i karakterizacija dialdehida dobivenih iz 3-hidroksibenzaldehida

Tot, Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:182:212932>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju

Sinteza i karakterizacija dialdehida dobivenih iz 3-hidroksibenzaldehida

Dora Tot

Završni rad

Mentor: doc.Tomislav Balić

Neposredni voditelj: mag.chem.

Andrea Dandić

Osijek 2020.

Sažetak

U ovom završnom radu opisana je priprava dialdehida iz 3-hidroksibenzaldehida i α,ω -dibromiranih alifatskih ugljikovodika. Pripravljene dialdehidi koristit će se kao polazni spojevi u sintezi makrocikličkih Schiffovih baza. Makrocikličke Schiffove baze kompleksiranjem s metalnim ionima stvaraju organo-metalne mreže koje zbog svoje porozne strukture imaju primjenu u području „zelene kemije“ za uklanjanje štetnih plinova (CO_2 , NO_x) i teških metala iz okoliša. Ciljni produkti dialdehidi **1**, **2** i **3** pripremljeni su reakcijom Williamsonove sinteze etera, u jednom reakcijskom koraku. Reakcije su provedene u blagim reakcijskim uvjetima uz upotrebu K_2CO_3 kao baze te u DMF-u kao otapalu. Dialdehidi **1**, **2** i **3** pripremljeni su u umjerenim prinosima.

Strukture pripremljenih dialdehida pretpostavljene su IR spektroskopijom te ^1H NMR spektroskopijom.

KLJUČNE RIJEČI:

Dialdehidi, 3-hidroksibenzaldehid, Williamsonova sinteza etera, Schiffove baze

Abstract

In this work preparation of dialdehydes from 3-hydroxybenzaldehyde and α,ω -dibrominated aliphatic hydrocarbons is described. The prepared dialdehydes will be used as starting compounds for the synthesis of macrocyclic Schiff bases. Macrocyclic Schiff bases, by complexing with metal ions, create organo-metal networks which, due to their porous structure, have applications in the field of "green chemistry" for the removal of harmful gases (CO_2 , NO_x) and heavy metals from the environment. Dialdehydes **1**, **2** and **3** were prepared by Williamson ether synthesis in one step reaction. Reactions were carried out in mild reaction conditions by using K_2CO_3 as base and DMF as solvent. Dialdehydes **1**, **2** and **3** were synthesized with moderate yields.

The structures of all prepared compounds were assumed by IR spectroscopy and ^1H NMR spectroscopy.

KEY WORDS :

Dialdehydes, 3-hydroxybenzaldehyde, Williamson ether synthesis, Schiff bases

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. Aldehidi.....	2
2.1.1 Fizikalna i kemijska svojstva aldehida.....	2
2.1.2 Priprava aldehida.....	3
2.1.2.1. Priprava aldehida oksidacijom alkohola.....	3
2.1.2.2. Priprava aldehida ozonolizom alkena.....	3
2.1.2.3. Priprava aldehida hidratacijom alkina.....	4
2.1.3. Reakcije aldehida.....	4
2.1.3.1. Redukcija i oksidacija aldehida.....	6
2.1.3.2. Wittigova reakcija.....	6
2.1.3.3. Cijanhidrinska reakcija.....	7
2.1.3.4. Reakcije priprave imina.....	7
2.2. Dialdehidi.....	8
2.2.1. Priprava dialdehida.....	8
2.2.1.1. S_N2 mehanizam.....	10
2.3. Infracrvena spektroskopija.....	10
2.3.1. IR spektri aldehida.....	11
2.4. NMR.....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
3.1. Priprava dialdehida.....	14
3.1.1. Priprava 3-[4-(3-formilfenoksi)butoksi]benzaldehyda (1).....	14
3.1.2. Priprava 3-[5-(3-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyda (2).....	15
3.1.3. Priprava 3-[6-(3-formilfenoksi)heksoksi]benzaldehyda (3).....	16
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	17
4.1. Uvod.....	17
4.2. Priprava dialdehida 1, 2 i 3.....	17
4.3. Rezultati FTIR-spektroskopije.....	19
4.4. Rezultati NMR spektroskopije.....	22
5. ZAKLJUČAK.....	23
6. LITERATURA.....	24
7. DODACI.....	25
7.1. Popis kratica i simbola.....	25

7.2.	^1H NMR spektri spoja 1.....	26
7.3.	^1H NMR spektri spoja 2.....	29
7.4.	^1H NMR spektri spoja 3.....	32

1. UVOD

Aldehidi su organski spojevi koji spadaju u skupinu najjednostavnijih karbonilnih spojeva. U svojoj strukturi imaju funkcionalnu karbonilnu C=O skupinu, arilnu ili alkilnu skupinu i najmanje jedan vodikov atom pa im opća formula glasi RCHO. Najjednostavniji i industrijski važan predstavnik aldehida je metanal ili formaldehid. Aldehidi su polarni spojevi a samo niži aldehidi su topljivi u vodi. Vrlo su važni kao polazni spojevi ili intermedijeri u reakcijama jer podliježu širokom spektru reakcija a najčešće reagiraju nukleofilnom adicijom na karbonilnu skupinu. Reaktivni su zbog polarnosti karbonilne skupine i kiselog vodikovog atoma u njihovoj strukturi. Mogu se pripremiti brojnim reakcijama kao što su primjerice oksidacija primarnih alkohola uz određene katalizatore, hidratacija terminalnih alkina i ozonoliza [1,2].

Dialdehidi su organski spojevi koji nastaju reakcijom aldehida i α , ω -dibromiranog alifatskog ugljikovodika. Sintetiziraju se uz specifične katalizatore i uvjete [3]. Reagiraju slično kao i aldehidi, a najčešći način njihove pripreme jest Williamsonova sinteza etera. Kondenzacijom primarnih amina sa karbonilnim spojevima nastaju produkti koji sadrže dvostruku C=N vezu, nazivaju se imini, odnosno Schiffove baze. One posjeduju kelirajuća svojstva pa se koriste za pripremu kompleksa prijelaznih metala. Osobito je važno njihovo antitumorsko djelovanje te njihova primjena u izradi različitih ionoselektivnih elektroda za analizu onečišćenja okoliša u analitičkoj kemiji [4].

Prema tome, svrha ovog završnog rada jest sinteza dialdehida koji će se koristiti kao polazni spojevi za pripremu makrocikličkih Schiffovih baza. Makrocikličke Schiffove baze važne su jer u reakciji s metalnim ionima mogu stvarati organo-metalne platforme koje bi se mogle udruživati u mreže, složene trodimenzionalne motive, što je budućnost „zelene kemije“ [4].

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Aldehidi

Aldehidi su organski spojevi koji u svojoj strukturi sadrže karbonilnu skupinu. Karbonilna skupina je nezasićena i polarna tako da se njihove reakcije lako povezuju s elektronskim teorijama. Podliježu kemijskim reakcijama koje su karakteristične za karbonilnu skupinu. Aromatski aldehid, benzaldehid je mirisna komponenta mnogih prirodnih tvari. Aldehidi su na srednjem oksidacijskom stupnju između alkohola i karboksilnih kiselina, a mogu se pripremiti oksidacijom ili u posebnim slučajevima redukcijom odgovarajućih polaznih spojeva. Priprava aldehida obično zahtijeva posebne reagense i tehnike jer aldehidi lako dalje oksidiraju u karboksilne kiseline. Najrašireniji oksidansi za pripravu su kromovi spojevi. Najvažnije se karakteristike karbonilne skupine mogu predvidjeti ispitivanjem njene elektronske strukture. Ugljikov atom je vezan za elektronegativni kisik pa stoga neravnomjernost elektronske gustoće uzrokuje permanentan električni dipol. Sterički utjecaji također mogu biti odgovorni za reaktivnost aldehida, karbonilni ugljik i tri atoma s kojima je povezan leže u zajedničkoj ravnini s veznim kutovima od oko 120° , ugljikov atom je sp^2 hibridiziran čija se p -orbitala preklapa s p -orbitalom kisikova atoma [5].

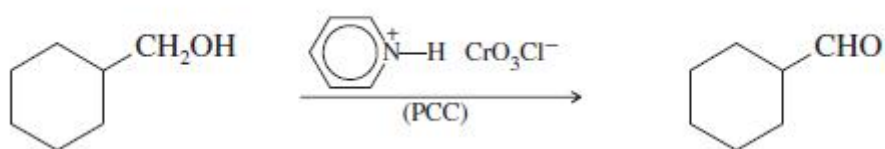
2.1.1 Fizikalna i kemijska svojstva aldehida

Aldehidi su polarni spojevi te zbog toga imaju viša vrelišta od ugljikovodika, ali međusobno ne stvaraju vodikove veze pa imaju niža vrelišta od alkohola i karboksilnih kiselina. Iako se čisti aldehidi i ketoni ne mogu međusobno povezivati vodikovom vezom, mogu se ponašati kao akceptori vodika s drugim spojevima koji sadrže veze O-H i N-H. Razlog tome je što u svojoj strukturi i aldehidi i ketoni posjeduju nevezne elektronske parove. Prema tome, vodikov atom iz hidroksilne skupine alkohola ili vode može tvoriti vodikovu vezu s neveznim elektronima karbonilnog atoma kisika. Industrijski važni predstavnik formaldehid dobiva se oksidacijom metanola a 37% vodena otopina formaldehida, formalin koristi se kao dezinficijens, antiseptik, sredstvo za balzamiranje [1,5].

2.1.2 Priprava aldehida

2.1.2.1. Priprava aldehida oksidacijom alkohola

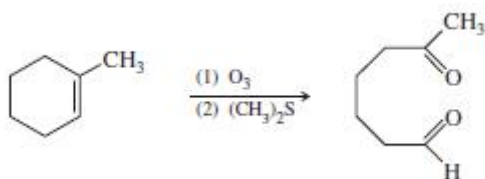
Najčešće korištena metoda za pripravu aldehida je oksidacija primarnog alkohola, kod koje je veoma bitan pažljiv izbor oksidansa (većina oksidansa koji oksidiraju primarni alkohol dovoljno je jaka da oksidira i aldehide) jer se aldehyd može dalje oksidirati u karboksilnu kiselinu. Reakcija se mora izvoditi u prisustvu bezvodnog oksidansa (PCC – piridinijev klorokromat) u sprječavanju nastanka hidrata i oksidacija se zaustavlja na aldehidu. Piridinijev klorokromat oksidira većinu primarnih alkohola u aldehide uz vrlo dobar prinos (Slika 1) [5].



Slika 1. Priprava aldehida oksidacijom alkohola [5]

2.1.2.2. Priprava aldehida ozonolizom alkena

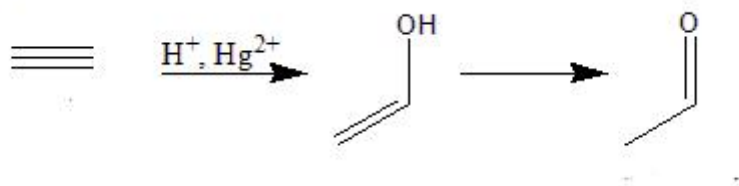
Jedna od reakcija priprave aldehida jest ozonoliza, cijepanje alkena koje je praćeno redukcijom. To je korisna sintetska metoda zbog dobrog iskorištenja reakcije (Slika 2). Formaldehyd može nastati ozonolizom alkena koji su prisutni u zraku zatvorenih prostora, najčešće su to monoterpeni koji se nalaze u mnogim potrošačkim proizvodima, kao što su osvježivači zraka. Reakcije ozonolize ovise o koncentraciji alkena u prostoru. Reakcija ozonolize je reakcija adicije prilikom koje alken s ozonom daje bogati energetski primarni ozonoid koji se brzo razgradi u karbonil i biradikal (Criegee-ov radikal) [6].



