

Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Stjepan Šarić

Sinteza i karakterizacija Schiffovih baza s aminopiridinima

Završni rad

Mentor: doc.dr.sc. Tomislav Balić

Osijek, 2019.

Sažetak

Schiffove baze su vrsta organskih spojeva koje sadrže C=N dvostruku vezu te se sintetiziraju reakcijom kondenzacije primarnih amina i aldehida. Prilikom sinteze Schiffovih baza, treba obratiti pažnju na dva uvjeta u kojima se reakcija odvija. Katalizator koji se koristi pri sintezi treba biti umjereno kiseo (pH 3-5) kako bi došlo do eliminacije vode i stvaranja C=N veze. Kao reaktanti u sintezi, mogu se koristiti aminopiridini i dialdehidi u blago kiseloj sredini (HCl ili CH₃COOH) uz etanol kao otapalo. Aminopiridini su spojevi koji se sastoje od piridinskog prstena na koji je vezana amino skupina -NH₂ na različita mjesta. Postoje tri vrste položajnih izomera, a to su 2-aminopiridin, 3-aminopiridin i 4-aminopiridin. Upotrebom kiselog medija dolazi do deprotoniranja dušika aminoskupine koji reagira sa karbonilnom skupinom aldehida i nastaje C=N veza. Dialdehidi su spojevi koji sadrže dvije karbonilne skupine te reakcijom s aminopiridinima tvore C=N vezu na obje skupine. Mogu se sintetizirati iz aldehida i halogenoalkana pri visokoj temperaturi uz dimetilformamid kao otapalo. U ovom završnom radu sintetizirano je trinaest spojeva metodama otopinske kemije. Nastali produkti su karakterizirani FT-IR spektroskopijom te im je izvagana masa, a sintetiziranim dialdehidima osim mase, određena je i temperatura tališta.

Ključne riječi: Schiffove baze, aminopiridini, dialdehidi

Abstract

Schiff bases are a organic compounds that contain C=N bond and can be synthesised by condensation reaction of primary amines and aldehydes. During the Schiff bases synthesis, two factors are of importance and should be considered. The catalyst that is used in a formation of Schiff bases has to be mildly acidic (pH 3-5) to eliminate water molecule in order to form C=N bond in a compound. As a synthesis reactants, aminopyridines and dialdehydes, can be used in a mildly acidic conditions (HCl or CH₃COOH) with ethanol as a solvent. Aminopyridines are compounds that contain pyridine ring that has amino group – NH₂ attached on different carbon atom. There are three types of positional isomers of aminopyridines: 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine. Under acidic conditions, nitrogen atom of amino group is deprotonated and reacts with a carbonyl aldehyde group and forms C=N bond. Dialdehyds are compounds that contain two carbonyl groups and by reacting with aminopyridines form C=N bond on both sides. They can be prepared by aldehydes and halogenalkanes on high temperature and dimethylformamide as a solvent. In this final paper, thirteen compounds were synthesised using methods of solution chemistry. Synthesised products were characterized by FT-IR spectroscopy, their mass has been weighed down and the melting point was determined for dialdehydes.

Key words: Schiff bases, aminopyridines, dialdehydes

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. AMINOPIRIDINI.....	2
2.1.1. 2-Aminopiridin.....	3
2.1.1.1. Mehanizam reakcije.....	3
2.1.2. 3-Aminopiridin.....	4
2.1.3. 4-Aminopiridin.....	5
2.2. ALDEHIDI	6
2.2.1. Fizikalna svojstva.....	6
2.2.2. Dobivanje aldehida.....	7
2.2.3. Reakcije aldehida	8
2.2.4. Dialdehidi	8
2.2.4.1. Glioksal.....	9
2.2.4.2. Glutaraldehid	9
2.3. SCHIFFOVE BAZE	10
2.3.1. Keto-enolna tautomerija Schiffovih baza.....	10
2.3.2. Mehanizam reakcije	11
2.4. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA	12
2.4.1. FT-IR SPEKTROSKOPIJA	13
2.4.1.1. Izvor zračenja	13
2.4.1.2. Michelson-ov interferometar	13
2.4.1.3. Detektor	14
2.4.1.4. Računalo	15
2.4.1.5. IR spektar aldehida i ketona	15
2.4.1.6. IR spektar amina.....	15
2.4.1.7. IR spektar Schiffovih baza	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Sinteza dialdehida	16
3.1.1. Priprava 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehida (Do5).....	16
3.1.2. Priprava 2-[4-(2-formilfenoksi)butoksi]benzaldehida (Do4).....	17
3.1.3. Priprava 4-[5-(4-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehida (Dp5).....	18
3.1.4. Priprava 4-[4-(4-formilfenoksi)butoksi]benzaldehida (Dp4).....	19
3.2. Sinteza Schiffovih baza	20

3.2.1. Sinteza Do4-2AP	20
3.2.2. Sinteza Do4-3AP	20
3.2.3. Sinteza Do4-4AP	20
3.2.4. Sinteza Do5-2AP	21
3.2.5. Sinteza Do5-3AP	21
3.2.6. Sinteza Dp4-2AP	21
3.2.7. Sinteza Dp4-4AP	22
3.2.8. Sinteza Dp5-2AP	22
3.2.9. Sinteza Dp5-4AP	22
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	23
4.1. Rezultati FT-IR spektroskopije Do4-2AP	23
4.2. Rezultati FT-IR spektroskopije Dp4-2AP	24
5. ZAKLJUČAK.....	26
6. LITERATURNI IZVORI	27
7. DODATAK	29
7.1. FT-IR spektri dialdehida	29
7.2. FT-IR spektri ostalih pretpostavljenih Schiffovih baza	32
7.3. Pretpostavljene strukture sintetiziranih Schiffovih baza	37

1. UVOD

Dugi niz godina, kemičari su vjerovali da se organski spojevi mogu dobiti samo iz živih organizama. Danas je opće poznato da se organske tvari mogu dobiti sintezom iz anorganskih spojeva te je naziv „organsko“ prošireno i na druge spojeve. Prvi koji je uspio sintetizirati ureu (organski spoj) iz anorganskog (amonijev cijanat) bio je njemački kemičar, Friedrich Wohler. Organska kemija se definira kao kemija živih tvari koja se bavi proučavanjem spojeva koji u svom sastavu sadrže ugljik, kisik i vodik. [1]

Jedni od zanimljivih i učinkovitih organskih spojeva koji se mogu koristiti u raznim kemijskim i biološkim procesima su Schiffove baze. To su spojevi koje je prvi otkrio Hugo Schiff polovicom dvadesetog stoljeća, kondenzacijom primarnih amina sa karbonilnim spojevima. Ova vrsta spojeva posjeduje kelatirajuća svojstva pa se uvelike koriste za pripremu kompleksa prijelaznih metala. Imaju važnu ulogu u antikancerogenim spojevima te u izradi različitih ionoselektivnih elektroda za analizu onečišćenja okoliša, tj. analitičkoj kemiji. [2]

U literaturnom pregledu ovog završnog rada detaljno su objašnjeni reaktanti koji se mogu koristiti za sintezu Schiffovih baza te i same Schiffove baze. Najvažnije pitanje koje se nameće pri sintezi su upravo čimbenici i uvjeti koji se trebaju zadovoljiti kako bi se reakcija odvijala bez poteškoća.

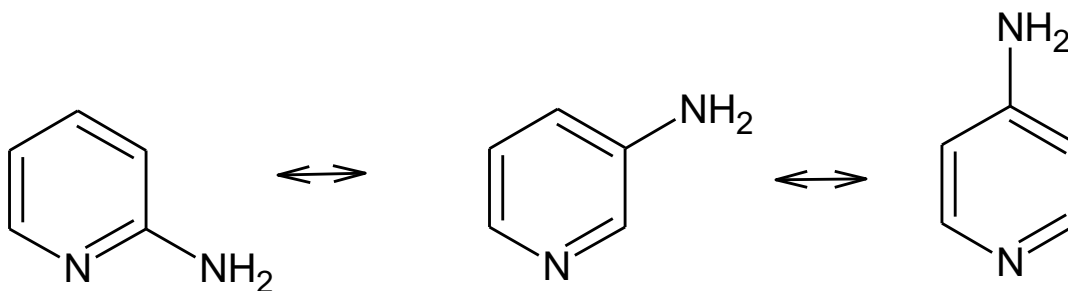
Osnovni zadatak u eksperimentalnom dijelu je sinteza i karakterizacija Schiffovih baza pomoću dialdehida i aminopiridina. Tijekom sinteze dialdehida variran je položaj hidroksilne skupine u odnosu na karbonilnu skupinu te također dužina alifatskog lanca kojim su povezane dvije hidroksilne skupine. Koristeći se različitim izomerima aminopiridina, dobivene su Schiffove baze različito supstituiranih dialdehida i aminopiridina.

FT-IR spektroskopijom napravljeno je devet analiza novosintetiziranih spojeva te je usporedbom spektara odgovarajućih dialdehida, aminopiridina te sintetiziranih Schiffovih baza, na dva primjera detaljno objašnjena razlika u vibracijskim maksimumima produkta (Schiffove baze) i reaktanata (dialdehida i aminopiridina).

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. AMINOPIRIDINI

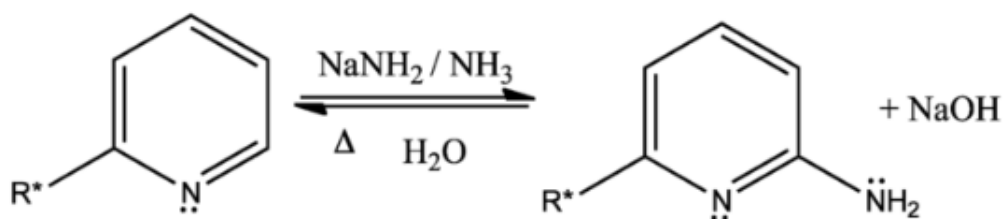
Aminopiridini se definiraju kao organski spojevi koji se sastoje od amino skupine $-NH_2$ i piridinskog prstena, opće formule $C_5H_4N-NH_2$. Piridin je jednostavni, aromatski, heterociklički spoj koji se nalazi u brojnim biološki aktivnim spojevima, lijekovima i proizvodima prirodnog porijekla. Kako se atom dušika nalazi u sklopu benzenskog prstena, njegovi elektroni se nalaze izvan prstena te omogućuju reakciju nukleofilne supstitucije kao i kod aminopiridina, pri čemu do vezanja dolazi preko amino skupine koja je vezana na određeno mjesto piridina. Tako mogu reagirati s aldehydima i tvoriti Schiffove baze, te s ostalim spojevima azo spojeve, imidazolske derivate i dr. Postoje tri izomera aminopiridina, 2-, 3- i 4-aminopiridin (Slika 1.).[3]



Slika 1. Izomeri aminopiridina

2.1.1. 2-Aminopiridin

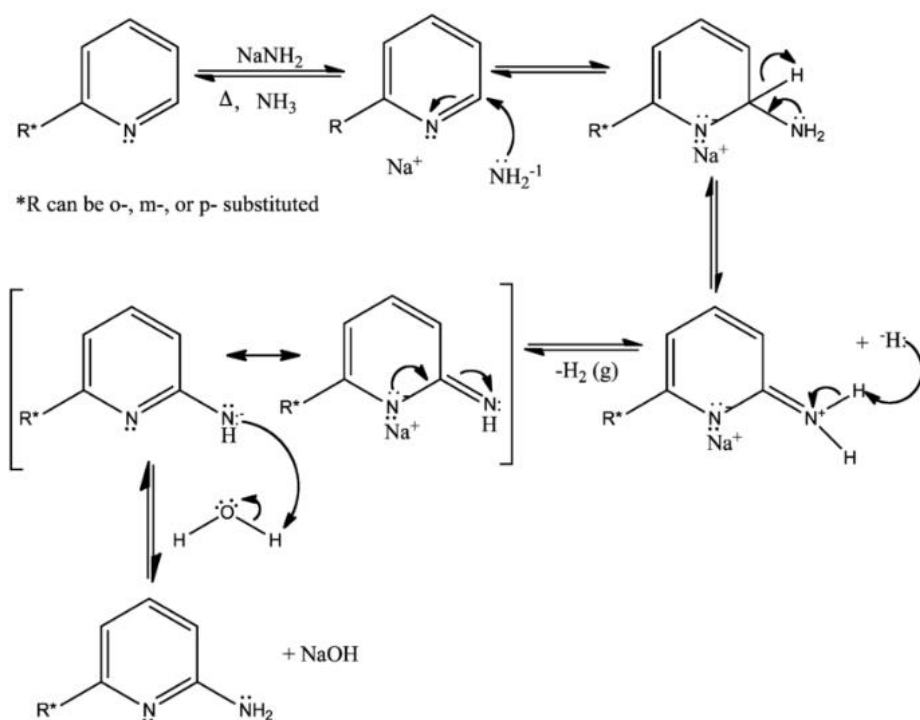
2-Aminopiridin se najčešće nalazi u obliku bijelog praha ili prozirnih kuglica, tj. sitnih kristala. Kao i ostali aminopiridini ponaša se kao baza, a zagrijavanjem može biti toksičan jer stvara opasne dušikove okside koji štetno djeluju na ljudsko zdravlje. Često se koriste u kemijskim sintezama, farmaciji (bojama, antioksidansi, herbicidi). Jedna od metoda dobivanja 2-aminopiridina, tj. aminopiridina općenito, je Čičibabinova metoda pri kojoj dolazi do reakcije između piridina i natrijevog amida u tekućem amonijaku (Slika 2.) Prvi koji je uspio dobiti aminopiridin ovim načinom je bio Aleksei Chichibabin 1914. godine po kojemu je metoda i dobila ime.[4,5]



Slika 2. Dobivanje 2-aminopiridina Čičibabinovom metodom[5]

2.1.1.1. Mehanizam reakcije

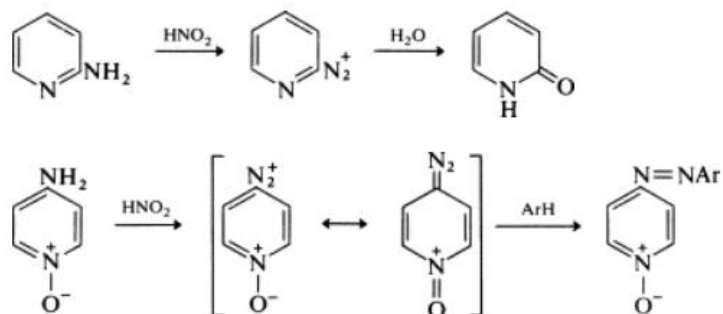
Čičibabinov mehanizam je adicijsko-eliminacijska reakcija kod koje u prvom koraku dolazi do vezanja nukleofilne NH_2^- grupe sa natrijevog amida na parcijalno pozitivno nabijeni ugljik te stabilizacije dušikovog atoma pomoću natrijevog. U tom procesu nastaje anionski međuprodukt koji ima dvije rezonantne strukture te dolazi do stvaranja dvostruke $\text{C}=\text{N}$ veze i gubitka vodika (gubi se aromatičnost). U zadnjem koraku dolazi do vezanja molekule vode pri čemu dušikov atom pomoću viška elektrona na sebi vraća aromatičnost prstenu pri čemu nastaje 2-aminopiridin (Slika 3.).[5]



