Sinteza makrocikličkih Schiffovih baza iz diketona i diamina

Babić, Hrvoje

Master's thesis / Diplomski rad

2014

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:182:772139

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

Diplomski nastavnički studij kemije

Hrvoje Babić

Sinteza makrocikličkih Schiffovih baza iz diketona i diamina

Diplomski rad

Osijek, 2014.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA **Diplomski rad**

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije
Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija

SINTEZA MAKROCIKLIČKIH SCHIFFOVIH BAZA IZ DIKETONA I DIAMINA

Hrvoje Babić

Rad je izrađen na: Odjel za kemiju

Mentor: Doc.dr.sc. Berislav Marković

Neposredni voditelj: dr.sc.Tomislav Balić

SAŽETAK

Makrocikli su molekule cikličke strukture od najmanje devet atoma u prstenu. Makrocikli nalaze primjenu u širokom području istraživanja. Makrocikličke Schiffove baze čine dio makrocikličke kemije koji je vrlo popularan zbog njihove jednostavne primjene.

U ovome radu opisan je pokušaj dobivanja novih makrocikličkih Schiffovih baza iz diketona i diamina. Pomoću templatne sinteze dobivene su Schiffove baze iz komercijalno dostupnih reaktanata. Dobiveni su i polioksa makrocikli iz priređenih diketona i dialdehida trivijalnog naziva Chalcon-i. Svi dobiveni produkti karakterizirani su FTIR i TG/DSC metodom.

Rad također sadržava i metodički dio u kojem je opisana priprema za nastavni sat na temu "Aldehidi i ketoni" za srednju školu, uključujući i radne listiće za pripadajuće pokuse.

Diplomski rad obuhvaća: stranica 54, slika 30 i literaturnih navoda 20.

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: FTIR / makrocikli / Schiffove baze / TG/DSC

Datum obrane: 13.11.2014

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. prof.dr.sc. Ivan Vicković

2. doc.dr.sc. Berislav Marković

3. doc.dr.sc Dajana Gašo-Sokač

4. dr.sc. Tomislav Balić

Rad je pohranjen: Knjižnica Odjela za kemiju

BASIC DOCUMENTATION CARD **Graduate thesis**

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Department of Chemistry
Graduate Study of Chemistry
Scientific Area: Natural Sciences
Scientific Field: Chemistry

SYNTHESIS OF MACROCYCLIC SCHIFF BASES FROM DIKETONES AND DIAMINES

Hrvoje Babić

Thesis completed at: Department of Chemistry

Supervisor: Berislav Marković, assistant professor

Assistant in charge: Tomislav Balić

ABSTRACT

Macrocycles are circular shape molecules consisting of at least nine atoms in a ring. They can be applied in a wide area of research. Macrocyclic Schiff bases are a very popular part of macrocyclic chemistry since they can be easily applied and their synthesis is rather simple due to affordable prices of reagents.

This paper describes an attempt of synthesis of novel macrocyclic Schiff bases from diketones and diamines. Using template synthesis, Schiff bases were obtained from commercialy available reagents. Polyoxa macrocycles, trivialy named chalcones, were also obtained from prepared diketones and dialdehydes. Obtained products were characterised with FTIR and TGA-DSC methods of analysis.

In the teaching part of the paper a preparation lecture on aldehydes and ketones for the high school chemistry class is proposed. The lecture also includes relevant experiments and handouts.

Thesis includes: pages 54, figures 30, references 20,
Originally written in: Croatian
Keywords: FTIR / macrocycle / Schiff base / TG/DSC

Thesis defence: 13.11.2014.

Reviewers:

1. dr.sc. Ivan Vicković, Full Professor

2. dr.sc. Berislav Marković, Assistant Professor

3. dr.sc Dajana Gašo-Sokač, Assistant Professor

4. dr.sc. Tomislav Balić

Thesis deposited in: Department of Chemistry library

SADRŽAJ

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA I
BASIC DOCUMENTATION CARD II
SADRŽAJ III
1. UVOD 1
2.LITERATURNI PREGLED 2
2.1. KOORDINACIJSKI ILI KOMPLEKSNI SPOJEVI 2
2.1.1. LIGAND 2
2.1.2. „DONORSKO-AKCEPTORSKA“ VEZA 2
2.1.3. KOORDINACIJSKI BROJ 3
2.2. MAKROCIKLIČKI SPOJEVI KAO LIGANDI 4
2.2.1. VRSTE MAKROCIKALA 5
2.3. MAKROCIKLIČKI EFEKT 6
2.3.1. SELEKTIVNOST MAKROCIKLIČKIH LIGANADA 7
2.4. SINTEZA MAKROCIKALA 8
2.4.1. TEMPLATNA SINTEZA 8
2.5. SCHIFFOVE BAZE 11
2.6. CHALCONI 13
2.7. IR-SPEKTROSKOPIJA 15
2.7.1. PRINCIP RADA FTIR SPEKTROSKOPIJE 15
2.7.2. DIJELOVI FTIR SPEKTROSKOPA 15
2.8. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA 18
3.EKSPERIMENTALNI DIO 20
3.1 KORIŠTENI REAGENSI I INSTRUMENTACIJA 20
3.2. PRIPREMA SPOJEVA 22
3.2.1.PRIPREMA DIKETONA 22
3.2.2. PRIPREMA SCHIFFOVIH BAZA IZ DIKETONA I DIAMINA 23
3.2.3. PRIPREMA CHALCONA 23
4.REZULTATI I RASPRAVA 24
4.1 SINTEZA DIKETONA 24
4.2 SINTEZA SCHIFFOVIH BAZA 28
4.3. CHALCONSKE SINTEZE 34
5. ZAKLJUČAK 38

6. METODIČKI DIO 39
6.1. PRIPREMA ZA NASTAVNI SAT 39
6.2. STRUKTURA NASTAVNOG SATA 40
6.3. PLAN PLOČE I RADNI LISTIĆI 42
7. LITERATURA 47
8. ŽIVOTOPIS 49

1. UVOD

Makrocikli su cikličke molekule od barem devet atoma u prstenu od kojih barem tri moraju biti donori elektronskog para. Makrocikli su otkriveni polovicom 20. stoljeća i od tada su važan dio raznih polja istraživanja, kako u kemiji, tako i u medicini. Schiffove baze su imini koji nastaju kondenzacijskom reakcijom amina s aldehidima i ketonima. Makrocikličke Schiffove baze važan su element istraživanja u koordinacijskoj kemiji prijelaznih metala zbog relativno jednostavne sinteze, kemijske stabilnosti i potencijalne primjene u mnogim područjima[1].

Cilj ovoga rada jest sinteza novih makrocikličkih Schiffovih baza iz diketona i diamina, te njihovo ispitivanje i karakterizacija pomoću FTIR spektroskopije (*Fourier transform infrared spectroscopy*) i termogravimetrijske analize.

Plan rada sastoji se od priprave diketona te sinteze Schiffovih baza od pripremljenih diketona i komercijalno dostupnih diamina. U slučaju neuspjeha tih sinteza, pokušat će se sintetizirati Schiffove baze iz komercijalno dostupnih diketona i diamina. Kao dopuna radu pokušat će se sintetizirati i polioksa makrocikli „Chalconi“.

Pretpostavka ovoga rada jest da je moguće dobiti makrocikle i njihove diketonske prekursore u sintezi acetofenona s dihalogeniranim alkanima.

2.LITERATURNI PREGLED

2.1. KOORDINACIJSKI ILI KOMPLEKSNI SPOJEVI

Izrazi koordinacijski spoj, dativni kovalentni spoj, kompleksni ili donorsko-akceptorski spoj koriste se kao istoznačnica za spojeve nastale interakcijom molekula koje sadrže praznu orbitalu s onima koje sadrže popunjenu orbitalu[1].

Molekula ili ion s popunjenom orbitalom je donor, a s praznom akceptor. U stvaranje koordinacijskih spojeva mogu biti uključeni donori samo elemenata glavnih skupina. Međutim, uobičajeni primjeri koordinacijskih spojeva su oni u kojima metalni ioni (posebno prijelaznih metala) imaju ulogu akceptora. Metal može biti u bilo kojem oksidacijskom stanju, dok donorsko-akceptorski spojevi mogu biti neutralni ili nabijeni. Metal prilikom koordinacije može mijenjati koordinacijski broj, ali ne i oksidacijsko stanje[2].

Koordinacijska kemija obično se smatra djelokrugom anorganskog kemičara. Budući da koordinacijske spojeve istražuju anorganski kemičari, naglasak se stavlja na ponašanje metalnih atoma ili iona.

2.1.1. LIGAND

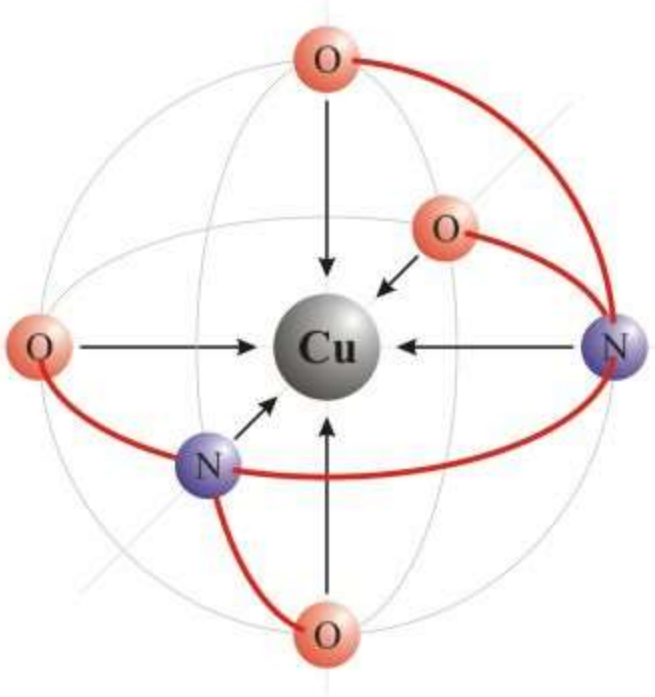
Ligand je ion ili molekula vezana na centralni atom (ili atome) u kompleksnom spoju. Općenito ioni ili molekule liganda su Lewisove baze (donori elektrona, često donori slobodnog para elektrona). Ligandi se često mogu vezati preko više donornih atoma ili skupina, a broj takvih donora označava dentatnost liganda (broj „zuba“ s kojima ligand može „zagristi“ metal). Primjerice kloridni ion je monodentatni ligand, 1,2-diaminoetan bidentatni itd[2].

2.1.2. „DONORSKO-AKCEPTORSKA“ VEZA

Način vezanja u koordinacijskim kompleksima varira od ion-dipol interakcija ionskog karaktera u kojima slobodni par elektrona liganda stvara dativnu vezu s pozitivno nabijenim metalnim kationom, pa sve do veza kovalentnog karaktera u kojima postoji značajno preklapanje metalnih i ligandnih valentnih orbitala. Većina se spojeva nalazi negdje u sredini i tako imaju barem neku nekovalentnu komponentu interakcije[2].

Stupanj kovalentnosti određuje se nabojem metala te veličinom i prirodom liganda. Mali, visoko nabijeni metalni ioni, te oni s popunjenom valentnom ljuskom poput Na^+ ili

Al^{3+}, imaju tendenciju stvaranja spojeva pretežno ionskog karaktera. Koordinacijski broj i geometrija kompleksa tada ovisi o broju liganada koji se mogu poslagati oko malog metalnog centra (Sl.1.). Kao rezultat, koordinacijska geometrija može biti jako nepravilna i ovisna o geometriji liganda, osobito ako se radi o makrociklu ili nekom sličnom spoju. Nadalje, odgovarajuće tendencije koordinacijske geometrije metala manje su bitne u dizajniranju njihovih domaćina. Metali s nižim oksidacijskim stanjima ili oni s nepopunjenim podljuskama, kao što su prijelazni metali, stvaraju komplekse pretežno kovalentnog karaktera s dobro definiranom koordinacijskom geometrijom[2].



Slika 1 Primjer polidentatnog liganda s bakrovim ionima[3]

2.1.3. KOORDINACIJSKI BROJ

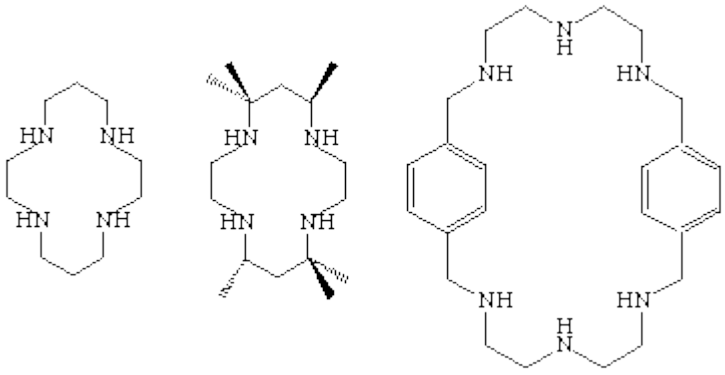
U kemiji čvrstog stanja, gdje se često pojavljuje velik broj jednakovrijednih kratkih međuatomskih kontakata, najjednostavnija definicija koordinacijskog broja jest da je to broj najbližih susjeda. U koordinacijskoj kemiji (krutine, otopine i plinovite faze) praktičnija definicija koordinacijskog broja kazuje da je to broj donorskih atoma ili ligandnih grupa vezanih na metal.

Većina koordinacijskih kompleksa ima koordinacijski broj 4 ili 6. Za koordinacijski broj 6 najvažniji geometrijski raspored je oktaedar (ili pseudooktaedar ako su ligandi

različiti). To znači da šest liganada leže na osima kartezijevog sustava pod kutem od 90° u odnosu jedan na drugoga. Druga moguća geometrija za ovu koordinaciju jest trigonalna prizma. Za koordinacijski broj 4 izmjenjuju se dva geometrijska rasporeda: kvadratni planarni i tetraedarski. Drugi koordinacijski brojevi također postoje, kao npr. 2 kod nekih srebrovih kompleksa. Za veliki broj lantanida koordinacijski brojevi variraju od 8 do 12 [4].

2.2. MAKROCIKLIČKI SPOJEVI KAO LIGANDI

Makrociklički ligandi definirani su kao cikličke molekule koje se obično sastoje od organskih "okvira" u koje su ugrađeni heteroatomi, koji imaju sposobnost vezanja na supstrate. Makrocikličkim ligandima se smatraju kružne molekule koje imaju barem devet atoma u ligandu i tri donorna atoma (Sl.2.). Prvi umjetno sintetizirani makrocikli pojavljuju se 1936. godine sa sintezom 1, 4, 8, 11- tetraazaciklotetradekana [5].



Slika 2 Prikaz tetraaza makrocikala [6]

Razvoj istraživanja makrocikala počinje u ranim 1960-im s radovima Buscha i Curtisa. U tim radovima otkrivena je kondenzacija $[Ni(en)_3]^{2+}$ i acetona u kojoj posreduje nikal. Rani makrocikli su sintetizirani kao imitacija makrocikala koji se pojavljuju u prirodi (porfirini, klorini, itd.) [5].

U kasnim 1960-im započeta su istraživanja makrocikala u svrhu modeliranja bioloških procesa poput ionskog prijenosa (*eng. = ion transport*). U početku su korišteni Pedersonovi krunski eteri na bazi kisika i Lehnovi oksaaza biciklički kriptandi, zbog svoje visoke selektivnosti na ione alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Nekoliko godina kasnije, ideja „preslagivanja“ šupljina dovodi do sinteze Cramovih kavitanada (*eng. = cavitands*) [5].

