Mehanokemijska sinteza Schiffovih baza

Kanis, Marijana

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:182:057202

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

Marijana Kanis

MEHANOKEMIJSKA SINTEZA SCHIFFOVIH BAZA

Završni rad

Mentor:

doc. dr. sc. Berislav Marković

Osijek, 2015.

SAŽETAK

Zbog današnje potrebe za smanjenjem negativnih utjecaja na okoliš i količine otapala u kemijskim reakcijama sve se više okrećemo novim, alternativnim metodama dobivanja spojeva. Mehanokemijska sinteza je jedan od tih načina. Umjesto da se kemijske reakcije, kao što je to do sad bio običaj, izvode pomoću raznoraznih, najčešće organskih otapala koja mogu biti toksična, te podrazumijevaju velike unose energije i kasnije otpad koji treba zbrinuti, mehanokemija se javlja kao energetski učinkovita alternativa i omogućava istraživanje kemijskih reakcija bez upotrebe skupih i opasnih otapala. U ovome su radu mehanokemijskom sintezom pripravljene Schiffove baze izvedene iz dialdehida i diamina ručnim usitnjavanjem u tarioniku. Analiza produkata vršila se IR spektroskopijom i termičkom analizom pri čemu je ustanovljeno da je moguće dobiti željene produkte u visokom prinosu.

KLJUČNE RIJEČI:

Schiffova baza, mehanokemija, IR spektroskopija, termička analiza

ABSTRACT

Due to today's need to reduce negative impacts on the environment of solvents usage in chemical reactions we are increasingly turning to new alternative methods of preparing the compounds. Solvent free synthesis is one of those ways. Instead of chemical reactions, like it was the case so far, that are performed in various, mostly organic solvents, that are toxic and include large inputs of energy and subsequent waste that must be disposed of. Solvent free synthesis occurs as an energy efficient alternative that allows the study of chemical reaction without the use of expensive and hazardous solvents. Herein we demonstrate the classical solvent free synthesis of Schiff bases derived from dialdehyde and diamine by grinding in a mortar by hand. The prepared compounds were characterized by IR spectroscopy and thermal analysis (TGA-DSC) wherein is establish that it is possible to obtain the desired products in high yield.

KEY WORDS

Schiff base, solvent free synthesis, IR spectroscopy, thermal analysis

SADRŽAJ

1. UVOD 6
2. LITERATURNI PREGLED 7
2.1. Schiffove baze 7
2.1.1. Mehanizam sinteze Schiffovih baza 8
2.2. Mehanokemija 9
2.2.1. Opis metode HSVM 10
2.3. Infracrvena spektroskopija 11
2.4. Termička analiza 12
3. EKSPERIMENTALNI DIO 13
3.1. Sinteza spojeva 13
3.2. Opis postupaka sinteze spojeva 13
3.2.1. Sinteza kompleksa *m*-fenilendiamina sa S4 13
3.2.2. Sinteza kompleksa *p*-fenilendiamina sa S4 14
3.2.3. Sinteza kompleksa *m*-fenilendiamina sa S7 15
3.2.4. Sinteza kompleksa *p*-fenilendiamina sa S7 16
3.3. Opis instrumentalizacije za analizu 17
3.3.1. IR spektroskopija 17
3.3.2. Termička analiza 17
4. REZULTATI EKSPERIMENTALNOG RADA 18
4.1. Rezultati spektroskopskih mjerenja 18
4.2. Rezultati termičke analize 20
5. RASPRAVA 22
5.1. Analiza rezultata dobivenih za Schiffovu bazu dobivenu iz S4 i *m*-fenilendiamina 22
5.1.1 IR spektroskopija 22
5.1.2. Termička svojstva 22

5.2. Analiza rezultata dobivenih za Schiffovu bazu dobivene iz S4 i *p*-fenilendiamina . 23
5.2.1. IR spektroskopija 23
5.2.2. Termička svojstva 23
5.3. Analiza rezultata dobivenih za Schiffovu bazu dobivene iz S7 i *m*-fenilendiamina 23
5.3.1. IR spektroskopija 23
5.3.2. Termička svojstva 24
5.4. Analiza rezultata dobivenih za Schiffovu bazu dobivene iz S7 i *p*-fenilendiamina . 24
5.4.1. IR spektroskopija 24
5.4.2. Termička svojstva 24
6. ZAKLJUČAK 25
7. LITERATURA 26

1. UVOD

Zaštita okoliša postavlja velik izazov i obvezu za kemičare. U potrazi za novim kemijskim metodama koje nisu štetne za okoliš do sada su razvijene različite metode. Tu na primjer pripadaju kemijske reakcije i industrijski procesi koji rabe manje toksične spojeve i otapala, povećavaju iskorištenje reakcije, uz smanjeni utrošak energije. Zanimljiv pristup "zelenoj" kemiji zamjena je postojećih organskih otapala s manje toksičnima, poglavito vodom ili još bolje potpuno izbjegavanje korištenja otapala. U tome smislu razvijene su različite reakcije u čvrstom stanju (*solid state reactions*) poput mehanokemijskih reakcija. Mehanokemijske reakcije pružaju jedan novi pristup "zelenoj" kemiji, koji do sada nije bio mnogo istraživan [1].

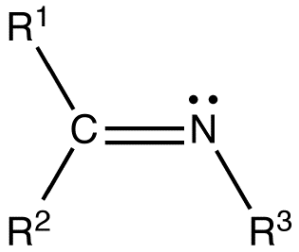
Zbog jednostavnosti priprave, specifičnih stereokemijskih karakteristika te velike primjene u kemijskim i biološkim procesima, Schiffove baze su spojevi koji se intenzivno strukturno istražuju još od sedamdesetih godina dvadesetoga stoljeća. Cilj ovoga rada je ispitati mogućnost sinteze Schiffovih baze putem mehanokemijske sinteze ili sinteze bez uporabe organskih otapala iz dialdeihida 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehida (S4) i 2-[4-(2-formilfenoksi)butoksi]benzaldehida (S7) i *m, p* - fenilendiamina. Spojevi su karakterizirani FTIR spektroskopijom i termičkom analizom.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Schiffove baze

Reakcijom primarnih amina s aldehidima ili ketonima nastaju imini – spojevi koji sadrže dvostruku vezu između jednog ugljikova i jednog dušikovoga atoma (slika 1).

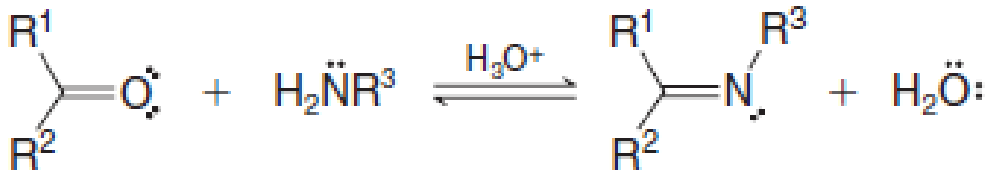
N-supstituirani imini poznatiji su pod nazivom Schiffove baze prema njemačkom kemičaru Hugou Schiffu koji ih je otkrio 1864. godine [2]. Baze dobivene iz aldehida nastaju lakšeg od baza dobivenih iz ketona jer su aldehidi manje sterički zaklonjeni, a općenito su reaktivniji od ketona.



Slika 1. Općenita struktura Schiffove baze

(R^1 = H, alkil, aril; R^2 i R^3 = alkil, aril)

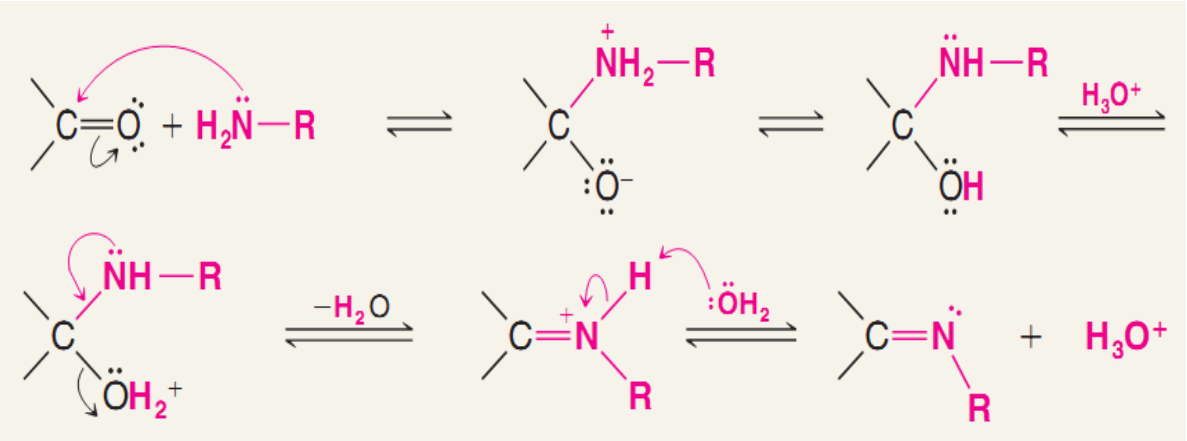
Općenita jednadžba za dobivanje imina iz primarnih amina i aldehida ili ketona prikazana je na slici 2. Formiranje imina kataliziranо je kiselinom, a produkt se može formirati u obliku (*E*) i (*Z*) izomera jer je imino veza dvostruka veza.