Slika 3. Mehanizam Čičibabinove reakcije [5]

2.1.2. 3-Aminopiridin

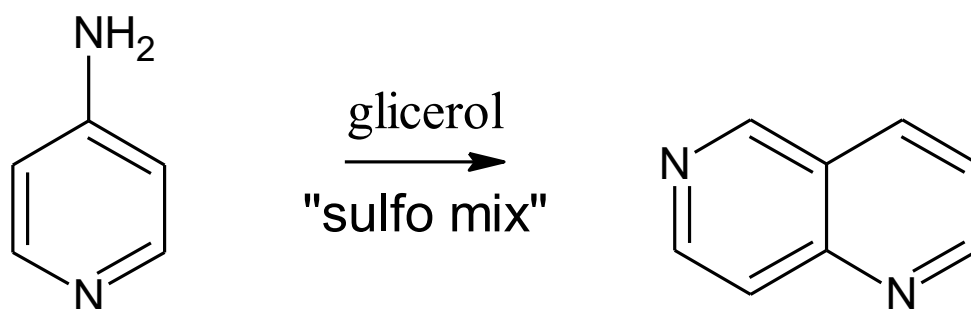
3-aminopiridin se obično nalazi u formi kristala bijele do žutosmeđe boje, jako intenzivnog i neugodnog mirisa. Amino skupina -NH_2 se nalazi u meta položaju, za razliku od 2- i 4-aminopiridina (orto i para položaj) što znatno otežava kemijske reakcije s ostalim spojevima. Amino grupa je također slična onoj u anilinu te se vrlo lako mogu dobiti diazonijeve soli koje su znatno nestabilnije od samog reaktanta (Slika 4.). Može se dobiti reakcijom piridinkarboksiamida i natrijevog hipoklorita u lužnatom mediju (Hoffmanova reakcija).[6]



Slika 4. Sinteza diazonijeve soli [6]

2.1.3. 4-Aminopiridin

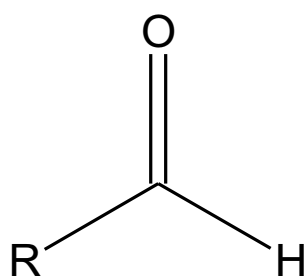
4-aminopiridin obično je u formi bijelih kristala koji nemaju mirisa, dobro topljivi u vodi, etil eteru, a posebno u etanolu. U medicinske svrhe se koristi za liječenje multiple skleroze tako što pomaže oboljelima pri hodanju (blokira transport kalija). Više odmaže zdravlju nego što pomaže jer djeluje kao neka vrsta droge, ublažava bolove, ali izaziva ostale probleme kao što su insomnija, vrtoglavica, problem s urinarnim traktom i dr. Kao i ostali aminopiridini stvara diazonijeve soli te također može reagirati s njima u reakcijama kopulacije pri čemu nastaju azo derivati. Jedna od reakcija u kojoj sudjeluje 4-aminopiridin je Skraupova reakcija pomoću koje uz glicerol i „sulfo-mix“ (mješavina zagrijanog nitrobenzena s oleumom) daje 1,6-naftiridin (Slika 5.). [7]



Slika 5. Skraupova reakcija

2.2. ALDEHIDI

Aldehidi su organski spojevi koji sadrže funkcijsku karbonilnu skupinu pri čemu su atom ugljika i kisika povezani dvostrukom vezom C=O, tj. jednom σ - (sigma) i jednom π vezom. Preostalim dvjema vezama, jednom su vezom povezani s atomom vodika, dok su s drugom povezani s R-skupinom, opće formule R-CHO (Slika 6.). Nomenklatura aldehida je prilično jednostavna, dobivaju ime tako da se korijenu ugljikovodika doda nastavak -al. Najjednostavniji primjer aldehida je formaldehid, koji sadrži karbonilnu skupinu te je povezan s obje preostale veze s atomima vodika.[8]



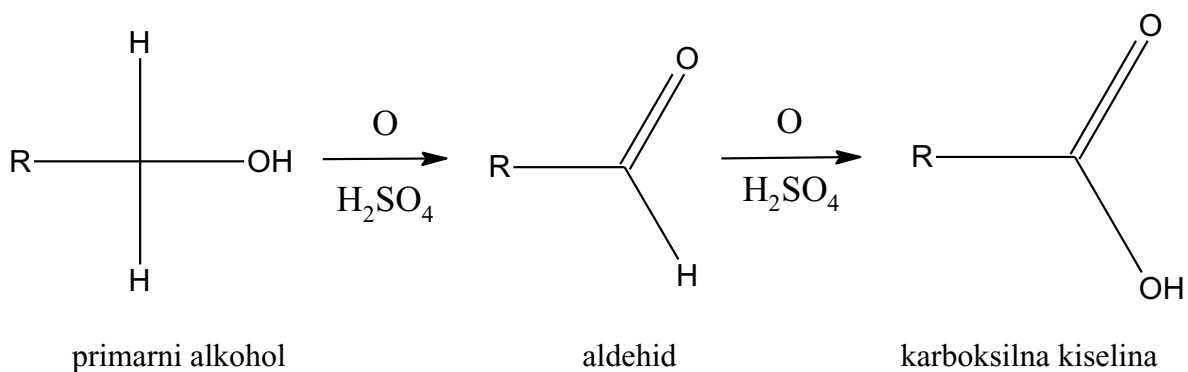
Slika 6. Strukturna formula aldehida

2.2.1. Fizikalna svojstva

Metanal je nadražujući plin jer njegov miris oštećuje sluznicu nosa, relativno je topljiv u vodi te se koristi kao tekućina za balzamiranje, proizvodnju umjetnih gnojiva, svile i plastičnih masa. Etanal je za razliku od formaldehida tekućina, oštrog je mirisa i lako zapaljiva. Aldehidi općenito imaju puno niža vrelišta od alkohola s kojim su približne molekulske mase jer se kod njih molekule ne povezuju snažnim vodikovim vezama. Vodikove veze su jedne od najjačih intermolekulskih veza te je potrebna velika količina energije kako bi došlo do kidanja veze. Svi aldehidi su relativno dobro topljivi u vodi jer je karbonilna skupina jako polarna zbog razlike u elektronegativnosti između atoma ugljika i kisika, što im omogućuje stvaranje vodikovih veza s molekulama vode.[8]

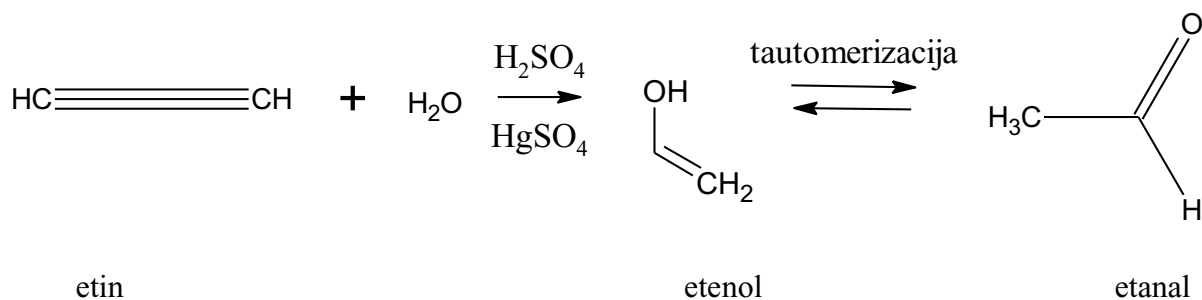
2.2.2. Dobivanje aldehida

Aldehidi se mogu dobiti oksidacijom primarnih alkohola uz određene katalizatore jer bez katalizatora gotovo je nemoguće zaustaviti reakciju na aldehidu (aldehid se dalje oksidira u karboksilnu kiselinu). Najčešći industrijski korišteni katalizatori su vrući bakar ili bakrov kromit, dok u laboratorijske svrhe su korišteni CrO_3 ili $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ uz H_2SO_4 (Slika 7.).[8,9]



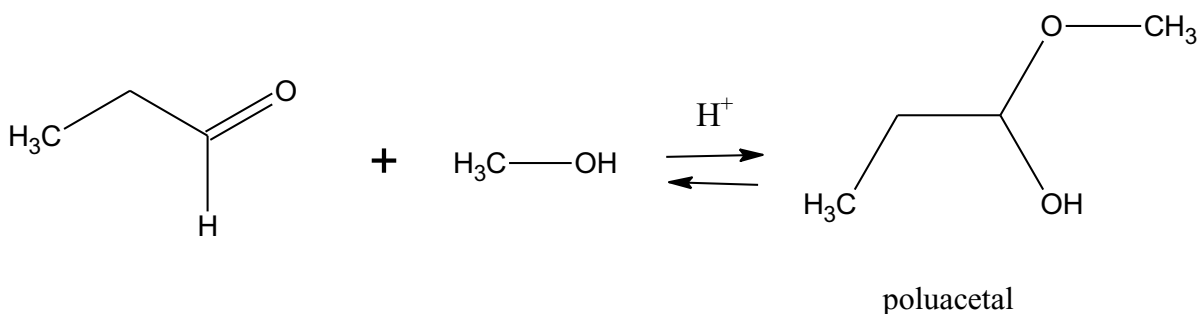
Slika 7. Oksidacija primarnog alkohola (O-oksidacija)

Aldehidi se također mogu dobiti hidratacijom terminalnih alkina, tj. adicijom vode :



2.2.3. Reakcije aldehida

Aldehidi su prilično reaktivni i jaka su redukcijska sredstva te se tako mogu oksidirati u karboksilne kiseline pomoću blagih oksidacijskim sredstava kao što su Tollensov reagens i Fehlingov (također služe i kao sredstva za dokazivanje aldehidne skupine, Tollens – „test srebrno zrcalo“ i Fehling – crvenosmeđi talog, Cu_2O). Ostale karakteristične reakcije za aldehide su reakcije redukcije (hidrogeniranje) pri čemu iz aldehida nastaju primarni alkoholi te najkarakterističnija reakcija je nukleofilna adicija. Kako je karbonilna veza aldehida vrlo polarna, nukleofilni reagens se može lako vezati za atom ugljika (koji je parcijalno pozitivno nabijen) te ako je nukleofil alkohol, može nastati poluacetal (u kiseljoj sredini) (Slika 8.).[8,9]



Slika 8. Nukleofilna adicija

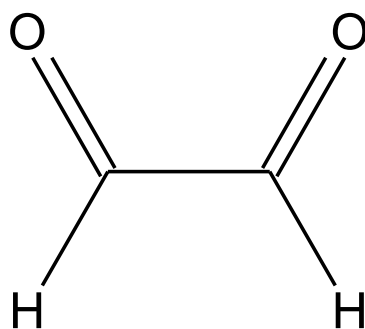
2.2.4. Dialdehidi

Dialdehidi su organski spojevi koji nastaju reakcijom aldehida i dugolančanog alkalhalogenog spoja uz specifične katalizatore i uvjete. Najčešće su to reakcije polimerizacije u dugačke lance aldehida ili intramolekulska kondenzacija. Velika većina dialdehida se koriste kao pesticidi, antioksidansi, dezinfekcijska sredstva i dr. Reakcije i mehanizmi su slični kao i kod običnih aldehida koji sadrže jednu karbonilnu skupinu. Najjednostavniji predstavnik skupine dialdehida je glioksal.[10]

2.2.4.1. Glioksal

Glioksal je žuti kristal čija je temperatura tališta na svega 15°C, dok su njegove pare zelene boje i u kontaktu s plamenom, pokazuju ljubičasti plamen. Ukratko opisano, glioksal je etan koji sadrži dvije karbonilne skupine molekulske formule C₂H₂O₂ (Slika 9.), te kao i većina dialdehida koristi se kao pesticid, agrokemikalija te je alergen. [11]

Hlađenjem dolazi do promjene boje u bijelu, a u kontaktu s vodom dolazi do burne reakcije. Samo se 10% glioksala nalazi u slobodnom obliku (nevezanom), dok je većina vezana za različite aminokiseline poput cisteina, lizina ili arginina preko karbonilne grupe, tj. kisikovog atoma. [11]



Slika 9. Strukturna formula glioksala

2.2.4.2. Glutaraldehyd

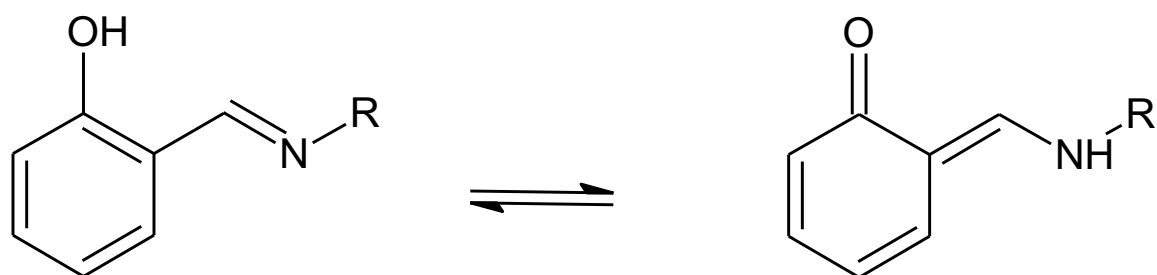
Glutaraldehyd, drugog imena glutaral, je uljasta tekućina koja je topljiva u vodi. Kao dialdehyd, sadrži dvije karbonilne skupine molekulske formule C₅H₈O₂, te se koristi kao dezinfekcijsko sredstvo i pri oporavku u biološkim tkiva. Vodena otopina je žute boje te pri kontaktu s vodom tvori dugačke polimere. Koristi se dugi niz godina kao dezinfektant pri liječenju bolesti kod male djece pri aftama u ustima i osipu po rukama i nogama. U organizmu se metabolizira pomoću aldehyd dehidrogenaze kako bi nastala kiselina ili inhibira pomoću sulfhidridnih grupa. U industriji se koristi ciklička forma glutaraldehyda poznatija kao policikloglutaracetal te služi za kao pogodno „gnojivo“ za biljke kojima je potrebna velika količina vode.[12]