Makrociklička kemija svojim razvojem našla je primjenu u raznim poljima istraživanja.

Makrociklička kemija razvijala se u dva smjera:

1. Modeli za objašnjavanje prirodnih makrocikličkih sustava;
2. Receptori dizajnirani za prepoznavanje i supramolekularnu kemiju, s različitim donorskim atomima i mogućnostima prepoznavanja.

Tijekom godina razvijena su dva glavna područja kompleksiranja sintetičkih makrocikala. Makrocikli s dušikom, sumporom, fosforom i arsenom teže stvaranju tradicionalnih kovalentnih koordinacijskih kompleksa s ionima prijelaznih metala. Izuzetak ovoj težnji jest brzorastuće područje poliaza makrocikala, koji su sposobni stvarati različite komplekse s anionskim supstratima [7].

Kisikovi makrocikli se kompleksiraju s alkalijskim i zemnoalkalijskim metalnim ionima, kao i s organskim kationima i molekulskim supstratima. U slučaju vezanja s metalnim ionom veze su elektrostatske prirode pri čemu su vodikove veze ključne u stvaranju kompleksa [8].

2.2.1. VRSTE MAKROCIKALA

Podjela makrocikala najčešće je provedena prema vrsti donorskih atoma pri čemu je područje podijeljeno na poliaza makrocikle, politia, fosfa i arsa makrocikle, polioksa makrocikle i makrocikle s miješanim donorima [8].

POLIAZA MAKROCIKLI

Poliaza makrocikli su najviše proučavani makrocikli i ligandi, uglavnom zbog veze između prirodnih tetraaza makrocikala porfirina i korina. Danas, zbog većeg zanimanja za metal-metal veze, istražuje se područje makrocikala s više od jednog metalnog iona.

POLITIA, POLIFOSFA I POLIARSA MAKROCIKLI

Politia makrocikli, bolje su znani kao tioeterski analozi krunskih etera. Nakon polioksa i poliaza makrocikala najbolje su istraženi makrocikli.

Polifosfa makrocikli su otkriveni 1975. godine. Kompleksiraju razne prijelazne metale, no zbog lakše dostupnosti drugih makrocikala nisu toliko popularni [9].

Poliarsa makrocikli su najrjeđi od uobičajenih makrocikala.

POLIOKSA

Polioksa makrocikli su bolje znani kao krunski eteri, područje koje je veoma dobro istraženo, sa svim vrstama i varijacijama liganada.

MAKROCIKLI MIJEŠANIH DONORA

Jednostavni makrocikli s miješanim donorima bili su tema istraživanja utjecaja umetanja fosforovih i arsenskih donora u makrocikle. Najpomnije istraženi su oksaaza makrocikli, budući da ti makrocikli služe kao predlošci za istraživanja koordinacijskih težnji dušikovih makrocikala i kisikovih krunskih etera [9].

2.3. MAKROCIKLIČKI EFEKT

Makrociklički efekt je pojam koji opisuje iznimnu stabilnost makrocikličkih kompleksa uzrokovanu povećanim afinitetom makrocikličkog liganda za određenim metalom. Prvotno je opisan u istraživanjima tetraaza makrocikala s bakrom(II).[10] U poliaza makrociklima ovaj se efekt pripisuje i entropijskim i entalpijskim razmatranjima, što je dovelo do značajnih kontroverzi i rasprava koje su vođene dugi niz godina oko toga koji je faktor od ta dva dominantan. Danas se zna da se konfliktni rezultati mogu pripisati različitim eksperimentalnim metodama za određivanje termodinamičkih faktora. Korištene su dvije glavne metode, od kojih svaka ima i prednosti i mane: metoda kalorimetrijske titracije i korištenje temperaturnih varijacija konstanti stabilnosti. Kontroverze su novijim istraživanjima u većini slučajeva riješene. Važni doprinosi entalpijskom pogledu na makrociklički efekt očitavaju se prema nizu faktora koji uključuju solvataciju (*eng.* = *solvatation*) i promjenu konformacije prilikom stvaranja veze. Slično tome, entropijsko razmatranje uključuje broj prisutnih vrsta i posebno utjecaje solvatacije [11].

Jedna od posljedica makrocikličkog efekta su smanjene brzine disocijacije za makrocikličke komplekse. Za opisivanje tih dugotrajnih stabilnosti sintetičkih makrocikala koristi se pojam „Višestruke supoložene fiksiranosti/krutosti“ ("*eng = Multiple juxtapositional fixedness"*)

Polazi se od pretpostavke da ligandi oblika ravnoga lanca mogu disocirati u nizu počevši od jednoga kraja liganda prema drugome. Ovakva disocijacija nije moguća kod makrocikličkih liganada zbog blizine donornog atoma (npr. O ,S ,P ,itd.) metalnom ionu na koju ga prisiljava ostatak ligandne strukture.

Makrociklički efekt je promatran kod poliaza, politia i polioksa makrocikala, kao i za makrocikle mješovitih donora [11].

2.3.1. SELEKTIVNOST MAKROCIKLIČKIH LIGANADA

Selektivnost makrocikla, ovisi o strukturi makrocikla i elektronskim efektima. Prvo i najočitije, selektivnost ovisi o broju vezujućih mjesta u makrociklu. Elektronski efekti vezanja supstrata s makrociklom su naboj, polarnost i polarizabilnost veznih mjesta. Prilikom vezanja metalnih iona na ligande, dolazi do međusobnog djelovanja između slobodnih ionskih parova, ionskih dipola za nabijene ligande i ionsko induciranih dipolnih međudjelovanja za neutralne ligande. Za napomenuti je da dušik, fosfor i sumpor kompleksiraju prijelazne metale, dok je u slučaju kisika vjerojatnije vezanje alkalijskih i zemnoalkalijskih metala [12].

Sama raspodjela veznih mjesta u prostoru trebala bi biti takva da maksimizira moguće međudjelovanje između metalnog iona i liganda. Važan je odabir razmaka između donorskih atoma, pri čemu je najčešći i najkorišteniji razmak koji dopušta stvaranje petero- ili šesteročlanih kelatnih prstena [12].

Kako svaki makrocikl ima svoju „preferiranu“ konformaciju, ta konformacija određuje hoće li se metalni ion vezati unutar ili izvan šupljine. S obzirom na položaj slobodnih elektronskih parova, koji mogu, ali i ne moraju usmjeravati prema šupljini makrocikla, nije uvijek preporučljivo zaključiti da će metalni ion biti vezan unutar šupljine [12].

Vrste funkcionalnih skupina utječu na svojstva strukture makrocikla. Zasićeni ugljikovodični lanci na primjer, daju makrociklu puno veću gibljivost nego aromatske jedinice. Amidne ili esterske skupine služe stabiliziranju strukture [12].

Veličina makrocikličke šupljine također odlučuje o fleksibilnosti liganda i o tome kakve metalne ione može vezati.

2.4. SINTEZA MAKROCIKALA

Priprava makrocikličkih spojeva (posebice onih s prstenom koji sadrži više od devet atoma) predstavlja veliki problem zbog nepovoljne reakcijske entalpije. Reakcije sinteze su nepovoljne zbog male vjerojatnosti da će se dva kraja različitih lanaca dovoljno približiti i time stvoriti cikličku molekulu. U većini slučajeva, reakcija koja stvara oligomer ili polimer je povoljnija i time vjerojatnija nego li intramolekularna reakcija kojom se stvara željeni makrocikl.

Sinteze se izvode u uvjetima velikoga razrjeđenja, čime se uklanjaju mogućnosti neželjenih intermolekulskih reakcija, a povećava se vjerojatnost intramolekulskih reakcija. U nekim iznimnim slučajevima može se dogoditi da je u sintezi otopljeno nekoliko miligrama reaktanta u litrama otapala. Zbog takvog velikog razrjeđenja, teško je postići visoku čistoću reaktanta i otapala, ali to također znači da će prinosi produkta koji je moguće dobiti biti vrlo mali. Problem predstavljaju i sinteze u kojima je voda nepoželjna, jer ako se sinteza provodi u velikom razrjeđenju, otapalo mora biti vrlo velike čistoće da ne bi došlo do reakcije produkta s vodom.

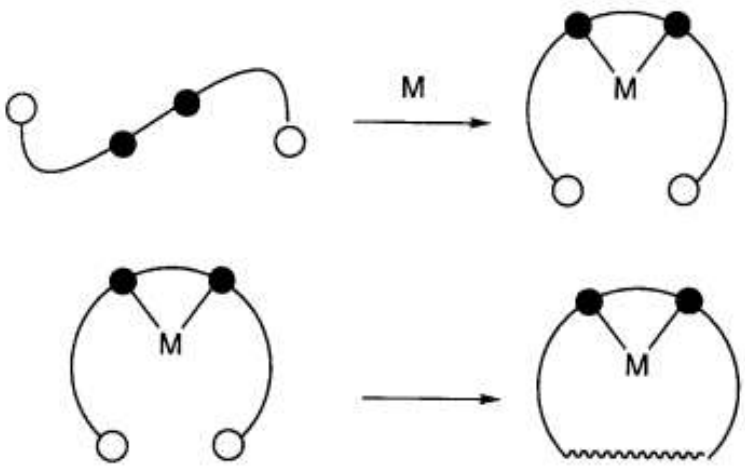
2.4.1. TEMPLATNA SINTEZA

Jedno moguće rješenje nepovoljne sinteze makrocikličkih liganada jest templatna sinteza. U templatnoj sintezi za „usmjeravanje“ reaktivnih mjesta koriste se metalni ioni, čime se olakšava stvaranje intramolekulskih (cikličkih) naspram intermolekulskih (lančastih) produkata. Metalni se ion smatra templatom (predloškom) oko kojeg se slaže produkt. Kako sama konformacija reaktivnih mjesta u sintezi makrocikala otežava sintezu, razmještaj donornih atoma prema metalnome ionu olakšava samu sintezu [1].

Templatna sinteza važna je tehnika sinteze makrocikala. Provodi se zbog dvije uloge koje metalni ion može odigrati u takvim sintezama. Prva uloga jest kinetička, pri čemu ustroj liganada koordiniranih oko metalnog iona omogućuje kontrolu tijekom kondenzacije u kojoj se stvara makrocikl.[1] Druga uloga je termodinamička, pri čemu metalni ion služi za stabiliziranje strukture makrocikla koja u drugom slučaju ne bi bila energijski povoljnija bez metalnog iona [1].

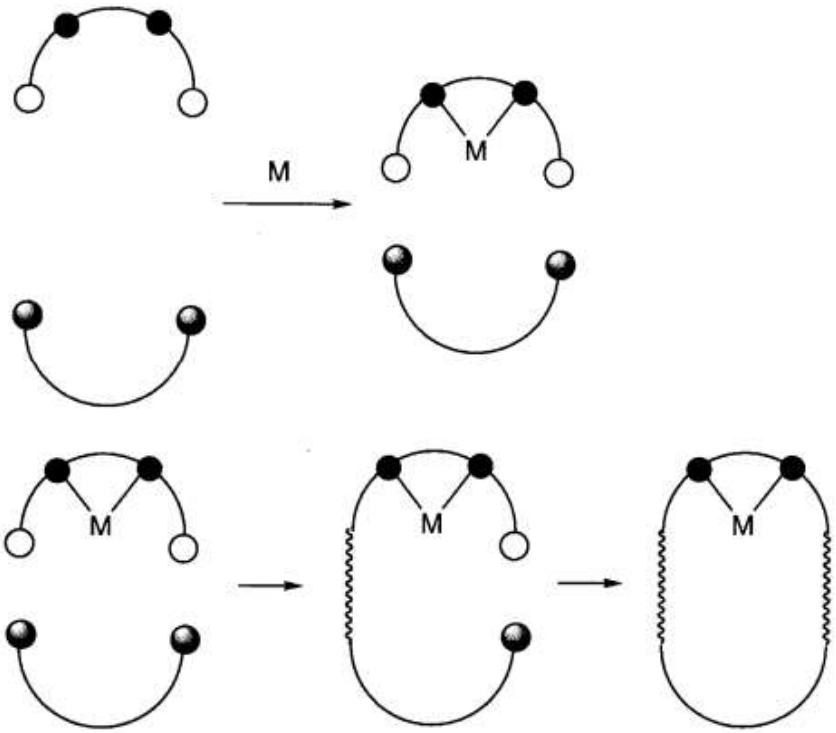
Templatna sinteza prvi je puta razvijena u šezdesetim godinama prošlog stoljeća i danas se redovito koristi kao metoda za sintezu mnogih makrocikličkih kompleksa. Na Slici 3 je prikazan osnovni princip sinteze. Ispunjeni krugovi simboliziraju donorne atome koji se

mogu vezati na metalni ion. Ako se oni vežu na metalni ion kelatnim načinom, dva prazna kruga koji predstavljaju reaktivna mjesta dovedeni su jako blizu jedan drugom. Time je uvelike povećana vjerojatnost intramolekulskih reakcije u kojoj nastaje metalni kompleks [1].



Slika 3 Shema templatne sinteze

Templatne reakcije nisu ograničene samo na reakcije koje uključuju jednu organsku komponentu i jedan metalni ion (Slika 4). Dva prekursorna lanca mogu sadržavati međusobno reagirajuće funkcionalne skupine. U neusmjerenoj reakciji normalni produkt bio bi polimer. Međutim, jedan od reaktanata također može imati i donorne atome. Koordiniranjem na metalni atom reaktivna mjesta postavljaju se u pogodnu konformaciju za reakciju s drugom organskom komponentom. Nakon što se odigra prva reakcija, prijelazni spoj ispravno je usmjeren za intramolekulskih reakciju [1].



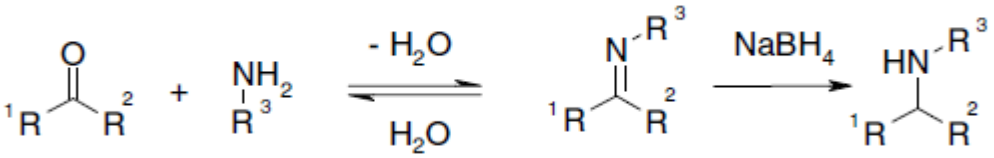
Slika 4 Shema dvokomponentne templatne sinteze

Templatni metalni ioni mogu se koristiti i za kontroliranje veličine stvaranog makrocikla. Na primjer, mali kationi poput Fe^{2+}, Mn^{2+} i Mg^{2+} dovode do oblikovanja 1:1 (1 ligand po metalnom atomu) produkta kondenzacije. Veći Pb^{2+} i Ba^{2+} metalni ioni naprotiv stvaraju 2:2 (2 liganda po atomu metala) produkte kondenzacije [1].

Problem templatne sinteze je u tome što je krajnji cilj sinteze dobiti makrocikl koji je „prazan“, koji u sebi nema metalni ion. Stoga se metalni kation mora na neki način izbaciti iz makrocikla. Iako postoje mnogi postupci za izbacivanje kationa iz makrocikla, ponekad to nije moguće jer se uglavnom za ekstrakciju koriste organska otapala [1].