Slika 2. Općenita jednadža dobivanja imina

2.1.1. Mehanizam sinteze Schiffovih baza

Reakcija nastajanja imina jest nukleofilna adicija na karbonilnu skupinu (slika 3). Prvi korak predstavlja nukleofilni napad dušika primarnog amina na karbonilni ugljik aldehida ili ketona. Pri tome nastaje nestabilan dipolarni međuprodukt alkoksidni ion na kojem dolazi do prijenosa protona, čime nastaje aminoalkohol. Idući korak jest protoniranje aminoalkohola te zatim nastanak dvostruke C=N veze iminijevog iona uz izlazak vode kao izlazne skupine. Iminijev ion se deprotonira izlaznom skupinom i nastaje imin ili Schiffova baza [3].



Slika 3. Nukleofilna adicija primarnog amina na karbonilnu skupinu

Brzina nastajanja imina uvelike ovisi o pH vrijednostima reakcijske smjese: reakcija je najbrža pri pH vrijednosti između 3 i 5, dok povećanje ili smanjenje kiselosti značajno smanjuje brzinu reakcije. Povećanjem kiselosti reakcijske sredine amino-skupina primarnog amina se protonira čime gubi svoju nukleofilnost, dok se smanjenjem kiselosti reakcijske sredine hidroksilna skupina karbinolaminskog intermedijera ne može protonirati što onemogućuje eliminaciju vode u koraku koji određuje brzinu cijele reakcije [4].

Atom dušika i atom ugljika u iminskoj vezi imaju sp^2 hibridizaciju. Atom dušika ima jedan slobodni elektronski par u jednoj od sp^2 orbitala, koji ga čini povoljnim donorom u koordinaciji metalnog centra preko njegovih slobodnih orbitala. Mogu se sintetizirati mono-, di-, tri- i polidentantne Schiffove baze prema ciljanim parametrima metalnog centra na kojeg bi se koordinirale.

2.2. Mehanokemija

Tradicionalne kemijske reakcije izvode se pomoću otapala koja mogu biti opasne za ljudsko zdravlje i okoliš stoga predstavljaju veliki ekološki i sigurnosni problem, a odgovorno upravljanje otapalima stvara znatan trošak. Upravo zato zadnjih desetak godina raste interes za mehanokemijom kao energetski učinkovitom alternativom koja omogućava istraživanje kemijskih reakcija bez upotrebe skupih i opasnih otapala.

Mehanokemija je grana kemije koja proučava fizičko-kemijske promijene tvari pod utjecajem mehaničke energije. Mljevenje zauzima značajno mjesto u preradi praškastih metalnih I keramičkih materijala. Tijekom mljevenja dolazi do fizičkih i kemijskih promjena

.

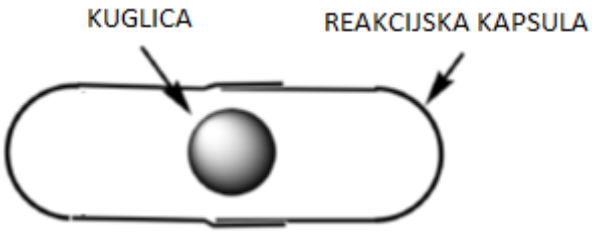
Postoji niz mehanokemijskih metoda, od jednostavnih ručno izvođenih usitnjavanja u tarioniku s tučkom ili strojno. U tom slučaju se najčešće okoriste kuglični ili vibracijski mlin. U tim je postupcima značajno to što su neke reakcije ponekada brže nego one, originalno izvođene u prisustvu otapala, čak i u slučajevima kada je početni materijal u krutom stanju.

Mehanokemijskim reakcijama kruti reaktanti se melju, usitnjavaju čime mi se povećava dodirna površina, dolazi do trenja što dovodi do međusobne reakcije između reaktanata i time nastaju produkti.

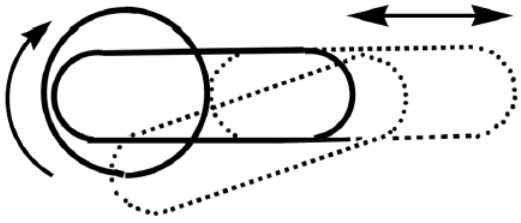
Mehanokemijske organske reakcije bez uporabe otapala nov su način priprave organskih spojeva tzv. “Highspeed vibrational milling“ (brzi vibracijski mlin – HSVM) tehnikom. Ta metoda ima prednosti nad klasično provedenim kemijskim reakcijama, u kojima se rabe otapala, jer su mnogi produkti dobiveni u boljem iskorištenju.

2.2.1. Opis metode HSVM [1]

Kruti reaktanti stavljaju se u metalnu reakcijsku kapsulu zajedno s metalnom kuglicom za mljevenje (izrađenu do nehrđajućeg čelika) (slika 4). Kapsula se zatim učvrsti na motor, koji rotira brzinom vrtnje do n = 3600 min^{-1}, te se reakcija provodi u vremenskom rasponu od 30 minuta do 1 sat. Shema kretanja kapsule prikazana je na slici 5. Jedna se kraj okreće kružno, dok se drugi kraj istodobno promiče horizontalno, što omogućuje kuglici da se slobodno giba unutar kapsule u svim smjerovima. Pri sudaru metalne kuglice i reaktanata dolazi do probuđivanja lokalnih reakcijskih mjesta kao posljedica prijenosa mehaničke energije izazvane različitim mehanizmima popust sudara, trenja, smičnih i posmičnih naprezanja. Usitnjavanjem krutih reaktanata povećava se reakcijska površina. Unutar reakcijske posude dolazi do zagrijavanja, te se razvija temperatura i do 80 °C. U tim redakcijskim uvjetima dolazi do boljeg kontakta reaktanata jer otapalo nije uneseno. Sljedeći čimbenici utječu na iskorištenije reakcije: brzina vrtnje motora, promjer čelične kuglice, materijala od kojega je načinjena kapsula i kuglice te vrijeme provođenja reakcije. Uobičajeno vrijeme u kojem se redakcije provode je od 10 min do 1 h. Takav jednostavan uređaj bi se, bez mnogo tehničkih problema, mogao industrijskih primijeniti u većem mjerilu.



Slika 4 . Reakcijska kapsula



Slika 5. Kretanje reakcijske kapsule

2.3. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija spada u metode vibracijske spektroskopije koja se koristi za dobivanje informacija o strukturi i svojstvima molekula pomoću njihovih vibracijskih prijelaza. Linearne molekule imaju 3N-5 mogućih vibracija, dok je za nelinearne molekule taj broj jednak 3N-6 (N je broj atoma u molekuli). Vibracije se u spektru opažaju kao vrpce koje su određene svojim položajem, intenzitetom i oblikom. Položaj vrpce u IR spektru ovisi o energiji apsorbiranog zračenja, odnosno o njegovoj frekvenciji i valnoj duljini. Intenzitet apsorpcijskog maksimuma u IR spektru ovisi o veličini promjene dipolnog momenta koja se javlja za vrijeme apsorpcije dok oblik (širina) vrpce ovisi o kemijskoj okolini veze. Budući da su vibracijske energijske razine jedinstvene za svaku molekulu, infracrveni spektar daje „otisak prsta“ svake molekule. Sama frekvencija pojedine vibracije ovisi o masi atoma, geometrijskom rasporedu atoma i jakosti kemijskih veza pa spektar daje informacije o molekulskoj strukturi, dinamici i okruženju molekule [5].