2.3. SCHIFFOVE BAZE

Kemičar Hugo Schiff je polovicom dvadesetog stoljeća objavio rad o sintezi spojeva dobivenih kondenzacijom primarnih amina s karbonilnim spojevima. Produkti koji nastaju sadrže dvostruku C=N vezu, te se nazivaju iminima, odnosno u čast Schiffa, Schiffove baze. Kako bi reakcija bila uspješna, dva faktora moraju biti savršeno kontrolirana. Potrebni su umjereno kiseli uvjeti kako bi došlo do protonacije karbonilne skupine, tj. eliminacije vode (pH 3-5). Prevelika kiselost smanjuje iskorištenje jer usporava deprotonaciju aminskog dušika te protoniranjem se smanjuje nukleofilnost dušika primarnog amina pa ne dolazi do nukleofilnog napada – reakcija ne teče. Neke Schiffove baze su podložne hidrolizi te se pri njihovoj sintezi moraju koristiti bezvodna otapala, a voda se uklanja. Druge Schiffove baze su s druge strane stabilne te se mogu prekristalizirati iz vode. Reaktanti koji se koriste pri sintezi Schiffovih baza su pretežno aldehidi jer imaju jako veliku reaktivnost u odnosu na primjerice ketone. Aromatske Schiffove baze su puno stabilnije jer je π -sustav u blizini iminske dvostruke veze i omogućuje delokalizaciju elektrona i tako dodatno stabilizira imin. Također imaju sposobnost da budu ligandi u koordinacijskim spojevima u čijem se središtu nalazi metalni kation kobalta, srebra, bakra.[13]

2.3.1. Keto-enolna tautomerija Schiffovih baza

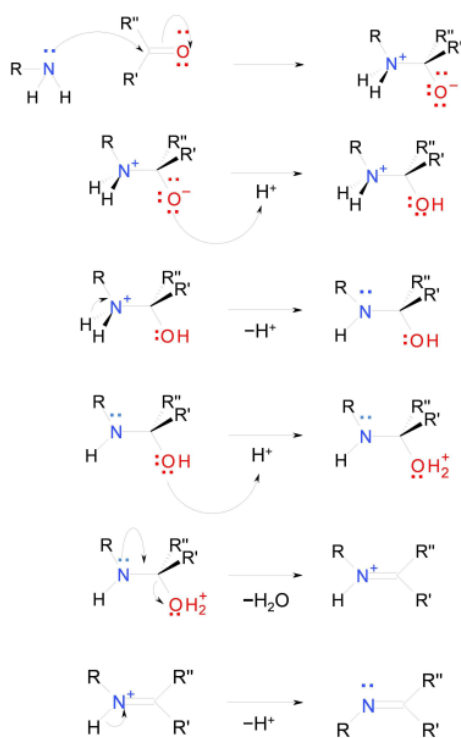
Imini koji u svojoj blizini sadrže hidroksilnu skupinu s kojom je imino skupina povezana aromatskim sustavom, mogu se pojaviti u dva tautomerna oblika, keto-aminskom i enol-iminskom. Ova vrsta tautomerije je najzanimljivija kod Schiffovih baza kod kojih je hidroksilna skupina vezana na –orto položaju. Između hidroksilne i iminske skupine se također javlja i unutarmolekulska vodikova veza, koja dovodi do delokalizacije vodikova atoma, tj. protona, između ovih dviju skupina (Slika 10.). Dovodi do pojave duljih i kraćih veza u aromatskom sustavu, kao i kod kinona, pa se takva pojava i naziva kinoidni efekt. To predstavlja problem rješavanja strukture Schiffovih baza jer se često povezuju s zwitterionskim oblikom, a radi se upravo o keto-enolnoj tautomeriji, tj. delokalizaciji vodikovog atoma. Najpreciznije određivanje se temelji na usporedbi duljine veza C-C, C-N ili C-O veza.[13]



Slika 10. Keto-enolna tautomerija aromatske Schiffove baze

2.3.2. Mehanizam reakcije

Mehanizam sinteze Schiffove baze se temelji na kondenzaciji karbonilnog spoja i primarnog amina te se može objasniti preko šest jednostavnih koraka (Slika 11.). Reakcija započinje nukleofilnim napadomaminskog dušika na ugljikov atom karbonilne grupe te nastaje enoladni anion. Dolazi do protonacije nastalog aniona i deprotonacijeaminskog dušika. U četvrtom koraku dolazi do eliminacije vode tako da se prethodno hidroksilna grupa protonira. U posljednjem koraku dolazi do deprotonacije iminskog dušika te nastaje neutralni imin, tj. Schiffova baza.[13]



Slika 11. Mehanizam kondenzacije karbonilnog spoja i primarnog amina u Schiffovu bazu [13]

2.4. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

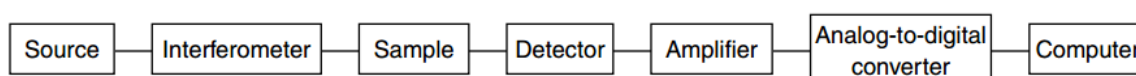
Glavna zadaća infracrvene spektroskopije je identifikacija nepoznate tvari pomoću infracrvenog zračenja. Temelji se na apsorpciji svjetlosti iz infracrvenog spektra pri čemu dolazi do promjena u vibracijskim energijskim razinama, tj. promatra se apsorpcija u ovisnosti o valnoj duljini. Ovom metodom se najčešće analiziraju organski spojevi jer metalni spojevi i sami metali nemaju dipolne oscilacije na čemu se temelji princip rada ove spektroskopije. Prilikom djelovanja infracrvenog zračenja na tvar dolazi do vibracija molekule koje možemo podijeliti na vibracije istezanja koje mogu biti simetrične i asimetrične te vibracije deformacije u koje spada njihanje, uvijanje i dr. Kemijska veza u nekom uzorku može biti IR aktivna ili neaktivna, tj. postoji promjena dipolnih momenta tijekom molekulskih vibracija (aktivne), no može doći do promjene i kod nepolarnih molekula prilikom istezanja tako da i one mogu apsorbirati infracrveno zračenje. Područje zračenja različitih valnih duljina može se podijeliti na blisko, srednje i daleko (Tablica 1.). Apsorpcijom zračenja iz bliskog područja dolazi do elektronskih prijelaza, dok apsorpcija iz dalekog uzrokuje promjene u rotacijskim energijskim razinama. Infracrvena spektroskopija je od velikog značaja prilikom identifikacije organskih spojeva jer omogućuje detekciju funkcionalnih skupina i spoja u cjelini. Identifikacija se provodi tako da se područje tzv. „otisak prsta“ (eng. *fingerprint region*) uspoređi sa spektrom poznate molekule, pri čemu svaki spoj ima svoj karakterističan spektar koji ne sadrži niti jedna druga tvar (kao otisak prsta kod čovjeka).[14]

Tablica 1. Područja infracrvenog zračenja [14]

1. BLISKO	0,7 μm – 2,8 μm	1400 cm^{-1} – 3600 cm^{-1}
2. SREDNJE	2,8 μm – 50 μm	3600 cm^{-1} – 200 cm^{-1}
3. DALEKO	50 μm – 500 μm	200 cm^{-1} – 20 cm^{-1}

2.4.1. FT-IR SPEKTROSKOPIJA

Glavni dijelovi FT-IR spektrofotometra su izvor zračenja, interferometar, uzorak, detektor, pojačivač signala, konverter signala i računalo (Slika 12.). FT-IR spektroskopija se temelji na principu međudjelovanja dviju koherentnih, radijacijskih zraka koje tvore interferogram. Tom interferencijom nastaje signal promjenom duljine puta između dviju zraka. Nastali signal prolazi kroz pojačalo te do uzorka prije nego što stigne do detektora. Prilikom prolaska kroz pojačalo dolazi do uklanjanja visokofrekventnih sadržaja te se podaci pretvaraju u digitalnu formu pomoću konvertera i šalju u računalo gdje se obrađuju matematičkom operacijom koja se naziva Fourierova transformacija.[15]



Slika 12. Standardni dijelovi FT-IR spektrofotometra[15]

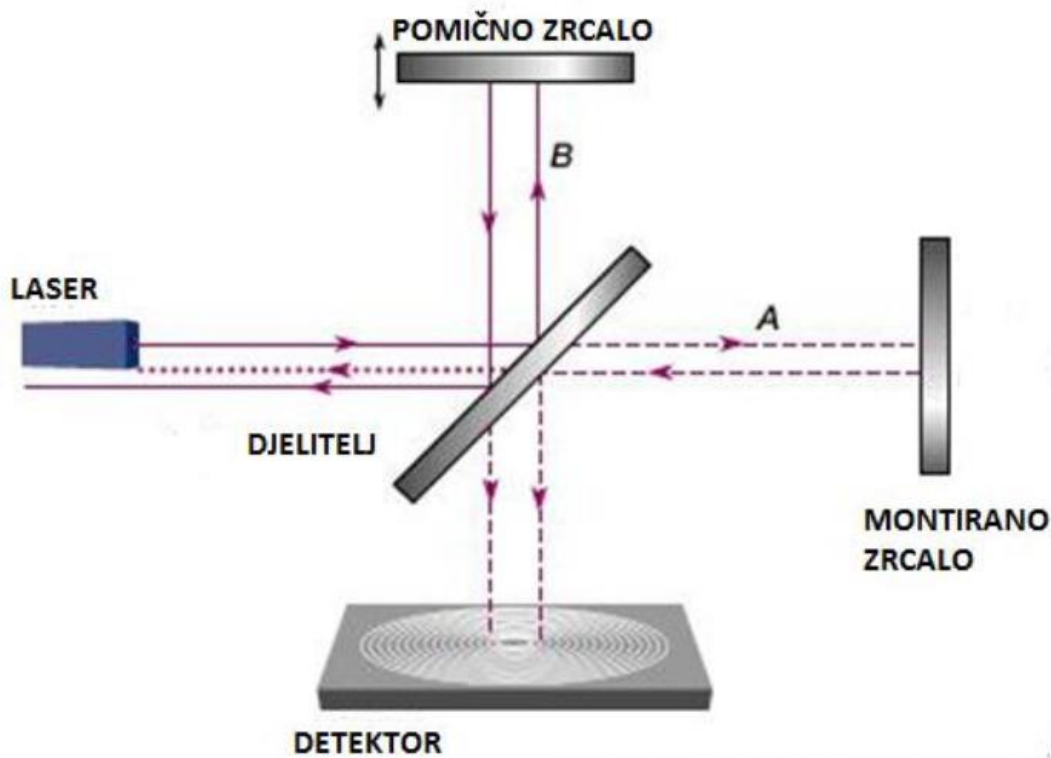
2.4.1.1. Izvor zračenja

Ovisno u kojem području dolazi do apsorpcije zračenja, uzimaju se različiti izvori infracrvenog zračenja. Za srednje područje koriste se Globarov ili Nernstov izvor zračenja, ako se ispituje daleko infracrveno područje koriste se živine lampe pod visokim pritiskom. Kad se radi o bliskom području, koriste se volfram-halogenidne lampe kao izvor zračenja.[15]

2.4.1.2. Michelson-ov interferometar

Najčešće korišteni interferometar u FT-IR spektroskopiji je Michelson-ov koji se sastoji od dva ravna zrcala, od kojih je jedno pomično, a drugo montirano (Slika 13.). Jedan od glavnih dijelova ovog interferometra je djelitelj koji upadno zračenje od izvora djelomično lomi, a djelomično propušta (idealni slučaj 50:50). Propušteni dio zračenja pada na čvrsto montirano zrcalo pri čemu dolazi do ponovnog odbijanja i vraćanja na djelitelj. Isto se događa i sa odbijenim dijelom zračenja, no kod pomičnog zrcala koje nije čvrsto montirano, ono se može pomicati po optičkoj osi, te 50% zračenja se vraća na u smjeru izvora. Vraćene zrake prema djelitelju mogu međusobno interferirati konstruktivno ili destruktivno. Ako dođe do konstruktivne interferencije pri čemu se zrake spajaju u jednu, dolazi do stvaranja maksimalnog toka zračenja za određenu λ , samo u slučaju ako je razlika puta 2x cjelobrojni višekratnik te λ .

Za sve ostale valne duljine dolazi do destruktivne interferencije pri čemu slabi signal i postaje minimalan. Gibanjem zrcala zraka napušta interferometar, prolazi kroz uzorak i fokusira se na detektoru.[13,14]



Slika 13. Michelson-ov interferometar [14]

2.4.1.3. Detektor

Uređaj koji registrira signal od interferograma i šalje na pretvorbu u analogno-digitalni konverter, naziva se detektor. Za infracrveno zračenje srednjeg područja koriste se dva tipa detektora, za rutinska ispitivanja i za osjetljiva ispitivanja. Detektor za rutinska ispitivanja se sastoji od piroelektričnog uređaja s deuterijevim triglicin sulfatom u temperaturno otpornom alkil-halogenidnom staklu, a za osjetljiva koristi se živa kadmijev telurid i mora biti ohlađen na temperaturu tekućeg dušika. Za daleka područja, koriste se germanijev ili indijev detektor (pri temperaturama tekućeg helija). Za kratka područja koriste se detektori koji se uglavnom sastoji od fotovodiča načinjenih od olovljeva sulfida.[14,15]

2.4.1.4. Računalo

Računalo igra jednu od glavnih uloga prilikom provođenja infracrvene spektroskopije te je u današnje vrijeme glavna komponenta modernih spektroskopskih instrumenata. Pomoću računala se može kontrolirati brzina skeniranja, te zaustaviti ili pokrenuti analiza. Kad je analogni signal pretvoren u digitalni pomoću konvertera, on stiže u računalo i prikazuje se kao spektar. Pomoću računala se može manipulirati spektrom, dodavati ili oduzimati spektre, proširivati područja koja su potrebna i dr. Računalo daje cijelu „sliku“ uzorka pomoću pretvorbi interferograma metodom Fourierove transformacije te se dobiva spektar koji prikazuje odnos intenziteta i pojedinog valnog broja.[15]

2.4.1.5. IR spektar aldehida i ketona

Alifatski i aromatski ketoni pokazuju vibraciju karbonilne veze pri 1730-1700 i 1700-1680 cm^{-1} , dok alifatski i aromatski aldehidi prikazuju karbonilne veze u rasponu od 1740-1720 cm^{-1} i 1720-1680 cm^{-1} . Razlika između ketona i aldehida po prikazivanju vibracije veza na spektru se temelji na C-H vezama i konjugaciji molekule. Konjugacija s C=C vezom rezultira delokalizacijom C=O grupe, te dolazi do smanjenja valnog broja. Znatna razlika je također što aldehidi imaju posebnu vezu s vodikom koja seže od 2900-2700 cm^{-1} . [15,16]