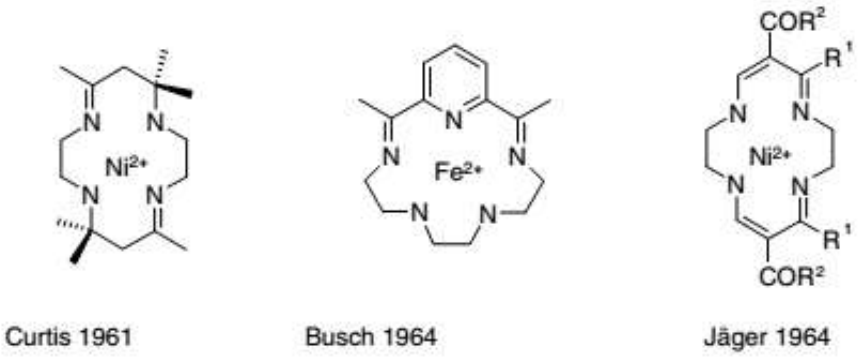
2.5. SCHIFFOVE BAZE

Schiffova baza je drugo ime za funkcionalnu skupinu imina. Nastaje kondenzacijom amina s aldehidima i ketonima (Sl.5.). Dušik u nastaloj vezi ima bazičan karakter zbog svojeg slobodnog elektronskog para. Stabilnost Schiffove baze je veća kod baza u kojima su ketoni ili amini s aromatskim funkcionalnim skupinama [2].



Slika 5 Opći mehanizam dobivanja Schiffove baze

Postoji velik raspon makrocikličkih Schiffovih baza i važan su dio kemije makrocikličke koordinacije, pogotovo prijelaznih metala. Tri Schiffove baze (Sl.6.) su među prvim umjetno sintetiziranim makrocikličkim spojevima [2].



Slika 6 Prikaz prvih umjetno sintetiziranih makrocikličkih spojeva(Curtis: aldolna kondenzacija acetona i [Ni(en)$_3$]; Busch: Templatna sinteza 2,6-diacetilpiridina s dietilen tetraaminom pomoću Fe(II); Jäger :Templatna sinteza β-keto-iminskih kompleksa s 1,2-diaminoetanom [2]

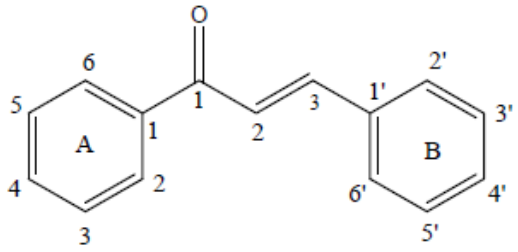
Takve Schiffove baze se uglavnom sintetiziraju pomoću templatne sinteze koje omogućuju, ako se voda ne odstranjuje tijekom reakcije, reverzibilnu reakciju kondenzacije čime nastaje termodinamički najstabilniji spoj [2].

Schiffove baze su važni spojevi u proučavanju enzimatskih reakcija s amino ili karbonilnim grupama. One predstavljaju značajnu skupinu makrocikličkih spojeva zbog sljedećih razloga :

- mogu se dobiti jednostavnim reakcijama samo-kondenzacije iz pogodnih formilnih, keto i amino prekursora,
- mogu sadržavati dodatne donorne atome u kosturu makrocikličkog prstena što ih čini pogodnim za kompleksaciju,
- alternativno se mogu prirediti templatnom sintezom,
- relativno se lako reduciraju u amine pri čemu se znatno povećava fleksibilnost sustava, a nastala sekundarna amino skupina pogodna je za reakcije adicije raznih funkcionalnih skupina (pendantni makrocikli), [13].

2.6. CHALCONI

Naziv chalcon prvi su osmislili Kostanecki i Tambor, a odnosi se na spojeve u kojem su dva aromatska prstena povezana lancem s tri ugljikova atoma (Sl.7.). Ovi se spojevi nazivaju još i benzalacetofenoni ili benziiden acetofenoni. Chalconi su jako dobri sintoni te se stoga koriste za sintezu različitih vrsta heterocikala. Zastupljeni su u velikoj količini u svim jestivim biljkama [14].



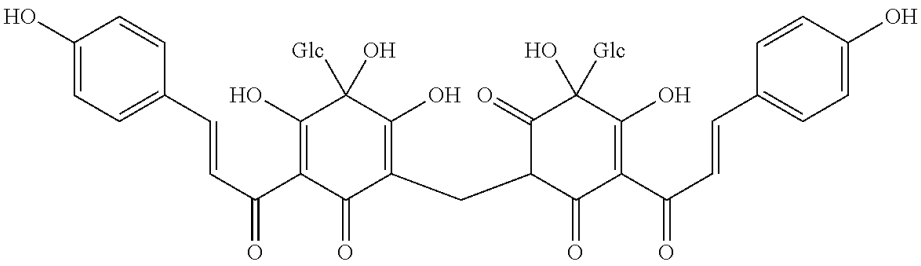
Slika 7 Struktura Chalcona [14]

Chalconi su α,β-nezasićeni ketoni koji sadrže reaktivnu keto-etilensku skupinu -CO-CH=CH-. Obojani su spojevi jer keto-etilenska skupina predstavlja kromofor, koji ovisi o prisutnosti drugih autokroma. Prisutnost α,β-nezasićenog karbonilnog sustava čini chalcone i biološki aktivnim spojevima. Tako mogu imati insekticidna, antitumorska, protuupalna, baktericidna, fungicidna i druga slična svojstva. Također, pokazali su se učinkovitima u borbi protiv parazita malarije [14].

Chalconi se koriste za sintezu različitih produkata poput cijanopiridina, pirazolina, izooksazola i pirimidina s različitim sustavima heterocikličkih prstenova. Od velike su važnosti i zato što su usko povezani s flavonima i auronima, tj. prekursori su flavonoida i izoflavonoida. Također, chalconi i njihovi derivati koriste se kao umjetna sladila, scintilatori[1], katalizatori polimerizacija, fluorescentni agensi za izbjeljivanje, organski izbjeljivači te kao stabilizatori protiv topline, vidljive svjetlosti, ultraljubičastog zračenja i starenja [14].

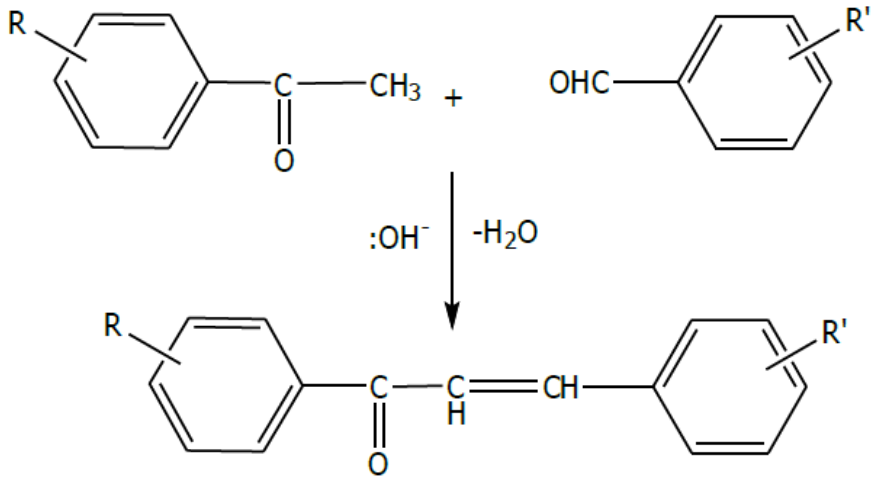
Prvi poznati primjer chalcona u prirodi je carthamin (III), crveni pigment izoliran pomoću piridina iz cvjetova šafranike (*Carthamus tinctorius*) u obliku crvenih igličastih kristala zelene iridescencije (Sl.8.) [14].[1]

[1] Scintilator jest materijal koji apsorbira svjetlost i potom ga slabo emitira. Podvrsta luminescencije.



Slika 8 Struktura spoja carthamin (III), glc označava glukozu [15]

Razvijene su različite metode za sintezu chalcona. Najprikladnija je metoda Claisen-Schmidtova kondenzacija ekvimolarnih količina supstituiranog acetofenona sa supstituiranim aldehidima u prisustvu alkoholne otopine baze (Sl.9.). Koncentracija korištene baze za Claisen-Schmidtovu kondenzaciju obično varira između 10 i 60%. Reakcija se provodi pri 50°C oko 12 do 15 sati ili pri sobnoj temperaturi, ali tada može trajati i do tjedan dana. Pod tim uvjetima također može doći i do Cannizarove reakcije što smanjuje prinos željenog produkta. Kako bi se izbjeglo disproporcioniranje aldehida, preporuča se korištenje benziliden diacetata umjesto aldehida [14].



Slika 9 Shema bazno katalizirane sinteze chalcona [14]

2.7. IR-SPEKTROSKOPIJA

Osnovna primjena infracrvene (IR) spektroskopije je identifikacija nepoznatih tvari pomoću infracrvenog zračenja. Obično se promatra apsorpcija u ovisnosti o valnoj duljini. Do promjene apsorpcije dolazi kada atomi i molekule u uzorku titraju (titranje električnog dipolnog momenta) s frekvencijama u infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra. Kako atomi u metalu nemaju takvih dipolnih oscilacija, metoda se ne koristi za metale.

Kod „*Fourier transform*“ spektrometara, sve se frekvencije mjere istovremeno. Dobiveni interferogram računalno se obrađuje kako bi se dobilo traženo frekventno područje.

IR spektri u organskoj analizi imaju velik značaj jer omogućavaju detekciju funkcionalnih skupina i identifikaciju organskog spoja u cjelini. Identifikacija nepoznatog spoja temelji se na postojanju karakterističnog područja “otiska prsta”(*eng = finger print region*) u spektru koje se uspoređuje sa spektrom poznate molekule Naime, svaki organski spoj ima karakterističan „otisak prsta“ kojeg ne pokazuje niti jedna druga tvar [16].

2.7.1. PRINCIP RADA FTIR SPEKTROSKOPIJE

FTIR spektroskopija se temelji na principu interferencije dvije zrake radijacije čime se dobije interferogram. Posljedica te interferencije je signal koji je nastao zbog razlike u fazi između dvije zrake. Domene (eng. *Domain)* razlike puta između dvije zrake i frekvencije mogu se međusobno pretvarati (eng. *interconvert*) jedna u drugu pomoću Fourierove transformacije. Radijacija koja izlazi iz izvora prolazi kroz uzorak te dolazi na detektor [17].

2.7.2. DIJELOVI FTIR SPEKTROSKOPA

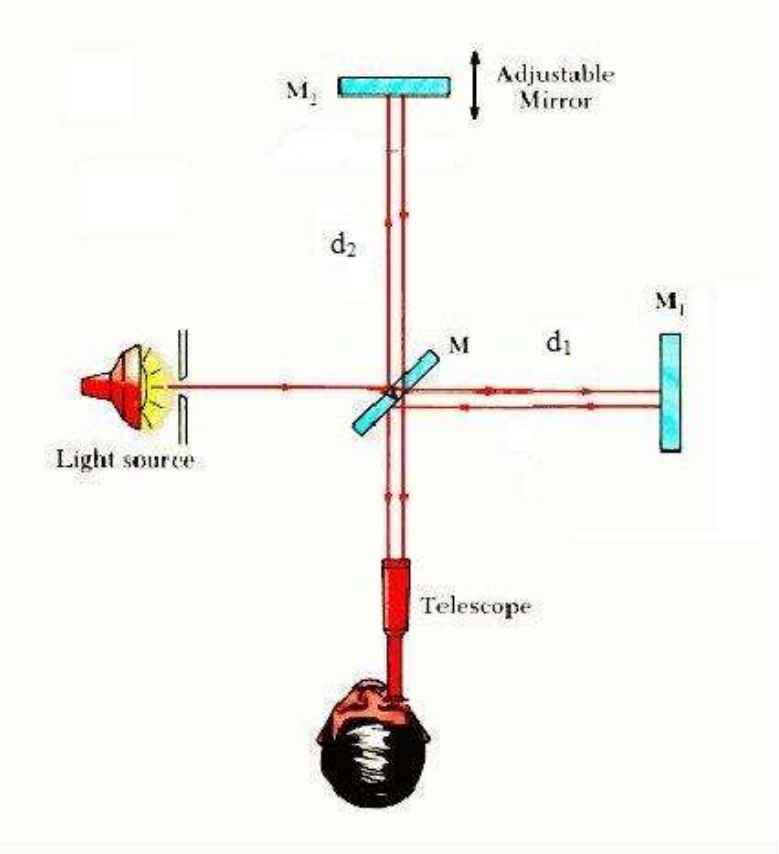
FTIR spektroskop se sastoji od 6 glavnih dijelova: izvor zračenja, Michelsonov interferometar (može biti interferometar s kontinuiranim valom koji koristi pojavu absorpcije/transmisije), a može biti i pulsni interferometar koji koristi periodične pobude i mjeri složeni, modulirani signal (eng. *free induction decay*)), detektor, pojačalo, analogno-digitalni konverter i računalo [17].

IZVOR ZRAČENJA

FTIR spektroskopi koriste Globar ili Nernst izvore za srednje područje infracrvenog zračenja (λ = 3 - 8,0 μm). Ukoliko se ispituje daleko infracrveno područje (λ = 15- 1000 μm), onda se koriste živine lampe pod visokim pritiskom dok se za blisko infracrveno područje (λ = 0,75 – 1,4 μm) koriste volfram-halogenid lampe kao izvor infracrvenog zračenja [17].

MICHELSONOV INTERFEROMETAR

Interferometar je uređaj koji omogućuje interferenciju dvaju ili više valova tako da ih superponiraju i tvore interferencijske uzorke koji su onda prikladni za proučavanje.



Slika 10 Michelsonov interferometar [18]

Najčešće korišteni interferometar u FTIR spektroskopiji je Michelsonov interferometar (Slika 10) koji se sastoji od 2 međusobno okomita ogledala od kojih je jedno pomično u smjeru okomitom na izvor zračenja i djelitelja čija je funkcija da zrake djelomično odbija, a djelomično lomi. Širokopojasno infracrveno zračenje emitira se iz termičkog izvora i pada na djelitelj *M*, koji u idealnom slučaju jednu polovinu upadnog svijetla propušta, a drugu odbija. Propušteni dio nakon puta d_1 pada na čvrsto montirano zrcalo M_1, tamo se

ponovo odbija i nakon ukupnog puta $2d_1$ po drugi put pada na djelitelj. Slično se događa i s odbijenim dijelom zračenja. Kako zrcalo M_2 ovog dijela interferometra nije čvrsto montirano, već se može vrlo precizno pomicati po optičkoj osi za korak x naprijed i natrag, što odgovara ukupnoj udaljenosti $2(d_2+x)$. Zbog toga obje polovine zračenja pokazuju na djelitelju razliku puta od $2x$.

Konstruktivna interferencija, tj. maksimalni tok zračenja na izlazu interferometra za određenu valnu duljinu od λ_b, postići će se ako su zrake u fazi, tj. razlika puta između njih mora biti točno $2x$ cjelobrojni višekratnik te valne duljine. Za sve druge valne duljine emitirane iz široko pojasnog IR izvora dobiva se destruktivna interferencija, tj. slabljenje detektorskog signala te će pritom detektorski signal kao posljedica ove destruktivne interferencije biti minimalan, ako je razlika puta $2x$ točno neparan višekratnik polovine valne duljine. Time se postiže da u načelu svaki položaj x_b pomičnog zrcala M_2 odgovara jednoj određenoj valnoj duljini λ_b, odnosno određenom valnom broju $\bar{\nu}_b$. Putem gibanja zrcala modulirana zraka napušta interferometar, prolazi kroz uzorak i fokusira se na detektoru [16].