Infracrvena spektroskopija koristi se za identifikaciju organskih i anorganskih tvari jer apsorpcija infracrvenog zračenja uzrokuje vibracijske prijelaze u molekuli. Opažaju se samo one vibracije koje uzrokuju promjenu dipolnog momenta u molekuli. Infracrveno područje obuhvaća elektromagnetsko zračenje u rasponu od 0,78 mm do otprilike 1000 mm. Infracrveni dio spektra tipično se dijeli na bliski IR (780 nm – 2,5 mm), srednji IR (2,5 mm – 50 mm) i daleki IR (50 mm – 1000 mm).

2.4. Termička analiza

Termička analiza u ovom završnom radu obuhvaća TGA-DSC analizu uzoraka. Termogravimetrijska analiza u kombinaciji s razlikovnom pretražnom kalorimetrijom predstavlja koristan alat za detaljnije opisivanje uzoraka. Poželjno je ove dvije metode ujediniti u svrhu dobivanja više korisnih informacija.

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda termičke analize koja analizira promjene u fizikalnim ili kemijskim svojstvima ispitivane tvari u ovisnosti o porastu temperature (uz konstantnu brzinu porasta temperature) ili u ovisnosti o vremenu (uz stalnu temperaturu). TG analiza može dati informacije o fizikalnim promjenama kao što su fazni prijelazi – isparavanje, sublimacija te informacije o apsorpciji, adsorpciji i desorpciji. Osim toga može dati uvid o kemijskim promjenama kao što su kemisorpcija, desolvatacija (posebno dehidratacija) ili razgradnja samog spoja. Moguće je pratiti i reakciju čvrste i plinovite faze (npr. redukciju ili oksidaciju). TG analiza se obično koristi za određivanje nekih karakteristika materijala ili tvari koje pokazuju gubitak ili povećanje mase zbog razgradnje, oksidacije ili gubitka vlage. Može se koristiti za ispitivanje mehanizma raspada tvari i kinetike reakcije te za određivanje organskog odnosno anoraganskog sadržaja u uzorku [6].

TG analiza se obično koristi za određivanje nekih karakteristika materijala ili tvari koje pokazuju gubitak ili povećanje mase zbog razgradnje, oksidacije ili gubitka vlage. Uzorak gubi masu tako da komponente njegovog sastava izlaze iz njega u obliku nekog plina (CO_2, O_2, N_2, SO_3). Može se koristiti za ispitivanje mehanizma raspada tvari i kinetike reakcije te za određivanje organskog odnosno anoraganskog sadržaja u uzorku.

Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) je metoda koja omogućujte određivanje reakcijske kinetike, faznih dijagrama, polimorfizma, temperature i entalpije faznih prijelaza i specifičnih toplinskih kapaciteta, to jest daje opis toplinskih svojstva uzroka. Termička analiza DSC metodom izvodi se tako da se uzorak i neka referentan tvar zagrijavaju ili hlade određenom brzinom. Mjeri se razlika energije dovedene u ispitivani i referentni uzorak u ovisnosti o temperaturi.

TGA-DSC metodom se mogu analizirati gotovo svi kruti i tekući spojevi jer je raspon temperature djelovanja ove metode od 25°C do 1600°C.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

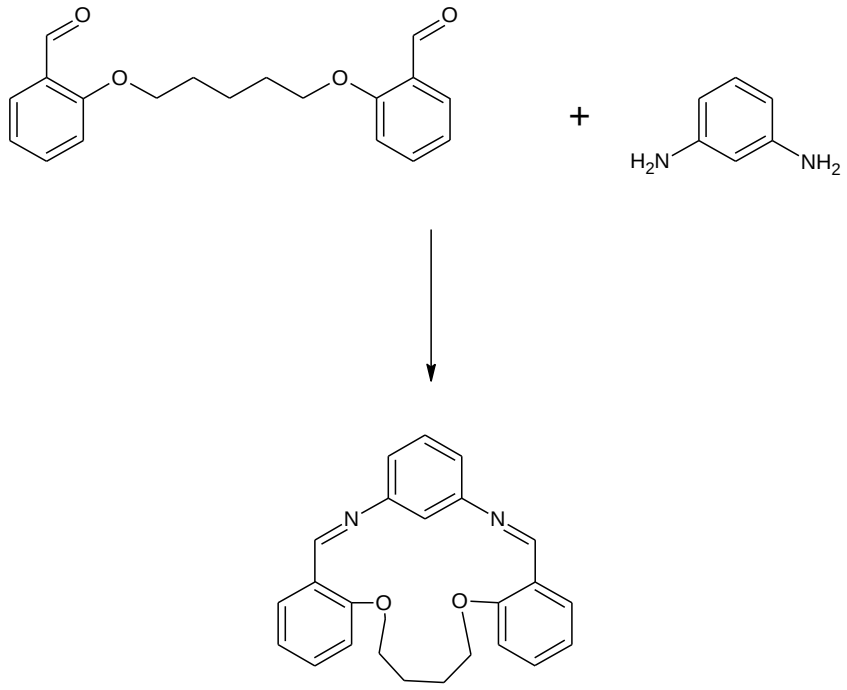
3.1. Sinteza spojeva

Mehanokemijska sinteza Schiffovih baza provodila se u tarioniku s tučkom, pri čemu su reaktanti pomiješani i rukom mljeveni tokom 30 minuta.

Pripravljena reakcijska smjesa je sačinjena od *m, p* - fenilendiamina i dialdehida S4 (2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehida) i S7 (2-[4-(2-formilfenoksi)butoksi]benzaldehida) u množinskom omjeru 1:1. Reakcijskoj smjesi dodana je i 1 kap trietilamina koji služi kao katalizator, te 5-10 kapi apsolutnog etanola. Sve sinteze su izvedene u digestoru.

3.2. Opis postupaka sinteze spojeva

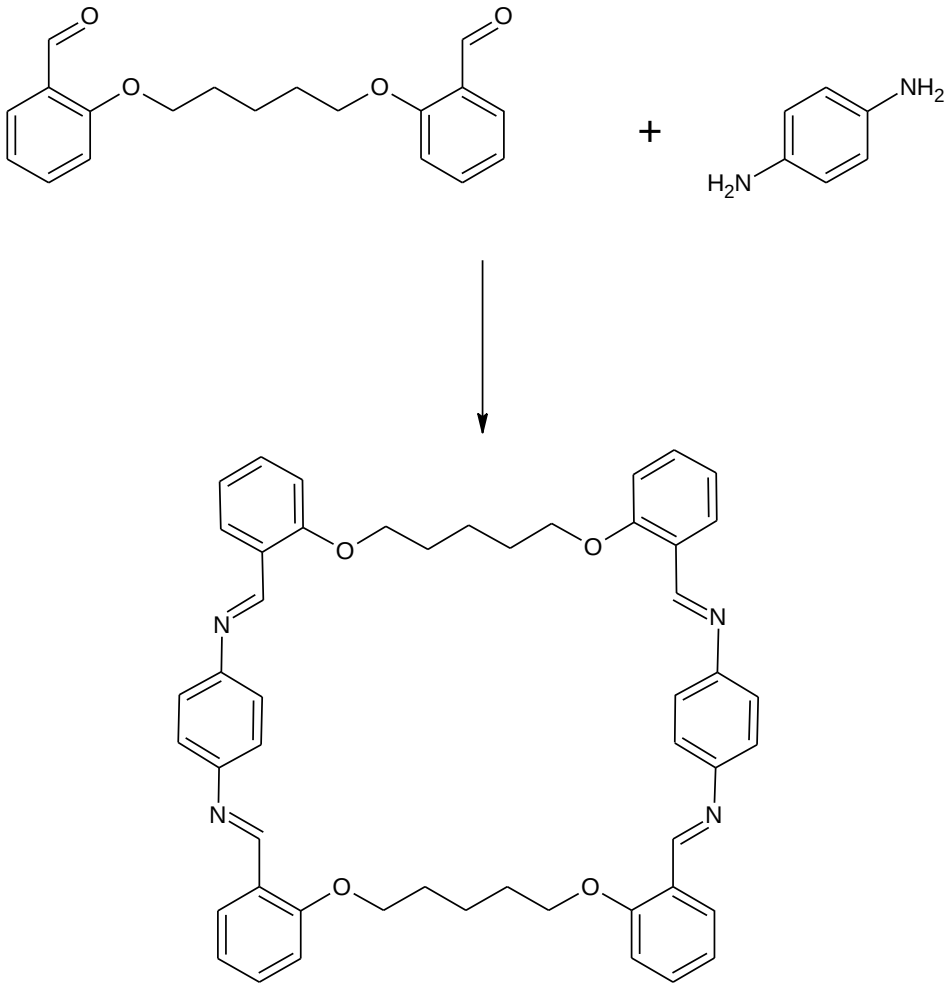
3.2.1. Sinteza kompleksa *m*-fenilendiamina sa S4



Shema 1. Reakcija dobivanja Schiffove baze iz m-fenilendiamina sa dialdehidom S4

U reakcijsku smjesu od 0,3125 g (1 mmol) dialdehida S4 i 0,1189 g (1,1 mmol) *m*-fenilendiamina dodana je 1 kap trietilamina, te 5-10 kapi apsolutnog etanola. Sve zajedno usitnjavalo se rukom u tarioniku s tučkom tokom 30 minuta pri čemu nastaje svijetlosmeđi praškasti produkt (shema 1).