2.4.1.6. IR spektar amina

Infracrvenim spektrom mogu se razlikovati primarni, sekundarni i tercijarni amini. Primarni amini imaju dvije „oštre“ N-H veze blizu 3335 cm^{-1} , jednu NH_2 na 1615 cm^{-1} te drugu na 850-750 cm^{-1} . Sekundarni amini pokazuju vibraciju jednu N-H vezu na 3335 cm^{-1} i N-H savijenu vezu na 1615 cm^{-1} . Za tercijarne amine je karakteristično da se veza N- CH_2 može očitati na 2780 cm^{-1} . Aromatski amini pokazuju veze u rasponu 1360-1250 cm^{-1} dok alifatski u rasponu 1220-1020 cm^{-1} . Heterociklički spojevi, kao što su piridini, pirazoni, piroli, furani, pokazuju C-H vezu u području od 3080-3000 cm^{-1} . Oni koji sadrže N-H vezu, pokazuju ju u području 3500-3200 cm^{-1} . [15]

2.4.1.7. IR spektar Schiffovih baza

Pri identifikaciji Schiffovih baza, glavnu ulogu ima iminska skupina C=N. Područje istezanja C=N dvostruke veze seže u području od 1680 do 1603 cm^{-1} . Imini koji sadrže aromatski susptituent, prikazuju frekvencije istezanja C=N veze od 1650-1638 cm^{-1} , a koji imaju aromatske skupine na oba atoma iminske veze 1637-1613 cm^{-1} . [13]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Sinteza dialdehida

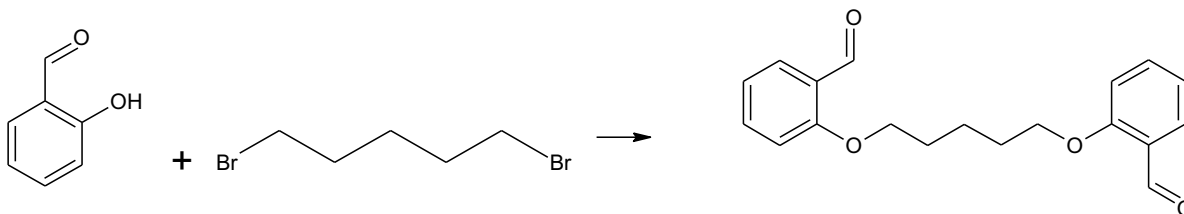
3.1.1. Priprava 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyda (Do5)

10,46ml 2-hidroksibenzaldehida (0,1mol) i 13,83 g (0,1mol) K_2CO_3 pomiješano je u okrugloj tikvici od 500 mL u 50 mL DMF. Smjesa je zagrijana na uljnoj kupelji do temperature refluksa (150-155 °C) te je dokapano 6,85 mL (0,05mol) 1,5-dibrompentana otopljenog u 20 mL DMF (promjena boje iz blijedožute u tamno smeđu). Zagrijavanje je nastavljeno na istoj temperaturi 4 sata te nakon toga ostavljena stajati 3 sata na sobnoj temperaturi. Po završetku reakcije smjesi je dodano 500 mL deionizirane vode pri čemu nastaje smeđa suspenzija koja je ostavljena u hladnjaku 24 h. Stajanjem u hladnjaku nastaje smeđa suspenzija (sitni talog na dnu) koja se ofiltrira i prekrizalizira iz smjese vode i etanola (1:2). (iskorištenje reakcije 51%)

m (nastalog dialdehida) = 7,131g

Mr (nastalog dialdehida)= 307,329 g/mol

Temperatura tališta= 68,17°C



Slika 14. Shema sinteze dialdehida Do5

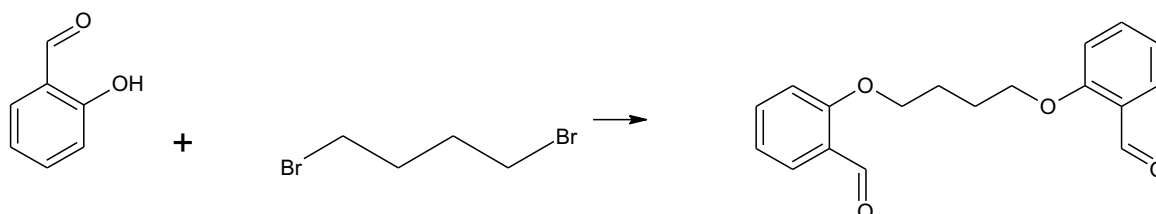
3.1.2. Priprava 2-[4-(2-formilfenoksi)butoksi]benzalhida (Do4)

10,46ml 2-hidroksibenzalhida (0,1mol) i 13,83 g (0,1mol) K_2CO_3 pomiješano je u okrugloj tikvici od 500 mL u 50 mL DMF. Smjesa je zagrijana na uljnoj kupelji do temperature refluksa (150-155 °C) te je dokapano 5,97 mL (0,05mol) 1,4-dibrombutana otopljenog u 20 mL DMF (promjena boje iz blijedožute u tamno crvenu). Zagrijavanje je nastavljeno na istoj temperaturi 4 sata te nakon toga ostavljena stajati 3 sata na sobnoj temperaturi. Po završetku reakcije smjesi je dodano 500 mL deionizirane vode pri čemu nastaje smeđa suspenzija koja je ostavljena u hladnjaku 24 h. Stajanjem u hladnjaku dolazi do postepenog stvaranja smeđeg taloga koji se ofiltrira i prekrystalizira iz smjese vode i etanola (1:2). (žuto-smeđi produkt, iskorištenje 55%)

m (nastalog dialdehida)= 15,576 g

Mr (nastalog dialdehida)= 294,31 g/mol

Temperatura tališta= 110,07°C



Slika 15. Shema sinteze dialdehida Do4

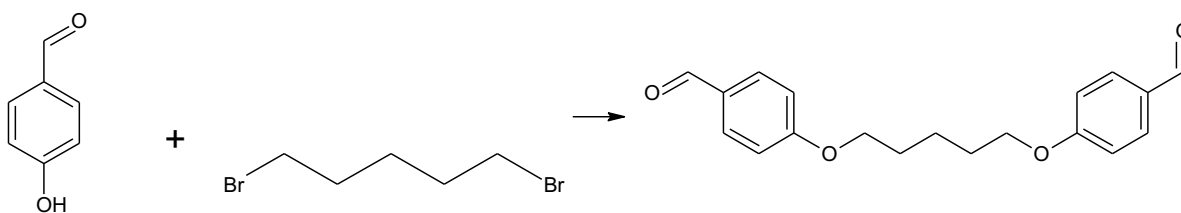
3.1.3. Priprava 4-[5-(4-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyda (Dp5)

4-hidroksibenzaldehida 6,2 g (0,05mol) i 6,92 g (0,05mol) K_2CO_3 pomiješano je u tikvici od 500 mL u 50 mL DMF. Smjesa je zagrijavana na uljnoj kupelji ($155^\circ C$) te je dokapano 3,45 mL (0.025mol) 1,5-dibrompentana otopljenog u 10 mL DMF pri čemu dolaze do promjene boje iz crvene u tamno smeđu. Smjesa je zagrijavana 5 sati pri toj temperaturi te nakon što se smjesa ohladila, dodano je 350 mL deionizirane vode pri čemu nastaje žutosmeđi talog. Smjesa je ostavljena u hladnjaku 24 h te se nastali talog ofiltrira i prekrizalizira iz smjese vode i etanola (1:2). (iskorištenje 75%)

m (nastalog dialdehida)= 5,478 g

Mr (nastalog dialdehida)= 307,329 g/mol

Temperatura tališta= $88,48^\circ C$



Slika 16. Shema sinteze dialdehida Dp5

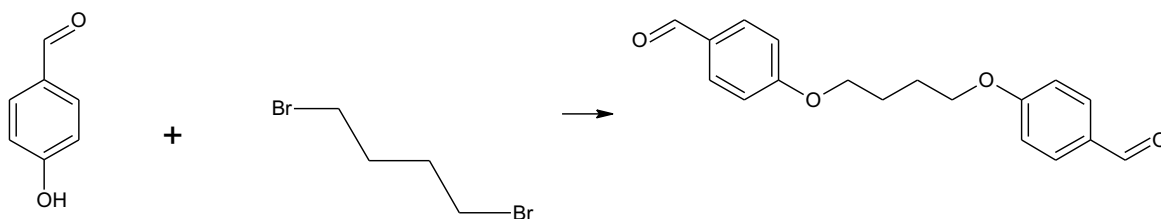
3.1.4. Priprava 4-[4-(4-formilfenoksi)butoksi]benzalhida (Dp4)

4-hidroksibenzaldehyd 6,2 g (0,05 mol) i 6,92 g (0,05 mol) K_2CO_3 pomiješano je u tikvici od 500 mL u 50 mL DMF. Smjesa je zagrijavana na uljnoj kupelji ($155^\circ C$) te je dokapano 3 mL 1,4-dibrombutana (0,025) otopljenog u 10 mL DMF pri čemu dolaze do promjene boje iz žute u tamno smeđu. Smjesa je zagrijavana 5 sati pri toj temperaturi te nakon što se smjesa ohladila, dodano je 300 mL deionizirane vode pri čemu nastaje žuta suspenzija. Smjesa je ostavljena u hladnjaku 24 h pri čemu nastaje blijedo žuti talog koji se ofiltrira i prekrizalizira iz smjese vode i etanola (1:2). (iskorištenje 69%)

m (nastalog aldehida) = 6,168 g

M_r (nastalog aldehida) = 294,31 g/mol

Temperatura tališta = $106,45^\circ C$



Slika 17. Shema sinteze dialdehida Dp4

3.2. Sinteza Schiffovih baza

3.2.1. Sinteza Do4-2AP

0,15 g Do4 (otopljeno u 20 mL etanola) i 0,1035 g 2-aminopiridina (otopljeno u 10 mL etanola) stavljeno je u trogrlu tikvicu i dodano 5 kapi CH_3COOH kao katalizatora, te zagrijavano na uljnoj kupelji 3 h s povratnim hladilom. Nakon zagrijavanja tikvica je ostavljena na sobnoj temperaturi 3 h. Nastala je otopina žutosmeđe boje sa sitnim talogom. Talog je filtriran pomoću Buchnerovog lijevka, posušen te je snimljen spektar pomoću FT-IR spektroskopa.

$m(\text{nastalog Do4-2AP}) = 0,173 \text{ g}$

3.2.2. Sinteza Do4-3AP

U autoklav je stavljeno 0,15 g Do4 i 0,1035 g 3-aminopiridina prethodno otopljenih, svaki posebno u 10 ml etanola uz zagrijavanje. Također dodana i 1 kap koncentrirane HCl kao katalizatora. Sinteza je provedena u autoklavu pri temperaturi od 70-80°C. Nastala otopina je ostavljena u digestoru oko tjedan dana, no bez pojave taloga.

3.2.3. Sinteza Do4-4AP

0,15 g Do4 (otopljeno u 20 mL etanola) i 0,1035 g 4-aminopiridina (otopljeno u 10 mL etanola u lijevku za dokapavanje) stavljeno je u trogrlu tikvicu te 5 kapi CH_3COOH kao katalizatora, te zagrijavano na uljnoj kupelji 3 h uz povratno hladilo. Nakon zagrijavanja, tikvica je ostavljena na sobnoj temperaturi 3h. Nastala je smeđa otopina (bez taloga). Daljnjih stajanjem (tjedan dana), nastao je smeđi talog. Talog je filtriran pomoću Buchnerovog lijevka, posušen, te je snimljen spektar.

$m(\text{nastalog Do4-4AP}) = 0,183 \text{ g}$

3.2.4. Sinteza Do5-2AP

U autoklav je stavljeno 0,156 g Do5 i 0,1035 g 2-aminopiridina, prethodno otopljenih. svaki posebno u 10 ml etanola uz zagrijavanje. Također dodana i 1 kap koncentrirane HCl kao katalizatora. Sinteza je provedena u autoklavu pri temperaturi od 70-80°C. Dobivena otopina je uparena na rotacijskom uparivaču pri čemu je došlo do isparavanja etanola i nastao je uljasti produkt.

3.2.5. Sinteza Do5-3AP

U autoklav je stavljeno 0,156 g Do5 i 0,1035 g 3-aminopiridina prethodno otopljenih, svaki posebno u 10 ml etanola uz zagrijavanje. Također dodana i 1 kap koncentrirane HCl kao katalizatora. Sinteza je provedena u autoklavu pri temperaturi od 70-80°C. Dobivena je smola zanemarive mase, tamno crvenkaste boje i snimljen spektar.

3.2.6. Sinteza Dp4-2AP

0,15g Dp4 (otopljeno u 20 ml etanola) i 0,1035g 2-aminopiridina(otopljeno u 10 ml etanola) stavljeno je u troglu tikvicu i dodano 3 kapi conc. HCl-a kao katalizatora , te zagrijavano na uljnoj kupelji 3 h uz povratno hladilo. Nakon zagrijavanja tikvica je ostavljena na sobnoj temperaturi 3 h. Nastala je blijedožuta otopina koja je prenesena u čašu i stajanjem na zraku (isparavanjem etanola) je došlo do stvaranja taloga oko ruba čaše (žute boje). Spektar snimljen pomoću FT-IR spektroskopa.

$m(\text{nastalog Dp4-2AP}) = 0,201 \text{ g}$

Ponovljena sinteza Dp4-2AP u autoklavu

U autoklav je stavljeno 0,15g Dp4 i 0,1035 g 2-aminopiridina prethodno otopljenih, svaki posebno u 10 ml etanola uz zagrijavanje. Dodano također i 3 kapi conc. HCl-a kao katalizatora. Sinteza je provedena u autoklavu pri temperaturi od 70-80°C. Dobiveni talog(blijedosmede boje) je filtriran i snimljen spektar.

$m(\text{nastalog Dp4-2AP})=0,205 \text{ g}$

3.2.7. Sinteza Dp4-4AP

U autoklav je stavljeno 0,15 g Dp4 i 0,1035g 4-aminopiridina prethodno otopljenih, svaki posebno u 10 ml etanola uz zagrijavanje. Također dodana i 1 kap HCl-a conc. kao katalizatora. Sinteza je provedena u autoklavu pri temperaturi od 70-80°C. Dobivena otopina je uparena rotacijskom uparivaču pri čemu je došlo do stvaranja taloga. Dobiveni talog je filtriran i snimljen spektar.