DETEKTOR

Detektor je uređaj koji registrirani signal (interferogram) mjeri i šalje dalje na pretvorbu u je računalo koje analizira digitalni signal (interferogram) pomoću Fourierove metode i daje nam analogni signal (spektar). Uobičajeno se koriste dva tipa detektora za infracrveno područje srednjeg pojasa, a to su detektor za rutinska ispitivanja koji koristi piroelektrični uređaj s deuterijevim triglicin sulfatom (DTGS) u temperaturno otpornom alkil halogenidnom prozoru, a za osjetljivija ispitivanja se koristi živa kadmijev telurid. Za daleko infracrveno područje se koriste germanijev i indij-antimonov detektor dok se za blisko infracrveno područje koriste generalno koriste fotovodiči olovova sulfida [17].

RAČUNALO

Računala igraju ključnu ulogu u modernoj spektroskopiji. Ona kontroliraju cijeli instrument pa tako primjerice postavljaju brzinu i granice skeniranja, te ga započinju i zaustavljaju. Spektar učitavaju u računalnu memoriju za vrijeme njegovog snimanja čime ga pretvaraju u digitalizirani oblik. Mogu manipulirati spektrom tako da mijenjaju područje spektra potrebno za analizu te kontinuirano skeniraju spektar, provode kompleksne analize

te crtaju grafove. Snima se pozadinski spektar, tj. spektar bez uzorka. Kada se snimi spektar s uzorkom, računalo pozadinski spektar „oduzme „ od spektra uzorka čime se dobije spektar s više izraženim maksimumima [17].

2.8. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Pojam termalna analiza obuhvaća grupu metoda u kojima se fizikalna svojstva tvari ili reakcijskih produkata mjere kao funkcija temperature. Pritom je ispitivana tvar podvrgnuta kontroliranim temperaturnim prijelazima. Različite metode termalne analize razvijene su ovisno o fizikalnom svojstvu tvari koje se mijenja s temperaturom.

Termogravimetrija je najpoznatiji oblik termalne analize. Termogravimetriju čine mjerenja promjena mase uzorka s ravnomjernim povećanjem temperature. Proučava se rezultirajući graf ovisnosti mase o temperaturi karakteristične za tvar. Promjene u masi obično su nagle i odvijaju se pri specifičnim temperaturama. Promjene odgovaraju pucanjima kemijskih ili fizikalnih veza. Obično su povezane s gubitcima hlapljivih tvari iz uzorka, kao što su voda, ugljikov dioksid ili kisik. Termogravimetrijski graf može pružiti uvid u veliku količinu informacija. Najviše se upotrebljava u analizi minerala i stijena kod kojih klasična analiza ne daje dovoljno dobre podatke o sastavu.

Ravne linije na grafu, promatrane s lijeva na desno, ukazuju da nije došlo do promjene u masi (nije došlo do raspada). Nagibi i krivulje pokazuju da su se dogodile promjene u masi te da je došlo do određenih gubitaka u materijalu. Krivulja na grafu je također kvantitativna, što znači da gubitci mase između dva nivoa odgovaraju gubitku određenog dijela molekulske strukture.

Mjerenja se u termogravimetriji provode na termalnim vagama, specijalnim vrstama vaga koje rade u pećima na visokim temperaturama (i do 1650 °C). Preciznost rezultata ovisi o upotrebi manjih uzoraka. Termogravimetrija se najčešće koristi za proučavanje raspada čistih materijala. Također se može upotrijebiti za određivanje postotnog udjela u smjesi dvije poznate tvari.

Postoje dva oblika termalne analize. Razlikovna termalna analiza (*Differential Thermal Analysis*, DTA) metoda je u kojoj se zagrijavanje tvari koja se proučava, uspoređuje s odgovarajućom količinom referente tvari. Referentna tvar koja se najčešće koristi je

aluminijev(III)oksid (Al_2O_3). Dva se materijala (uzorak i referentna tvar) griju zajedno, jednolikim povišenjem temperature. Tijekom grijanja, svaka promjena u uzorku popraćena je oslobađanjem ili apsorpcijom energije, što se mjeri kao razlika u temperaturi između uzorka i referentne tvari. Ta razlika daje povećanje u grafu koji se sastoji od serije pikova (egzoterme) i jaraka (endoterme). Egzoterme odgovaraju kemijskim promjenama u spoju dok endoterme upućuju na fizikalne promjene u kristalnoj strukturi ili na fuziju molekula. Širine pikova i jaraka također su od velikog značaja u određivanju promjena u uzorku.

Razlikovna pretražna kalorimetrija (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) metoda je u kojoj se mjeri razlika u energiji koja je potrebna da bi se i uzorak i referentna tvar držale na istoj temperaturi. Na primjer, endoterma u razlikovnoj termalnoj analizi odgovarala bi toplinskoj razlici nastaloj dovođenjem dodatne topline uzorku u pretražnoj kalorimetriji. U tom slučaju, instrument mjeri količinu dodatne energije koju treba dodati ili uzorku ili referentu.



Slika 11 Prikaz TG/DSC aparature

Aparatura za DTA i DSC sastoji se od električno grijanog čvrstog metalnog bloka. Taj blok sadrži dvije identične šupljine za kapsule uzorka i referenta. Temperature te dvije tvari mjere se kako se blok zagrijava. Na Slici 11 prikazan je uređaj za termogravimetrijsku analizu.

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 KORIŠTENI REAGENSI I INSTRUMENTACIJA

Tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela rada korišteni su sljedeći reagensi:

- Dimetilformamid
- Etanol
- Metanol
- Butanol
- Trietilamin (TEA)
- kalijev karbonat
- 2- hidroksiacetofenon
- 1,5-dibrompentan
- 1,4-dibrombutan
- 2,6-diaminopiridin
- *orto*-fenilendiamin
- *meta*-fenilendiamin
- *para*-fenilendiamin
- glacijalna octena kiselina
- Niklov acetat
- Bakrov acetat
- 2,4-pentandion
- dietileter
- kalijev hidroksid

Za izvođenje sinteza korištena je sljedeća aparatura:

- Trogrle tikvice od 500 mL
- Dvogrle tikvice od 500mL
- Lijevci za dokapavanje od 100mL
- Magnetska miješalica s grijačem
- Laboratorijske čaše od 50,100, 250 mL
- Tikvice s okruglim dnom od 100 mL
- Büchnerov lijevak

- Rotacijski otparivač (rotavapor)
- Analitička vaga

Za snimanje IR spektara korišten je SHIMADZU FTIR 8400S spektrofotometar, u valnom području od 400 do 4000 cm^{-1}, tehnikom DRS 8000. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30.

Za termogravimetrijsku analizu korišten je METTLER-TOLEDO TGA-DSC model 1. Uzorci su ispitivani u inertnoj atmosferi dušika i reaktivnoj atmosferi kisika. Ispitivanja su provedena u temperaturnom području od 50 do 500 °C ili 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.

3.2. PRIPREMA SPOJEVA

3.2.1.PRIPREMA DIKETONA

Priprema 1,5-Bis-(2-acetilfenoksi) pentana(S101)

U dvogrloj tikvici od 500 mL pomiješano je 6,92 g K_2CO_3, 6,8075 g 2-hidroksiacetofenona (HAF) u 50 mL dimetilformamida (DMF). U 10 mL DMF-a otopljeno je 3,45 mL 1,5-dibrompentana, potom je otopina prebačena u lijevak za dokapavanje. Otopina u tikvici je zagrijana na 155 °C nakon čega je kroz jedan sat dokapavana smjesa iz lijevka. Nakon dodavanja cijele smjese iz lijevka otopina se pod refluksom zagrijava 5 sati. Početna boja smjese je bila tamno smeđa, no nakon dodavanja dibrompentana došlo je do promjene boje u smeđe crvenu. Nakon 5 sati refluksiranja, otopina se hladi i u nju se dodaje 200 mL vode. Ohlađena otopina je profiltrirana pod vakuumom. Dobiveni smeđi kristali su isprani s dietileterom i stavljeni u eksikator na sušenje. Iskorištenje reakcije jest 41,6%.

Priprema 1,4-bis-(2-acetilfenoksi) butana (S102)

U dvogrloj tikvici od 500 mL pomiješano je 6,92 g K_2CO_3, 6,8075 g 2-hidroksiacetofenona (HAF) u 50 mL dimetilformamida (DMF). U 10 mL DMF-a otopljeno je 3,45 mL 1,4-dibrombutana, potom je otopina prebačena u lijevak za dokapavanje. Otopina u tikvici je zagrijana na 155 °C nakon čega je kroz jedan sat dokapavana smjesa iz lijevka. Nakon dodavanja cijele smjese iz lijevka otopina se pod refluksom zagrijava 5 sati. Početna boja otopina je bila tamno smeđa, no nakon dodavanja dibrombutana došlo je do promjene boje u narančasto crvenu. Nakon 5 sati refluksa otopina je crvene boje, nakon čega se hladi i u nju se dodaje 200 mL vode. Ohlađena otopina je profiltrirana pod vakuumom. Dobiveni narančasti kristali su osušeni pomoću dietiletera te pohranjeni u eksikatoru. Iskorištenje reakcije je 75,08%.

3.2.2. PRIPREMA SCHIFFOVIH BAZA IZ DIKETONA I DIAMINA

Pokušane su sinteze Schiffovih baza s dobivenim diketonima i raznim komercijalnim diaminima. Korišteni su 2,6-diaminopiridin, orto-, para- i meta- fenilenidiamin, a kao otapala korišteni su dimetilformamid, metanol, etanol i butanol. Kao katalizatori korišteni su glacijalna octena kiselina za kiselu i trietilamin za baznu katalizu.

Priprema NiS110

U dvogrlu tikvicu od 500 mL dodano je 0,09 g. *orto*- fenilen diamina, 1,1 mL pentan diona i 1,244 g niklovog acetata. U tu otopinu dodano je 30 mL butanola i otopina je refluksirana 6 sati. Boja otopine je tokom reakcije prešla iz ljubičaste boje u tamno zelenu i na kraju u crnu. Filtracijom otopine pod vakuumom dobiveni su tamno crni kristali.

Priprema CuS110

U dvogrlu tikvicu od 500 mL dodano je 1,6 g orto-fenilendiamina, 1,7 mL pentandiona i 2 g bakrovog acetata. U otopinu je dodano 30 mL butanola i otopina je refluksirana 6 sati. Tijekom refluksa boja smjese prešla je iz ljubičaste u crnu, a nakon nekog vremena na rubovima tikvice pojavilo se crveno obojenje. Filtriranjem otopine pod vakuumom dobiveni su kristali plave boje.

3.2.3. PRIPREMA CHALCONA

Priprema CHS119

U okruglu tikvicu od 500 mL dodano je 0,25 mmol 1,5-Bis-(2-acetilfenoksi) pentana (S101), 0,25 mmol 1,5-Bis-(2-formilfenoksi)pentana (S4) i 150 mL 10% otopine KOH. Reakcija je uz miješanje i bez zagrijavanja provođena 72 sata. Dobiveni kristali su filtrirani pod vakuumom i isprani s dietil-eterom.

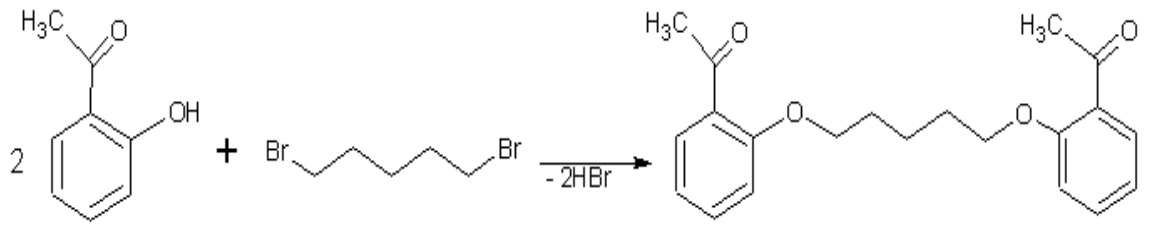
Priprema CHS122

U okruglu tikvicu od 500 mL dodano je 0,25 mmol 1,4-Bis-(2-acetilfenoksi) butana (S102), 0,25 mmol 1,5-Bis-(2-formilfenoksi)pentana (S4) i 150 mL 10% otopine KOH. Reakcija je uz miješanje i bez zagrijavanja provođena 72 sata. Dobiveni kristali su filtrirani pod vakuumom i isprani s dietil-eterom.

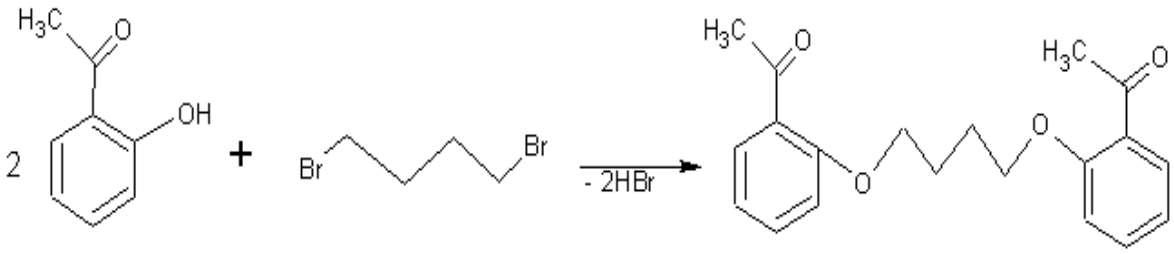
4.REZULTATI I RASPRAVA

4.1 SINTEZA DIKETONA

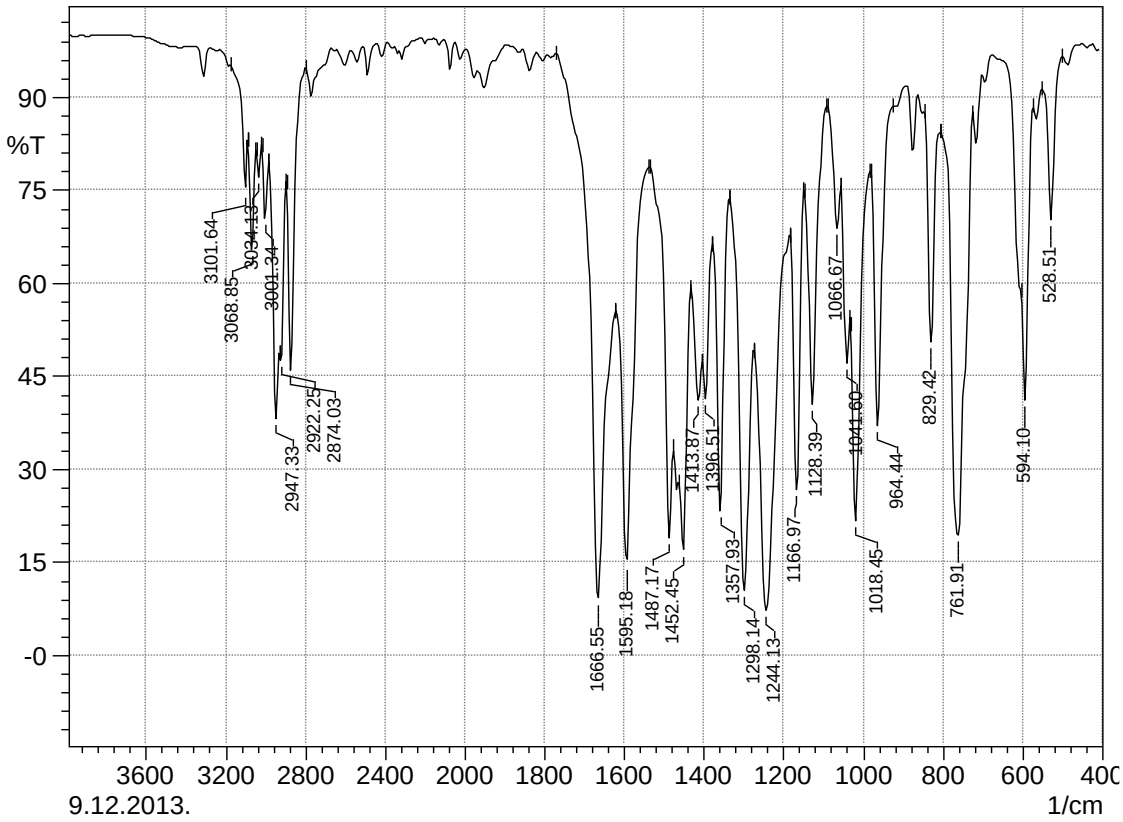
Prvi u nizu uspješno sintetiziranih spojeva bili su željeni diketoni S101 i S102. Pretpostavljene reakcije i strukture diketona nalaze se na Slici 12 i Slici 13