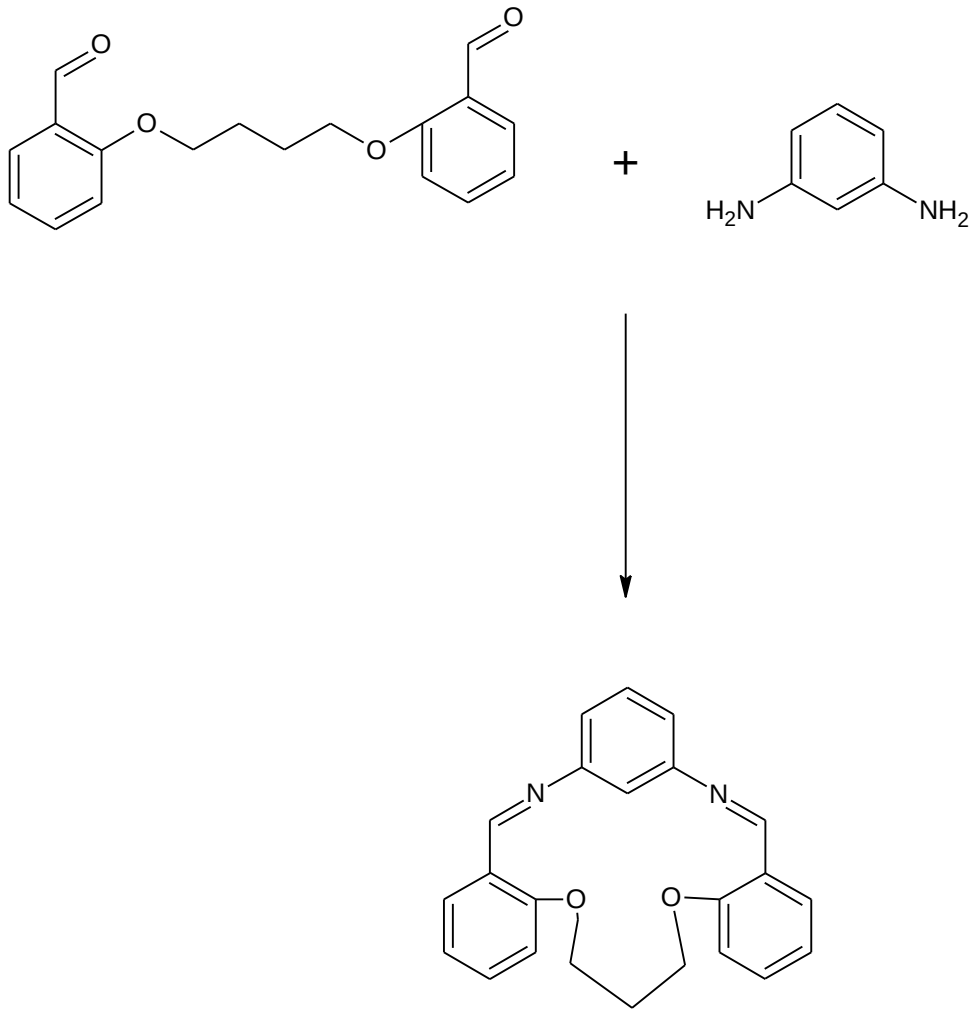
3.2.2. Sinteza kompleksa *p*-fenilendiamina sa S4



Shema 2. Reakcija dobivanja Schiffove baze iz p-fenilendiamina sa dialdehidom S4

U reakcijsku smjesu od 0,3125 g (1 mmol) dialdehida S4 i 0,119 g (1,1 mmol) *p*-fenilendiamina dodana je 1 kap trietilamina, te 5-10 kapi apsolutnog etanola. Sve zajedno usitnjavalo se rukom u tarioniku s tučkom tokom 30 minuta pri čemu nastaje žuti praškasti produkt (shema 2).

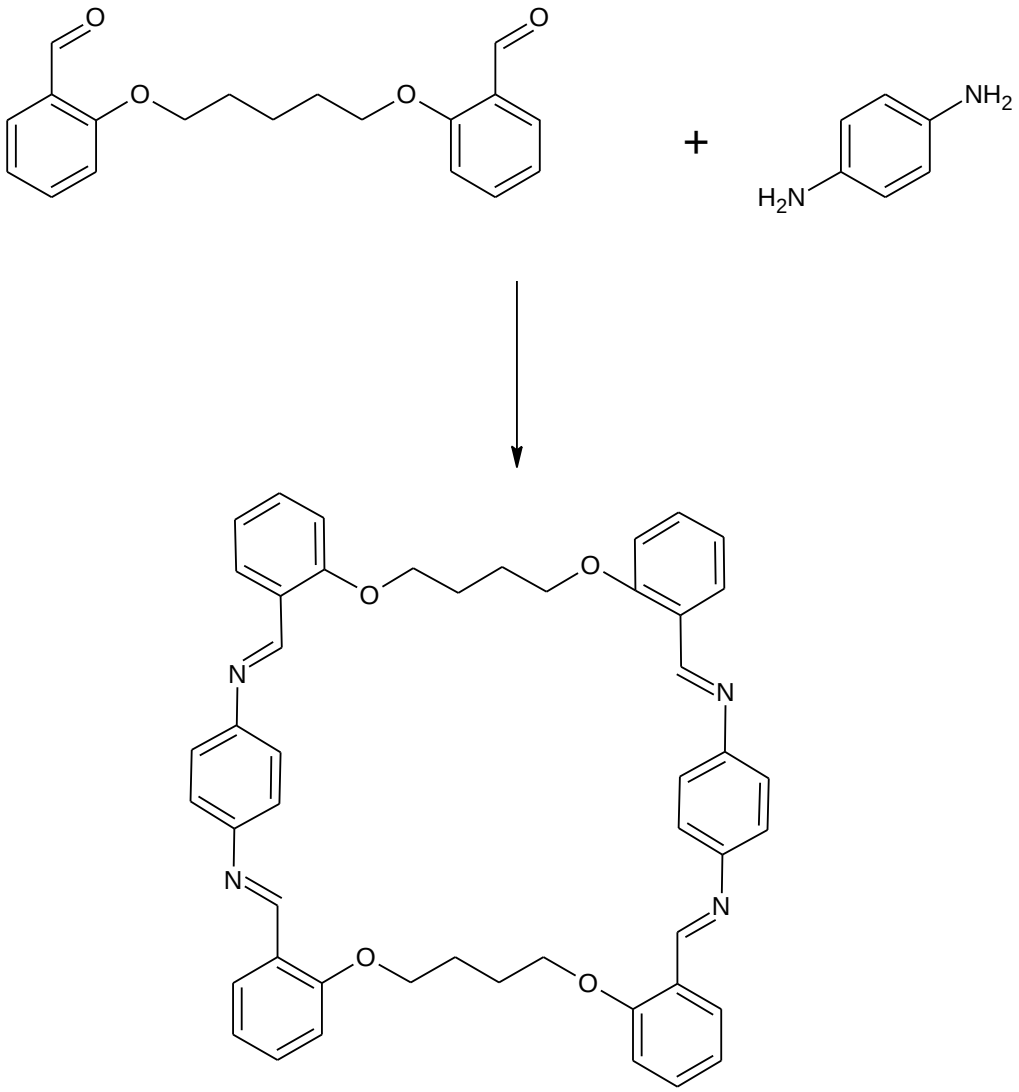
3.2.3. Sinteza kompleksa *m*-fenilendiamina sa S7



Shema 3. Reakcija dobivanja Schiffove baze iz m-fenilendiamina sa dialdehidom S7

U reakcijsku smjesu od 0,298 g (1 mmol) dialdehida S7 i 0,119 g (1,1 mmol) *m*-fenilendiamina dodana je 1 kap trietilamina, te 5-10 kapi apsolutnog etanola. Sve zajedno usitnjavalo se rukom u tarioniku s tučkom tokom 30 minuta pri čemu nastaje smeđi praškasti produkt (shema 3).