$m(\text{nastalog Dp4-4AP}) = 0,075 \text{ g}$

3.2.8. Sinteza Dp5-2AP

U autoklav je stavljeno 0,156 g Dp5 i 0,1035 g 2-aminopiridina prethodno otopljenih, svaki posebno u 10 ml etanola uz zagrijavanje. Također dodana i 1 kap HCl-a conc. kao katalizatora. Sinteza je provedena u autoklavu pri temperaturi od 70-80°C. Dobiveni talog je filtriran i snimljen spektar.

$m(\text{nastalog Dp5-2AP}) = 0,025 \text{ g}$

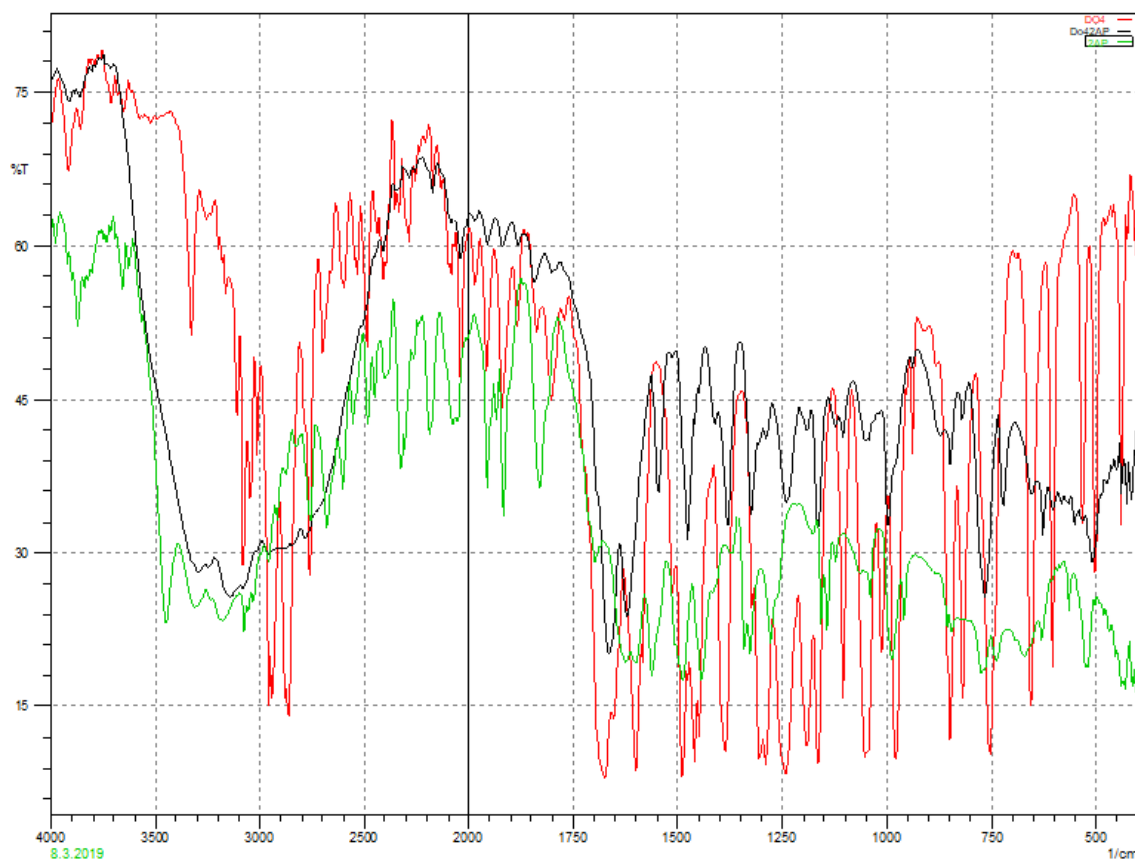
3.2.9. Sinteza Dp5-4AP

0,156 g Dp5 (otopljeno u 20 ml etanola) i 0,1035 g 4-aminopiridina (otopljeno u 10 ml etanola, u lijevku za dokapavanje) stavljeno je u trogrlu tikvicu te 5 kapi CH_3COOH kao katalizatora, te zagrijavano na uljnoj kupelji 3 h uz povratno hladilo. Nakon zagrijavanja, tikvica je ostavljena na sobnoj temperaturi 3h. Nastala je žuta otopina (bez taloga). Dodatkom trietilamina i stajanjem na zraku, došlo je do stvaranja taloga (blijedosmeđe boje) kojemu je snimljen spektar.

$m(\text{nastalog produkta}) = 0,03 \text{ g}$

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati FT-IR spektroskopije Do4-2AP

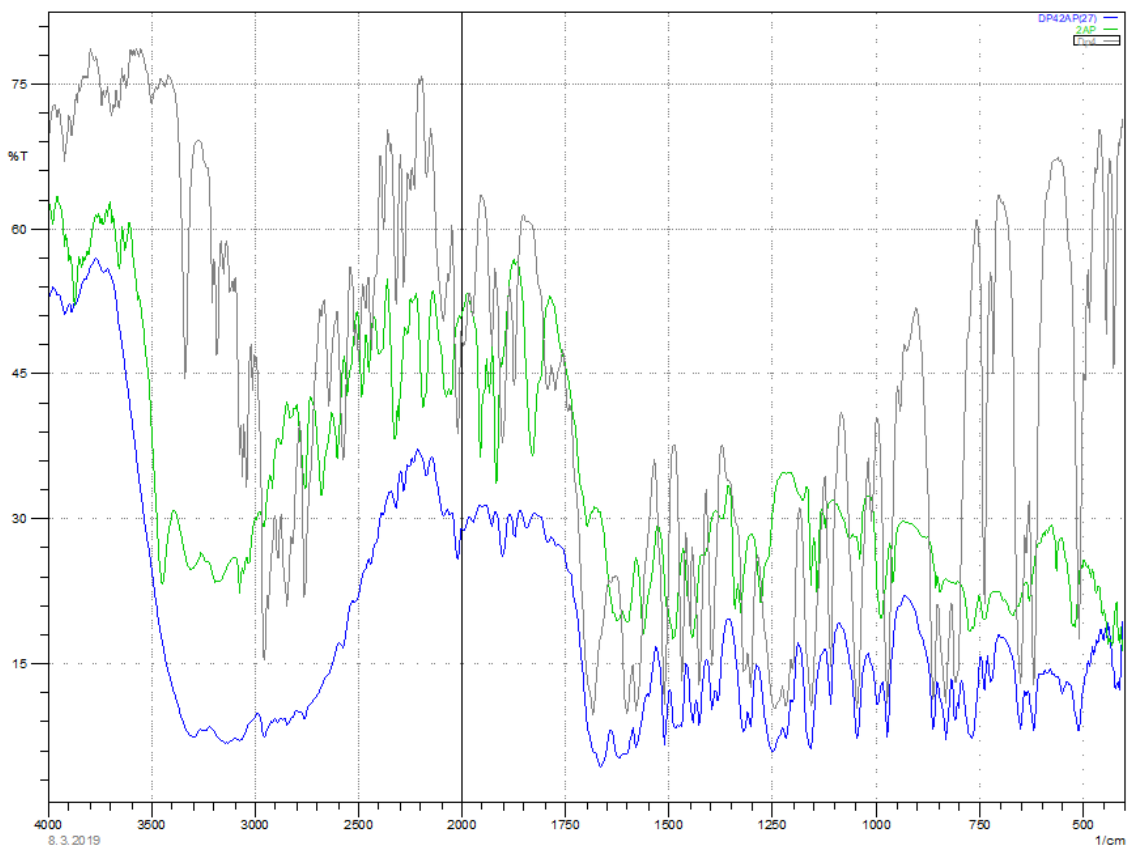


Slika 18. Usporedba FT-IR spektra Do4-2AP (crni graf) sa spektrom dialdehida Do4 (crveni graf) i 2-aminopiridina (zeleni graf)

Na slici 18. prikazani su IR spektri spojeva Do4 (crveni graf), 2-aminopiridina (zeleni graf) i Do4-2AP spoja (crni graf). Do4 i 2-aminopiridin su korišteni reaktanti za sintezu Schiffove baze Do4-2AP. Postoji nekoliko vibracija koje su značajne za identifikaciju nastalog spoja. Vibracija pri 3447 cm^{-1} u spektru 2-aminopiridina može se pripisati primarnoj amino skupini. Također, vibracija pri 1680 cm^{-1} u spektru Do4 može se pripisati isteznoj vibraciji C=O skupine (karbonilna skupina aldehida). U IR spektru nastalog produkta (crni graf) može se uočiti da gore navedene vibracije nisu prisutne te se uočava maksimum pri 1663 cm^{-1} koji se može pripisati C=N vibraciji imino skupine. U spektru nastalog produkta (crni graf) prisutne su Caromatski – O – C istezanja pri 1240 cm^{-1} te vibracija karakteristična za *-orto* supstituirani benzenski prsten pri 763 cm^{-1} .

Prema rezultatima IR spektroskopije može se zaključiti da je došlo do kondenzacijske reakcije između dialdehida (Do4) i 2-aminopiridina te je na temelju spektra predložena strukturna formula spoja (slika 31. u dodatku).

4.2. Rezultati FT-IR spektroskopije Dp4-2AP



Slika 19. Usporedba FT-IR spektra Dp4-2AP (plavi graf) sa spektrom dialdehida Dp4 (crni graf) i 2-aminopiridina (zeleni graf)

Na slici 19. prikazani su IR spektri spojeva Dp4 (crni graf), 2-aminopiridina (zeleni graf) i Do4-2AP spoja (plavi graf). Dp4 i 2-aminopiridin su korišteni reaktanti za sintezu Schiffove baze Dp4-2AP. Postoji nekoliko vibracija koje su značajne za identifikaciju nastalog spoja. Vibracija pri 3450 cm^{-1} u spektru 2-aminopiridina može se pripisati primarnoj amino skupini. Također, vibracija pri 1682 cm^{-1} u spektru Dp4 može se pripisati isteznoj vibraciji C=O skupine (karbonilna skupina aldehida). U IR spektru nastalog produkta (plavi graf) može se uočiti da gore navedene vibracije nisu prisutne te se uočava maksimum pri 1664 cm^{-1} koji se može pripisati C=N vibraciji imino skupine.

U spektru nastalog produkta (plavi graf) prisutne su Caromatski – O – C istežanja pri 1249 cm^{-1} te vibracija karakteristična za *-para* supstituirani benzenski prsten pri 832 cm^{-1} . Prema rezultatima IR spektroskopije može se zaključiti da je došlo do kondenzacijske reakcije između dialdehida (Dp4) i 2-aminopiridina te je na temelju spektra predložena molekulska formula spoja (slika 34. u dodatku).

IR spektri za pripravljene dialdehide i ostale Schiffove baze prikazani su u dodatku završnog rada (slika 20 do slika 28). Također pretpostavljene su molekulske strukture spojeva (slika 29 do slika 37). Prema rezultatima IR spektroskopije može se zaključiti da je priprava dialdehida uspješno provedena dok se u spektrima Schiffovih baza mogu uočiti vibracije aldehidne skupine (C=O) i vibracije primarne amino skupine (NH₂) koje potiču od reaktanata. Isto tako u većini spektra prisutne su vibracije C=N skupine. Rezultati IR spektroskopije sugeriraju nam da su nastali produkti onečišćeni s određenom količinom reaktanata odnosno da reakcije ili nisu u potpunosti završene ili se uopće ne odvijaju u postavljenim reakcijskim uvjetima. Možemo samo pretpostaviti da značajan utjecaj na formiranje konačnog produkta (imina) ima atom dušika u piridinskom prstenu koji umanjuje nukleofilnost primarne amino skupine te na taj način usporava ili onemogućuje reakciju. Također, značajan utjecaj na stvaranje iminskih produkata može imati i položaj primarne amino skupine u odnosu na atom dušika u prstenu te položaj karbonilne skupine u dialdehidu te da su neke od reakcija sterički nepovoljne.

5. ZAKLJUČAK

Kondenzacijske reakcije aminopiridina i dialdehida izvrsno su polazište za pripravu Schiffovih baza, upravo zbog reaktivnosti funkcionalnih skupina C=O i amino skupine NH₂. Prilikom reakcije, dolazi do otpuštanja vode i nastanka C=N veze, tj. Schiffove baze, zbog korištenja kiselog medija pomoću kojega dolazi do protoniranja hidroksilne skupine. Potrebno je koristiti umjereno kisele katalizatore, CH₃COOH ili HCl, kako ne bi došlo do prespore deprotonacije aminskog dušika, tj. smanjenja nukleofilnosti. Koristeći različito supstituirane amino skupine (orto, meta i para) te reakcijom kondenzacije sa dialdehidima koji sadrže karbonilnu skupinu na *-orto* ili *-para* položaju, dobivene su različite Schiffove baze. Prilikom sinteze sa *-meta* supstituiranom amino skupinom na aminopiridinu, u većini slučajeva nije došlo do reakcije kondenzacije zbog različitih položaja supstituenta na dialdehidima. Rad s aminopiridinima je većinom težak jer sadrže atom dušik koji je povezan u prsten, a dva elektrona se nalaze izvan prstena te tako dodatno utječu na tijek reakcije i dolazi do sinteze nekog drugog spoja, a ne ciljane Schiffove baze. Prilikom sinteze nekih spojeva, došlo je do sinteze uljastog produkta ili spoj nije uopće nastao. Upravo zbog navedenih problema, potrebno je biti vrlo precizan i koristiti točna otapala i katalizatore, primarno zbog deprotonacije dušika aminoskupine kako bi došlo do sinteze Schiffove baze. FT-IR spektroskopija pomaže pri identifikaciji spoja tako da na spektru prikazuje vibracije istezanja, savijanja pri određenom valnom broju te se može iz spektra zaključiti o kakvom se spoju radi. Vibracija koja ukazuje na nastanak Schiffovih baza je vibracijsko istezanje C=N veze koja se očitava pri 1610-1680 cm⁻¹ što se jasno može očitati iz spektra sinteze Do4-2AP i Dp4-2AP. Prilikom sinteze ostalih spojeva u većini je zadržana C=O karbonilna veza ili ne dolazi do deprotoniranja amino skupine aminopiridina. Dobivene Schiffove baze mogu se koristiti u raznim ostalim sintezama, a najviše se upotrebljavaju kao ligandi koji su vezani na metalni kation srebra, kobalta, bakra te čine komplekse koji se mogu koristiti u elektrodama za analizu onečišćenja okoliša.