Slika 12 Pretpostavljena struktura produkta S101



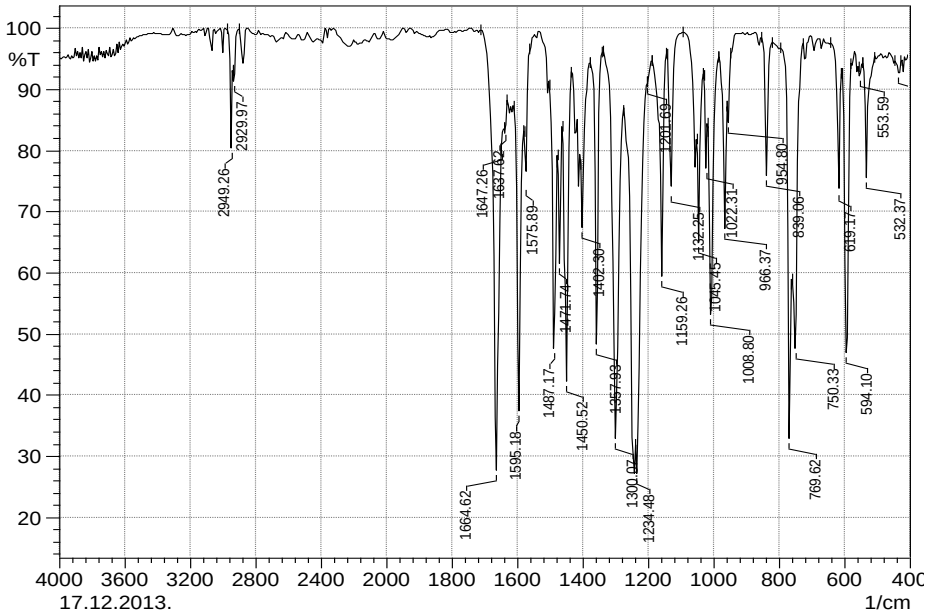
Slika 13 Pretpostavljena struktura produkta S102



Slika 14 FT-IR spektar produkta S101

Snimljeni su FT-IR spektri diketona. Prema spektru na slici 14 mogu se vidjeti:

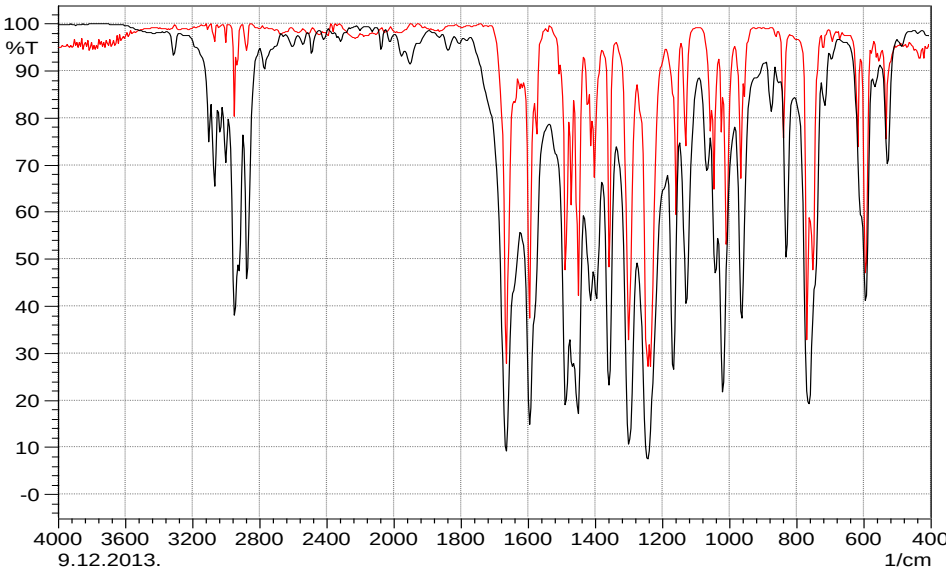
- na 2947 cm^{-1} maksimum koji odgovara CH_2 istezanju,
- na 1666 cm^{-1} i 1595 cm^{-1} maksimum koji odgovara C=C istezanju aromatskog prstena
- na 1298 cm^{-1} i 1244 cm^{-1} maksimum koji odgovara C-O-C istezanju.
- na 769 cm^{-1} maksimum koji odgovara C-H savijanju orto supstituiranog aromatskog prstena.



Slika 15 FT-IR spektar produkta S102

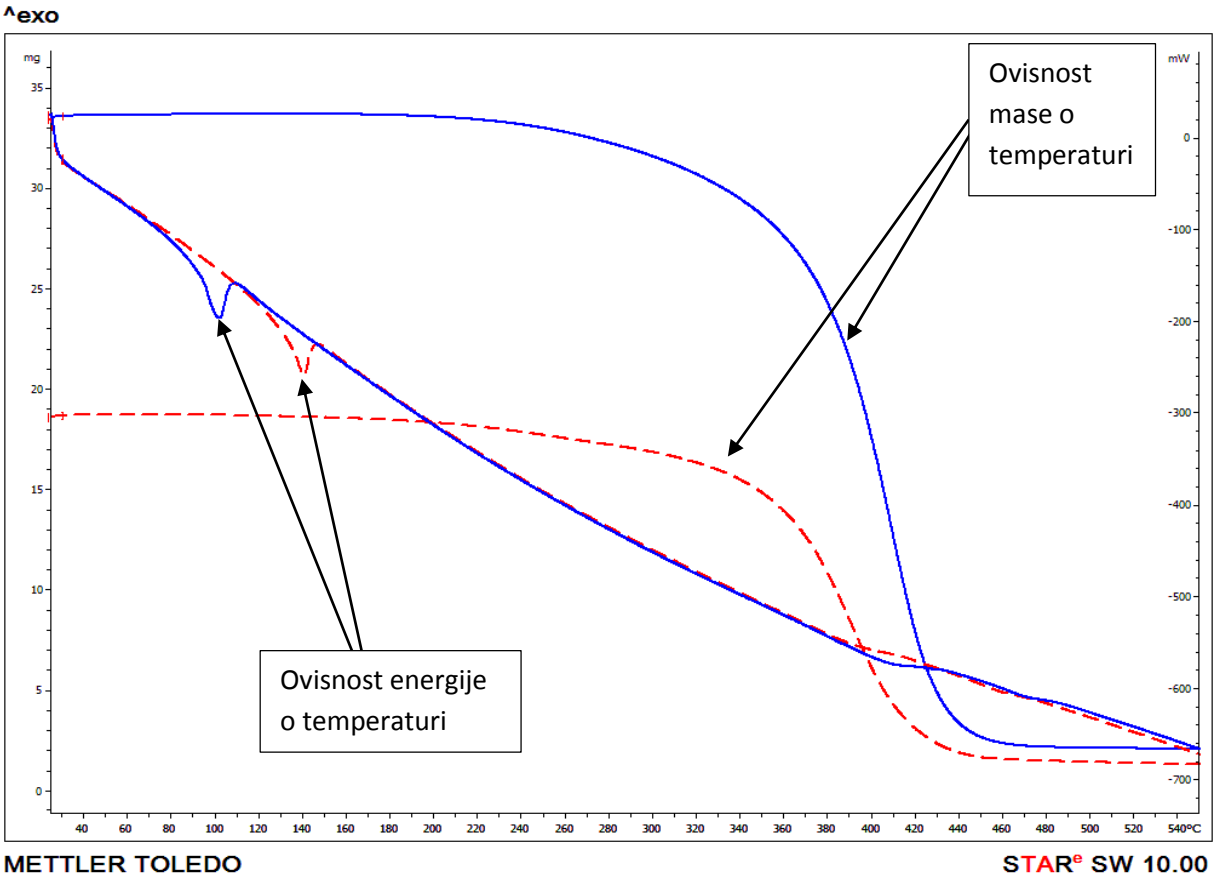
Prema spektru na slici 15 mogu se vidjeti:

- na 2949 cm^{-1} maksimum koji odgovara ~~$(CH_2)_n$~~ istezanju,
- na 1664 cm^{-1} i 1595 cm^{-1} maksimum koji odgovara C=O istezanju za diketone,
- na 1300 cm^{-1} i 1234 cm^{-1} maksimum koji odgovara C-O-C istezanju
- na 769 cm^{-1} maksimum koji odgovara savijanju orto supstituiranog aromatskog prstena.



Slika 16 Usporedba FT-IR spektara S101(crno) i S102(crveno)

Preklapanjem dobivenih spektara za diketone S101 i S102, može se primijetiti da su spektri gotovo identični. Do istog zaključka može se doći uspoređujući karakteristične maksimume. Prema tome, samo na temelju FT-IR spektara nije moguće razlikovati produkte S101 i S102. (Slika 16)



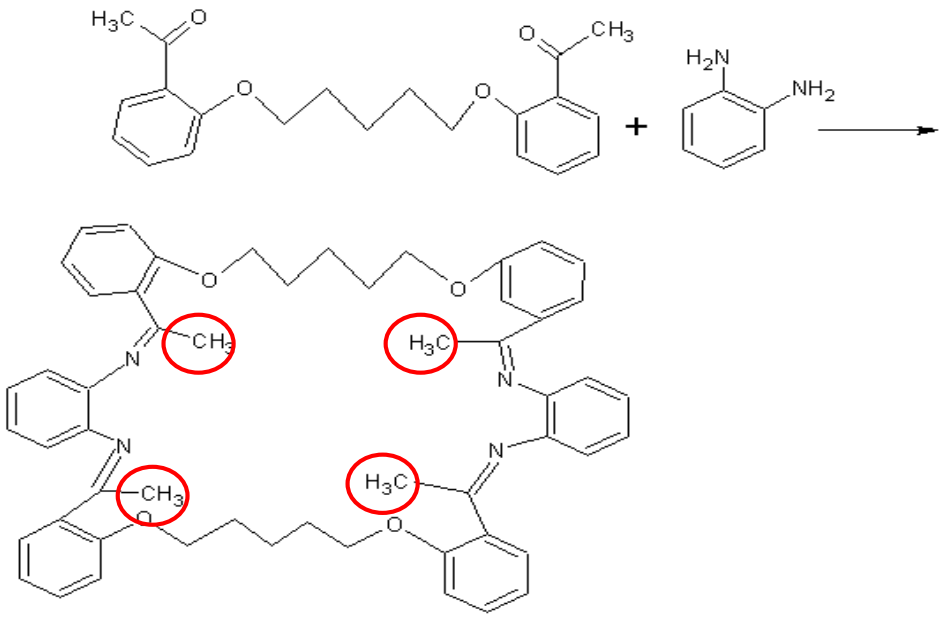
Slika 17 Usporedba TG/DSC grafova za S101(plava) i S102(crvena)

Kako bi se ispitalo jesu li produkti sinteza različiti spojevi napravljena je TG/DSC analiza za oba spoja (Slika 17). Prema tim analizama vidljiva je razlika u točkama taljenja spojeva: 141 °C za S102 i 114 °C za S101. Prema tome može se pretpostaviti da su sintetizirana dva različita diketona.

Iz dobivenih podataka termičke analize može se zaključiti da je termički postojaniji produkt onaj s većom temperaturom taljenja(S102). Može se pretpostaviti da je spoj S102 planaran te da se u kristalu molekule zbog toga kompaktnije slažu i da su međumolekulske sile znatno jače nego u spoju S101.

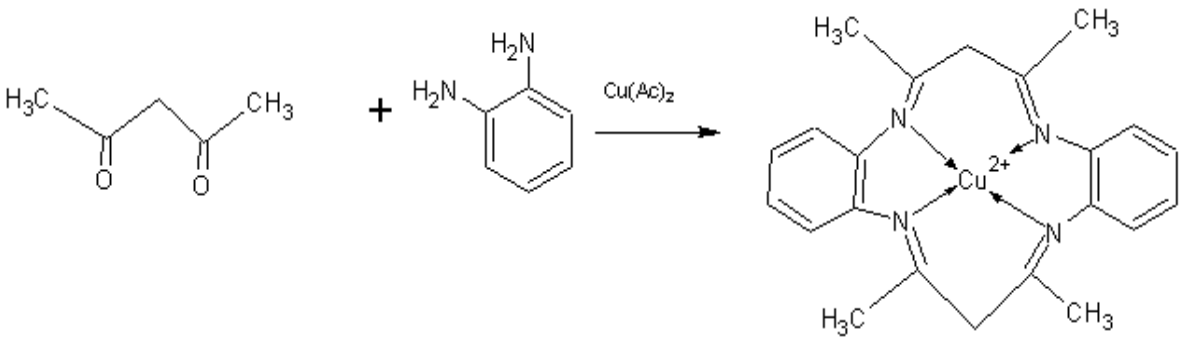
4.2 SINTEZA SCHIFFOVIH BAZA

Iz sintetiziranih diketona pokušana je priprema Schiffovih baza s komercijalno dostupnim diaminima. Isprobane su različite kombinacije katalizatora i otapala te diamina i diketona, no bez uspjeha. Na Slici 18 prikazana je pretpostavljena reakcija dobivanja i struktura jedne Schiffove baze. Iz strukture možemo vidjeti da metilne skupine diketona sterički ometaju reakciju amino skupine iz diamina i keto skupine iz diketona. Time je nastajanje produkta otežano što bi moglo objasniti njegov izostanak. Na nastajanje produkta nisu utjecale ni promjene uvjeta reakcija (otapalo i katalizator).