Slika 2. Priprava aldehida ozonolizom alkena

2.1.2.3. Priprava aldehida hidratacijom alkina

Aldehidi se također mogu pripremiti hidratacijom terminalnih alkina adicijom vode uz katalizatore H_2SO_4 i živinih soli te uz spoj disamilboran nastaje anti-Markovnikovljev produkt nakon čega slijedi tautomerizacija (Slika 3) [5].



Slika 3. Priprava aldehida hidratacijom alkina

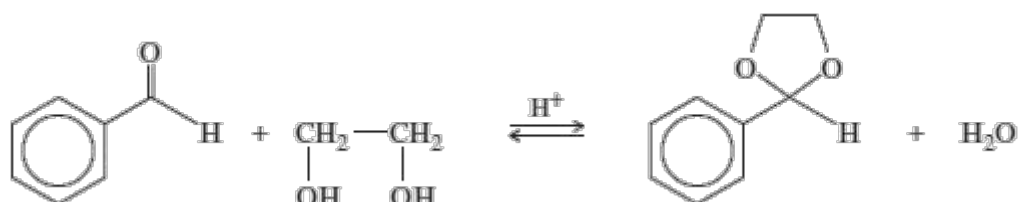
2.1.3. Reakcije aldehida

Nukleofilna adicija je adicijska reakcija na karbonilnu skupinu pri čemu dolazi do nastajanja veze između karbonilnog ugljika i reagensa bogatog elektronima. Mnoge adicijske reakcije katalizirane su kiselinom, u kiseloj otopini prisutna je mala značajna koncentracija protoniranih karbonilnih skupina (konjugiranih kiselina). Konjugirana je kiselina mnogo reaktivniji elektrofil nego neutralni karbonilni spoj. Reaktivnost karbonilne skupine proizlazi iz elektronegativnosti kisikova atoma i polarizacije dvostruke veze ugljik-kisik.

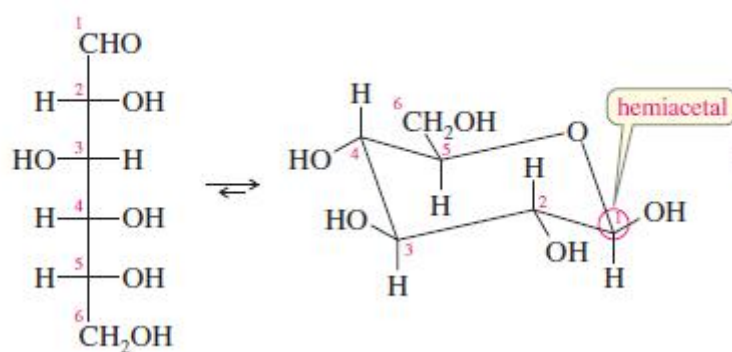
Elektrofilni karbonilni ugljikov atom je sp^2 hibridiziran i planaran, prema tome nukleofil može prići karbonilnom ugljiku s obje strane dvostruke veze s jednakom vjerojatnošću.

Nastajanjem četvrte veze mijenja se geometrija na ugljikovu atomu iz trigonalne planarne u tetraedarsku [5].

Adicijom jednog mola alkohola na aldehid nastaje poluacetal, kisikov se atom alkohola veže na ugljikov, a vodik hidroksilne skupine na karbonilni kisikov atom. Adicijom vode (hidratacija) na karbonilnu skupinu nastaju dihidroksi-spojevi to jest hidrati (Slike 4 i 5). Tako dobiveni hidrati nazivaju se gem-dioli jer imaju dvije hidroksilne skupine na istom ugljikovom atomu. Tioli (merkaptani), sumporni spojevi analogni alkoholima, lako reagiraju s aldehidima dajući tioacetale. Tioli reagiraju brže od alkohola jer je sumporov atom nukleofilniji od kisikova [1,5].



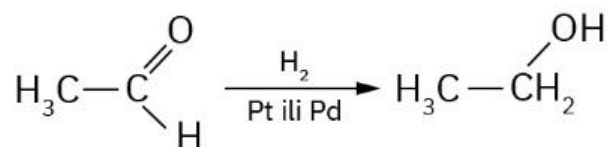
Slika 4. Reakcija pripreve poluacetala [5]



Slika 5. Reakcija pripreve poluacetala iz glukoze [5]

2.1.3.1. Redukcija i oksidacija aldehida

Redukcija aldehida je važna metoda priprave primarnih alkohola (Slika 6). Karboksilne kiseline nastaju oksidacijom aldehida. Kompleksni metalni hidridi (NaBH_4 , LiAlH_4) lako reduciraju aldehide u alkohole [1].



Slika 6. Reakcija redukcije aldehida

2.1.3.2. Wittigova reakcija

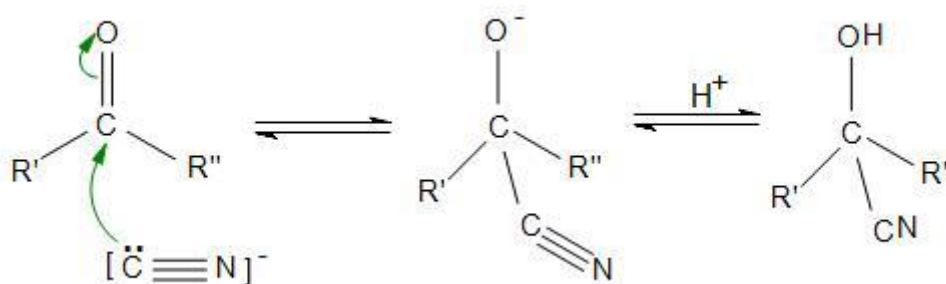
Georg Wittig 1945 godine otkrio je način adicije fosforom stabiliziranih karbaniona (fosforov ilid – molekula bez električnog naboja, posjeduje negativno nabijen ugljikov atom vezan za pozitivno nabijen heteroatom) na aldehide i ketone, pri čemu nastaje alken (Slika 7). U Wittigovoj sintezi sudjeluju aldehyd ili keton i fosfoni ilid a rezultira nastankom odgovarajućeg alkena i fosfin oksida. Početni korak u mehanizmu reakcije jest nukleofilna adicija negativno nabijenog atoma ugljika ilida na karbonilni ugljikov atom. Pri tome nastaje međuprodukt betain, koji procesom ciklizacije prelazi u međuprodukt oksafosfetan. Daljnjim tijekom reakcije dolazi do eliminacije i nastajanja alkena [5].



Slika 7. Wittigova reakcija

2.1.3.3. Cijanhidrinska reakcija

Reakcija aldehida ili ketona s cijanovodikom (HCN) ili cijanidnim ionom (CN^-) naziva se cijanhidrinska reakcija. CN^- se adira na karbonilnu skupinu aldehida ili ketona pri čemu nastaju 2-hidroksinitrili tj. cijanhidrini. Formaldehid najbrže reagira s HCN dok većina ostalih aldehida također reagira brže od ketona te imaju konstante ravnoteže koje pogoduju stvaranju cijanhidrina. Prvi korak reakcijskog mehanizma podrazumijeva nukleofilni napad CN^- na karbonilni ugljik tvoreći alkoksid koji protoniranjem daje cijanhidrin (Slika 8) [5].



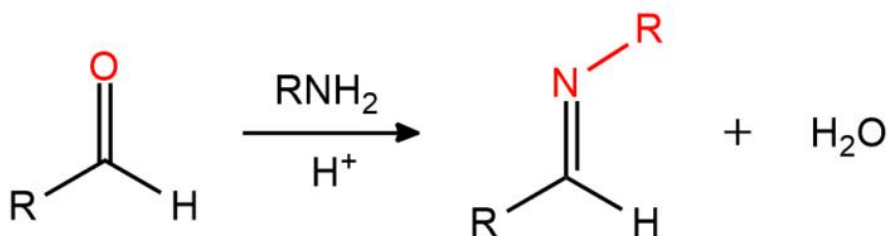
Slika 8. Cijanhidrinska reakcija

2.1.3.4. Reakcije priprave imina

Reakcijom primarnog amina ili amonijaka s aldehidom ili ketonom nastaju imini, spojevi koji sadrže dvostruku C=N vezu na mjestu karbonilne skupine (Slika 9). Imini su poznati kao sintetski intermedijeri u biosintezi i industrijskim sintezama. Bazičnog su karaktera, a supstituirani imin se naziva Schiffova baza. Priprava imina reakcijom primarnog amina ili amonijaka s aldehidom ili ketonom je primjer reakcije kondenzacije u kojoj dolazi do spajanja dvije ili više molekula i gubitka male molekule (alkohola ili vode). Mehanizam priprave imina podrazumijeva kiselo kataliziranu adiciju nukleofila amina na karbonilnu skupinu.

Napad amina praćen deprotoniranjem dušikovog atoma daje nestabilni međuprodukt karbinolamin.

Karbinolamin prelazi u imin dehidratacijom, formiranjem dvostruke veze uz izlazak vode [5].



Slika 9. Reakcija priprave imina

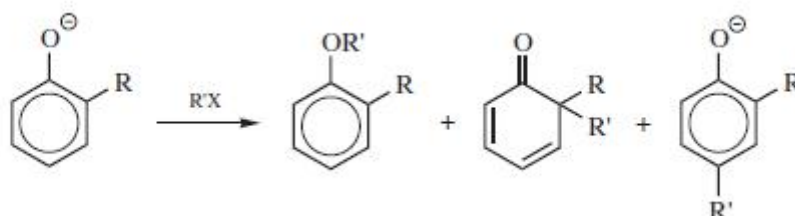
2.2. Dialdehidi

Dialdehidi su organski spojevi koji nastaju reakcijom aldehida i α , ω -dibromiranog alifatskog ugljikovodika uz specifične katalizatore i uvjete. To su najčešće reakcije polimerizacije u duge lance aldehida ili intramolekulska kondenzacija. S obzirom na to da se za pripravu dialdehida kao polazni spojevi koriste aldehidi njihove reakcije i mehanizmi su slični kao i kod običnih aldehida. Većina dialdehida se koriste kao pesticidi, antioksidansi ili dezinfekcijska sredstva. Najjednostavniji predstavnik skupine dialdehida je glioksal poznat pod nazivom oksalaldehid ili etandial molekulske formule C₂H₂O₂ [3].

2.2.1. Priprava dialdehida

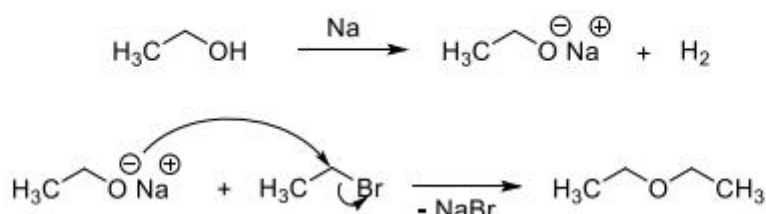
Fenoksidni ioni, analogno enolatnim anionima podliježu C-alkiliranju ili O-alkiliranju (Slika 10). To su nukleofili čiji je negativni naboj delokaliziran između ugljika i kisika, stoga oni podliježu S_N2 alkiliranju stvarajući nove C-C ili C-O veze. U otopinama enolatni anioni preferiraju C-alkiliranje što ih čini korisnim međuproduktima za formiranje nove C-C veze u organskim sintezama. Solvatacija kisika u protičnim otapalima smanjuje kisikovu nukleofilnost prema tome dolazi do C-alkiliranja, dok je u polarnim aprotičnim otapalima rezultat O-alkiliranje.

U plinskoj fazi enoladni anioni preferiraju *O*-alkiliranje, S_N2 reakcijom dobivaju se isključivo *O*-alkilirani produkti zbog toga što je energetska barijera manja za njih nego za *C*-alkilirane produkte. Mali kationi kao (Li^+) se čvrsto vežu za kisik što rezultira *C*-alkiliranjem, dok veliki kationi kao (K^+) preferiraju *O*-alkiliranje [5,7].