6. LITERATURNI IZVORI

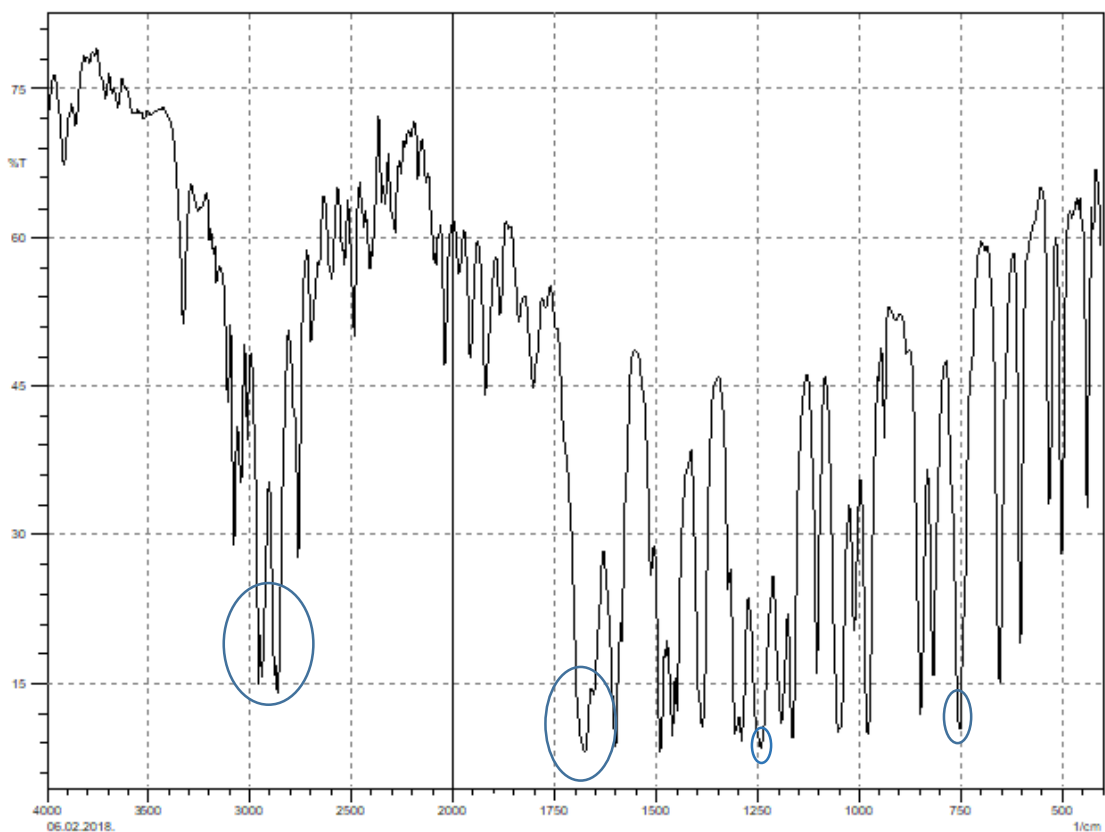
1. T.W. Graham Solomons, C.B. Fryhle, *Organic Chemistry*, Wiley & Sons, New York, 2009.
2. A. Blagus, *Priprava i svojstva polidentatnih schiffovih baza izvedenih iz o-hidroksiarilnih aldehida i ketona s aromatskim diaminima*, magistarski rad, Zagreb, 2005.
3. D. Radonić, *Sinteza heterocikličkog sustava piridina*, Završni rad, Zagreb, 2018.
4. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. 2-Aminopyridine, CID=10439, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-Aminopyridine> (26.06.2019.)
5. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Organic_Chemistry\)/Reactions/Organic_Reactions/Clemmensen_Reduction/Chichibabin_Reaction](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Reactions/Organic_Reactions/Clemmensen_Reduction/Chichibabin_Reaction) (26.06.2019.)
6. <https://www.sciencedirect.com/topics/pharmacology-toxicology-and-pharmaceutical-science/3-aminopyridine> (27.06.2019.)
7. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. 4-Aminopyridine, CID=1727, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Aminopyridine> (27.06.2019.)
8. M. Bulić, *Kemija u 24 lekcije*, Element, Zagreb, 2016.
9. J. March, H. Brown, *Aldehyde*, Encyclopædia Britannica, inc., London, 2018.
10. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/dialdehyde> (27.06.2019.)
11. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Glyoxal, CID=7860, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glyoxal> (27.06.2019.)
12. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Glutaraldehyde, CID=3485, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glutaraldehyde> (27.06.2019.)
13. I. Brekalo, *Schiffove baze izvedene iz mesalazina i aromatskih amina: mehanokemijska sinteza i sinteza u čvrstom stanju potpomognuta parama otapala*, Diplomski rad, Zagreb, 2012.
14. M. Korica., *Priprava i karakterizacija poroznih makrocikličkih Schiffovih baza*, Diplomski rad, Osijek, 2015.

15. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy : Fundamentals and applications*, Wiley & Sons, New York, 2004.
16. R. Silverstein, *Spectroscopy Chemistry NMR FTIR MS (1962.)*, Chapter 3 Infrared Spectrometry, **71-144**

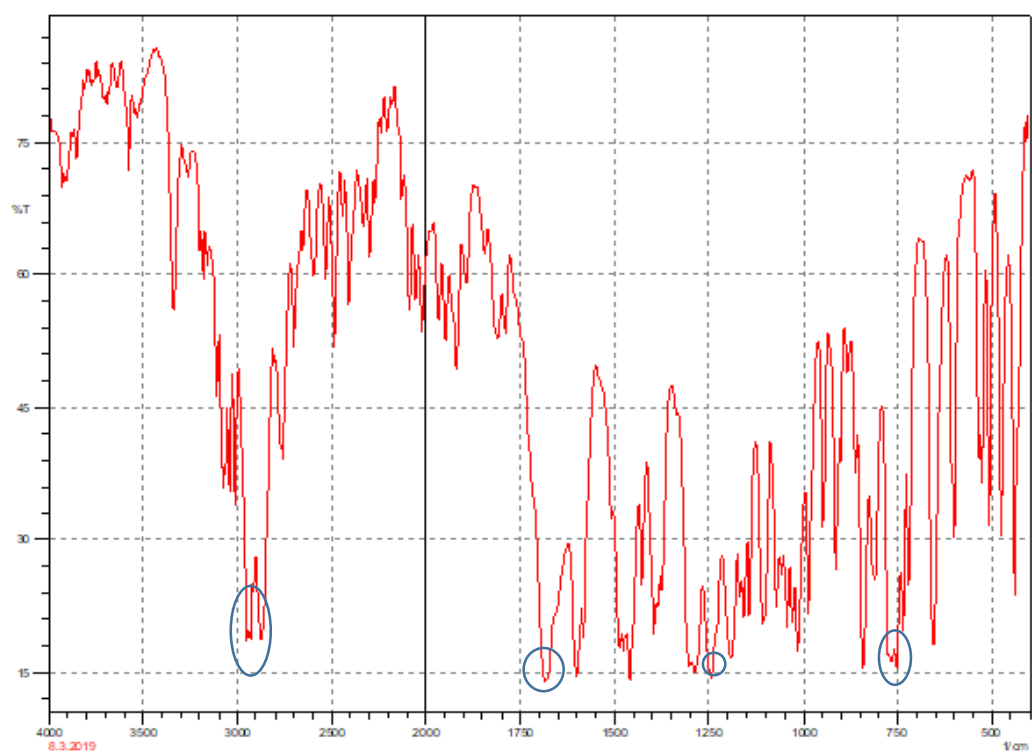
7. DODATAK

7.1. FT-IR spektri dialdehida

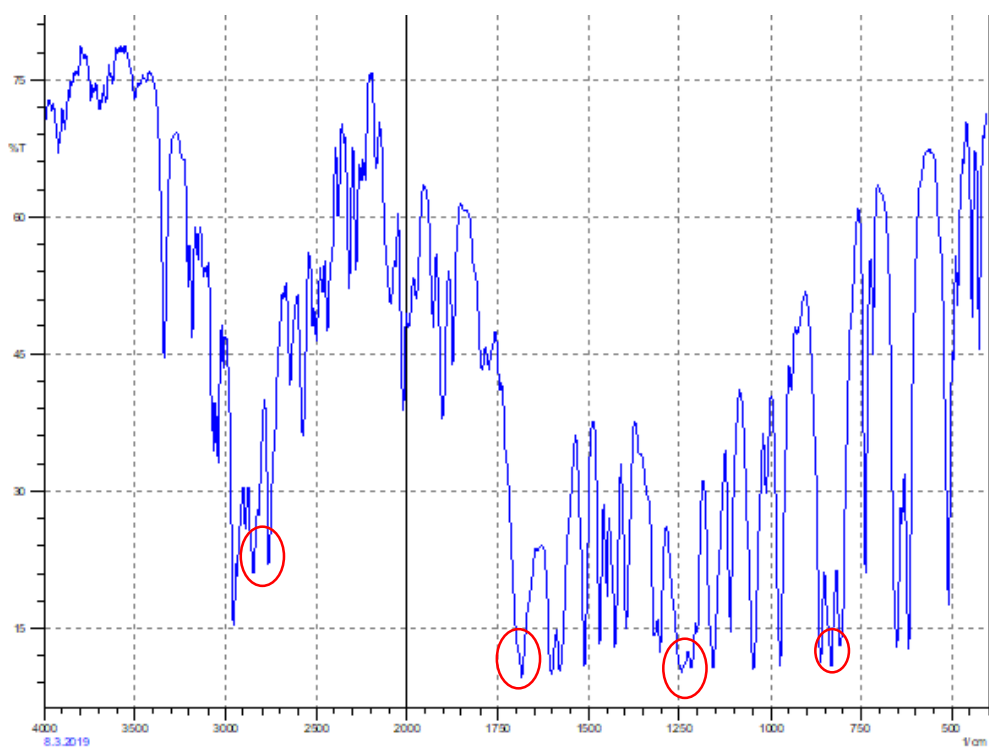
Pri očitavanju spektra sintetiziranih dialdehida, treba obratiti pozornost na vibracije C=O veze u rasponu $1670-1690\text{ cm}^{-1}$, vibracije C-H veza pri $2700-3000\text{ cm}^{-1}$, ovisno o kakvoj se supstituciji radi (o- 755 cm^{-1} , p- 835 cm^{-1}) te $C_{\text{aromatski}}-\text{O}-\text{C}$ vibraciji pri $1240-1250\text{ cm}^{-1}$.