3.2.4. Sinteza kompleksa *p*-fenilendiamina sa S7



Shema 4. Reakcija dobivanja Schiffove baze iz p-fenilendiamina sa dialdehidom S7

U reakcijsku smjesu od 0,298 g (1 mmol) dialdehida S7 i 0,119 g (1,1 mmol) *p*-fenilendiamina dodana je 1 kap trietilamina, te 5-10 kapi apsolutnog etanola. Sve zajedno usitnjavalo se rukom u tarioniku s tučkom tokom 30 minuta pri čemu nastaje svijetlosmeđi praškasti produkt (shema 4).

3.3. Opis instrumentalizacije za analizu

3.3.1. IR spektroskopija

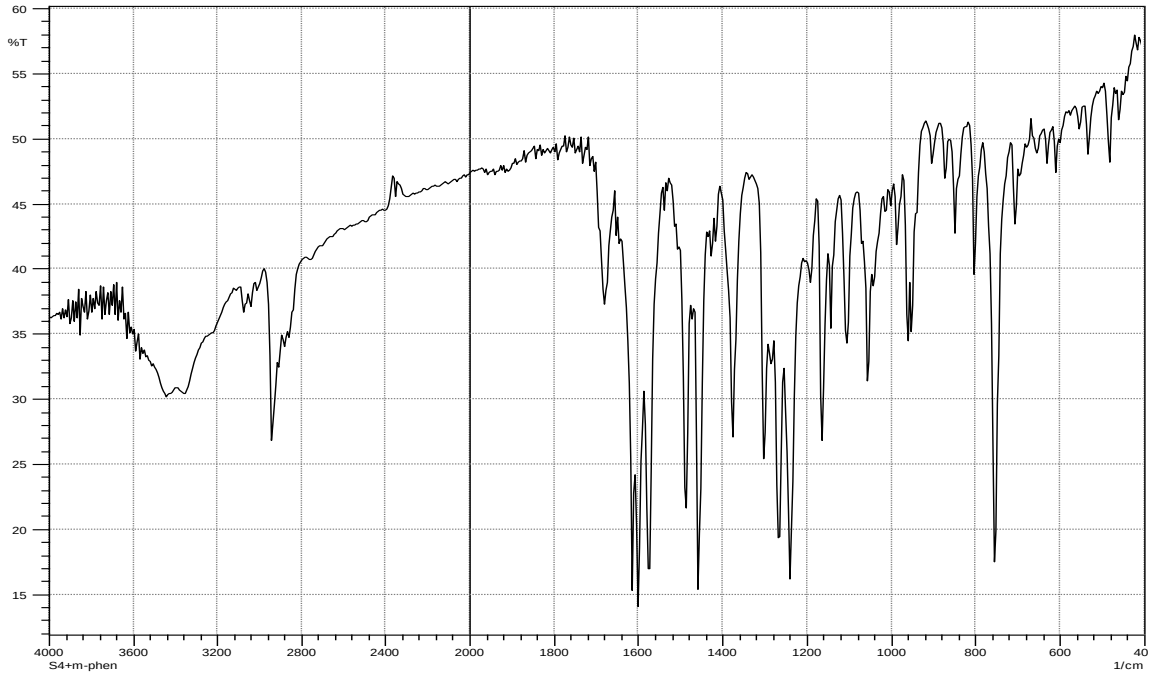
IR spektri u području od 4000 do 400 cm^{-1} snimljeni su spektrometrom Shimadzu FTIR 8400S, tehnikom KBr pastile. Pastile su pripređivane prešanjem smjese uzorka i kalijevog bromida, u omjeru 100 mg KBr-a i 1 mg spoja po uzorku. Tvari su pomiješane, smrvljene u tarioniku i isprešane u KBr pastilu. Svi spektri korigirani su prema osnovnoj liniji. Za upravljanje spektroskopom, prikupljanje i obradu podataka korišten je programski paket IR Solution 1.30. pod Windows XP operativnim sustavom.

3.3.2. Termička analiza

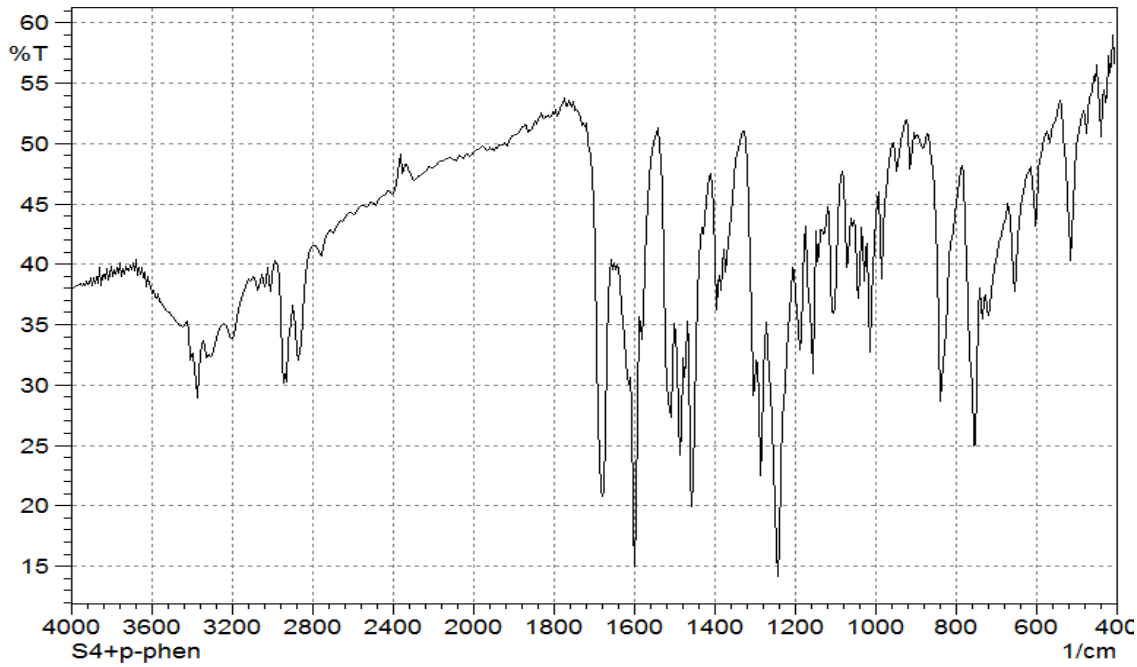
Termička mjerenja, tj. TGA-DSC analiza izvršena je korištenjem Mettler Toledo instrumenta na temperaturi od 30°C do 550°C s korakom snimanja od 10°C/min te brzinom protoka plina od 200 cm^3 u minuti. Dobiveni rezultati obrađeni su pomoću računalnog programa STARe Software 10.0.