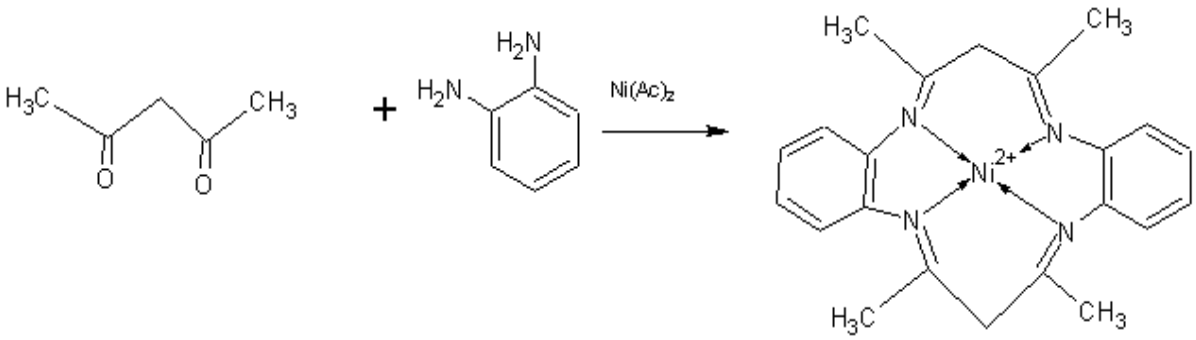


Slika 18 Predložena struktura i reakcija dobivanja Schiffove baze S101

Korišten je komercijalno dostupan diketon, 2,4-pentandion (acetilaceton). Kako bezmetalne sinteze nisu davale željeni produkt, korištena je metoda templatne sinteze pomoću bakra, nikla, srebra i kobalta. Produkt je nastao samo u sintezama s bakrom (CuS110) i niklom (NiS110).



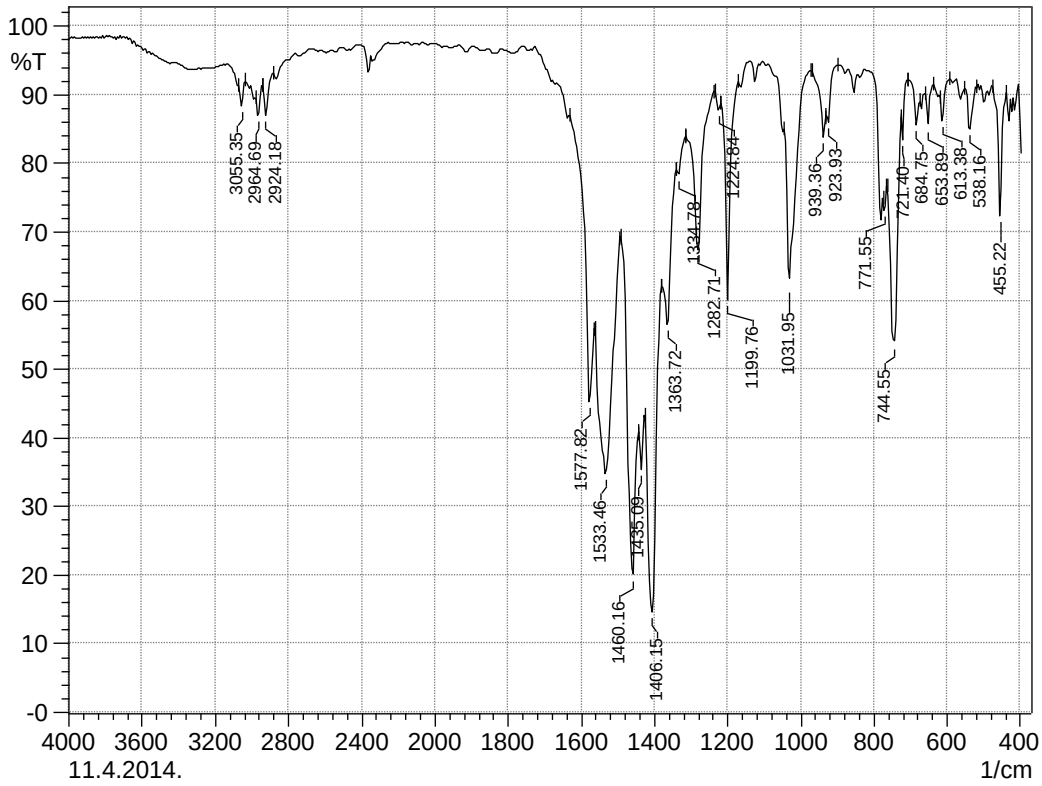
Slika 19 Predložene reakcije i strukture za sinteze CuS110



Slika 20 Predložena reakcija i struktura za sintezu NiS110

Prema Slikama 19 i 20 vidljivo je da nema steričke smetnje reakciji amino skupine diamina i keto skupine diketona.

Kako bi se potvrdila sinteza novog spoja snimljeni su IR spektri nastalih spojeva.

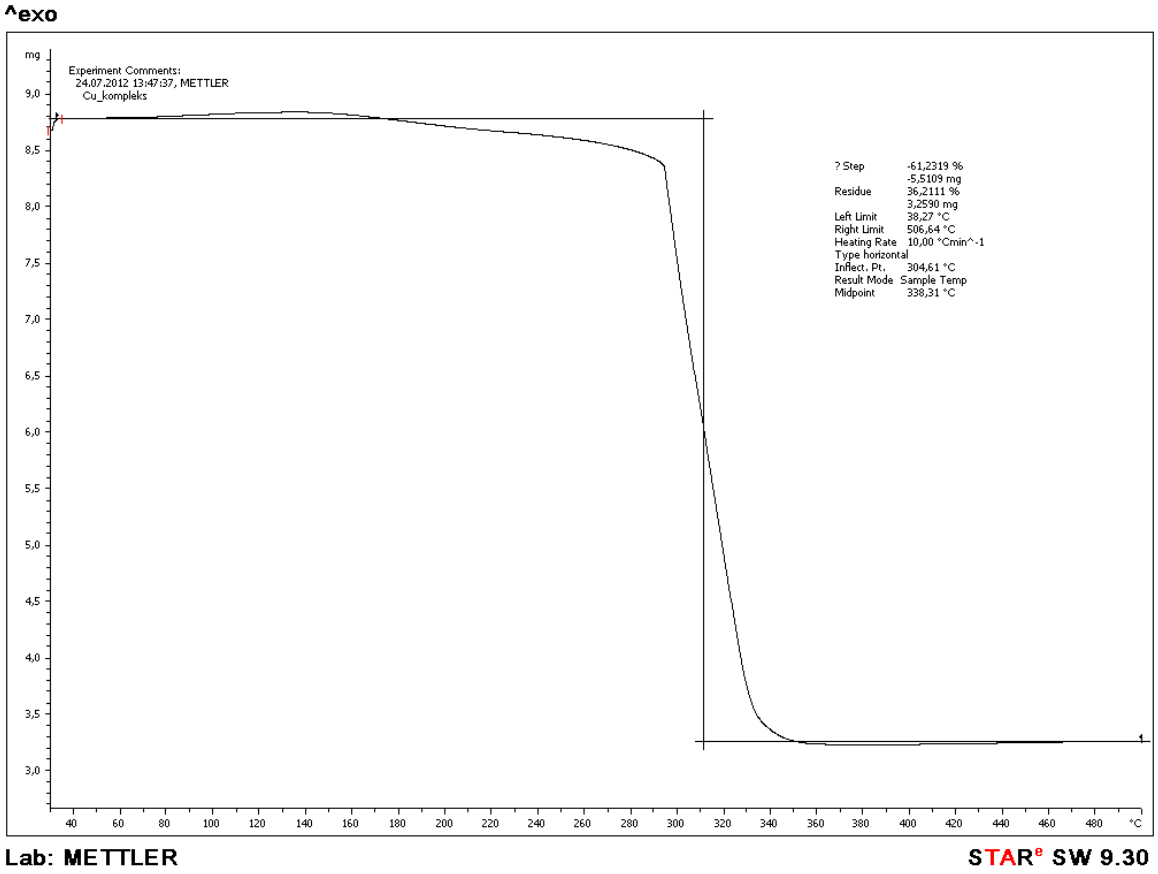


Slika 21 FT-IR spektar CuS110

Prema spektru na Slici 21 određeni su sljedeći maksimumi:

- na 1577 cm^{-1} i 1533 cm^{-1} nalaze se maksimumi koji odgovaraju C=N
- na 1460 cm^{-1} i 1406 cm^{-1} nalaze se maksimumi koji odgovaraju aromatskom C=C
- na 744 cm^{-1} nalaze se maksimumi koji odgovaraju savijanju orto supstituiranog aromatskog prstena.

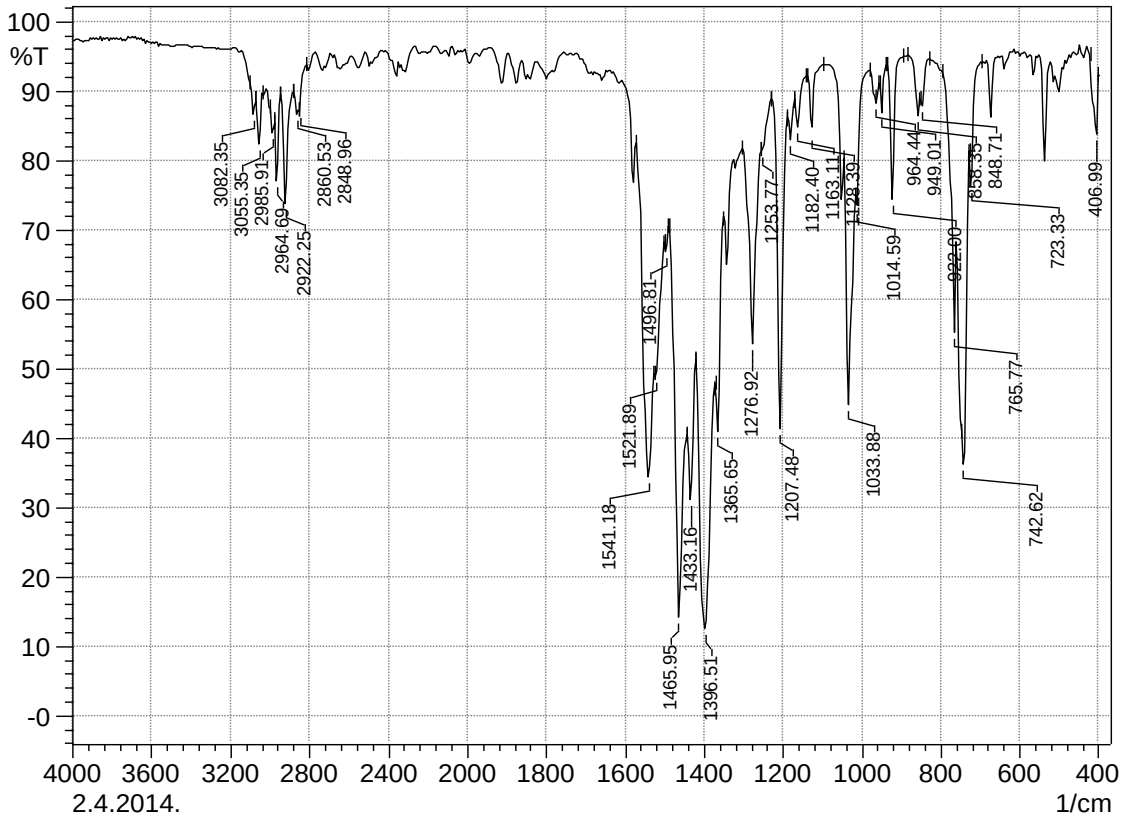
-



Slika 22 TG/DSC graf CuS110

Iz TG/DSC grafa ovisnosti promjene mase o temperaturi na slici 22 vidljivo je da ne dolazi do taljenja kompleksa već do njegovog raspada. Raspad karakterizira naglo smanjenje mase uzorka u relativno malom temperaturnom intervalu.

Prema TG krivulji u spoju se nalazi 39 % Cu, a teorijska vrijednost je 19% za monometalni a 32% za bimetalni. Stoga se može zaključiti da se radi o bimetalnom kompleksu bakra.

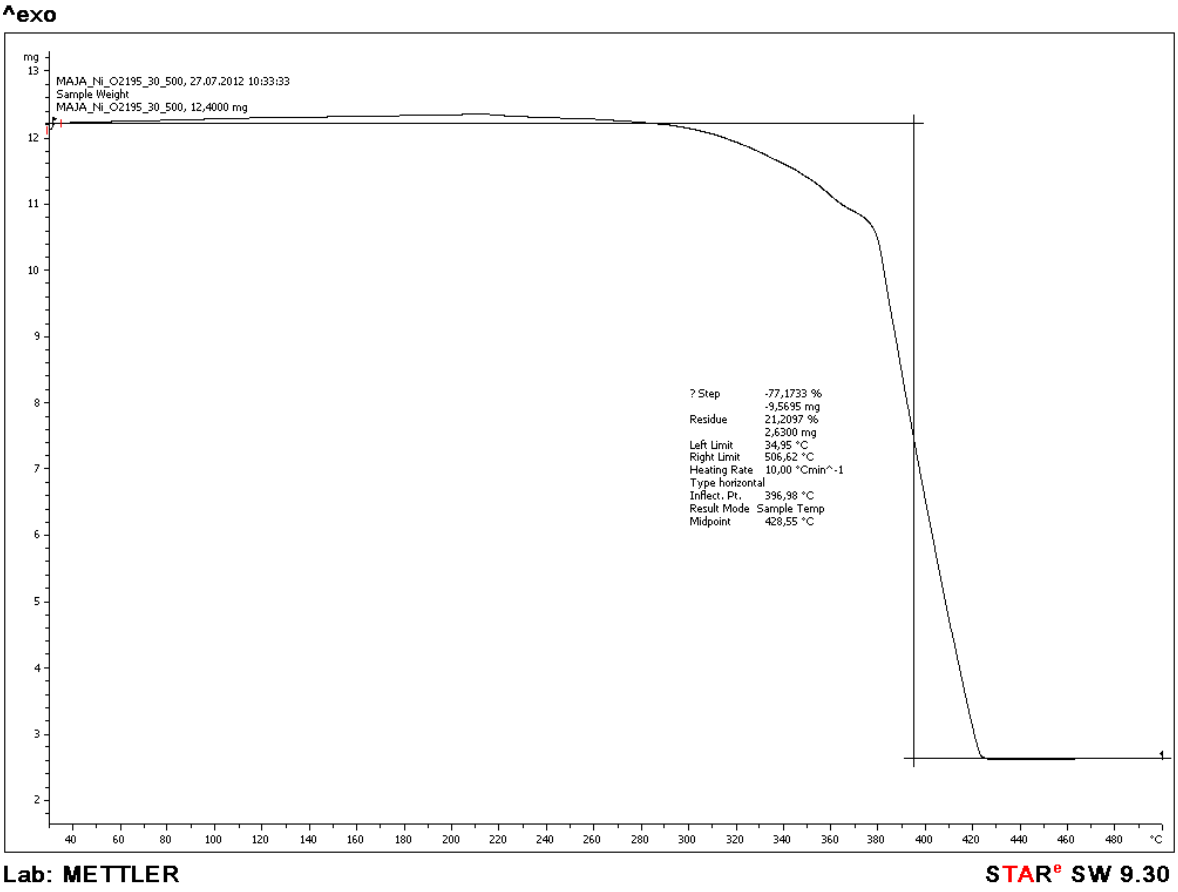


Slika 23 FT-IR- spektar NiS110

Prema spektru na Slici 23 određeni su sljedeći maksimumi:

- na 1541 cm^{-1} nalaze se maksimumi koji odgovaraju C=N
- na 1465 cm^{-1} i 1396 cm^{-1} nalaze se maksimumi koji odgovaraju aromatskom C=C
- na 742 cm^{-1} nalaze se maksimumi koji odgovaraju savijanju veze orto supstituiranog aromatskog prstena.