Slika 10. *O*-alkiliranje fenoksidnog aniona [8]

Williamsonova sinteza etera je najčešća reakcija *O*-alkiliranja, a odvija se S_N2 mehanizmom. Jedna je od najčešćih metoda za pripremu asimetričnih i simetričnih etera. U reakciji sudjeluju odgovarajući alkoksid i alkil-halogenid. U mehanizmu nukleofil, alkoksidni ion, reagira sa elektrofilnim ugljikovim atomom alkil-halogenida pri čemu nastaje nova C-O veza. Veliki supstituenti smanjuju reaktivnost alkilhalogenida u reakcijama zbog steričkih smetnji. Alkil halogenid mora biti primaran kako bi se izbjegla *E2* reakcija, koja bi rezultirala sintezom alkena. Izbor otapala također igra važnu ulogu, preferirano je aprotosko otapalo (acetonitril, DMF) koje povećava nukleofilnost alkoksida kako ne bi došlo do *E2* reakcije. U klasičnoj Williamsovoj sintezi kao baza se koristi Na kako bi se generirao alkoksidni ion. Baza mora biti jaka kako bi deprotonirala alkohol. Najčešće se koriste natrijevi ili kalijeve hidridi koji formiraju alkoksid i vodik koji izlazi iz otopine i tako ne sudjeluju u reakciji (Slika 11). Kada nisu potrebni strogi uvjeti u reakciji koristi se K_2CO_3 koja je također dobra baza jer nastaje CO_2 koji izlazi iz otopine te ne sudjeluje dalje u reakciji [9,10].



Slika 11. Općeniti mehanizam Williamsonove sinteze etera

2.2.1.1. S_N2 mehanizam

Za S_N2 mehanizam (supstitucija, nukleofilna, bimolekularna) specifično je da brzina reakcije ovisi o koncentracijama i supstrata i nukleofila. Također brzina reakcije se smanjuje u reakciji s određenim nukleofilom s povećanjem veličine alkilhalogenida te je konfiguracija supstitucijskog produkta inverzna u usporedi s konfiguracijom polaznog kiralnog alkilhalogenida. Inverzija konfiguracije rezultat je napada nukleofila sa stražnje strane alkilhalogenida. U prijelaznom stanju ugljikov je atom na kojem se supstitucija događa potpuno vezan za tri supstituenta a djelomično vezan s nukleofilnom i izlaznom skupinom. Za ovu reakciju pogoduju reagensi koji nisu sterički ometeni, dakle metil halogenidi ili primarni halogenidi. Nukleofil mora biti jaka Lewisova baza, baza je uvijek jači nukleofil nego konjugirana kiselina. Veća koncentracija nukleofila pogoduje brzini reakcije, otapalo mora biti polarno aprotosko (DMF, DMSO, acetonitril) te ima snažan utjecaj na reakciju. Aprotosko otapalo ne sadržava N-H ili O-H skupine, ono ima snažan utjecaj na reakciju zbog toga što se anion ne otapa pa je stoga reaktivniji. Na primjer fluoridni ion slab nukleofil u protičnim otapalima može biti dobar nukleofil u aprotičnim otapalima. U reakciji KF s otapalom 18-Crown-6 dolazi do otapanja kalija te do supstitucije slabo topivog fluoridni iona [5].

Izlazna skupina mora biti elektron odvlačeća skupina da bi se stvorio parcijalno pozitivan naboj na ugljiku. Kod izlaznih skupina bitno je da što je slabija baza nakon izlaženja skupine to je bolja izlazna skupina. Dobre izlazne skupine za S_N2 reakciju su halidi, sulfati, sulfonati i fosfati [5].

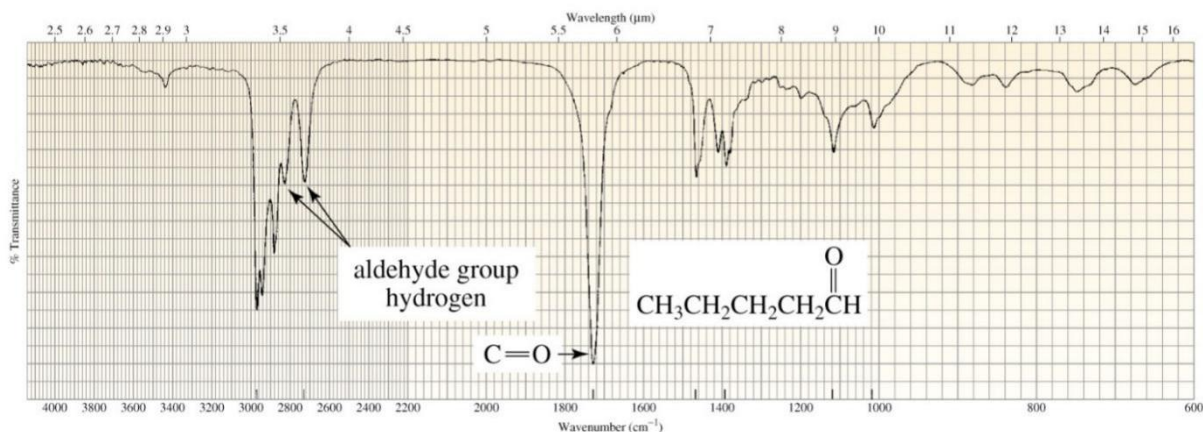
2.3. Infracrvena spektroskopija

Apsorpcija energije različitih područja elektromagnetskog zračenja pobuđuje na različite načine molekulu. Zračenje u infracrvenom području odgovara energiji koja izaziva molekulske vibracije. Uzorak izložen infracrvenom zračenju, uz kontinuiranu promjenu njegove valne duljine, apsorbira u spektrofotometru upadno zračenje koje po energiji odgovara pojedinim molekulskim vibracijama. Prilikom sinteze, dobiveni produkt se mora identificirati i tako odrediti njegova struktura [11].

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. Infracrveno područje spektra, čije su frekvencije niže od frekvencija vidljivog spektra, a više od mikrovalnih i radiofrekvencija, obuhvaća valne duljine od oko $8 \times 10^{-7} \text{ m}$ do $1 \times 10^{-4} \text{ m}$. 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 striženje, zibanje, klaćenje i uvijanje. Sve molekule ne apsorbiraju IR zračenje, molekula apsorbira IR zračenje samo ako se tijekom vibracije mijenja dipolni moment molekule. Infracrveni spektrometar temeljen na Fourierovoj transformaciji (FT-IR) koristi se interferometrom za dobivanje spektra. Glavni dijelovi su izvor zračenja, interferometar, uzorak, detektor, pojačivač signala, konvertira signala i računalo. Infracrveno svjetlo prolazi kroz interferometar zatim kroz ispitivani uzorak. Izravno snimljen signal zove se interferogram i on predstavlja svjetlosni izlaz funkcije pozicije ogledala. Pomoću Fourierove transformacije se obrađuju rezultati tako da se dobiveni podaci pretvaraju u svjetlosni izlaz kao funkcija valnog broja, tj. pretvaraju se u spektar uzorka [11].

2.3.1. IR spektri aldehida

Vibracije istezanja karbonilne skupine jednostavnih aldehida pojavljuju se oko 1725 cm^{-1} , dok alifatski i aromatski aldehidi prikazuju karbonilne veze u rasponu od $1740\text{-}1720 \text{ cm}^{-1}$ i $1720\text{-}1680 \text{ cm}^{-1}$. Karbonilna skupina ima veliki dipolni moment što rezultira jakom apsorpcijom IR zračenja. Osim vrpce koje su karakteristične za istezanje karbonilne skupine aldehyd pokazuje dvije apsorpcije istezanja C-H veze pri oko 2710 i 2810 cm^{-1} (Slika 12) [5].

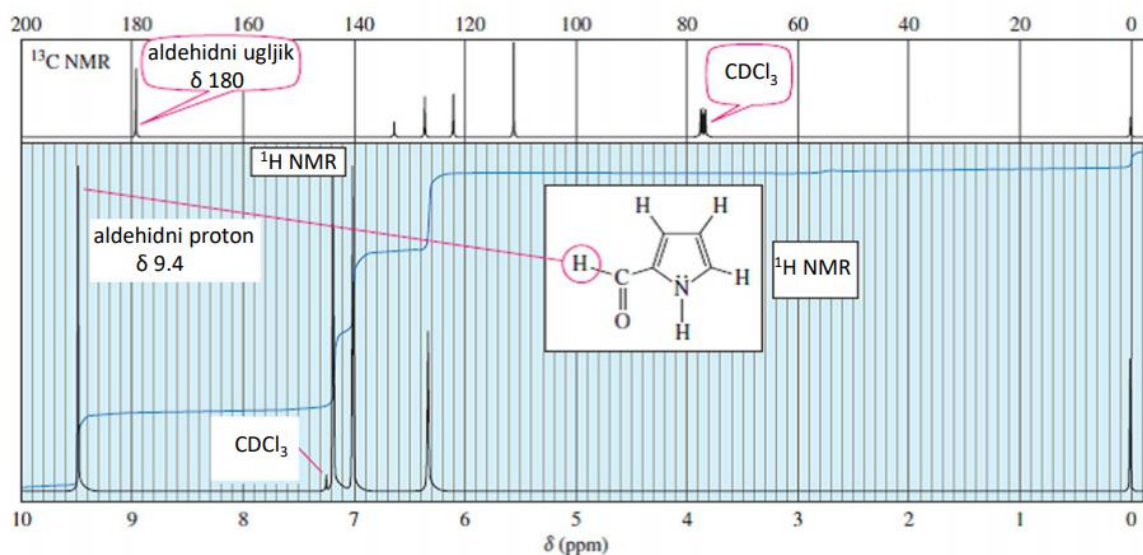


Slika 12. IR spektar aldehida [5]

2.4. NMR

Nuklearna magnetska rezonancija je nezaobilazna tehnika u identifikaciji i određivanju struktura organskih spojeva, te u izučavanju dinamike i svojstava molekula u tekućem i čvrstom stanju. Ova vrsta spektroskopije uključuje energijske promjene atomskih jezgara, za što je nužno magnetsko polje da bi se te promjene zapazile. NMR se primjenjuje u medicinskoj dijagnostici (MRI, Magnetic Resonance Imaging), za kliničke pretrage i praćenje metaboličkih procesa (MRS, Magnetic Resonance Spectroscopy), u prehrambenoj tehnologiji i biotehnologiji (za kontrolu masnoća, praćenja zamrzavanja, određivanje autentičnosti vina, čokolade, mlijeka), u poljoprivredi za utvrđivanje vlažnosti i sastava žitarica, praćenje štetnih tvari u tlu, u kemijskoj industriji za određivanje čistoće i sastava produkata reakcija, otapala itd. Rezonancija je analogna riječi apsorpcija u IR spektroskopiji i označava apsorpciju energije vezane uz promjenu nuklearnih energijskih stanja. Elementi koji su najčešće prisutni u organskim spojevima su ugljik i vodik. Stoga dvije jezgre koje se najčešće istražuju u NMR-u organskoj kemiji jesu vodik (^1H) i manje zastupljeni izotop ugljika (^{13}C). Da bi jezgra bila magnetski aktivna i mogla proizvesti signal magnetske rezonancije ona mora imati neparan broj protona odnosno neutrona ili neparan broj protona i neutrona (maseni broj). ^1H i ^{13}C zadovoljavaju taj uvjet. Spektralni parametri su kemijski pomak δ , konstantu sprege spin-spin (J), relativni intenzitet signala a sadrži položaj signala, broj signala, intenzitet signala (područje ispod pika) i cijepanje signala (multipliciteti). Referentna točka NMR spektra je definirana položajem tetrametilsilana (TMS) kao 0 ppm [12].