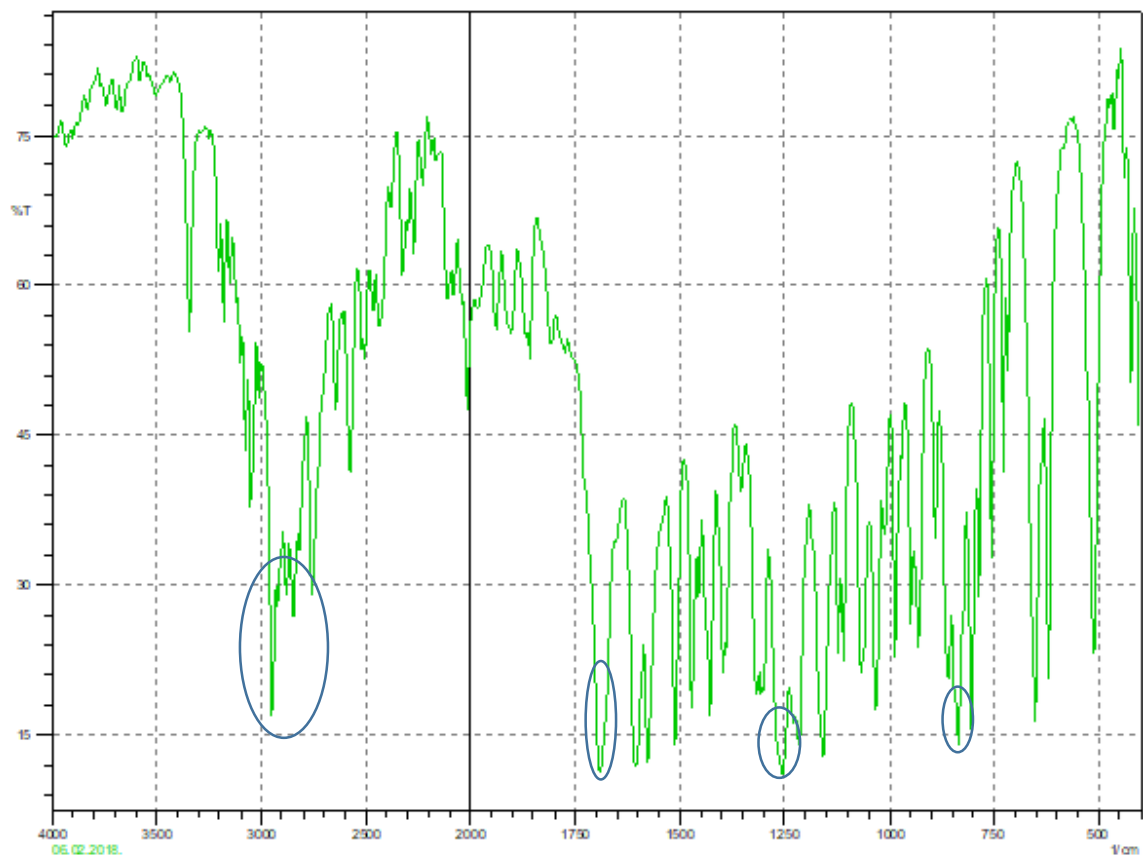
Slika 20. FT-IR spektar Do4



Slika 21. FT-IR spektar Do5

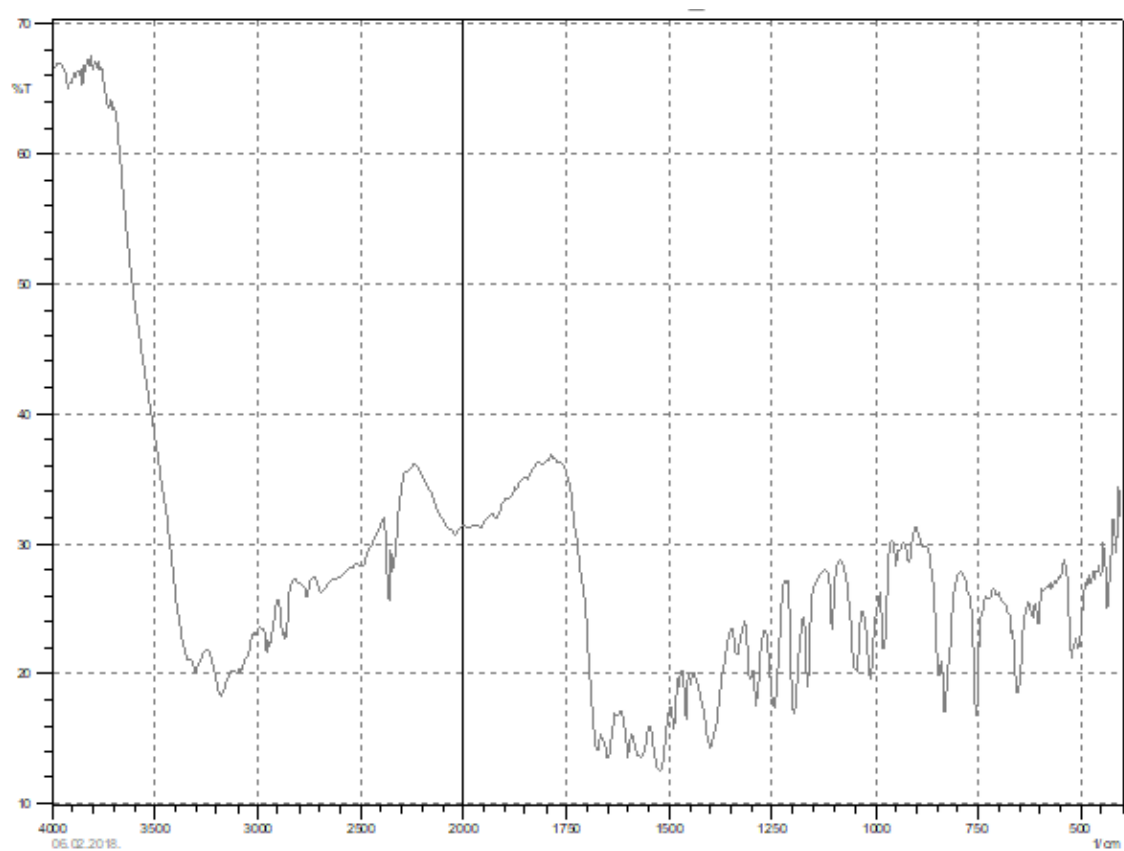


Slika 22. FT-IR spektar Dp4

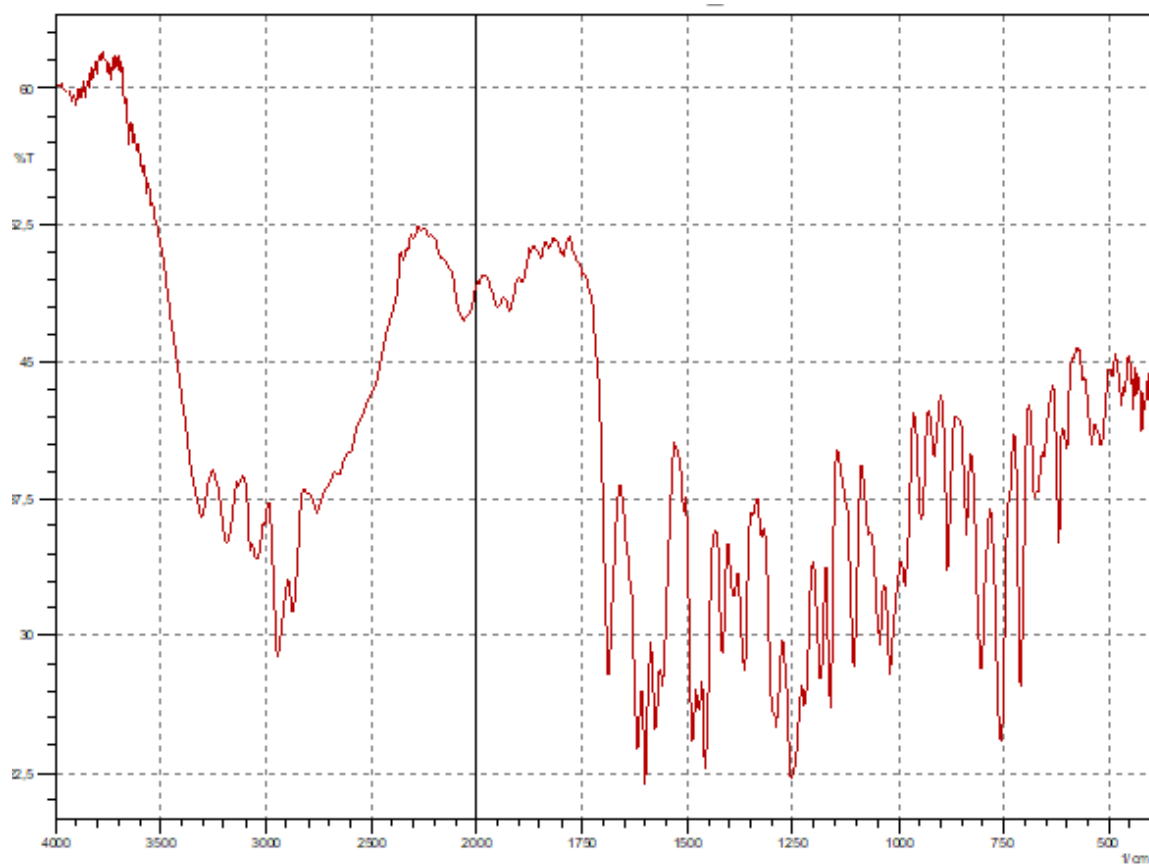


Slika 23. FT-IR spektar Dp5

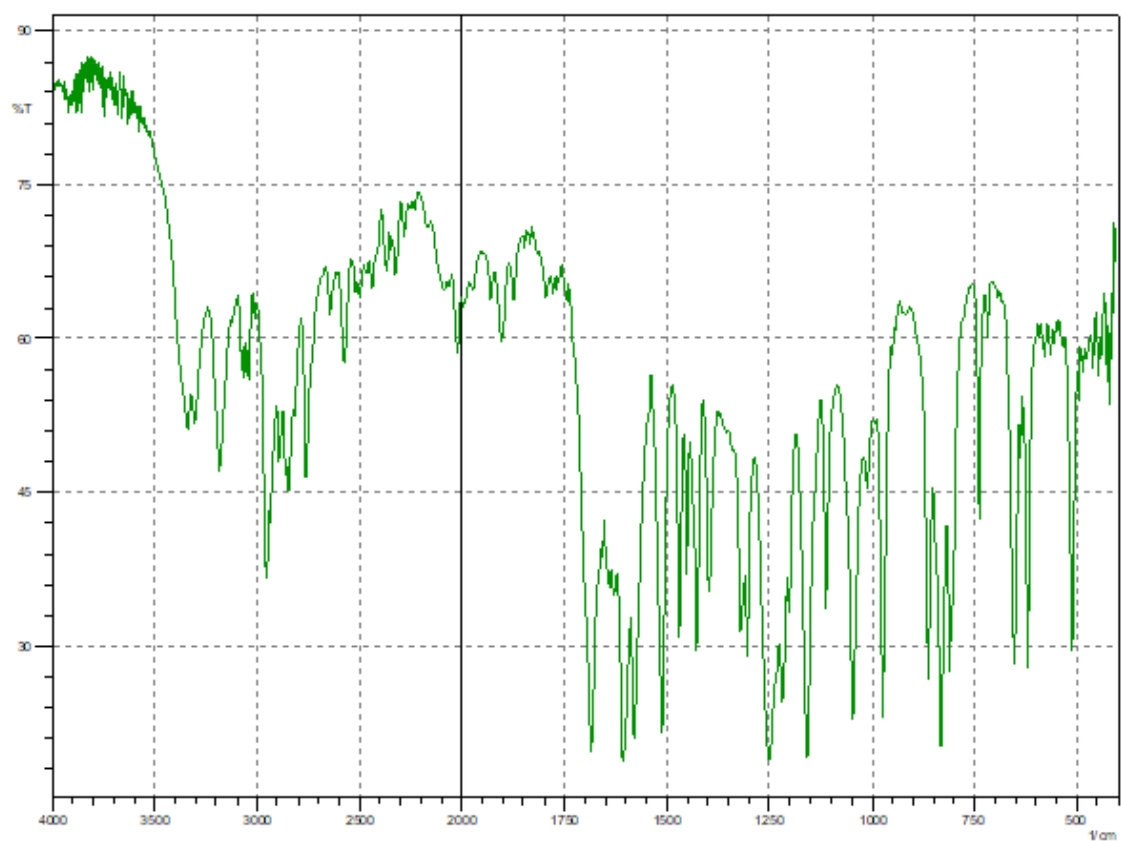
7.2. FT-IR spektri ostalih pretpostavljenih Schiffovih baza