-



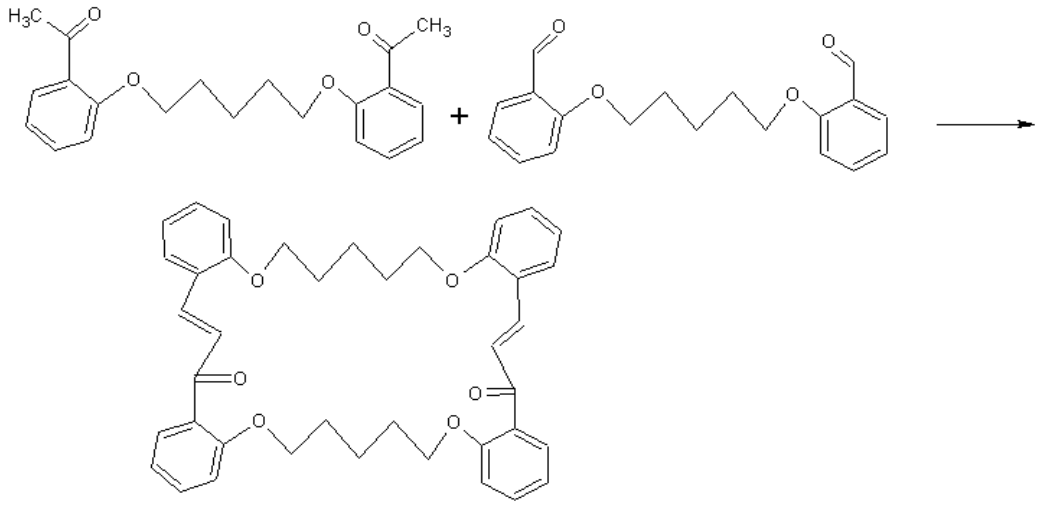
Slika 24 TG/DSC graf NiS110

Iz TG/DSC grafa ovisnosti promjene mase o temperaturi na slici 24 može se vidjeti da ne dolazi do taljenja kompleksa već do njegova raspada. To se može zaključiti iz naglog smanjenja mase uzorka.

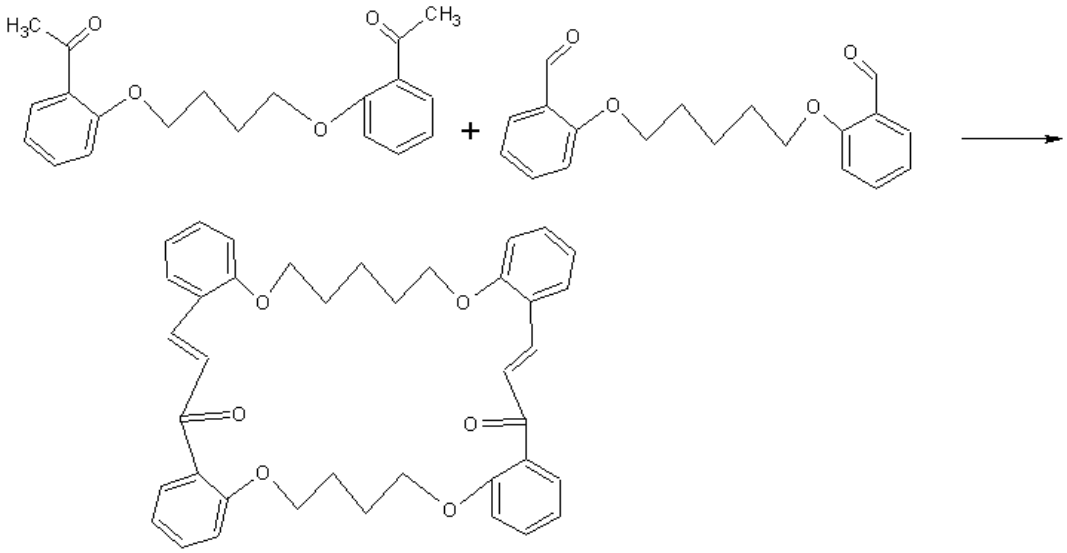
Prema podatcima dobivenim obradom TG krivulje u programu STARe Software 10.0. u spoju se nalazi 21 % nikla. Teorijska vrijednost je 20,5% za monometalni kompleks nikla. Stoga se može zaključiti da je nastali kompleks monometalni kompleks nikla.

4.3. CHALCONSKE SINTEZE

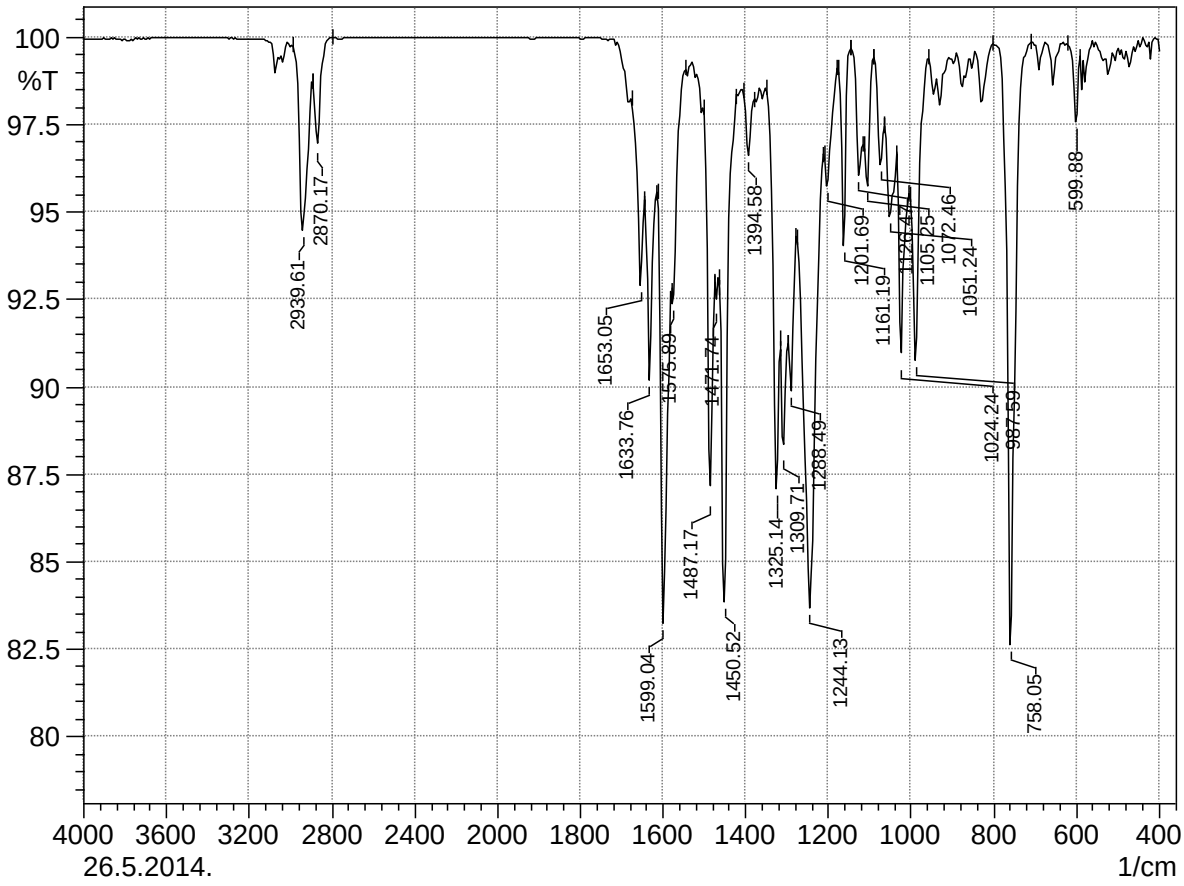
Iz otprije pripremljenih aldehida1,5-Bis-(2-formilfenoksi)pentana(S4) i 1,4-Bis-(2-formilfenoksi)butana (S7) te ketona (S101 i S102) priređene su sinteze. Dvije sinteze dale su dobre rezultate. Reakcije chalconskih sinteza i pretpostavljene strukture dobivenih produkata nalaze se na slikama Slika 25 i 26. Snimljen je IR spektar oba nastala spoja.



Slika 25 Pretpostavljena reakcija i struktura CHS119



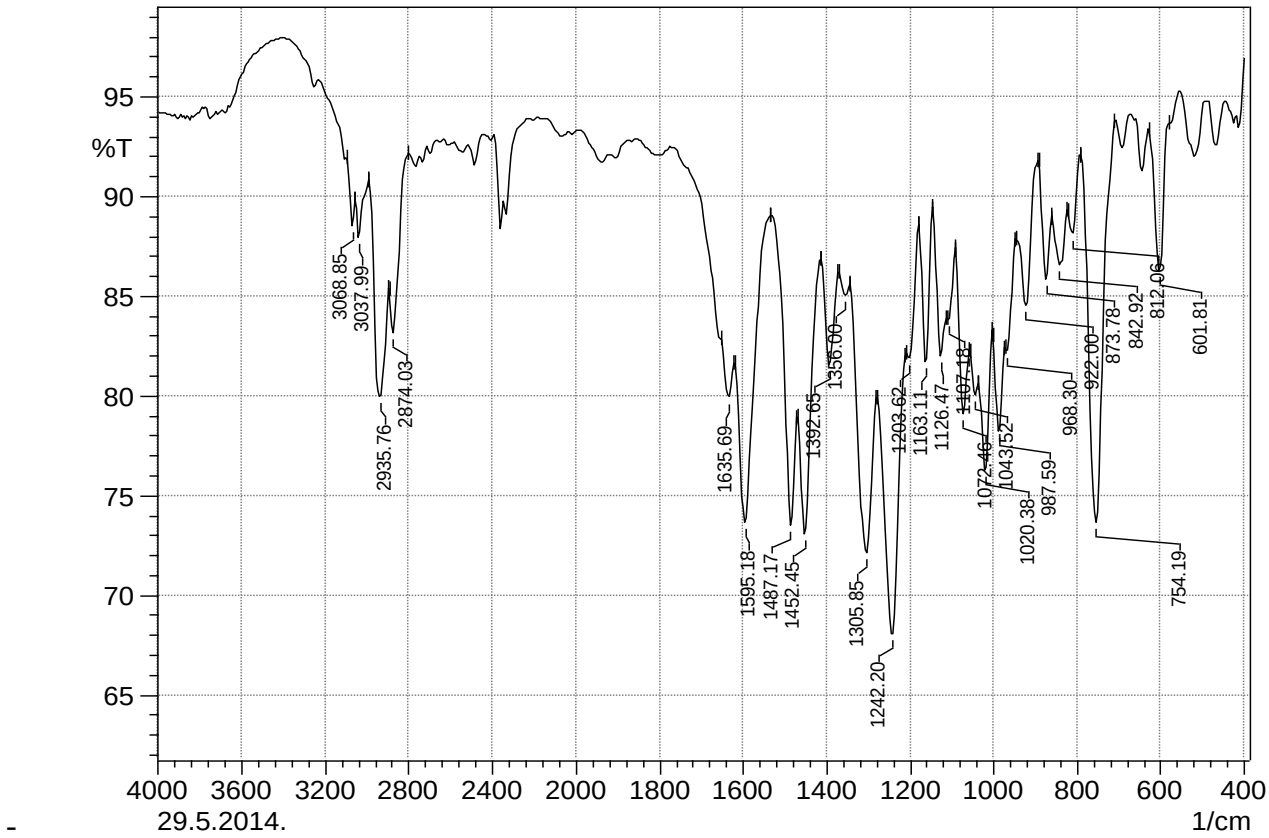
Slika 26 Pretpostavljena reakcija i struktura CHS122



Slika 27 IR spektar CHS119

Prema spektru na slici 27 određeni su sljedeći maksimumi:

- na 2939 cm^{-1} nalaze se maksimumi koji odgovaraju istezanju C-H veze
- na 1599 cm^{-1} nalaze se maksimumi koji odgovaraju istezanju C=C veze α,β-nezasićenog ketona (Chalcon)
- na 1244 cm^{-1} nalaze se maksimumi koji odgovaraju istezanju C-O-C veze etera
- na 758 cm^{-1} nalaze se maksimumi koji odgovaraju savijanju orto supstituiranog aromatskog prstena.



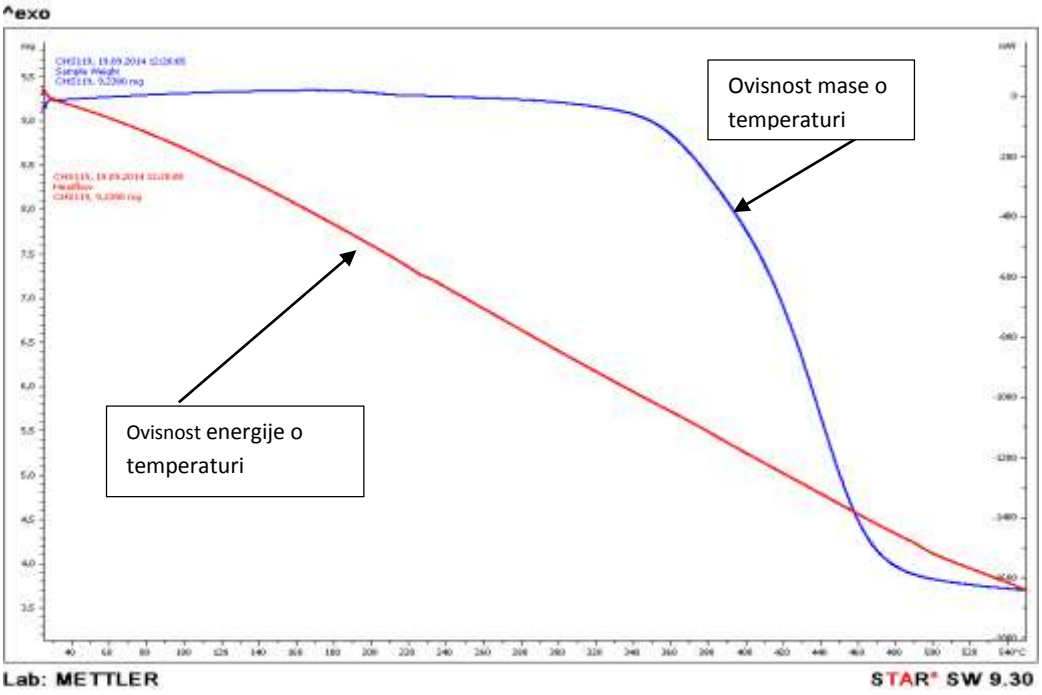
Slika 28 IR spektar CHS122

Prema spektru na slici 28 određeni su sljedeći maksimumi:

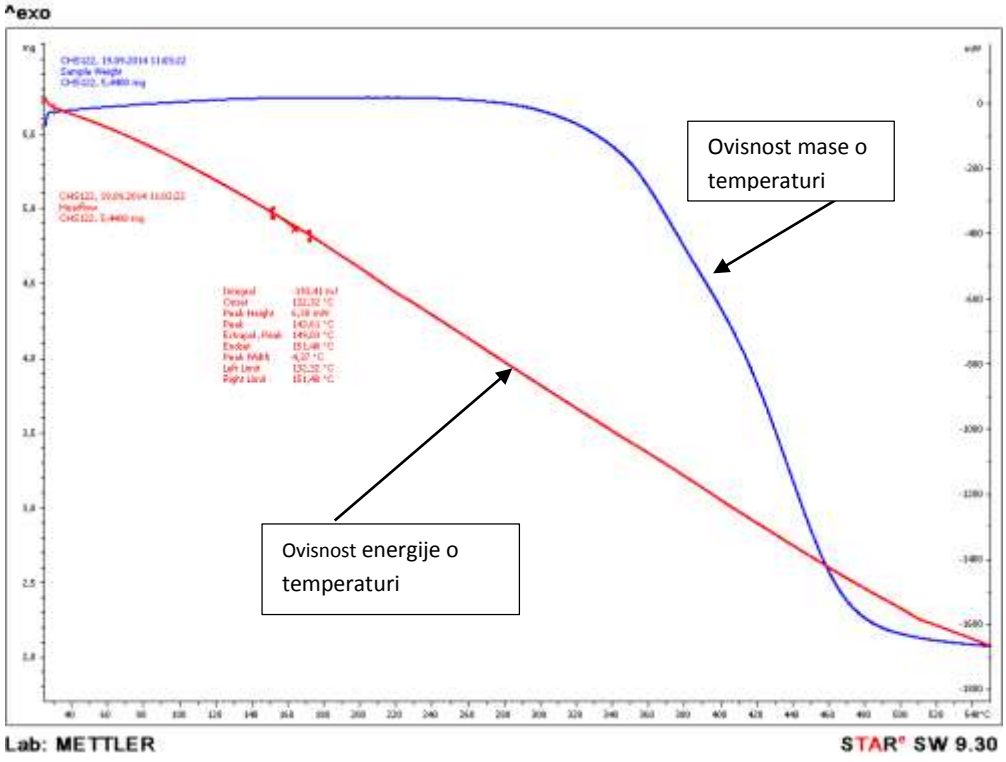
- na 2935 cm^{-1} nalaze se maksimumi koji odgovaraju istezanju C-H veze
- na 1595 cm^{-1} nalaze se maksimumi koji odgovaraju istezanju C=C veze α,β-nezasićenog ketona (Chalcon)
- na 1242 cm^{-1} nalaze se maksimumi koji odgovaraju istezanju C-O-C veze etera
- na 754cm^{-1} nalaze se maksimumi koji odgovaraju savijanju orto supstituiranog aromatskog prstena.

Kao i u slučaju S101 i S102 diketona, samo pomoću IR spektara nije moguće razlikovati ova dva spoja.

U svrhu raspoznavanja spojeva snimljeni su TG/DSC analize.



Slika 29 TG/DSC graf spoja CHS119



Slika 30 TG/DSC spektar CHS122

Na DSC grafu se može uočiti endotermni maksimum pri 143°C koji možemo tumačiti kao talište spoja. Na TG/DSC grafovima je vidljiva točka taljenja za CHS 122 na 143 °C dok se za CHS 119 ne može sa sigurnošću utvrditi točka taljenja.

5. ZAKLJUČAK

Primarni cilj ovoga rada bio je sintetizirati makrocikličke Schiffove baze iz priređenih diketona i komercijalnih diamina. Sinteza diketona S101 i S102 je uspješno izvedena, te su produkti analizirani i karakterizirani pomoću TG/DSC i IR analiza.

Sintezu makrocikličkih Schiffovih baza iz produkata S101 i S102 nije bilo moguće provesti. Može se pretpostaviti da stvaranju makrocikla sterički smetaju metilne skupine na diketonima. Promjene otapala i katalizatora nisu pokazale znatnija poboljšanja.

Sekundarni cilj bio je korištenje komercijalno dostupnih diketona i diamina za dobivanje željenih makrocikličkih baza. Sinteze nije bilo moguće izvesti bez korištenja metalnog templata. Korištenjem templatne sinteze dobiveni su produkti NiS110 i CuS110 koji su analizirani pomoću TG/DSC i IR metoda.

Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da je pri sintezi ovakvih makrocikličkih spojeva važan faktor pravilan odabir reaktanata u kojima su donorni atomi u povoljnom položaju (sterički otklonjeni) za stvaranje makrocikličkog prstena.

Naposljetku pokušane su i sinteze α, β- nezasićenih ketona koje su bile uspješne. Dobivena su dva produkta CHS119 i CHS122, koji su također analizirani.

6. METODIČKI DIO

6.1. PRIPREMA ZA NASTAVNI SAT

ŠKOLA	Srednja škola - gimnazija
PREDMET	Kemija
RAZRED	4.razred
NASTAVNA CJELINA	Organski spojevi s kisikom
NASTAVNA JEDINICA	Aldehidi i ketoni
CILJ NASTAVNE JEDINICE	Objasniti sličnosti i razlike između aldehida i ketona te jednadžbama prikazati njihovo dobivanje i njihove najvažnije reakcije.
ISHODI UČENJA:	
Kognitivni	Definirati pojmove aldehid i keton te nacrtati njihove strukturne formule. Poznavati najvažnije reakcije aldehida i ketona. Navesti najbitnija svojstva aldehida i ketona. Prepoznati neke aldehide i ketone iz svakodnevnog života.
Afektivni	Razvijati samostalno zaključivanje i rad u skupinama. Samostalno izvoditi zaključke nakon pokusa.
Psihomotorički	Samostalno izvoditi kemijske pokuse. Povezati novo gradivo sa starim.
POTREBNA PREDZNANJA	Pisanje strukturnih i sažetih strukturnih formula, nomenklatura organskih spojeva, reakcije adicije i oksidacije.
TIP NASTAVNOG SATA	Obrada novog gradiva (dva nastavna sata)
NASTAVNE METODE	Izlaganje, demonstracija, diskusija
NASTAVNA SREDSTVA	Udžbenik, PowerPoint prezentacija,
NASTAVNA POMAGALA	Projektor, ploča, računalo
OBLICI RADA	Frontalni rad, rad u skupinama
KORELACIJA S DRUGIM PREDMETIMA	Biologija
LITERATURA	

6.2. STRUKTURA NASTAVNOG SATA

ETAPA I TRAJANJE	SADRŽAJ	METODE	SREDSTVA I POMAGALA
Uvod 5 minuta	Ponavljanje: alkoholi	Postavljanje pitanja, razgovor s učenicima	PowerPoint prezentacija
Glavni dio 35 minuta	**Predstavljanje teme sata** Što su aldehidi, a što ketoni? - Strukturne formule (karbonilna skupina) - Nomenklatura Dobivanje aldehida i ketona - Jednadžbe reakcija Svojstva aldehida i ketona - Sličnosti i razlike Najvažnije reakcije aldehida i ketona Primjeri iz svakodnevnog života	Usmeno izlaganje, razgovor	PowerPoint prezentacija, ploča
5 minuta	**Priprema za sljedeći sat:** - Podjela u 4 skupine i dijeljenje zadataka svakoj skupini		Radni listići i poseban pribor za svaki pokus *
15 minuta	**Samostalno izvođenje pokusa** 1) Kako djeluje alkotest? (Dobivanje etanala) 2)Dobivanje propan-2-onaoksidacijom propan-2-ola 3)Fehlingov test 4)Tollensov test	Rad u skupinama	Radni listići i poseban pribor za svaki pokus *

20 minuta	Kratko predstavljanje izvedenih pokusa i zaključaka (ujedno i ponavljanje kroz pitanja na radnim listićima)	Usmena izlaganja učenika po skupinama	Zapisivanje kratkih bilješki u bilježnice, poželjna razmjena radnih listića između skupina za kopiranje
Završetak – evaluacija rada 10 minuta	Zadavanje domaće zadaće – zadatci iz radne bilježnice Međusobno ocjenjivanje zalaganja učenika, pojedinačno unutar skupine i ocjena cijele skupine	Diskusija	Radna bilježnica

* 1)Kako djeluje alkotest? (Dobivanje etanala) - epruveta, razrijeđena otopina sumporne kiseline, kalijev ili natrijev bikromat, etanol, grijača ploča, vodena kupelj (staklena čaša s vodom).

2)Dobivanje propan-2-ona oksidacijom propan-2-ola - epruveta, grijača ploča, vodena kupelj (staklena čaša s vodom), razrijeđena otopina sumporne kiseline, kalijev bikromat, propan-2-ol

3)Fehlingov test - 2 epruvete, stalak za epruvete, grijača ploča, vodena kupelj (staklena čaša s vodom), metanal, aceton, Fehlingov reagens I i II (I otopina K-Na-tartarata u alkalnom mediju, II otopina bakrovog (II) sulfata u alkalnom mediju)

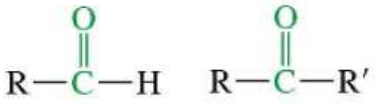
4)Tollensov test - 2 epruvete, stalak za epruvete, grijača ploča, vodena kupelj (staklena čaša s vodom), otopina srebrova nitrata, otopina amonijeve lužine (1:5), metanal, aceton

6.3. PLAN PLOČE I RADNI LISTIĆI

Datum

Aldehidi i ketoni

Aldehidi Ketoni



Ime: alkan-**al** Ime: alkan-**on**

Dobivanje: oksidacija primarnih alkohola

Dobivanje: oksidacija sekundarnih alkohola



Reakcije aldehida i ketona:

RADNI LISTIĆ 1

Kako djeluje alkotest? (Dobivanje etanala)

PRIBOR I KEMIKALIJE:

- Epruveta, grijača ploča, vodena kupelj (staklena čaša s vodom), razrijeđena otopina sumporne kiseline ($c = 2$ mol dm^{-3}), kalijev ili natrijev bikromat($c = 0{,}1$ mol dm^{-3}), etanol

POSTUPAK: Ulijte u epruvetu 1 mL razrijeđene otopine sumporne kiseline i toliko kapi otopine kalijeva ili natrijeva bikromata dok otopina ne postane narančasta. Zatim dodajte 1-2 mL etanola (alkoholizirani vozač dahom bi unio alkoholne pare). Zagrijte sadržaj epruvete i uočite promjene!

Mijenja li se boja otopine nakon zagrijavanja?

SKICA:

Na kojoj se reakciji temelji alkotest?

Boja otopine pokazuje da se krom _____ , tj. prešao iz oksidacijskog stanja ___ u ___ .

Kakvog je mirisa dobiveni etanal?

RADNI LISTIĆ 2

Dobivanje propan-2-ona oksidacijom propan-2-ola

PRIBOR I KEMIKALIJE:

- epruveta, grijača ploča, vodena kupelj (staklena čaša s vodom), razrijeđena otopina sumporne kiseline($c = 2$ mol dm^{-3}), kalijev bikromat($c = 2$ mol dm^{-3}), propan-2-ol

POSTUPAK: U epruvetu stavite 3 mL propan-2-ola, 3 kapi razrijeđene sumporne kiseline i 3 kapi kalijevog bikromata. Otopinu promućkajte i kratko zagrijte u vodenoj kupelji.

SKICA:

Napišite jednadžbu oksidacije propan-2-ola.

Kakvog je mirisa dobiveni produkt?

Propan-2-on u svakodnevnom životu poznatiji je kao _____ .

RADNI LISTIĆ 3

Fehlingov test

PRIBOR I KEMIKALIJE:

- 2 epruvete, stalak za epruvete, grijača ploča, vodena kupelj (staklena čaša s vodom), metanal, aceton, Fehlingov reagens I i II (I otopina K-Na-tartarata u alkalnom mediju, II otopina bakrovog (II) sulfata u alkalnom mediju)

POSTUPAK:U epruvetu stavite po 2 ml Fehling I i Fehling II otopine. Pripremljeni Fehlingov reagens razdijelite u dvije epruvete. U jednu dodajte 5 kapi propan-2-ona (acetona), a u drugu 5 kapi otopine metanala. Promućkajte. Epruvete zagrijte u vodenoj kupelji.

Koje promjene uočavate?

SKICA:

S kojim od ispitivanih reaktanata (metanalom ili acetonom) reagira Fehlingov reagens? Što mislite koji je razlog tomu?

Što se događa s bakrovim ionima tijekom reakcije?

Jednadžba reakcije:

RADNI LISTIĆ 4

Tollensov test

PRIBOR I KEMIKALIJE:

- 2 epruvete, stalak za epruvete, grijača ploča, vodena kupelj (staklena čaša s vodom), otopina srebrova nitrata(w = 0,02), otopina amonijeve lužine (1:5), metanal, aceton

POSTUPAK: U epruvetu stavite 1 mL otopine srebrova nitrata. Dodajte toliko kapi otopine amonijeve lužine, uz protresanje otopine poslije svake dodane kapi, da se otopi nastali bijeli talog srebrovog (I)oksida, Ag_2O. Dobivenu otopinu, Tollensov reagens, razdijelite u dvije epruvete. U jednu dodajte 1 kap metanala, a u drugu 1 kap propan-2-ona. Epruvete kratko zagrijte u vodenoj kupelji.

Koje promjene uočavate?

SKICA:

S kojim od ispitivanih reaktanata (metanalom ili acetonom) reagira Tollensov reagens? Što mislite koji je razlog tomu?

Jednadžba reakcije:

Predložite način na koji biste oprali epruvetu nakon uspješno izvedenog Tollensovog testa.

7. LITERATURA

1. B. Kaitner i D. Cinčić, *Metali i ligantna reaktivnost /prstenasti ligandi i njihov učinak* , (9.9.2014).

2. J.W. Steed, J.L. Atwood *Supramolecular chemistry*, Second edition, John Wiley & Sons Ltd. 2009

3. http://glossary.periodni.com/glossary.php?en=polydentant+ligand (10.10.2014.)

4. J. Van Alphen, *Recl. Trav. Chim*. Pays-Bas, 55, (1936), 835.

5. http://chemistry.st-and.ac.uk/staffmember.php?id=cg (10.10.2014)

6. D. H. Busch, *Acc. Chem. Res*.,11, (1978),393

7. N. F. Curtis,J. *Chem. Soc*., (1960), 4409.

8. C. J. Pedersen,J. *Am. Chem. Soc*., 89, (1967), 7017.

9. G. A. Melson ed., *'Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds'*, Plenum, New York, 1979.

10. D. K. Cabbiness and D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc*., **91** (1969) 6540.

11. A. Bianchi, L. Bologni, P. Dapporto, M. Micheloni, and P. Paoletti, *Inorg. Chem.*, 23, (1984), 1201

12. R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb,J. J. Christensen, and D. Sen, *Chem. Rev*., (1985), 85,271.

13. P. A. Vigato i S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.,* **248** (2004) 1717–2128.

14. C.B. Patil, S.K. Mahajan, S.A. Katti, *Chalcone: A Versatile Molecule,* J. Pharm. Sci. & Res., 1(3), 2009., p.11-22.

15. http://www.google.com/patents/US20130142891 (12.10.2014.)

16. H. Günzler, H.U. Gremlich, *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, 2006.

17. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Ltd., 2004.

18. http://astro1.panet.utoledo.edu/~ljc/michel04.jpg (12.10.2014.)

19. http://guweb2.gonzaga.edu/faculty/cronk/biochem/Sindex.cfm?definition=Schiff_base(12.10.2014.)

20. http://us.mt.com/us/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/TGA_DSC/TGA-DSC2.html 12.10.2014.

8. ŽIVOTOPIS

Hrvoje Babić rođen je 21. prosinca 1989. godine u Osijeku. Maturirao je na III. Gimnaziji u Osijeku 2008. godine, te iste godine upisao Preddiplomski studij kemije na Odjelu za kemiju, Sveučilišta J.J. Strossmayer u Osijeku. Akademski naziv prvostupnik kemije stječe 2012. Godine, kada upisuje i Diplomski nastavnički studij kemije na Odjelu za kemiju, Sveučilišta J.J. Strossmayer u Osijeku.

Za vrijeme studiranja sudjelovao je na Smotrama sveučilita te Festivalu znanosti. Također sudjeluje i na XXIII. Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih tehnologa, kao koautor s prezentacijom na posteru na temu *Škrob kao klatrat – direktno potenciometrijsko određivanje*.