Kemijski pomak je mjera koliko je neki signal daleko od referentnog signala. Uobičajena ljestvica za kemijske pomake = δ . TMS (standard) daje jedan signal i u ^1H i ^{13}C spektrima NMR-a na nižim poljima od većine poznatih molekula. Desno od TMS kojem se pripisuje 0 ppm su negativne (-), a lijevo pozitivne (+) vrijednosti kemijskih pomaka. U ^1H NMR spektru pik aldehydne skupine se pojavljuje na 9,5 ppm-a (Slika 13) [12].



Slika 13. Prikaz ^{13}C i ^1H NMR spektra aldehida [5]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

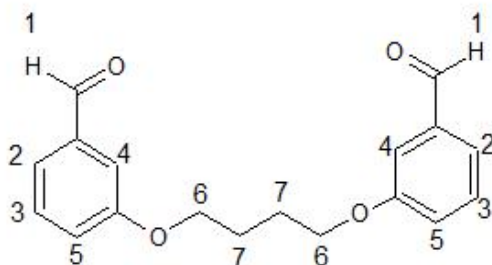
3.1. Priprava dialdehida

U sintezama su korišteni komercijalno dostupni polazni spojevi i otapala. Svi korišteni reagensi i kemikalije bili su analitičke čistoće. Korištene su kemikalije 3-hidroksibenzaldehid, DMF, K_2CO_3 , 1,4-dibrombutan, 1,5-dibrombutan i 1,6-dibrombutan. Za praćenje tijeka reakcije, kontrolu čistoće spojeva i preliminarnu identifikaciju produkata korištena je tankoslojna kromatografija na pločicama silikagela (60 F, 254, 0,25 mm, Fluka). Za vizualizaciju provedena je apsorpcija UV zračenja (254 nm). Za tankoslojnu kromatografiju korišten je sustav otapala A: etil-acetat/heksan=1:1. 1H NMR spektri su snimljeni na instrument Bruker Avance III HD 400 na sobnoj temperaturi pri 400 MHz a kao otapala korišteni su deuterirani kloroform ($CDCl_3$) i deuterirani metanol (MeOD).

3.1.1. Priprava 3-[4-(3-formilfenoksi)butoksi]benzaldehyda (1)

U dvogrlu tikvicu dodani su 3-hidroksibenzaldehid (200 mg, 1,63 mmol), DMF (7 mL) i K_2CO_3 (225 mg, 1,63 mmol). Smjesa je zagrijavana na uljnoj kupelji do temperature refluksa (155-160°C) te je dokapavan 1,4-dibrombutan (97,3 μ L, 0,815 mmol) otopljen u DMF-u (3 mL).

Tijek reakcije praćen je tankoslojnom kromatografijom (Sustav otapala A). Otopina je iz blijedožute promijenila boju u smeđu. Reakcija je provedena u trajanju od 3 h a nakon završetka reakcije otopini je dodana voda (50 mL). Hlađenjem dolazi do pojave smeđih igličastih kristala a filtriranjem preko Buchnerovog lijevka izoliran je smeđi produkt, spoj 1 (100 mg, 40,5 %); $R_f=0,68$ (Sustav otapala A).

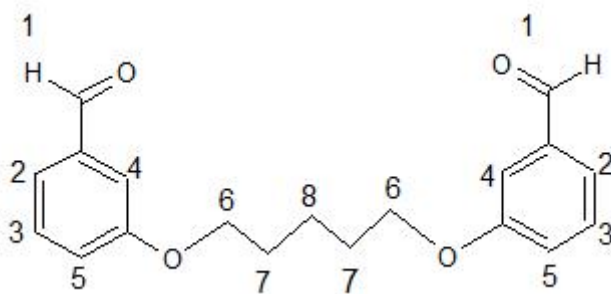


Slika 14. Strukturna formula spoja **1**

^1H NMR (DMSO) δ / ppm: 1,91 (s, 4H, H-7), 4,13 (s, 4H, H-6), 7,28 (dt, 2H, H-5, $J=7,31$, 2,54 Hz), 7,42 (s, 2H, H-4), 7,49-7,53 (m, 4H, 2H-3 + 2H-2), 9,97 (s, 2H, H-1).

3.1.2. Priprava 3-[5-(3-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyda (**2**)

U okruglu dvogrlu tikvicu dodani su 3-hidroksibenzaldehid (200 mg, 1,63 mmol), K_2CO_3 (225 mg, 1,63 mmol) i DMF (7 mL). Smjesa je zagrijavana na uljnoj kupelji do temperature refluksa (155-160°C) te je dokapavan 1,5-dibrombutan (111 μL , 0,815 mmol) otopljen u DMF (3 mL). Prilikom reakcije dolazi do promjene boje otopine iz blijedožute u smeđu. Tijek reakcije praćen je tankoslojnom kromatografijom (Sustav otapala A) a nakon završetka reakcije (3 h) otopini je dodana voda (50 mL). Hlađenjem nastaju smeđi kristali koji se filtriraju preko Buchnerovog lijevka pri čemu je izoliran spoj **2** (105 mg, 37%); $R_f=0,72$ (Sustav otapala A).



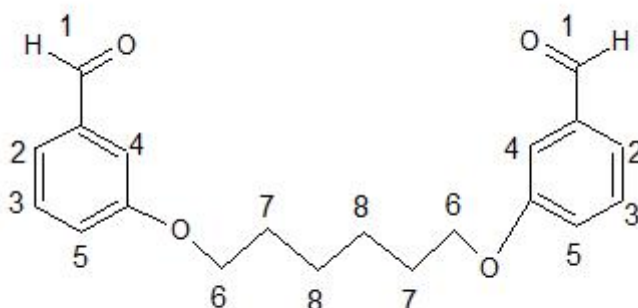
Slika 15. Strukturna formula spoja **2**

^1H NMR (DMSO) δ / ppm: 1,54-1,56 (m, 4H, H-8), 1,80-1,83 (m, 4H, H-7), 4,1 (t, 4H, H-6, $J=6,45$ Hz), 7,32 (dt, 2H, H-5, $J=7,47, 1,91$ Hz), 7,46 (s, 2H, H-4), 7,54-7,57 (m, 4H, 2 H-3 + 2H-2), 10,02 (s, 2H, H-1).

3.1.3. Priprava 3-[6-(3-formilfenoksi)heksoksi]benzaldehyda (**3**)

U dvogrllu tikvicu dodani su 3-hidroksibenzaldehid (200 mg, 1,63 mmol), K_2CO_3 (225 mg, 1,63 mmol) i DMF (7 mL). Smjesa je zagrijavana na uljnoj kupelji do temperature refluksa (155-160°C) te je dokapavan 1,6-dibrombutan (125 μL , 0,815 mmol) otopljen u DMF-u (3 mL).

Tijek reakcije praćen je tankoslojnom kromatografijom (Sustav otapala A). Otopina je iz blijedožute promijenila boju u smeđu. Reakcija je provedena u trajanju od 3 h a nakon završetka reakcije otopini je dodana voda (50 mL). Stajanjem u hladnjaku dolazi do pojave smeđih kristala. Filtriranjem preko Buchnerovog lijevka izoliran je smeđi produkt, spoj **3** (100 mg, 40 %); $R_f=0,79$ (Sustav otapala A).



Slika 16. Strukturna formula spoja **3**

^1H NMR (DMSO) δ / ppm: 1,54-1,56 (m, 4H, H-8), 1,80-1,83 (m, 4H, H-7), 4,1 (t, 4H, H-6, $J=6,45$ Hz), 7,32 (dt, 2H, H-5, $J=7,47, 1,91$ Hz), 7,46 (s, 2H, H-4), 7,54-7,57 (m, 4H, 2 H-3 + 2H-2), 10,02 (s, 2H, H-1).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Uvod

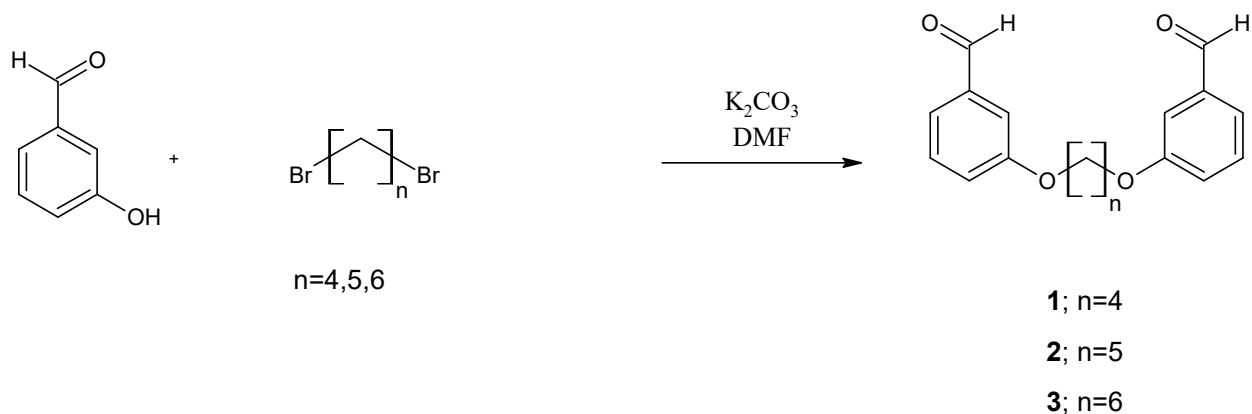
Cilj ovoga završnog rada jest priprava dialdehida, spojeva **1**, **2** i **3** iz 3-hidroksibenzaldehida i odgovarajućeg α , ω -dibromiranog alifatskog ugljikovodika. Sintetizirani dialdehidi će se koristiti kao polazni spojevi za pripravu makrocikličkih Shiffovih baza. Aromatske Schiffove baze su puno stabilnije u odnosu na alifatske jer je π -sustav u blizini iminske dvostruke veze i omogućuje delokalizaciju elektrona i tako dodatno stabilizira imin. Makrociklički spojevi su važni zbog svoje karakteristične strukture te mogućnosti vezanja različitih kemijskih vrsta u unutrašnjost molekule. To svojstvo im omogućava da budu ligandi u koordinacijskim spojevima u čijem se središtu nalazi metalni kation kobalta, srebra, bakra [4]. Makrocikličke Schiffove baze kompleksacijom s metalnim ionima stvaraju organo-metalne mreže koje posjeduju potencijalne šupljine. One imaju primjenu u području „zelene kemije“ za uklanjanje štetnih plinova (CO_2 , NO_x) i teških metala iz okoliša. Također pokazuju i antibakterijsko, antivirusno i protuupalno djelovanje, a služe kao i regulatori rasta biljaka. Osim toga koriste se i u izradi različitih ionoselektivnih elektroda za analizu onečišćenja okoliša i za determinaciju teških iona metala u tlu [13].

4.2. Priprava dialdehida **1**, **2** i **3**

Reakcija priprave dialdehida jest Williamsonova sinteza etera. Kako je prethodno spomenuto, Williamsonova sinteza etera jest jedan od najčešćih načina priprave etera koja podrazumijeva upotrebu metalnog Na kao baze kako bi se generirao alkoksidni ion. U ovoj reakciji kako bi se osigurali blaži reakcijski uvjeti za pripravu ciljnih produkata **1**, **2** i **3** kao baza korišten je K_2CO_3 . Mehanizam reakcije jest nukleofilna supstitucija 2. reda ($\text{S}_{\text{N}}2$) a takvim reakcijama pogoduju polarna aprotionska otapala, koja ne sadrže vodikov atom vezan za jako

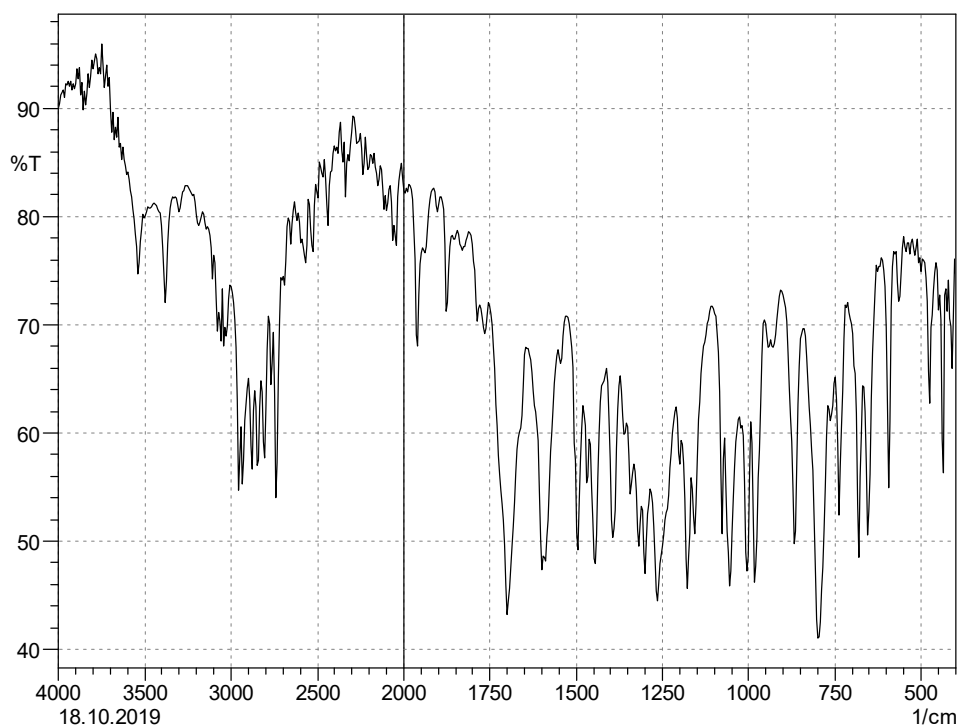
elektronegativan element (poglavlje 2, odlomak 2.2.2.) [1]. Iz tog razloga u reakciji priprave dialdehida **1**, **2** i **3** kao otapalo korišten je DMF, kao polarno aprotosko otapalo.

Reakcije su provedene u trajanju od 3 h a tijekom reakcije praćen je tankoslojnom kromatografijom (Sustav otapala A). Spojevi **1**, **2** i **3** izolirani su uz umjerene prinose (40,5% (**1**), 37% (**2**) i 40% (**3**)). Daljnja istraživanja će podrazumijevati optimiranje reakcijskih uvjeta u svrhu dobivanja produkata u većem prinosu.



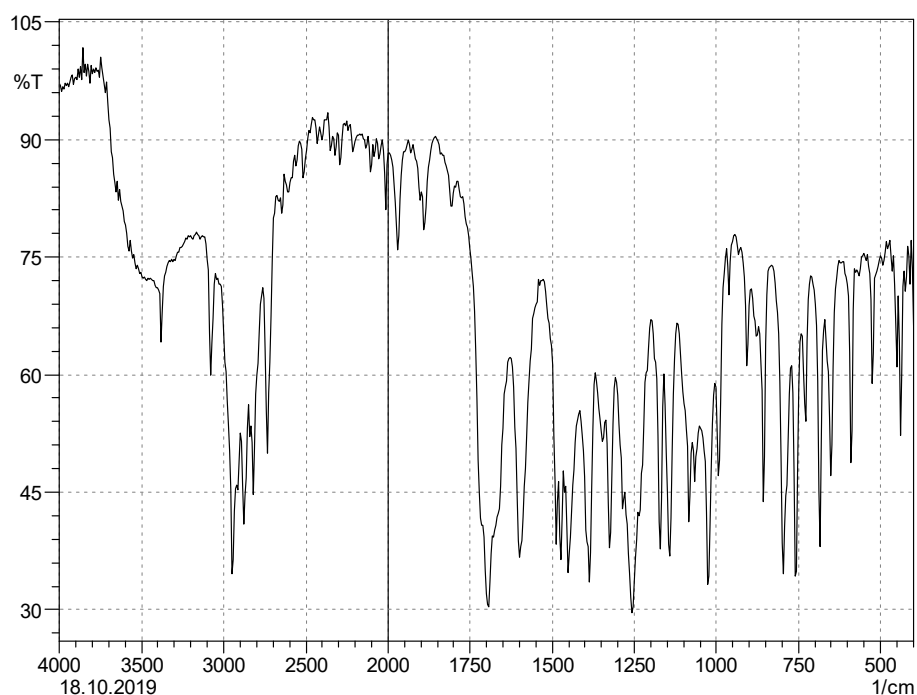
Slika 17. Općenita shema priprave spojeva **1**, **2** i **3**

4.3. Rezultati FTIR-spektroskopije



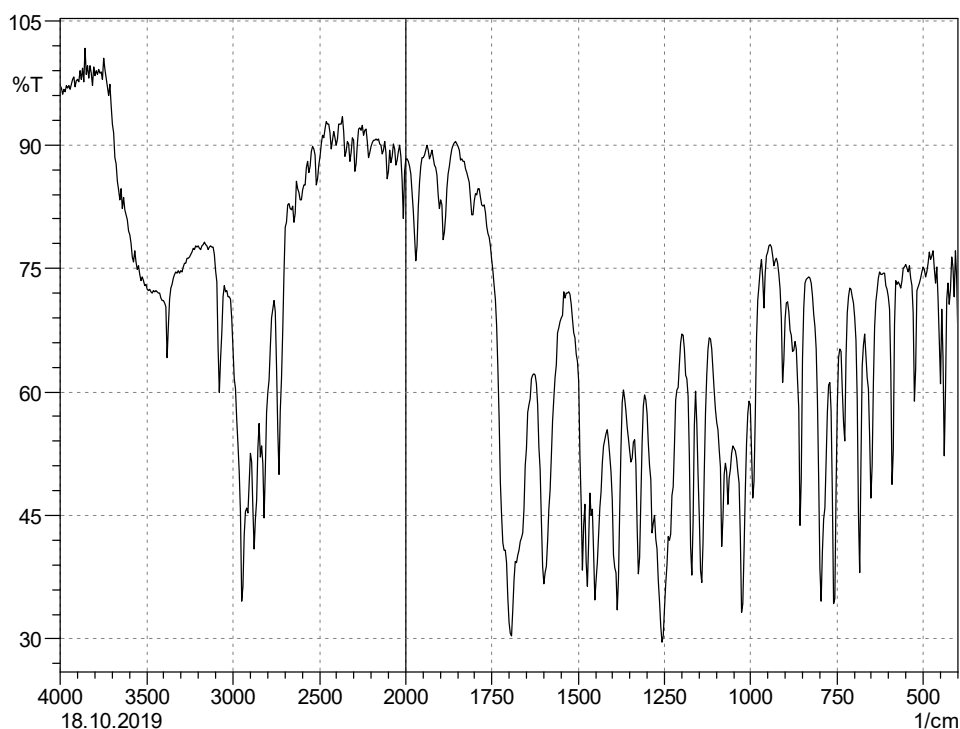
Slika 18. FTIR spoja 1

U infracrvenom spektru priređenog dialdehida može se uočiti nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma koji potvrđuju molekulsku građu spoja. Prvenstveno, prisutnost $C_{\text{aromatski}}-O-C$ istezanja pri 1265 cm^{-1} , $C_{\text{aromatski}}-O$ pri 1055 cm^{-1} i istezanja CH_2 skupine u području od 2953 cm^{-1} do 2843 cm^{-1} upućuju na prisutnost alifatskog lanca povezanog putem eterskog kisika na benzensku jezgru. U spektru su postojani maksimumi karakteristični za aromatske aldehide pri 1697 cm^{-1} , *meta*-supstituirani benzenski prsten (795 cm^{-1}) te $C=C$ istezne vibracije benzenskog prstena pri 1589 cm^{-1} . U odnosu na spektar 3-hidroksi-benzaldehida može se uočiti izostanak vibracija OH skupine pri približno 3100 cm^{-1} .



Slika 19. FTIR spoja **2**

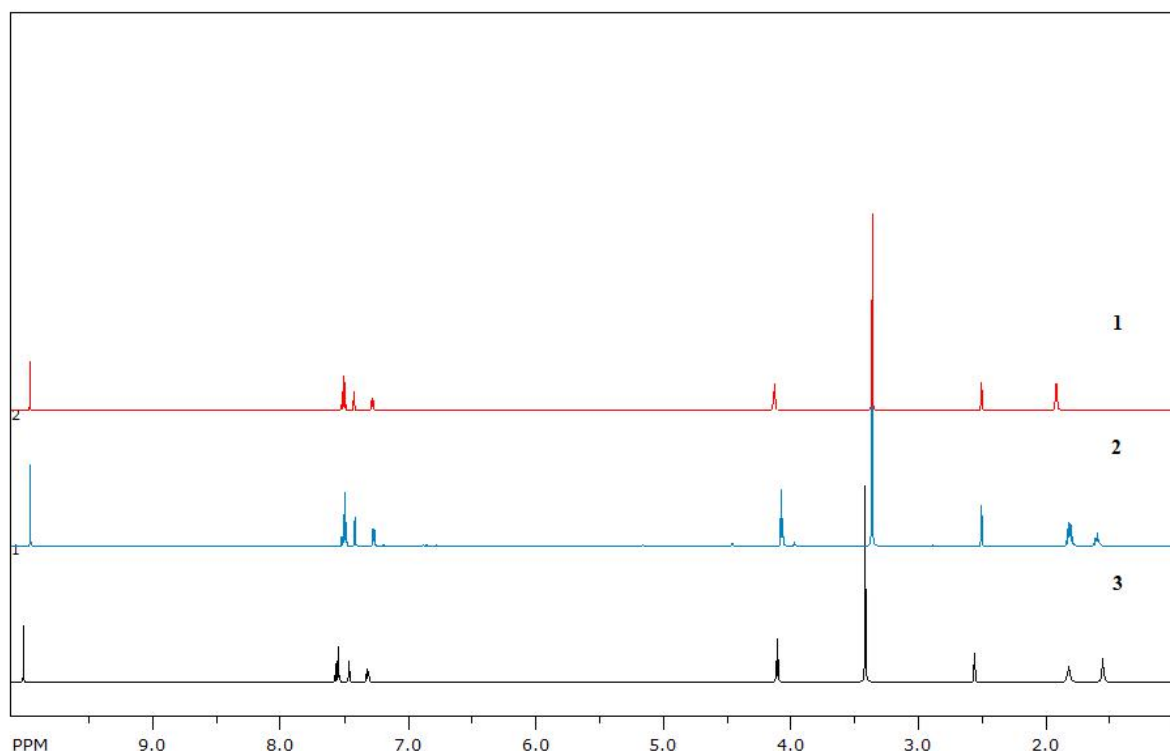
U infracrvenom spektru sintetiziranog dialdehida, kao i u prethodnom spektru, može se primjetiti nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma koji potvrđuju molekulsku građu spoja. $\text{C}_{\text{aromatski}}\text{-O-C}$ istezanja pojavljuju se pri 1261 cm^{-1} , $\text{C}_{\text{aromatski}}\text{-O}$ pri 1041 cm^{-1} i istezanja CH_2 grupe u području od 2936 cm^{-1} do 2852 cm^{-1} koja upućuju na prisutnost alifatskog lanca povezanog putem eterskog kisika na benzensku jezgru. Maksimumi karakteristični za aromatske aldehide očitavaju se pri 1687 cm^{-1} , meta-supstituirani benzenski prsten (785 cm^{-1}) te $\text{C}=\text{C}$ istezne vibracije benzenskog prstena pri 1600 cm^{-1} . U odnosu na spektar 3-hidroksi-benzaldehida može se uočiti izostanak vibracija OH skupine pri približno 3100 cm^{-1} .