4. REZULTATI EKSPERIMENTALNOG RADA

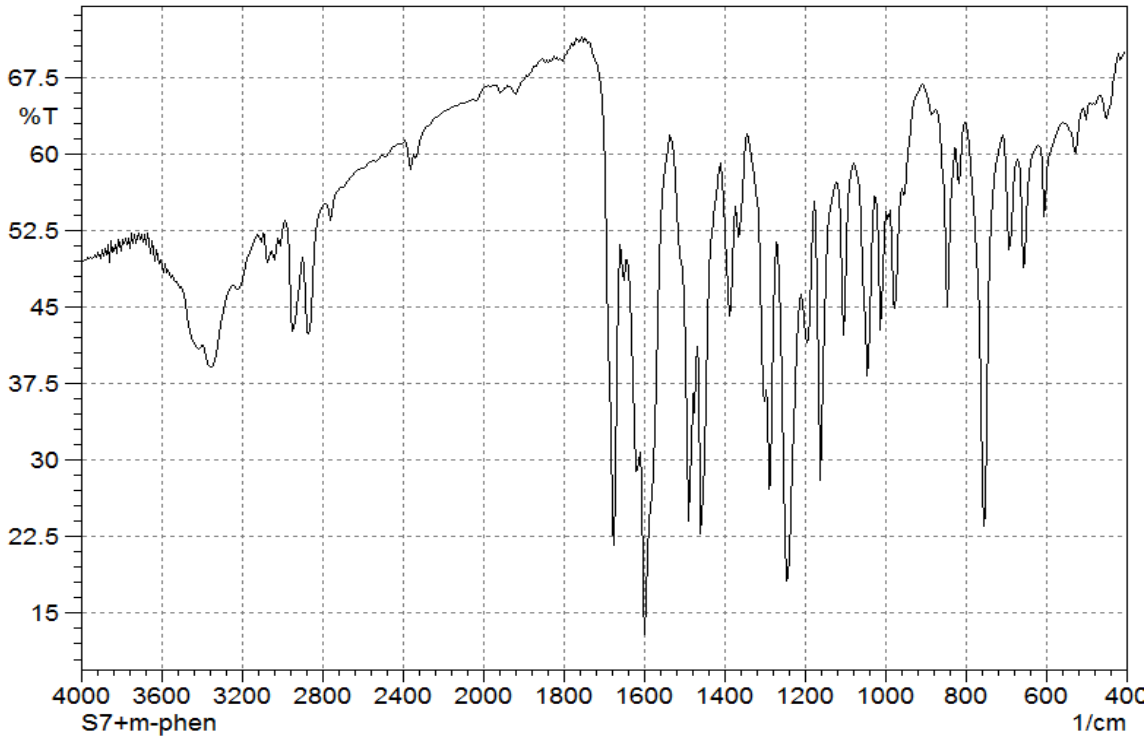
4.1. Rezultati spektroskopskih mjerenja



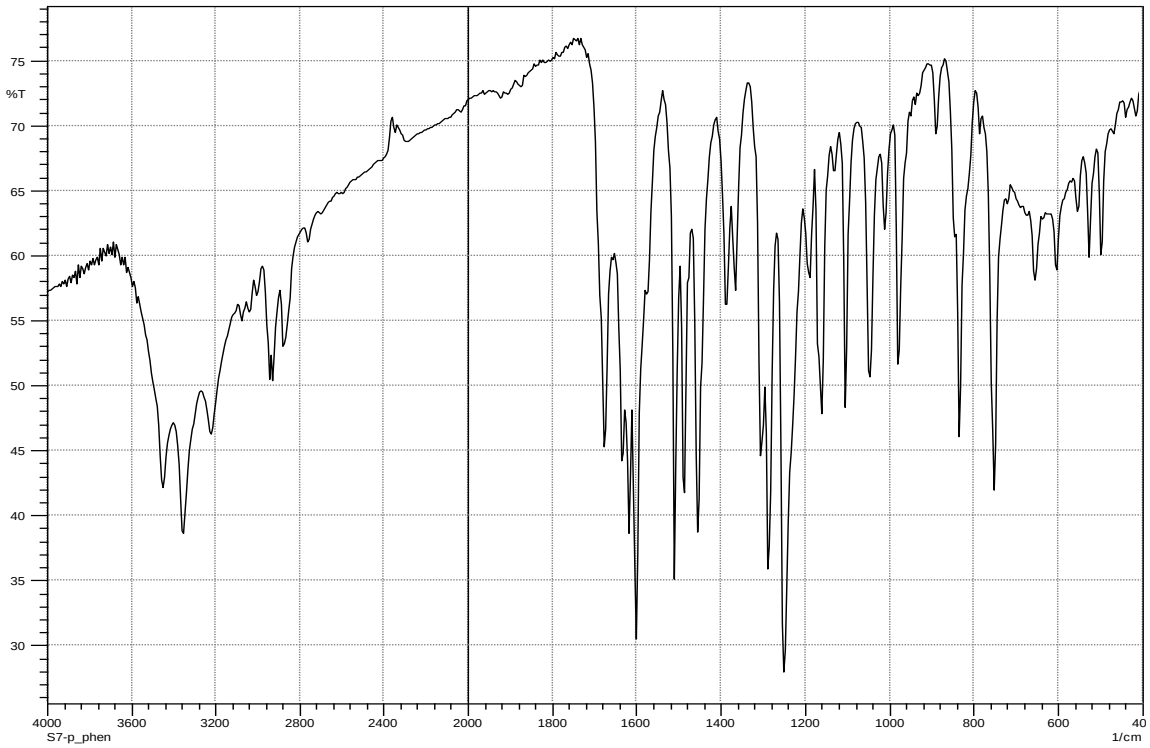
Slika 6. IR spektar Schiffove baze dobiveze iz dialdehida S4 i m-fenilendiamina