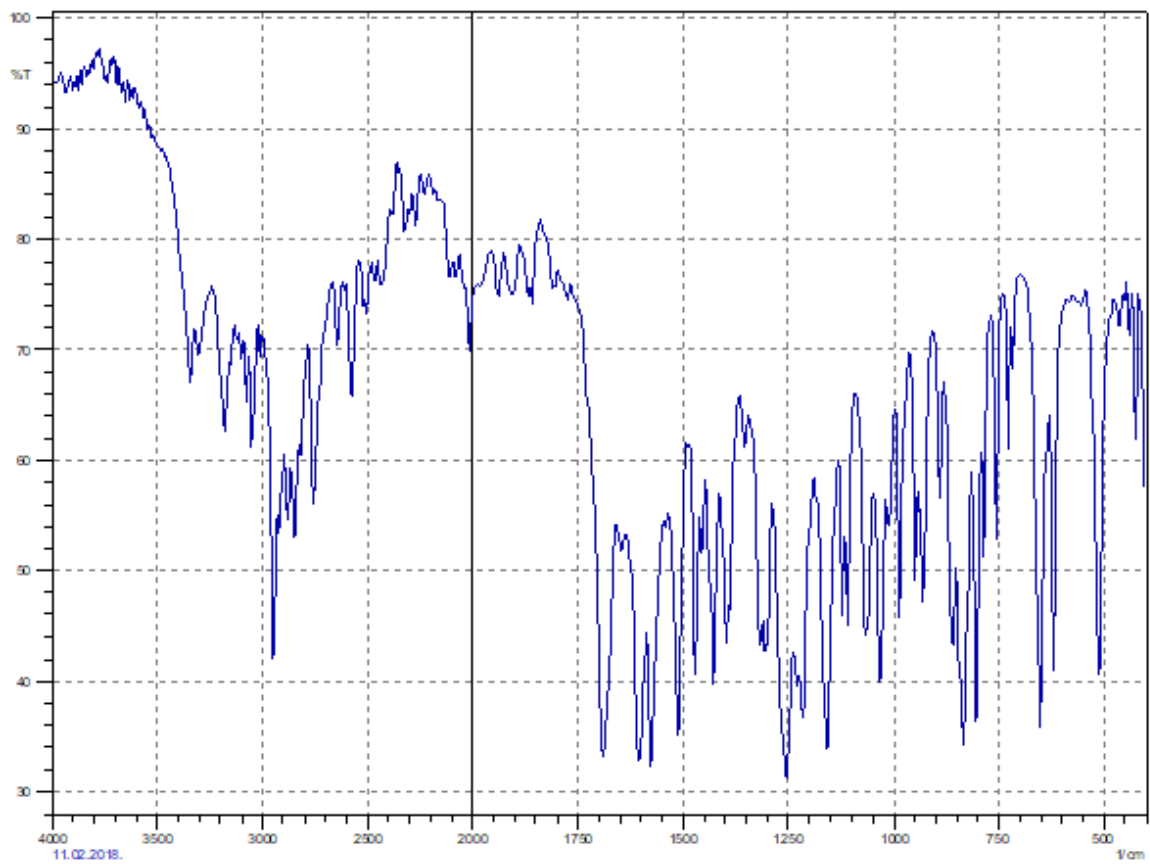
Slika 24. FT-IR spektar Do4-4AP



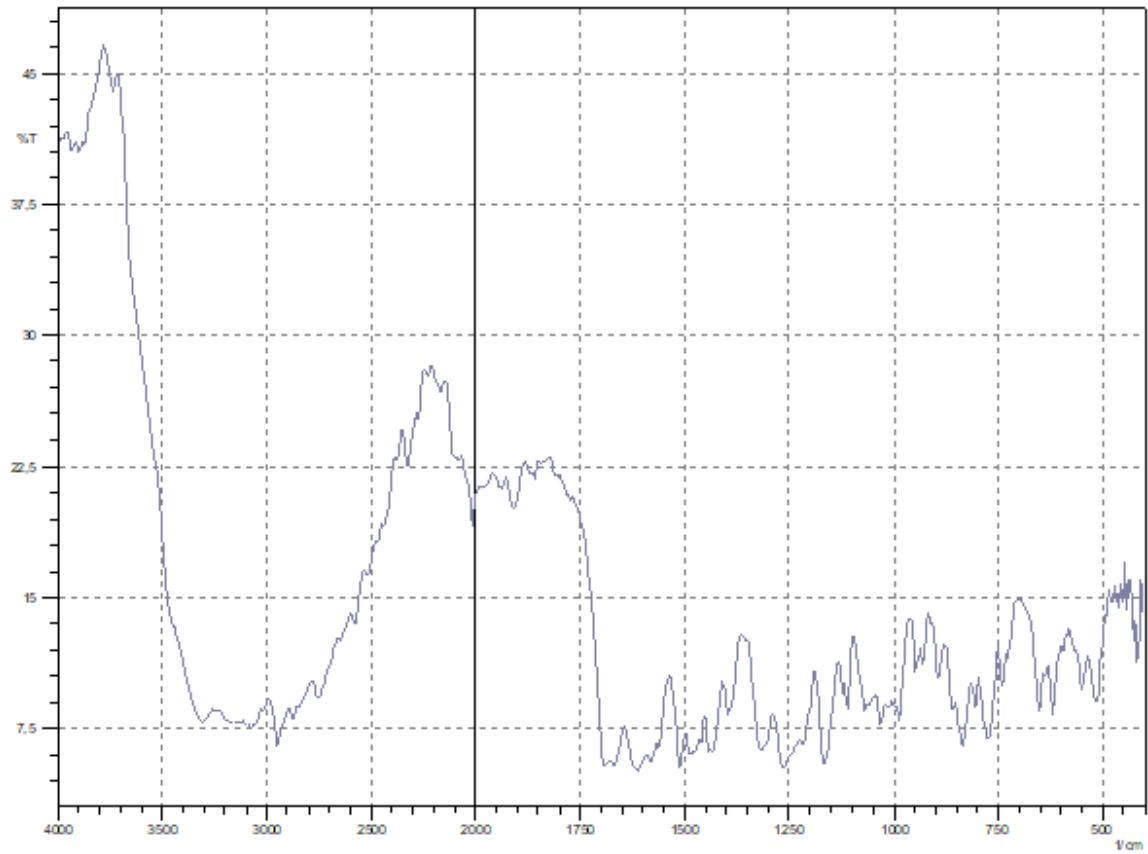
Slika 25. FT-IR spektar Do5-3AP



Slika 26. FT-IR spektar Dp4-4AP

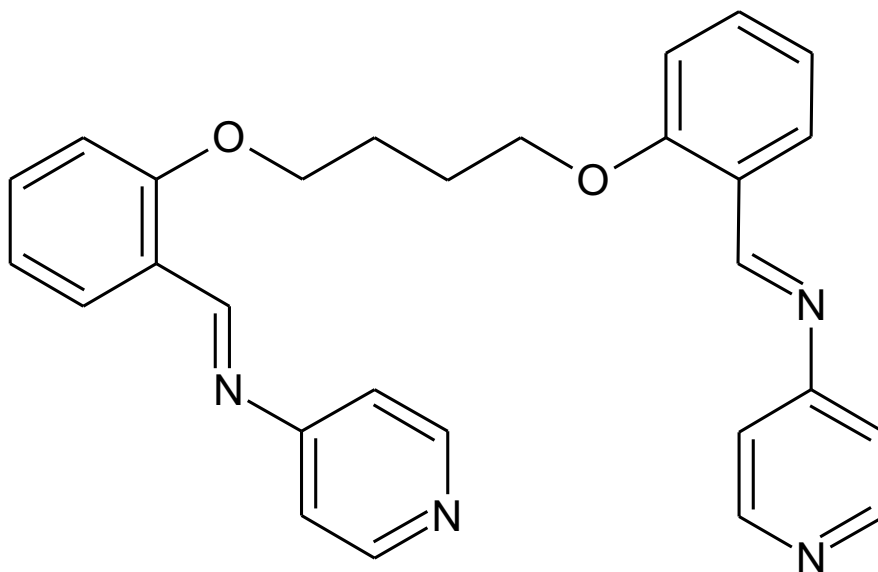


Slika 27. FT-IR spektar Dp5-4AP

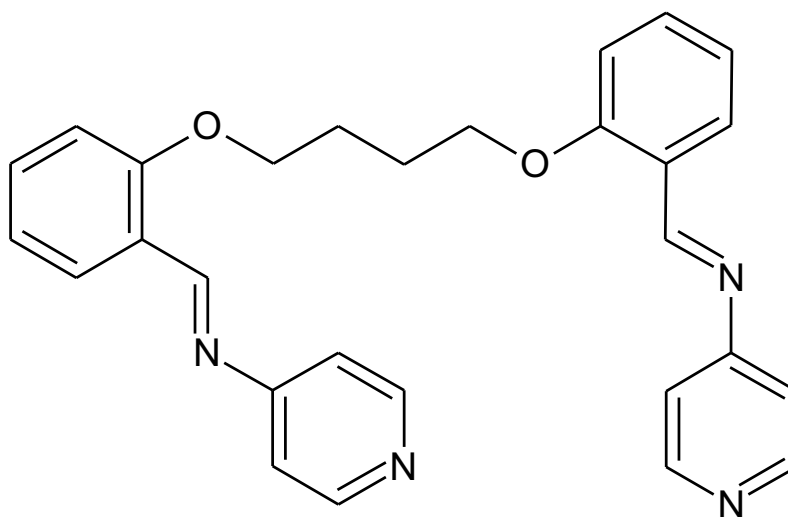


Slika 28. FT-IR spektar Dp5-2AP

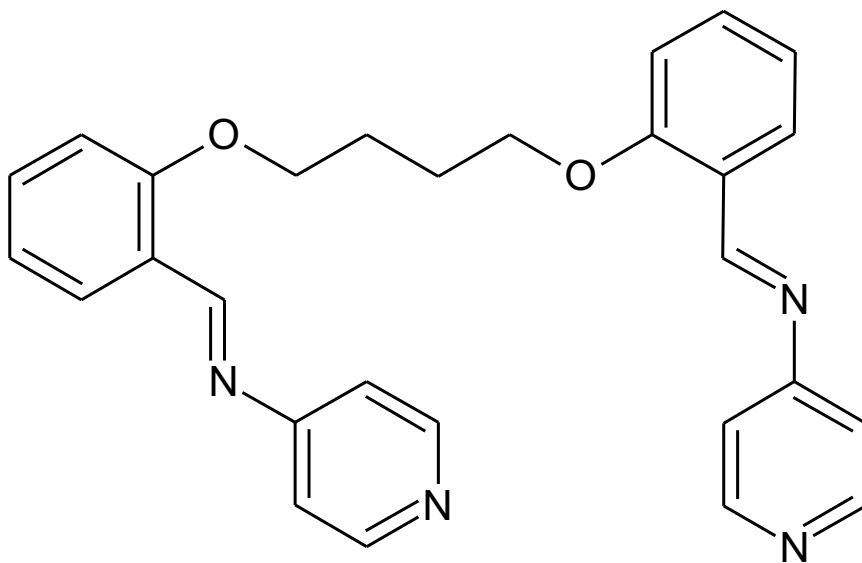
7.3. Pretpostavljene strukture sintetiziranih Schiffovih baza



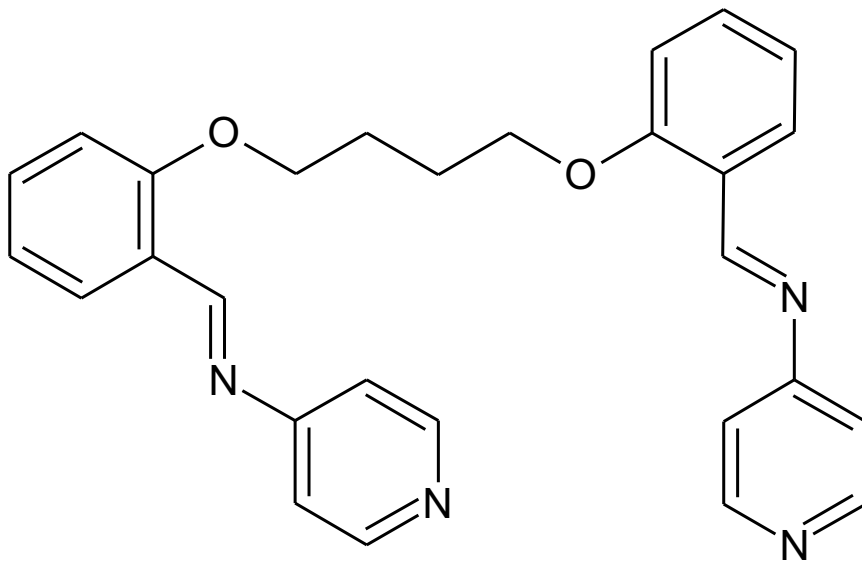
Slika 29. Pretpostavljena struktura Do4-4AP



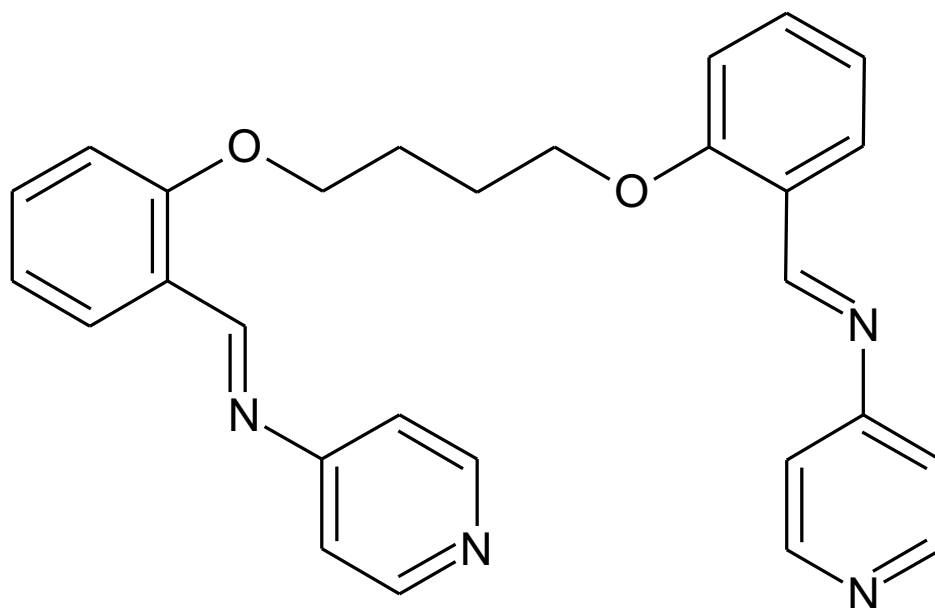
Slika 30. Pretpostavljena struktura Do4-3AP



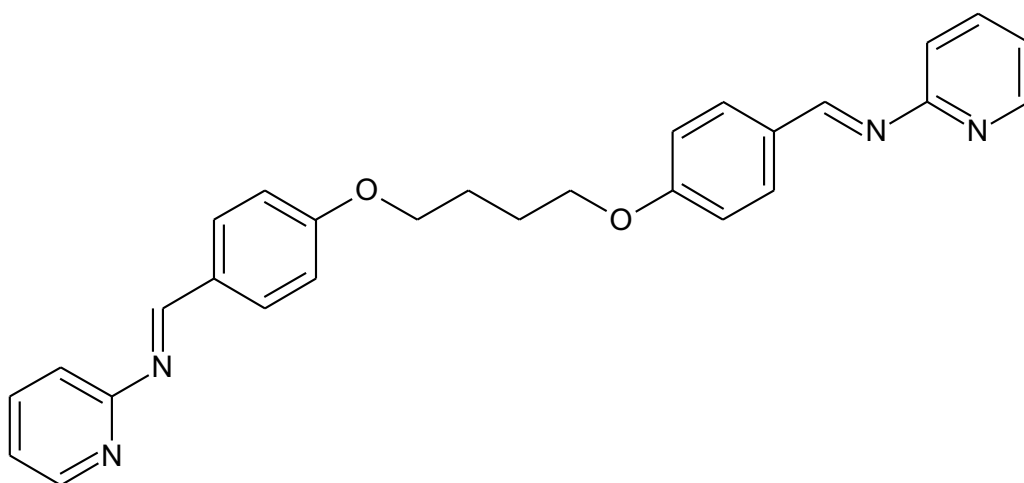
Slika 31. Pretpostavljena struktura Do4-2AP



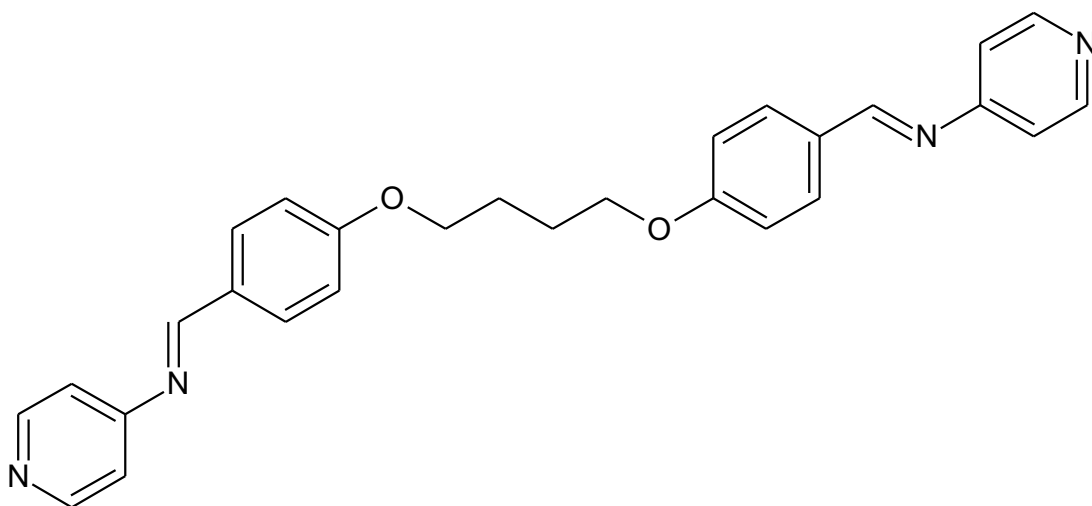
Slika 32. Pretpostavljena struktura Do5-2AP



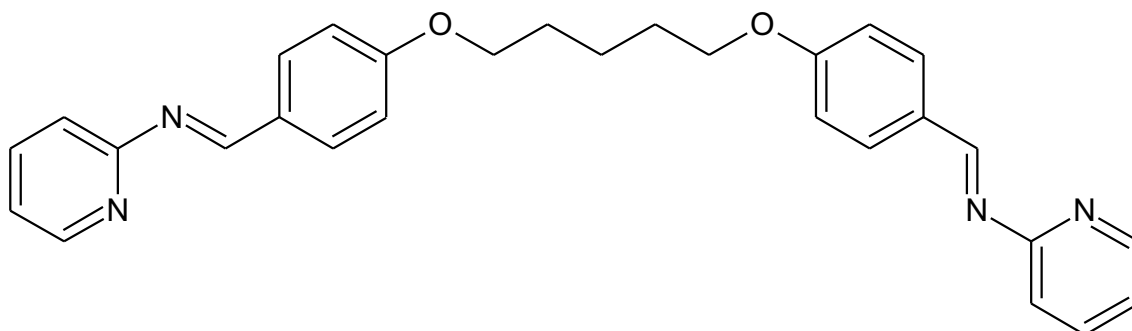
Slika 33. Pretpostavljena struktura Do5-3AP



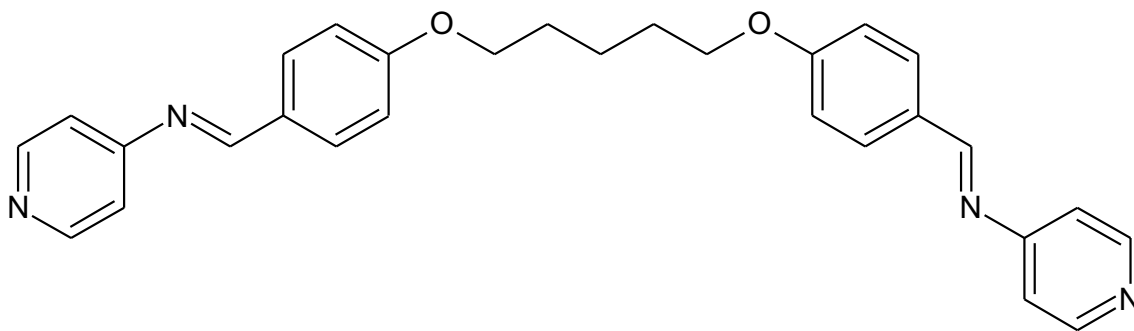
Slika 34. Pretpostavljena struktura Dp4-2AP



Slika 35. Pretpostavljena struktura Dp4-4AP



Slika 36. Pretpostavljena struktura Dp5-2AP



Slika 37. Pretpostavljena struktura Dp5-4AP