Slika 20. FTIR spoja **3**

U infracrvenom spektru sintetiziranog dialdehida prisutno je nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma koji potvrđuju strukturu predviđenog spoja. $C_{\text{aromatski-O-C}}$ istezanja nalaze se pri 1255 cm^{-1} , $C_{\text{aromatski-O}}$ pri 1024 cm^{-1} i istezanja CH_2 grupe u području od 2943 cm^{-1} do 2837 cm^{-1} te upućuju na prisutnost alifatskog lanca povezanog putem eterskog kisika na benzensku jezgru. Maksimumi karakteristični za aromatske aldehide nalaze se pri 1693 cm^{-1} , meta-supstituirani benzenski prsten (794 cm^{-1}) te $\text{C}=\text{C}$ istezne vibracije benzenskog prstena pri 1590 cm^{-1} . U odnosu na spektar 3-hidroksi-benzaldehida može se uočiti izostanak vibracija OH skupine pri približno 3100 cm^{-1} i maksimum pri 3377 cm^{-1} može biti od neizreagiranog aldehida ili je spoj možda hidrat.

4.4. Rezultati NMR spektroskopije



Slika 21. Usporedba ^1H NMR spektara spojeva **1** (crveno), **2** (plavo) i **3** (crno)

Spojevi **1**, **2** i **3** se razlikuju strukturom po broju metilenskih skupina u alkilnom lancu koji povezuje dvije molekule 3-hidroksibenzaldehida. Prema tome ^1H NMR spektar spojeva **1**, **2** i **3** se razlikuje u području od 1-2 ppm koji odgovaraju protonima metilenskih skupina. U ^1H NMR spektru sva 3 spoja, **1**, **2** i **3** pri pomaku od oko 10 ppm pojavljuje se pik (singlet) koji odgovara aldehidnom protonu. U aromatskoj regiji sva 3 spoja nalaze se 8 aromatskih protona, dok pikovi pri pomaku od oko 4 ppm se odnose na 4 protona metilenskih skupina koje su vezane direktno na kisikove atome hidroksilnih skupina 3-hidroksibenzaldehida (Poglavlja 3.1.1., 3.1.2. i 3.1.3.).

5. ZAKLJUČAK

- Ciljni produkti, dialdehidi **1**, **2** i **3** pripremljeni su u jednom reakcijskom koraku, iz 3-hidroksibenzaldehida i α , ω -dibromiranog alifatskog ugljikovodika uz K_2CO_3 kao bazu u DMF-kao otapalu.
- Pripremljeni dialdehidi **1**, **2** i **3** će se koristiti kao polazni spojevi za pripremu odgovarajućih makrocikličkih Schiffovih baza koje se zbog svoje porozne strukture mogu koristiti za vezanje različitih vrsta u unutrašnjost molekule kao što su štetni plinovi i teški metali.
- Struktura pripremljenih dialdehida **1**, **2** i **3** pretpostavljena je IR spektroskopijom te 1H NMR spektroskopijom.
- Dialdehidi **1**, **2** i **3** su izolirani uz umjerene prinose prema tome daljnja istraživanja koja će se provoditi u svrhu pripreme ciljnih produkata **1**, **2** i **3** će podrazumijevati optimiranje reakcijskih uvjeta s ciljem dobivanja konačnih produkata u većem prinosu.

6. LITERATURA

1. Stanley H.Pine, *Organska Kemija*, Školska Knjiga, Zagreb, 1994.
2. H.Vaničik, *Temelji organske kemije*, 1.izdanje, Varaždin, 2012.
3. B. Trost, C.Heathcock, I. Fleming, *Comprehensive Organic Synthesis: Selectivity, Strategy & Efficiency in Modern Organic Chemistry Vol 2*, Pergamon Press, Oxford, 1991.
4. A. Blagus, *Priprava i svojstva polidentatnih schiffovih baza izvedenih iz o-hidroksiarilnih aldehida i ketona s aromatskim diaminima*, magistarski rad, Zagreb, 2005.
5. LG.Wade, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2017.
6. P. Wolkoff, G. D. Nielsen, *Environ.Int.* **36** (2010) 788-799.
7. T.W. Graham Solomons, C.B. Fryhle, *Organic Chemistry*, Wiley & Sons, New York, 2009.
8. Michael B. Smith · Jerry March , *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6th ed.;United States, 2007.
9. <https://www.masterorganicchemistry.com/2014/10/24/the-williamson-ether-synthesis/> (10.8.2020.)
10. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:401619> (10.8.2020.)
11. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy : Fundamentals and applications*, Wiley & Sons, New York, 2004.
12. H. Friebolin: *Basic One- and Rwo-Dimensional NMR Spectroscopy* (3.izd.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998.
13. Balić, T., Marković, B., Jaźwiński, J., Matković-Čalogović D. *Micropor. Mesopor. Mat.* **226** (2016) 53-60.

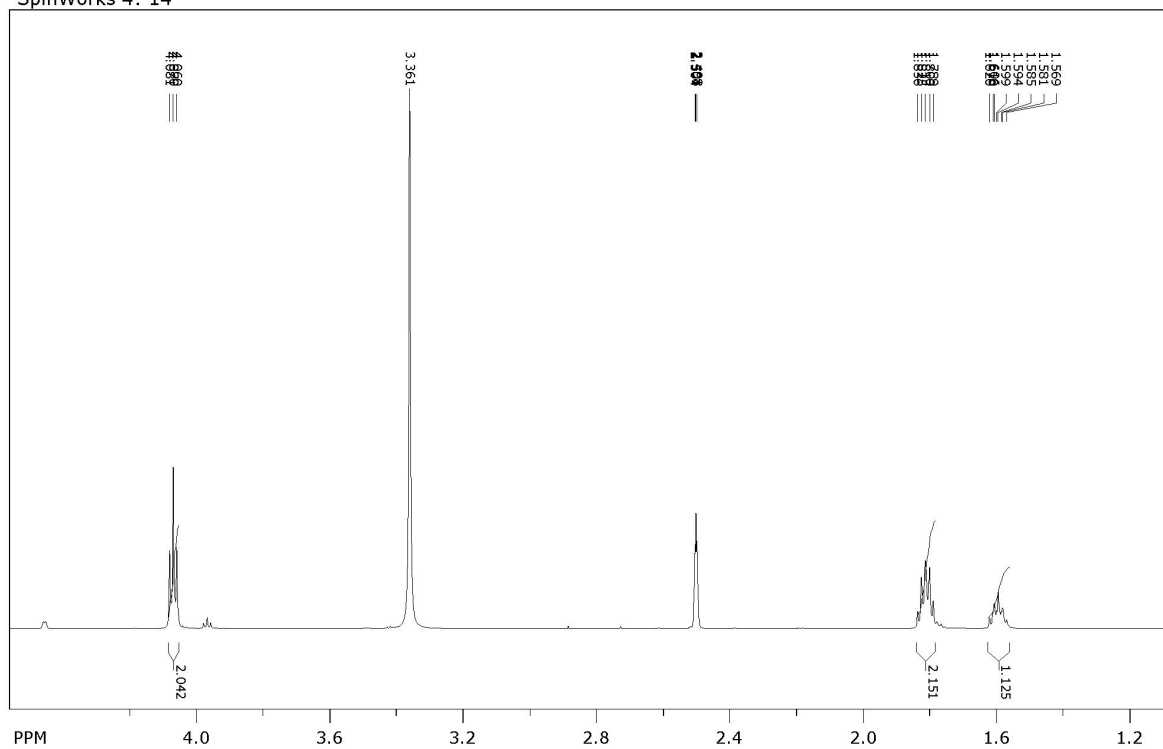
7. DODACI

7.1. Popis kratica i simbola

$C_2H_2O_2$	glioksal
CO_2	ugljičkov dioksid
DMF	dimetil formamid
DMSO	dimetilsulfoksid
FTIR	Fourier-transformirana infracrvena spektroskopija
HCN	Cijanhidrinska kiselina
H_2SO_4	Sulfatna kiselina
IR	Infracrvena spektroskopija
K^+	Kalijev kation
K_2CO_3	Kalijev karbonat
KF	Kalijev fluorid
Li^+	Litijev kation
$LiAlH_4$	Litij-aluminij hidrid
MeOD	Deuterirani metanol
MeOH	metanol
Na	Natrij
$NaBH_4$	Natrij Bor Hidrid
NMR	Nuklearna magnetska rezonancija
PCC	Piridinijev klor kromat
S_N2	supstitucija, bimolekularna, nukleofilna
TLC	Tankoslojna kromatografija
TMS	tetrametol silan

7.2. ^1H NMR spektri spoja 1

SpinWorks 4: 14



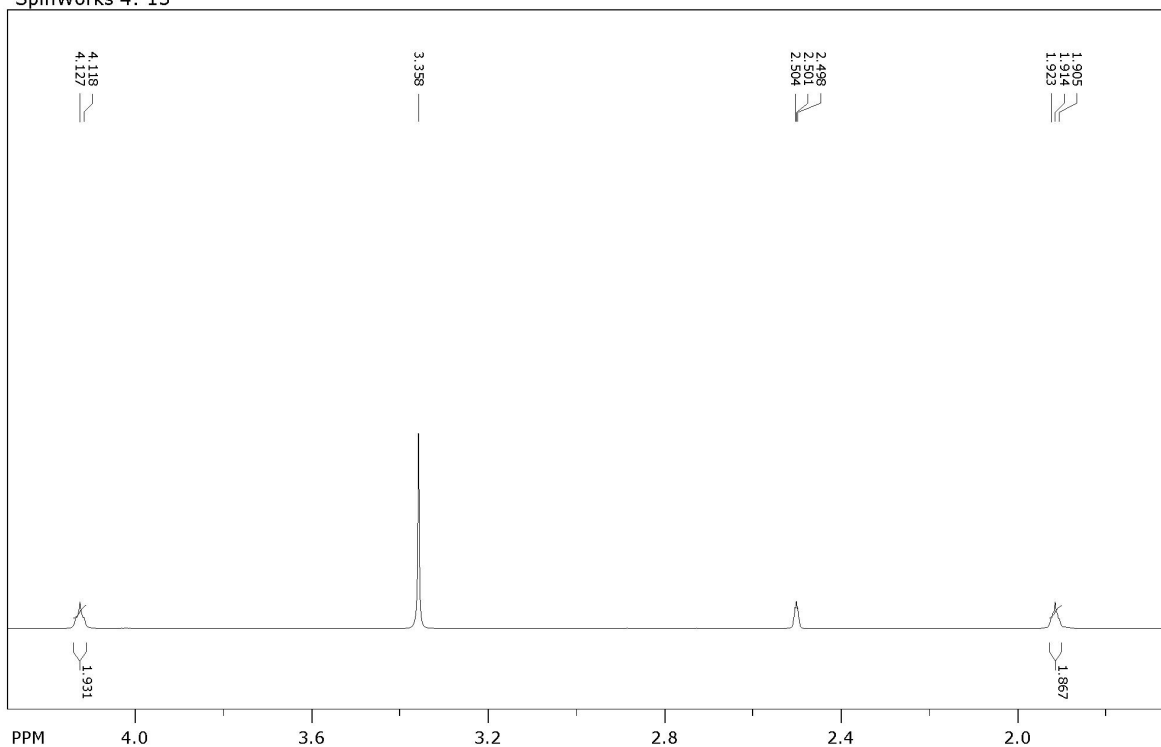
file: D:\Desktop\AndreaNMR\Andrea\5\fid exp: <zg30>
 transmitter freq.: 600.135401 MHz
 time domain size: 32768 points
 width: 12019.23 Hz = 20.0275 ppm = 0.366798 Hz/pt
 number of scans: 98

freq. of 0 ppm: 600.130000 MHz
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.300 GF: 0.0000

1H NMR spectrum of 2,3,4,5-tetrahydro-2H-pyran-2-one. The spectrum shows a complex multiplet between 7.2 and 7.7 ppm with integration values of 0.971, 0.926, and 2.032. A sharp singlet at 9.967 ppm has an integration of 1.000. The x-axis is labeled PPM and ranges from 6.8 to 10.0.

freq. of 0 ppm: 600.130000 MHz
processed size: 32768 complex points
LB: 0.300 GF: 0.0000

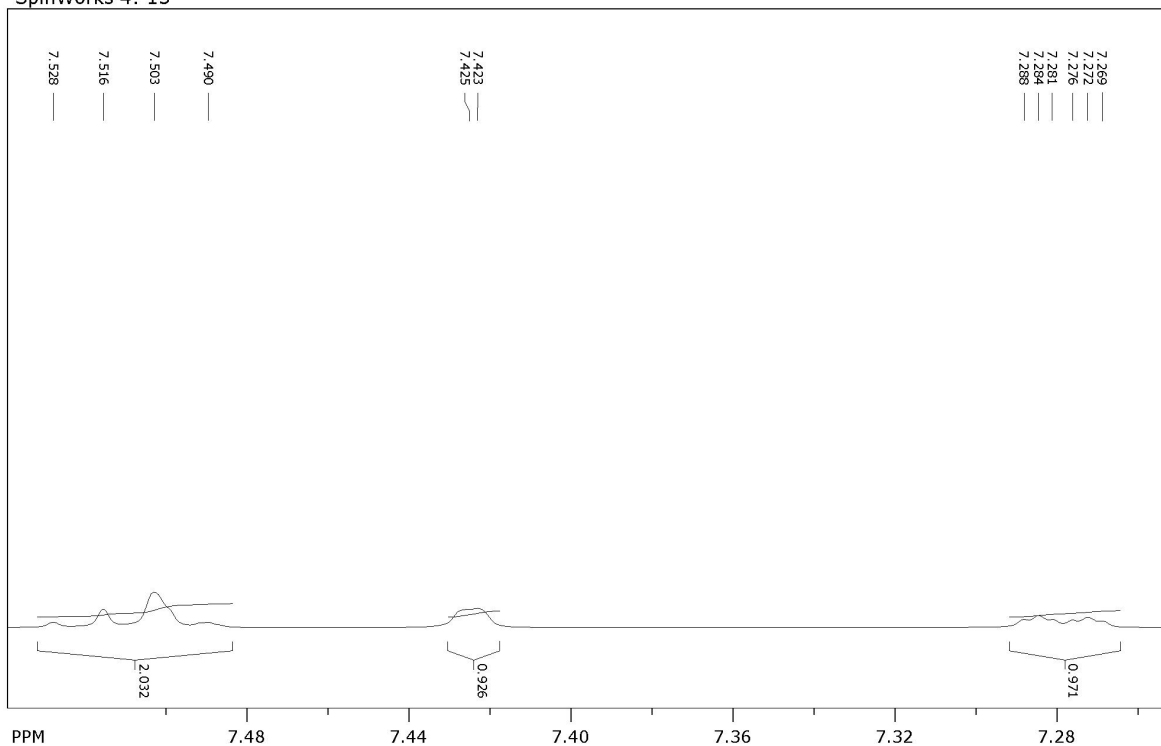
SpinWorks 4: 13



file: D:\Desktop\AndreaNMR\Andrea\4\fid exp: <zg30>
 transmitter freq.: 600.135401 MHz
 time domain size: 32768 points
 width: 12019.23 Hz = 20.0275 ppm = 0.366798 Hz/pt
 number of scans: 25

freq. of 0 ppm: 600.130000 MHz
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.300 GF: 0.0000

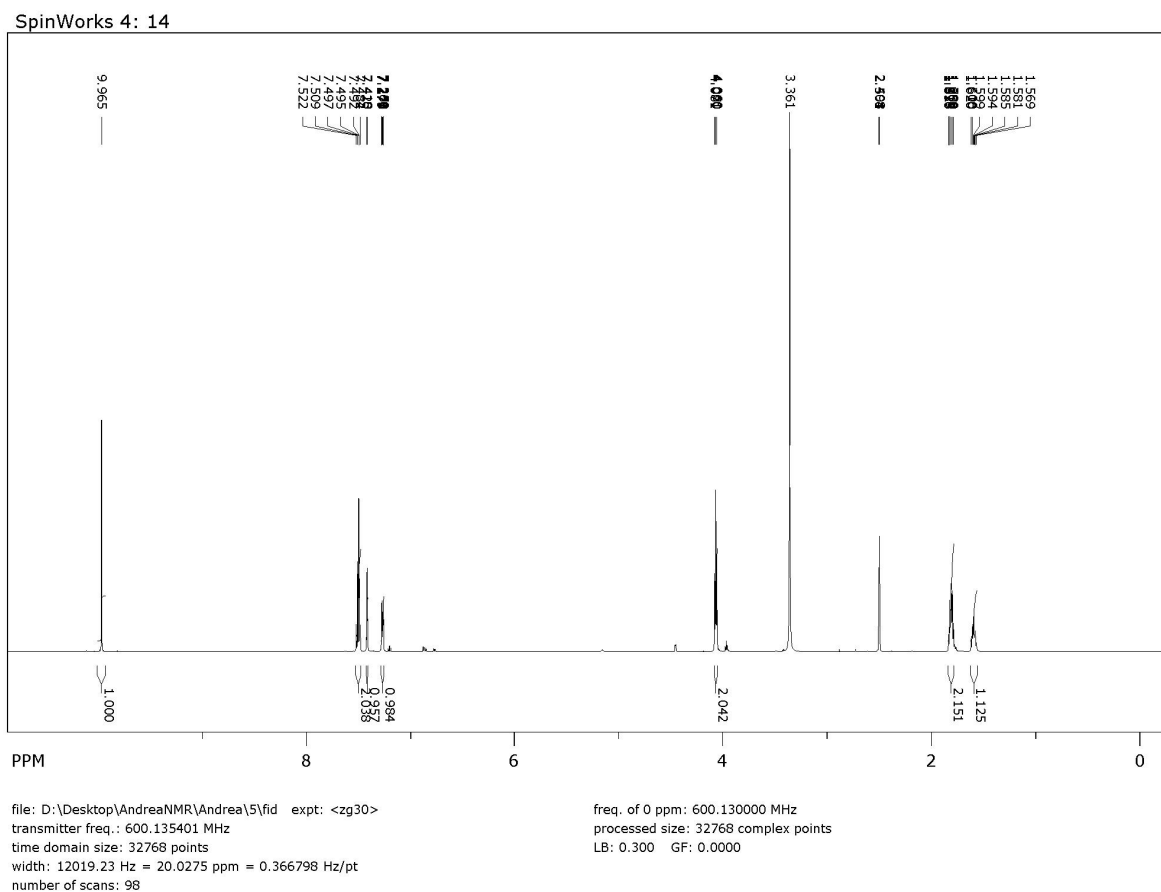
SpinWorks 4: 13



file: D:\Desktop\AndreaNMR\Andrea\4\fid exp: <zg30>
 transmitter freq.: 600.135401 MHz
 time domain size: 32768 points
 width: 12019.23 Hz = 20.0275 ppm = 0.366798 Hz/pt
 number of scans: 25

freq. of 0 ppm: 600.130000 MHz
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.300 GF: 0.0000

7.3. ^1H NMR spektri spoja 2



7.426
7.420
7.418
7.416
7.414
7.412
7.409
7.522
9.965

0.984
0.957
2.038
1.000

PPM

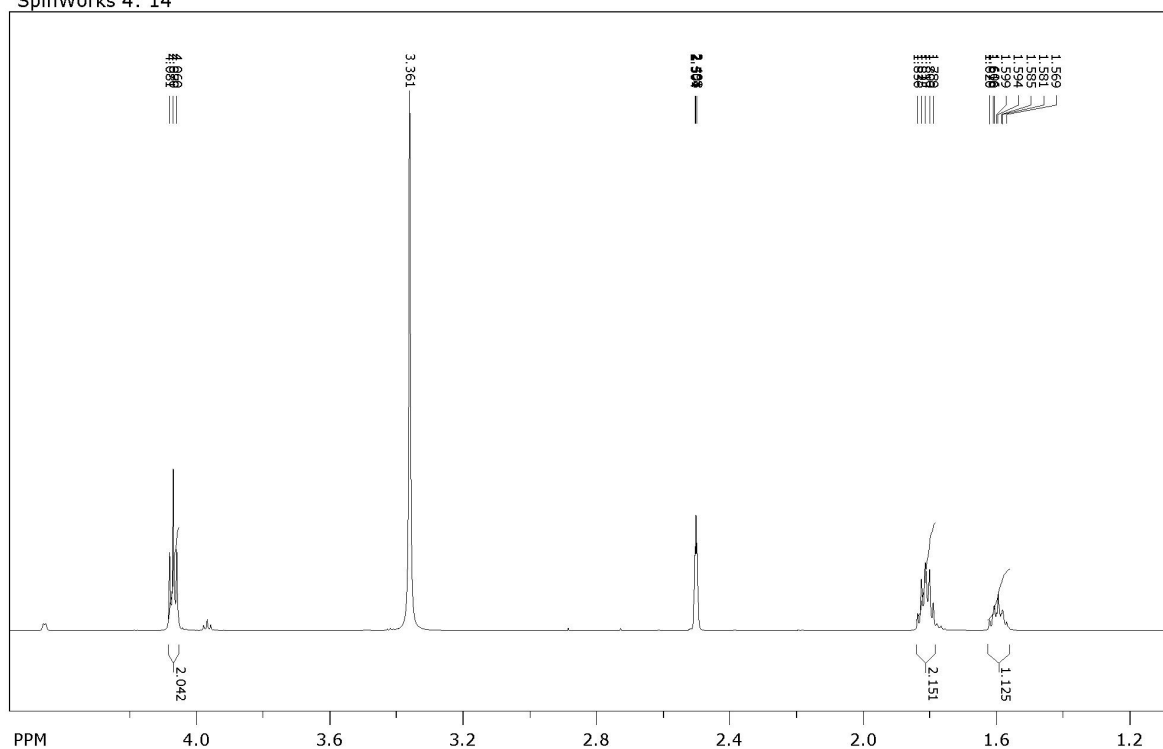
freq. of 0 ppm: 600.130000 MHz
processed size: 32768 complex points
LB: 0.300 GF: 0.0000

Chemical shift (ppm): 7.259, 7.262, 7.263, 7.264, 7.266, 7.271, 7.275, 7.279, 7.416, 7.418, 7.420, 7.482, 7.484, 7.486, 7.492, 7.497, 7.509, 7.522.

Integration values: 0.984, 0.957, 2.038.

freq. of 0 ppm: 600.130000 MHz
processed size: 32768 complex points
LB: 0.300 GF: 0.0000

SpinWorks 4: 14

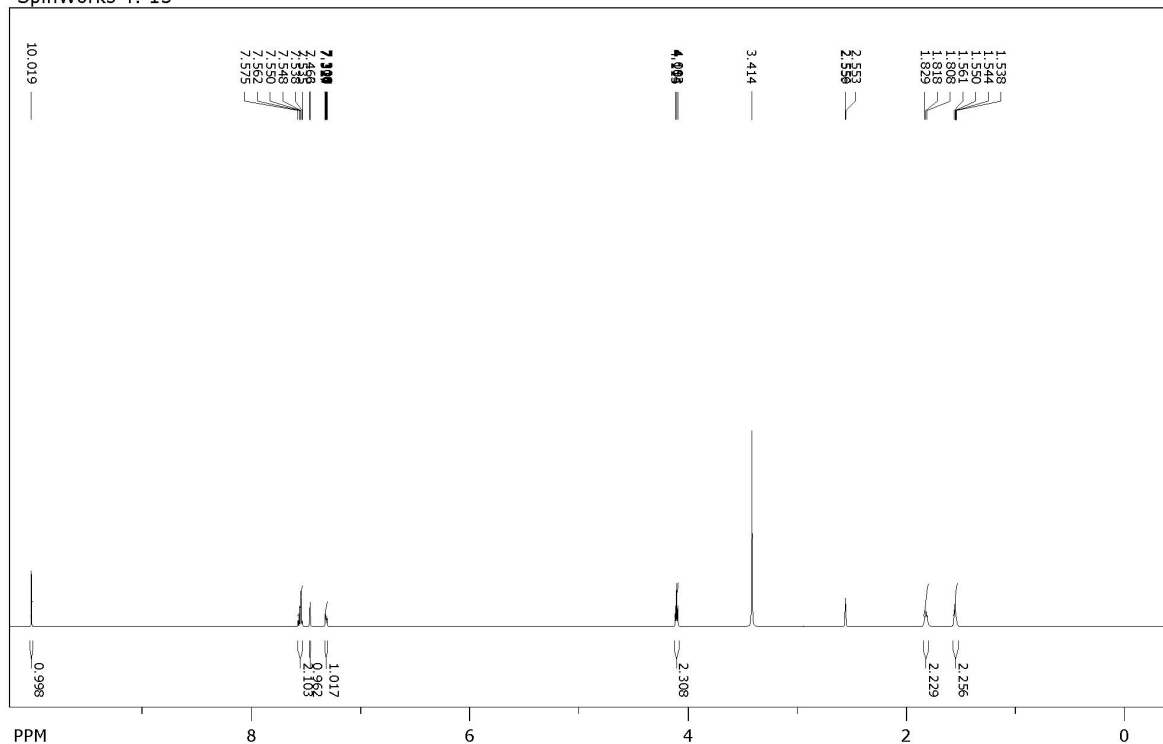


file: D:\Desktop\AndreaNMR\Andrea\5\fid exp: <zg30>
transmitter freq.: 600.135401 MHz
time domain size: 32768 points
width: 12019.23 Hz = 20.0275 ppm = 0.366798 Hz/pt
number of scans: 98

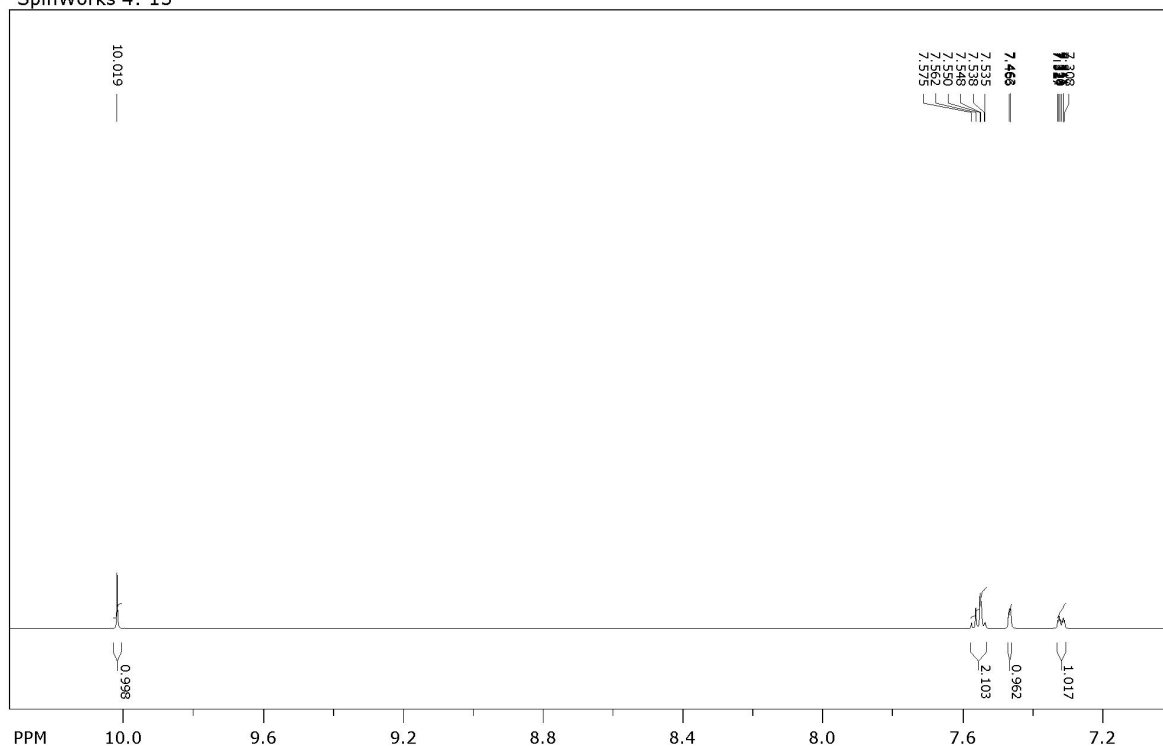
freq. of 0 ppm: 600.130000 MHz
processed size: 32768 complex points
LB: 0.300 GF: 0.0000

7.4. ^1H NMR spektri spoja 3

SpinWorks 4: 15



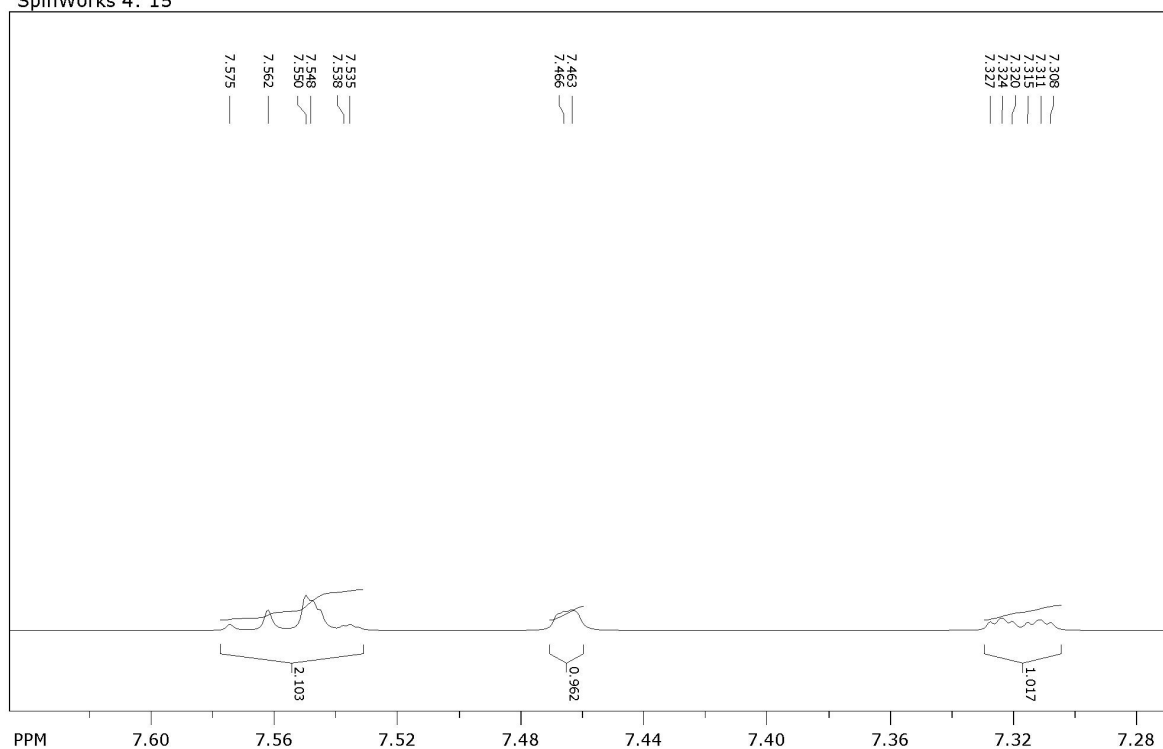
SpinWorks 4: 15



file: D:\Desktop\AndreaNMR\Andrea\6\fid exp: <zg30>
 transmitter freq.: 600.135401 MHz
 time domain size: 32768 points
 width: 12019.23 Hz = 20.0275 ppm = 0.366798 Hz/pt
 number of scans: 25

freq. of 0 ppm: 600.129967 MHz
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.300 GF: 0.0000

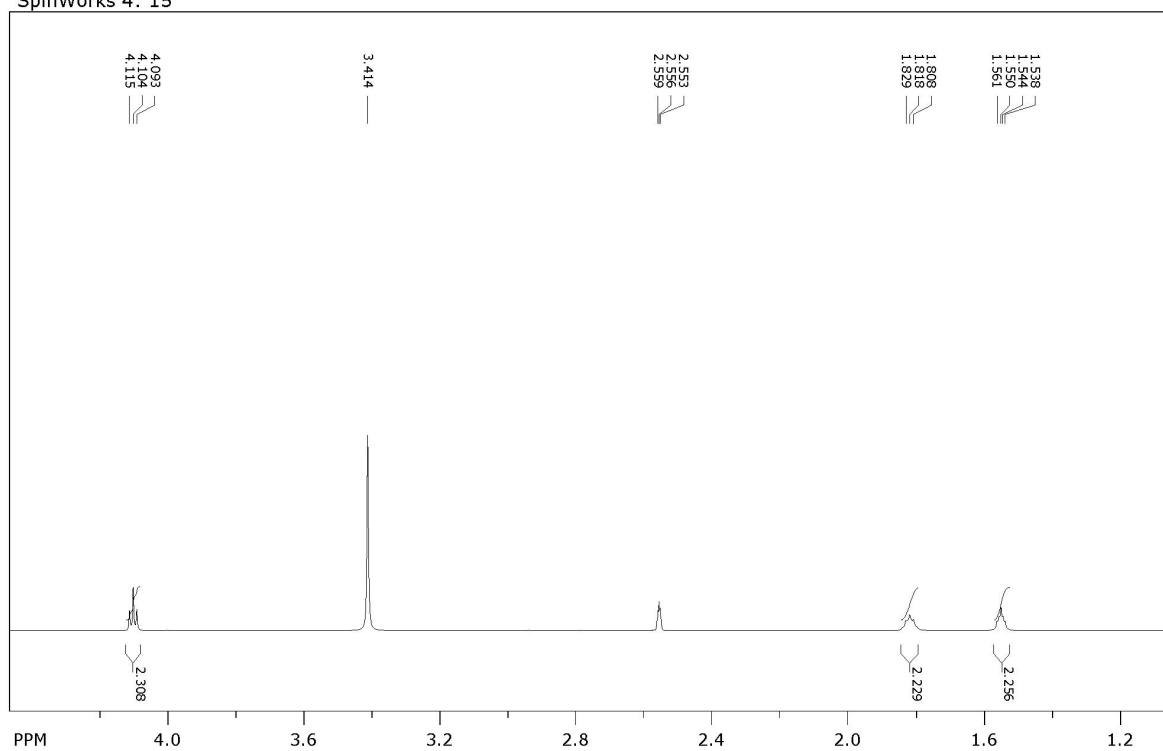
SpinWorks 4: 15



file: D:\Desktop\AndreaNMR\Andrea\6\fid exp: <zg30>
 transmitter freq.: 600.135401 MHz
 time domain size: 32768 points
 width: 12019.23 Hz = 20.0275 ppm = 0.366798 Hz/pt
 number of scans: 25

freq. of 0 ppm: 600.129967 MHz
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.300 GF: 0.0000

SpinWorks 4: 15



file: D:\Desktop\AndreaNMR\Andrea\6\fid exp: <zg30>
 transmitter freq.: 600.135401 MHz
 time domain size: 32768 points
 width: 12019.23 Hz = 20.0275 ppm = 0.366798 Hz/pt
 number of scans: 25

freq. of 0 ppm: 600.129967 MHz
 processed size: 32768 complex points
 LB: 0.300 GF: 0.0000