Slika 7. IR spektar Schiffove baze dobiveze iz dialdehida S4 i p-fenilendiamina

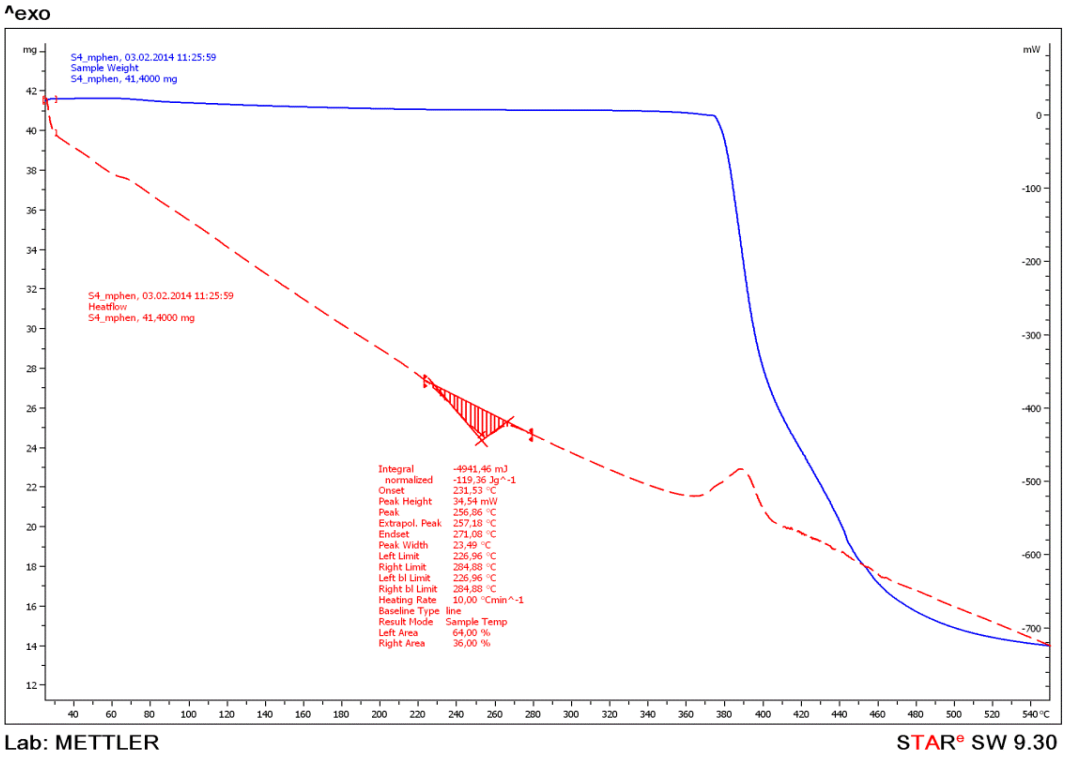


Slika 8. IR spektar Schiffove baze dobiveze iz dialdehida S7 i m-fenilendiamina

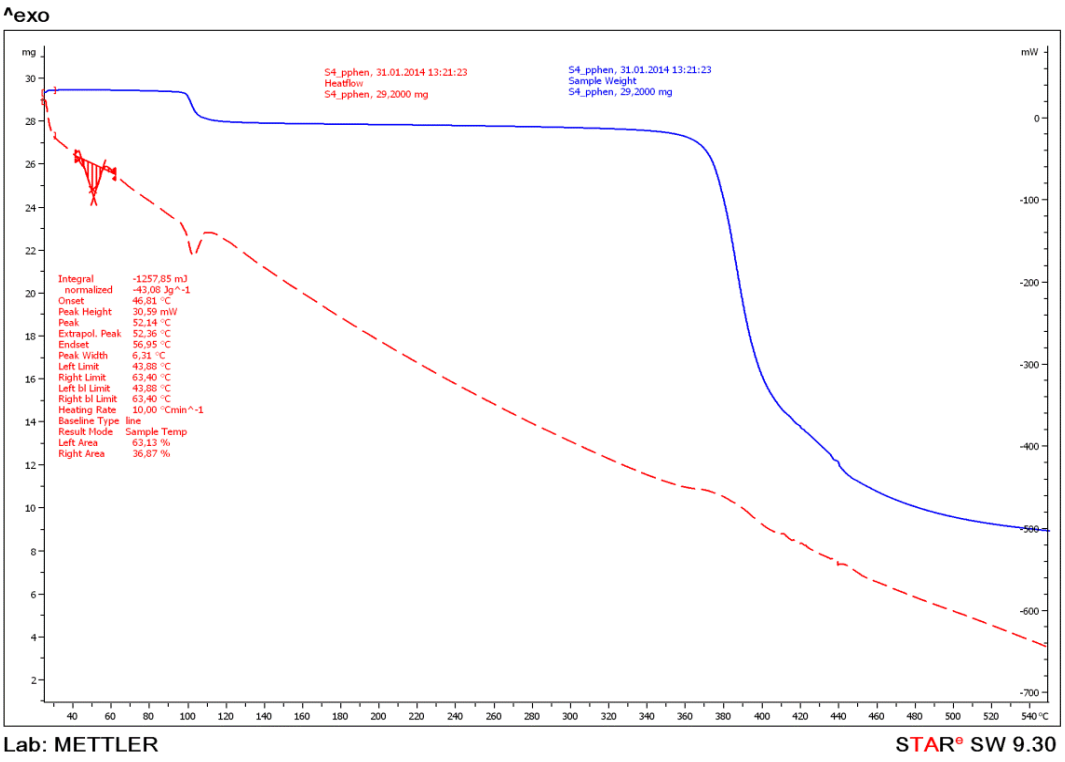


Slika 9. IR spektar Schiffove baze dobiveze iz dialdehida S7 i p-fenilendiamina

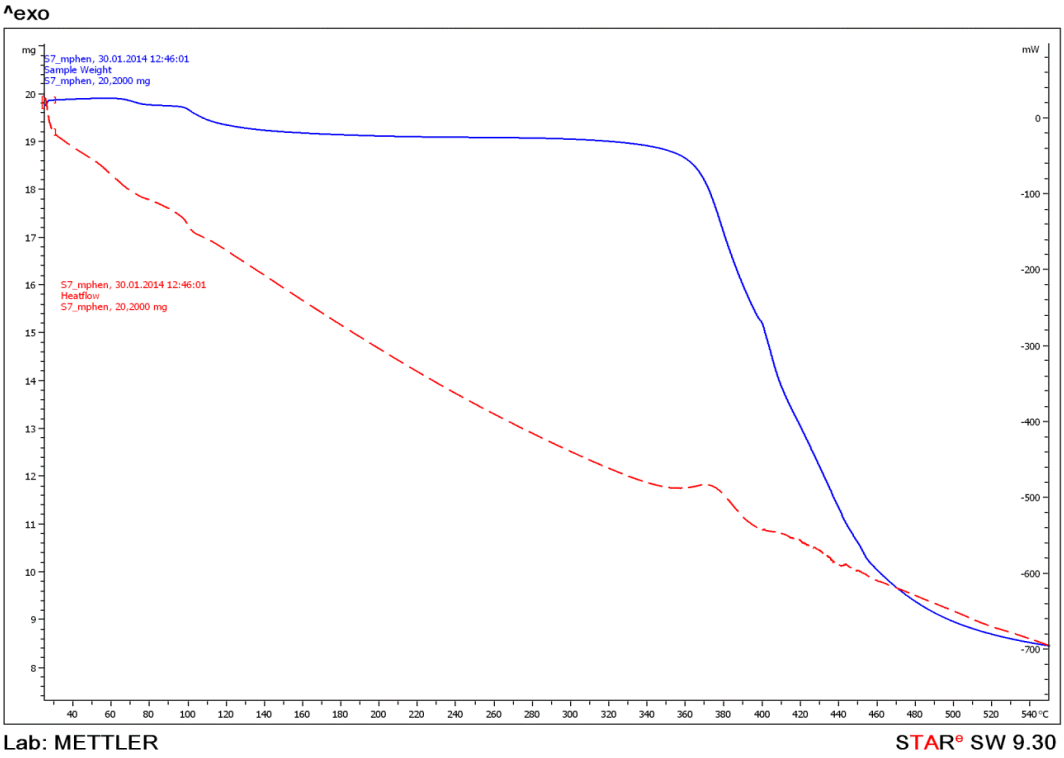
4.2. Rezultati termičke analize



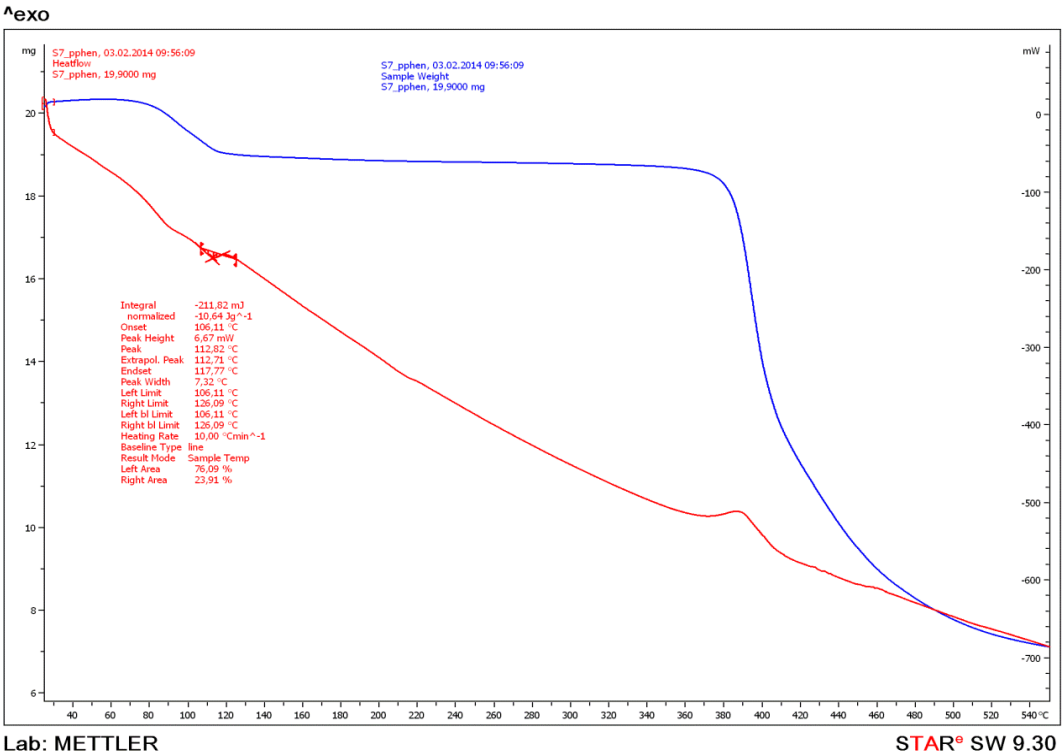
Slika 10. Termogram kompleksna S4 i m-fenilendiamina



Slika 11. Termogram kompleksa S4 i p-fenilendiamina



Slika 12. Termogram kompleksa S7 i m-fenilendiamina



Slika 13. Termogram kompleksa S7 i p-fenilendiamina

5. RASPRAVA

5.1. Analiza rezultata dobivenih za Schiffovu bazu dobivenu iz S4 i *m*-fenilendiamina

5.1.1 IR spektroskopija

Analizom IR spektra Schiffove baze dobivene iz S4 i *m*-fenilendiamina mogu se uočiti karakteristični maksimumi. Maksimum pri 1614 cm^{-1} opisuje vibraciju istezanja C=N veze što ukazuje na povezivanje dušika amino skupine s ugljikom diamina iz čega možemo zaključiti da je došlo do zatvaranja monocikličkog prstena pri čemu je nastala imino veza. U spektru je prisutan maksimum karakterističan za *o*-supstituirani benzenski prsten pri 754cm^{-1} i *m*-supstituirani benzenski prsten pri 804 cm^{-1}.

U spektru se mogu zamjetiti vibracije aldehidene skupine pri 1680 cm^{-1}, te NH_2 vibracija pri 3500 - 3300 cm^{-1} što ukazujte na to da je u nastalom kompleksu ostalo neizreagiranih reaktanata (slika 6).

5.1.2. Termička svojstva

Termička analiza je pokazala da se spoj termički raspada u jednom koraku. Utvrđeno je da termički raspad spoja započinje pri 370 °C, a završava pri 500 °C. Točka termičkog raspada spoja dobivenog mehanokemijskom sintezom se poklapa s točkom termičkog raspada spoja dobivenog solvatotermalnom sintezom [7]. Na DSC krivulji (crveno) može se uočiti endotermni maksimum pri 287,18 ° koji možemo tumačiti kao talište spoja. Talište spoja dobivenog mehanokemijskom sintezom je niže od tališta spoja dobivenog klasičnom sintezom zbog prisutnosti raznih nečistoća i/ili nekog reaktanta (slika 10).

5.2. Analiza rezultata dobivenih za Schiffovu bazu dobivene iz S4 i *p*-fenilendiamina

5.2.1. IR spektroskopija

Karakterističan dio spektra je područje u kojem se pojavljuju vrpce istezanja iminske veze C=N pri 1614 cm^{-1}. Vibracije *o*- i *p*-supstituiranog benzenskog prstena očitavaju se pri 743 cm^{-1} i 836 cm^{-1}. U spektru se mogu uočiti dvije srednje jake vrpce pri 3450 i 3360 cm^{-1} koje se mogu pripisati isteznim vibracijama NH_2 skupine niz čega zaključujemo da je u nastalom kompleksu ostalo neizreagiranih reaktanata (slika 7).

5.2.2. Termička svojstva

Termička analiza je pokazala da se spoj termički raspada u jednom koraku. Utvrđeno je da termički raspad spoja započinje pri 350 °C, a završava pri 500 °C. Točka termičkog raspada spoja dobivenog mehanokemijskom sintezom se poklapa s točkom termičkog raspada spoja dobivenog solvatotermalnom sintezom [7]. Na DSC krivulji može se uočiti endotermni maksimum pri 52,36 ° koji možemo tumačiti kao talište spoja koje je također niže od spoja dobivenog klasičnom sintezom zbog prisutnosti raznih nečistoća i/ili nekog reaktanta. Na DSC krivulji javlja se egzotermni maksimum koji se može pripisati prisutnosti nekog od reaktanata ili nečistoća u kompleksu (slika 11).

5.3. Analiza rezultata dobivenih za Schiffovu bazu dobivene iz S7 i *m*-fenilendiamina

5.3.1. IR spektroskopija

IR spektar pokazuje vibraciju istezanja C=N veze koja se nalazi pri 1618 cm^{-1}. Vibracije *o*-supstituiranog benzenskog prstena se nalazi pri 752 cm^{-1}, a vibracije *m*-supstituiranoga benzenskoga prstena pri 785 cm^{-1}. U spektru se nalaze maksimumi i koji karakteriziraju $C_{aromatski}$-O-$C_{alifatski}$ istezanja. Ta istezanja su pri 1244 cm^{-1}, a istezanja $C_{aromatsk}$i-O pri 1011 cm^{-1}, istezanja CH_2 grupe su pri 2954 cm^{-1} i 2876 cm^{-1}, te vibracije istezanja C=C veze benzenskog prstena su pri 1600 cm^{-1} (slika 8).

5.3.2. Termička analiza

Termička analiza je pokazala da se spoj termički raspada u jednom koraku. Utvrđeno je da termički raspad spoja započinje pri 360 °C, a završava pri 500 °C. Točka termičkog raspada spoja dobivenog mehanokemijskom sintezom se poklapa s točkom termičkog raspada spoja dobivenog solvatotermalnom sintezom [7]. Na DSC krivulji se ne nalazi endotermni maksimum što može biti posljedica prisutnosti nekog od reaktanata ili nećistoća u kopleksu (slika 12).

5.4. Analiza rezultata dobivenih za Schiffovu bazu dobivene iz S7 i *p*-fenilendiamina

5.4.1. IR spektroskopija

Kao i u prethodno opisanim spektrima, i u IR spektru ovoga kompleksa nalazi se maksimum pri 1614 cm^{-1} koji opisuje vibraciju istezanja C=N iz čega zaključujemo da je došlo do ciklizacije i nastajanja Schiffove baze. U spektru se nalaze maksimumi koji karakteriziraju $C_{aromatski}$-O-$C_{alifatski}$ istezanja. Ta istezanja su pri 1244 cm^{-1}, a istezanja $C_{aromatski}$-O pri 1011 cm^{-1}, istezanja CH_2 grupe su pri 2954 cm^{-1} i 2876 cm^{-1}, te vibracije istezanja C=C veze benzenskog prstena su pri 1600 cm^{-1} (slika 9).

5.4.2. Termička svojstva

Termička analiza je pokazala da se spoj termički raspada u jednom koraku. Termičkom analizom utvrđen je termički raspad spoja započinje pri 350 °C, a završava pri 500 °C. Točka termičkog raspada spoja dobivenog mehanokemijskom sintezom se poklapa s točkom termičkog raspada spoja dobivenog solvatotermalnom sintezom [7]. Na DSC krivulji (crveno) može se uočiti endotermni maksimum pri 112,71 ° koji možemo tumačiti kao talište spoja koje je niže od spoja dobivenog klasičnom sintezom zbog prisutnosti raznih nečistoća i/ili nekog reaktanta (slika 13).

6. ZAKLJUČAK

Mehanokemija se danas sve više koristi kao način sinteze spojeva jer ne zahtjeva uporabu otapala što je ekološki prihvatljivije i ekonomski isplativije. Umjesto raznoraznih, najčešće organskih otapala koja mogu biti toksična i koja podrazumijevaju velike unose energije i kasnije otpad koji treba zbrinuti, mehanokemija se javlja kao energetski učinkovita alternativa. Mnoge sintetske mogućnosti mehanokemije intenzivno se istražuju. Schiffove baze su spojevi koji se također intenzivno strukturno istražuju zbog jednostavnosti priprave, specifičnih stereokemijskih karakteristika te velike primjene u kemijskim i biološkim procesima. U ovom radu opisana je sinteza Schiffovih baza dobivenih iz dialdehida i diamina. Dobivene Schiffove baze su nastale cikličkom kondenzacijom. Cikličke reakcije zahtjevaju posebne uvjete. U ovom radu one su uspješno dobivene mehanokemijskom sintezom. Schiffove baze dobivene iz dialdehida S4 i S7 sa *m* i *p*-fenilendiaminom uspješno su priređene mehanokemijskom sintezom. U prilog tome idu rezulatati IR spektroskopske analize u čijim spektrima te dobivene baze imaju karakteristično područje u kojem se pojavljuju vrpce istezanja iminske veze C=N iz čega možemo zaključiti da je došlo do zatvaranja monocikličkog prstena pri čemu je nastala imino veza. Da bi se dobile baze u što većem prinosu omjeri reaktanata se trebaju korigirati.

Identifikacija priređenih baza izvršena je na osnovi podataka dobivenih infracrvenom spektroskopijom te termičkom analizom. Termičkom analizom utvrđeno je da se nastali ciklički spojevi termički raspadaju u jednom koraku.

7. LITERATURA

[1] D. Margetić: Mehanokemijske organske reakcije bez uporabe otapala, *Kem. Ind.* **54** (7-8) 351–358 (2005)

[2] J. Daintith, The Facts on File Dictionary of Organic Chemistry, Market House Books Ltd, New York, 2004, 194.

[3] T. W. Graham Solomons, Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 10th edition, New York, 2000.

[4] S. H. Pine, Organska kemija, III. Izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1994, p. 248

[5] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, Osnove analitičke kemije, VI. Izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1999, pp. 542-573.

[6] A. W. Coats, J. P. Redfern, Analyst, 88 (1963) 906-924

[7] Balić, T. (2013) *Priprava i strukturna karakterizacija novih no-donorskih makrocikličkih Schiffovih baza i njihovih kompleks*. Doktorski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet