

Sveučilište J.J Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Valentina Novački

Priprava makrocikličkih spojeva s orto-vanilinom

Preparation of macrocyclic compounds derived from ortho-vanillin

Završni rad

Mentor: doc.dr.sc. Tomislav Balić

Osijek, 2019.

SAŽETAK

Makrociklički spojevi pripremljeni s orto-vanilinom vrsta su Schiffovih baza. Nastali su kondenzacijom unaprijed priređenih dialdehida orto-vanilina i p-fenilendiamina. Dialdehidi o-vanilina međusobno su povezani CH₂ –skupinama čiji broj može varirati od 4 do 7. Dialdehidi su pripremljeni reakcijom α,ω -dibromalkana koji reagiraju s o-vanilinom pri povišenoj temperaturi u DMF-u kao otapalu. Makrocikličke Schiffove baze nastaju u blago kiselom mediju anhidrida octene kiseline u metanolu kao otapalu. Za nastajanje Schiffovih baza najvažniji su pH uvjeti medija u kojemu ona nastaje. Kako bi kondenzacija dialdehida o-vanilina i p-fenilendiamina u makrocikličku Schiffovu bazu bila uspješna, potrebno je koristiti medij čiji se pH iznosi između 3-5 pri povišenoj temperaturi. Kiseli uvjeti reakcije potrebni su za eliminaciju H₂O, a istodobno ne smiju biti prekiseli jer bi se amin protonirao, što bi smanjilo njegovu nukleofilnost. Smanjenje nukleofilnosti amina inhibiralo bi prvi stupanj reakcije. Pri nastanku Schiffove baze C=O veza aldehyda zamjenjuje se C=N vezom nastalog supstituiranog imina. U završnom radu sintetizirano je šest spojeva, od kojih su tri dialdehidi potrebni za sintezu tri makrocikličke Schiffove baze. Nastali spojevi analizirani su FT-IR spektroskopijom.

Ključne riječi: o-vanilin, dialdehidi, p-fenilendiamin, makrocikličke Schiffove baze

ABSTRACT

Macrocyclic compounds derived from o-vanillin are compounds that belong to a group called Schiff bases. They are derived by the condensation of dialdehydes precursors and p-phenylenediamine. Dialdehydes precursors are prepared by reaction of o-vanillin with α,ω -dibromalkene on elevated temperatures in DMF as a solvent. The Schiff macrocyclic base is formed in mildly acidic solution of methanol and acetic anhydride. The pH conditions of the medium in which they are formed are crucial for the formation of Schiff bases. For the condensation of the o-vanillin and p-phenylenediamine in macrocyclic Schiff base to be successful it is necessary to use a medium whose pH is in 3-5 on pH scale range and elevated temperature. Acidic reaction conditions are required to eliminate H₂O and at the same time they must not be too acidic because the amine would be protonated, which would reduce nucleophilicity on the nitrogen atom. A decrease in the amine nucleophilicity would inhibit the first stage of the reaction. By forming the Schiff base, the C=O bond of the aldehyde is replaced by the C=N of the newly formed substituted imine. In this final paper, six compounds were synthesized- three of which are dialdehydes required for the synthesis three macrocycle Schiff bases. Synthesized products were weight and analyzed by FT-IR spectroscopy.

Key words: o-vanillin, dialdehydes, p-phenylenediamine, macrocyclic Schiff bases

SADRŽAJ

1. UVOD
2. LITERATURNI PREGLED
 - 2.1. Supramolekulska kemija
 - 2.2. Makrociklički spojevi
 - 2.3. Makrocikličke Schiffove baze
 - 2.3.1. Schiffove baze
 - 2.3.2. Makrocikličke Schiffove baze
 - 2.4. Primjena Schiffovih baza
 - 2.4.1. Primjena makrocikličkih Schiffovih baza
 - 2.5. Vanilini
 - 2.5.1. Orto-vanilin
 - 2.6. Infracrvena spektroskopija
 - 2.6.1. Infracrveno područje spektra
 - 2.6.2. Molekulske vibracije
 - 2.6.3. FT-IR spektroskopija
 - 2.6.4. Izvor zračenja
 - 2.6.5. Interferometar
 - 2.6.6. Detektor
 - 2.6.7. Program za dekodiranje interferograma i jedinica za prikaz rezultata
 - 2.6.8. IR- spektar aldehida
 - 2.6.9. IR- spektar amina
 - 2.6.10. IR- spektar makrocikličkih baza
3. EKSPERIMENTALNI DIO
 - 3.1. Sinteza dialdehida s orto-vanilinom
 - 3.1.1. Sinteza Dv4
 - 3.1.2. Sinteza Dv5
 - 3.1.3. Sinteza Dv6
 - 3.1.4. Sinteza Dv7
 - 3.2. Sinteza makrocikličkih derivata orto-vanilina
 - 3.2.1. Sinteza p-Dv4
 - 3.2.2. Sinteza p-Dv5
 - 3.2.3. Sinteza p-Dv6

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati FT-IR spektroskopije Dv4

4.2. Rezultati FT-IR spektroskopije p-Dv4

4.3. Rasprava

5. ZAKLJUČAK

6. LITERATURNI IZVORI

7. DODATAK

7.1. FT-IR spektri dialdehida

7.2. FT-IR spektri makrocikličkih Schiffovih baza

7.3. Pretpostavljene strukture makrocikličkih baza

1. UVOD

Organska i anorganska kemija međusobno su suprotne grane kemije prema svojim definicijama. No međutim, postoji puno poveznica između ove dvije grane kemije. Organska kemija može se definirati na puno načina, a najčešće se definira kao kemija četverovalentnog ugljikovog atoma. Kontradiktorno tomu, postoji definicija anorganske kemije kao dijela kemije koji proučava svojstva i reakcije svih kemijskih elemenata, osim četverovalentnog atoma ugljika i njegovih spojeva. U novije doba, razvijaju se nova intradisciplinarna područja kemije koje povezuju ove dvije, naočigled suprotne grane kemije. Supramolekulska kemija jedna je od tih intradisciplinarnih područja, a bavi se među ostalim i s makrocikličkim spojevima. Makrociklički spojevi najčešće su sačinjeni od mreža organskih spojeva, a djeluju kao ligandi za vezanje brojnih anorganskih vrsta. Makrocikličke Schiffove baze spojevi su koji su zadobili zanimanje mnogih znanstvenika u posljednjim desetljećima, zbog svoje relativno lake pripreme i velikih mogućnosti buduće uporabe. U ostatku rada detaljno će biti opisano što su točno makrociklički spojevi, Schiffove baze, pa i samo interdisciplinarno područje kojemu pripadaju. Sam završni rad potiče iz ideje sintetiziranja makrocikličkog spoja iz o-vanilina kao početnog aldehida, što je i osnovni zadatak rada. Prva sinteza rada temelji se na nastanku dialdehida koji potom stupa drugu reakciju sinteze s p-fenilendiaminom i stvara makrociklički spoj. Korištenjem FT-IR spektroskopije potvrđena je formacija makrocikličkih Schiffovih baza.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Supramolekulska kemija

Supramolekulska kemija grana je znanosti kemije koja se bavi proučavanjem makrocikličkih spojeva. Prema riječima kemičara i dobitnika Nobelove nagrade Jean-Marie Lehn-a to je kemija koja obuhvaća proučavanje strukture spojeva dobivenih udruživanjem dviju ili više kemijskih vrsta te međumolekulskih veza između istih. Glavni principi supramolekulske kemije su samoudruživanje i molekulsko prepoznavanje. Kada se dva ili više spoja molekulski prepoznaju i samoudruže kroz različite međumolekulske veze, nastaju velike molekulske nakupine, često zvane „supramolekule“. Supramolekule nisu samo laboratorijske tvorevine, već naprotiv- vrlo se često mogu pronaći u biološkim sustavima u molekulama kao što su hemoglobin, pa čak i DNK [3]. Razvoj supramolekulske kemije započeo je u 20. stoljeću, a ona je sve do danas jedna od najunosnijih intradisciplinarnih područja eksperimentalne kemije. Dvije vrste makrocikličkih spojeva imale su najznačajniju ulogu u razvoju supramolekulske kemije. Makrociklički spojevi koji sadrže dušik kao donor elektrona i krunski esteri, čiji su donori elektrona kisikovi ioni [1].

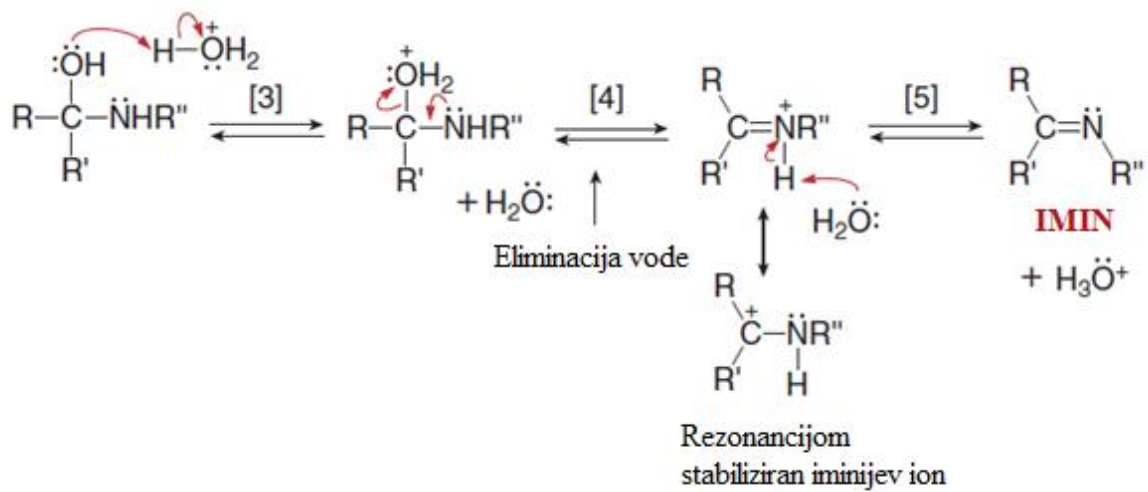
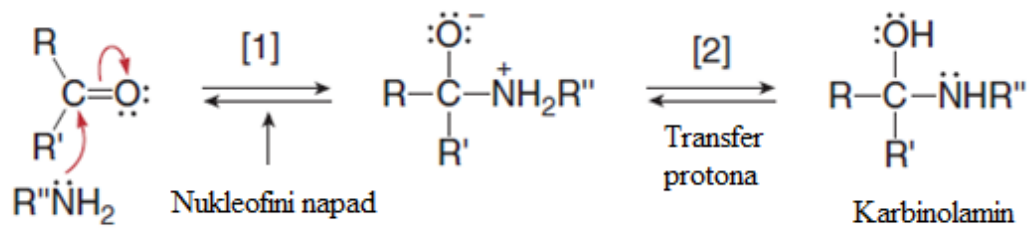
2.2. Makrociklički spojevi

Makrociklički spojevi mogu se definirati na više načina: ciklička makromolekula, ciklički dio makromolekule ili pak polidentatni ligand za vezanje metalnih iona od najmanje 9 atoma u prstenu, od kojih su 3 donori atoma. Zajednička karakteristika svih makrociklički spojeva je povećana termodinamička stabilnost njihovih kompleksa u odnosu na analogne acikličke spojeve. Pojava povećane stabilnosti naziva se makrocikličkim efektom, kojeg su prvog opazili i opisali D.K. Cabbines i D.W. Margerum. Makrocikličkim efektom ne može se baš u potpunosti objasniti povećana termodinamička stabilnost. Veliku ulogu u termodinamičkoj stabilnosti također ima, pogotovo kod rigidnih makrocikala, ograničen broj mogućih konformacija u otopini. Primjer rigidnih makrocikličkih sustava su sustavi makrocikličkih Schiffovih baza. Zbog rigidnosti i nemogućnosti prilagodbe spoju koji se ugrađuje, jako je važna veličina veznog prostora makrocikličkog spoja. Nakon sinteze makrocikličkih spojeva veličinu veznog prostora u nastalom spoju najlakše je odrediti pomoću rentgenske strukturne analize. Dva važna čimbenika u stvaranju kompleksa, sterički i induktivni efekt. Manipuliranje tim efektima može postići selektivnost sustava za određeni ion, atom ili spoj [1].

2.3. Makrocikličke Schiffove baze

2.3.1. Schiffove baze

Imini su dušikovi analozi aldehida i ketona, koji imaju C=N vezu umjesto karbonilne skupine, C=O. Imini nastaju pri blago kiselim reakcijskim uvjetima (pH=3-5), reakcijom amonijaka ili primarnog amina s aldehidom ili ketonom. Nastanak imina primjer je velikih skupina reakcija, reakcija kondenzacije. Mehanizam sinteze imina (Slika 1.) sastoji se od dva koraka. Prvi korak mehanizma je kiselo-katalizirana nukleofilna adicija amina na karbonilnu skupinu, dok je drugi korak reakcije kiselo-katalizirano dehidriranje nastalog međuprodukta, karbinolamina [4]. Schiffove baze su zapravo supstituirani imini, a ime su dobile u čast kemičara koji ih je sintetizirao iz primarnih amina i karbonilnih spojeva, Hugi Schiff-u. Stabilnost Schiffovih baza uvelike ovisi o supstituentima vezanim na spojeve preteče, amine i karbonilni spoj. Neke Schiffove baze iznimno su podložne hidrolizi, pa su neophodna bezvodna otapala, dok su neke Schiffove baze dovoljno stabilne da se mogu prekrystalizirati pomoću vode. Važno je primijetiti da se Schiffove baze puno lakše sintetiziraju iz aldehida, nego iz ketona, što je i za očekivati jer su aldehidi reaktivniji od ketona. Također je važno napomenuti da su Schiffove baze s aromatskim supstituentima na aminu, pa tako i na karbonilu, puno stabilnije [3].



Slika 1. Mehanizam nastanka imina (Schiffove baze) [4]

2.3.2. Makrocikličke Schiffove baze

Imino skupina ima izrazito veliku kompleksacijsku moć. Imino veze znatno su kraće od amino veza, što uzrokuje smanjenje veličine veznog prostora makrocikličkog spoja. Efekt smanjenja veličine veznog prostora kompenziran je smanjenjem samog radijusa atoma dušika u imino vezi. sp^2 -hibridizacija atoma u imino vezi čini makrociklički sustav znatno rigidnijim, posebice ako su prisutne arilne skupine. Imino skupina posjeduje π -orbitale, što je važno prilikom vezanja liganda. Na metalni kation prenose se elektroni i metalni ion postaje parcijalno negativno nabijen. Pošto je takvo stanje nepovoljno po metalni ion, dolazi do prijenosa elektrona u π -orbitale liganda. Sve navedeno navodi na zaključak da će makrociklički imino spojevi biti rigidni, izrazito neskloni konformacijskim promjenama te skloni kompleksiranju s metalima nižih oksidacijskih stanja. Schiffove baze čine značajnu skupinu makrocikličkih spojeva iz nekoliko osnovnih razloga: mogu se dobiti jednostavnim reakcijama samo-kondenzacije te pokazuju različite stupnjeve samo-kondenzacije ([1+1],[2+2],[3+2],[4+4]), mogu sadržavati dodatne donorske atome u kosturu prstena (pogodniji za kompleksiranje), alternativno se mogu prirediti templatnom sintezom i relativno lako reduciraju u aminu pri čemu se povećava fleksibilnost sustava. Sekundarna amino skupina nastala redukcijom pogodna je za reakcije adicije. Makrocikličke Schiffove baze rigidne su makrocikličke molekule postojana oblika, taj termin označava sustav koji u svojoj kristalnoj strukturi ima jasno definiranu unutarnju šupljinu. Veličina pora rigidnog sustava kontrolira se promjenom broja atoma u makrocikličkom sustavu. Dodatkom funkcionalnih skupina na kostur makrocikla može se manipulirati topljivošću spoja i njegovim supramolekulskim motivima. Složenost makrocikličkih Schiffovih baza može se povećati porastom broja aldehidnih i amino koje sudjeluju u reakcijama kondenzacije. Spomenutim reakcijama povećava se i stupanj kondenzacije, pa su tako pripremljeni čak i spojevi koji nastaju [8+12] kondenzacijskom reakcijom [1]. U posljednjim godinama, dobu „zelene kemije“ makrocikličke Schiffove baze pronalaze značajnu ulogu o kojoj će se raspraviti u slijedećem poglavlju.

2.4. Primjena makrocikličkih spojeva

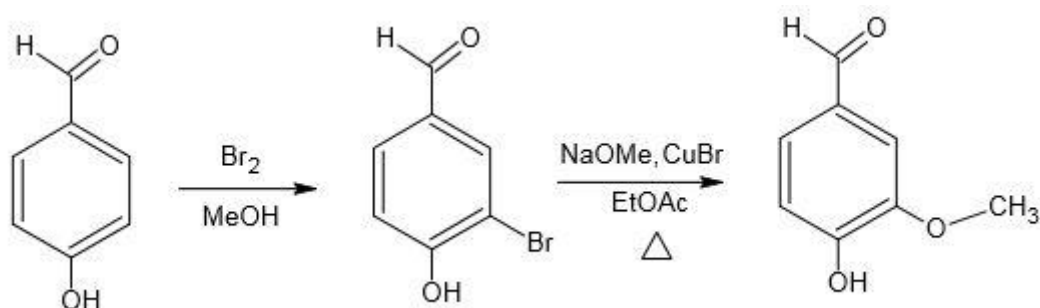
Makrociklički sustavi imaju veliki potencijal uporabe u mnogim granama kemije te industrije. Supramolekulska kemija relativno je novo interdisciplinarno područje kemije i upotreba makrocikličkih spojeva u industriji još treba dočekati „svoje mjesto pod suncem“. Moguće primjene su mnogobrojne, od nano- industrije do farmaceutske industrije i „zelene kemije“.

2.4.1. Primjena makrocikličkih Schiffovih baza

Jedni od najperspektivnijih makrocikličkih sustava u industrijskoj uporabi su sustavi s imino skupinom, posebice makrociklički spojevi Schiffovih baza. Makrocikličke Schiffove baze kompleksacijom s metalnim ionima mogu stvarati organo-metalne platforme koje bi se potom mogle udruživati u mreže, složene trodimenzionalne motive s jasno definiranim pukotinama. Takve vrste spojeva uporabu mogu pronaći u stvaranju nano-kapsula, kao materijali za kompleksaciju organskih i anorganskih spojeva („host-guest“ kompleksi), ali vjerojatno najvažnija uporaba ovih spojeva našla bi ulogu u sklopu „zelene kemije“. Postoje dokazi kako bi se porozne makrocikličke Schiffove baze mogle koristiti kao spojevi za „hvatanje“ štetnih plinskih produkata, kao što su CO₂ ili jodovi radionuklidi. [7][5]

2.5. Vanilini

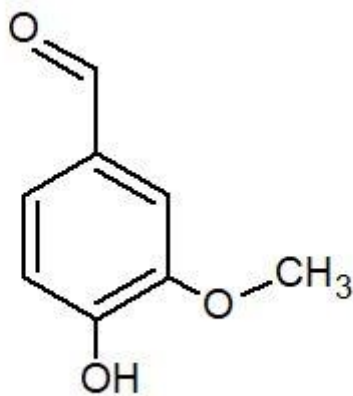
Vanilin ili 4-hidroksi-3-metoksibezaldehid (Slika 2.) bijela je, kristalinična krutina čije je talište pri 81°C. Vanilin se može dobiti ekstrakcijom iz prirodnih materijala ili sintetskim putem. *Vanilla planifolia* vrsta je orhideje podrijetlom iz Meksika i drugih dijelova Centralne Amerike, koja daje mahune iz kojih je moguće ekstrahirati vanilin uz 200 ostalih spojeva koji čine vanilijin ekstrakt. Vanilin čini 98% vanilijinog ekstrakta. Sam vanilin iz mahuni vanilije prvi je ekstrahirao Goble, 1858. godine. Vanilin je u samoj mahuni „zarobljen“ u β -D- glikozidu te se za njegovo oslobađanje mahune moraju sušiti, gdje prelaze iz zelene boje u smeđu. Vanilin se oslobađa od glikozida uz stotine drugih molekula što doprinosi autentičnom mirisu i aromi vanilije. Nakon sušenja mahune vanilije udio vanilina smanji se na samo 2% [8]. Za dobivanje tek nekoliko grama vanilina, sintetski ga je moguće proizvesti postupkom koji uključuje elektrofilnu brominaciju 4-hidroksibenzaldehida te zatim slijedi bakrom katalizirana metoksilacija (Slika 2.) [9]. Postoje i drugi načini industrijske sinteze vanilina, kao što su sinteze iz eugenola, gvajakola i lignina. U današnje vrijeme vanilin se najčešće industrijski sintetizira iz lignina. Lignin je neugljikohidratni polifenolni polimer i glavni je sastojak drveta. Vanilin zbog svog intenzivnog mirisa i arome koristi se u raznim industrijama, kao što su prehrambena, parfemska, pa čak i farmaceutska industrija. [12]



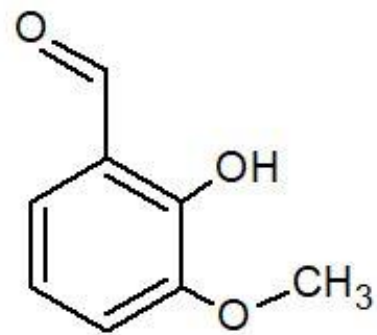
Slika 2. Shema laboratorijske sinteze vanilina

2.5.1. Orto-vanilin

Orto-vanilin ili 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid izomer je vanilina. Razlika između vanilina (Slika 2.) i orto-vanilina (Slika4.) jest položaj hidroksidne skupine. Kod vanilina hidroksilna skupina može se naći na para-položaju, a kod orto-vanilina kao što ime nalaže na orto-položaju. Orto-vanilin žuta je, vlaknasta kristalinična krutina koja za razliku od svoga para-izomera nije tražen prehrambeni niti parfemski dodatak. Orto-vanilin prvi je izolirao Tiemann 1876. godine, a pročišćavanje je usavršio Noelting. Noelting je također pokazao svestranost orto-vanilina kao prekursora za sinteze mnoštva različitih spojeva. Orto-vanilin iritira oči, kožu i dišne putove te je također štetan ako se udahne. Najčešća upotreba orto-vanilina je kao prekursor u sintezama. [6]



Slika 3. Struktura vanilina



Slika 4. Struktura orto-vanilina

2.6. Infracrvena spektroskopija

2.6.1. Infracrveno područje spektra

Infracrveno područje dio je elektromagnetnog spektra koji obuhvaća valne duljine približno od 8×10^{-7} m do 1×10^{-4} m. Fotoni infracrvene svjetlosti nemaju dovoljno veliku energiju da bi uzrokovali prijelaze elektrona, ali mogu uzrokovati vibriranje veza. Prijelaz iz niže u višu vibracijsku razinu odgovara određenoj energetskej razlici, to jest molekule apsorbiraju infracrveno zračenje pri samo određenim frekvencijama i valnim duljinama. Položaj vrpce u infracrvenome spektru obično se označava valnim brojem, $\tilde{\nu}$. Valni broj pokazuje broj ciklusa po centimetru, a jedinica je cm^{-1} . [4]

2.6.2. Molekulske vibracije

Kovalentnu vezu među atomima molekula pri vibracijama uzrokovanim IR- zračenjem možemo usporediti s oprugom vezanom na dva predmeta određene mase. Vibracijske frekvencije ovisne su o masi atoma i jakostima veza, tako atomi većih masa vibriraju sporije od atoma manjih masa. Jače su veže čvršće, pa je potrebna i veća sila da ih se istegne ili skupi, stoga jače veze vibriraju sporije od slabijih veza. Tri osnovna načina vibracija molekula su simetrično i asimetrično istežanje te savijanje. Sve molekule, osim molekula enantiomera imaju različite IR- spektre jer svaka molekula sadrži sebi svojstvene vibracije u „području otiska prsta“ molekule ($500\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$). Proučavanje IR-spektra uglavnom se usredotočuje na područje od $1500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. [4]

2.6.3. FT-IR spektroskopija

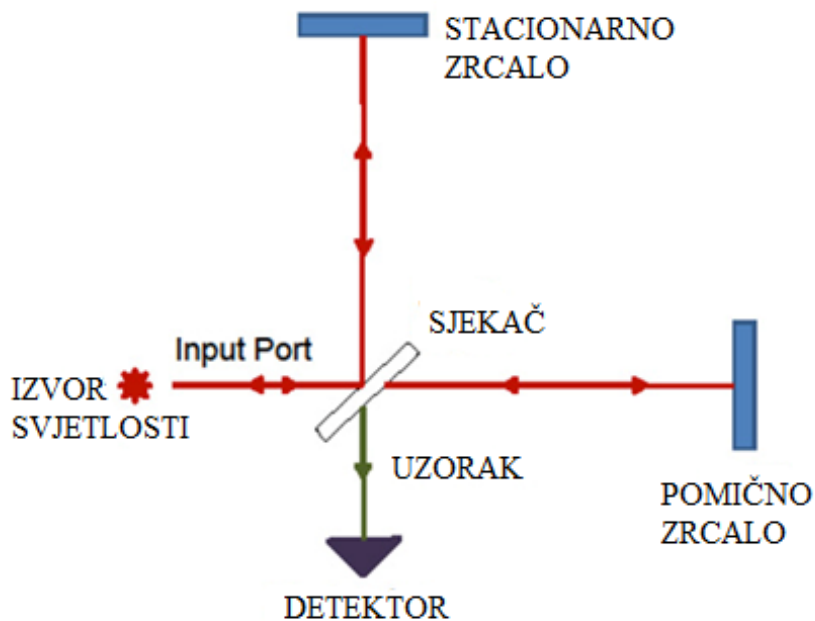
Infracrveni spektri se mogu snimiti primjenom tekućih, plinovitih i krutih uzoraka koji se smještaju u snop IR-zračenja. FT-IR spektroskopija- infracrveni spektrofotometar temeljen na Fourierovoj transformaciji najnovija je, treća generacija infracrvenog spektrofotometra. Glavne dijelove FT-IR spektrometra čine izvor zračenja, interferometar, držač uzorka, detektor, računalni program za dekodiranje interferograma i jedinica za prikaz rezultata. Prednost FT-IR spektrofotometara u odnosu na prijašnje generacije uređaja je veća osjetljivost, snimanje svih frekvencija od jedanput, potrebna je manja energija iz izvora svjetlosti i vrijeme snimanja puno je kraće. Rezolucija i točnost su povećani jer se uz IR -zračenje primjenjuje i snop laserskog zračenja koji kontrolira brzinu pomičnog zrcala i vremenske intervale prikupljanja podataka. [10][4]

2.6.4. Izvor zračenja

Izvori svjetlosti u FT-IR spektrofotometru su inertne krutine koje se zagrijavaju električki u rasponu od 1500-2000 K, zagrijani materijal tada emitira IR- zračenje. Najčešći izvor svjetlosti za srednje do daleko IR- područje su Nerstov štapić (oksidi cirkonija, itrija ili cerija zagrijani na ~1500 K) i globar (silicijev karbid zagrijan na ~1500 K). Za srednje područje IR- spektra koristi se žarulja s volframovom niti (1100 K), a za bliske dijelove IR- spektra koristi se usijana žica od legure nikal- krom (1100 K). Ultravisokotlačna živina svjetiljka koristi se za daleki dio IR- spektra. Koristi se ponekad i CO₂ laser koji se može prilagoditi na različite valne duljine u IR- spektru. [10]

2.6.5. Interferometar

Najčešće korištena vrsta interferometra je Michelsonov interferometar (MI) (Slika 5.). Sastoji se od 3 glavne sastavnice: stacionarno zrcalo, pomično zrcalo i sjekač. Pomično zrcalo kreće se stalnom brzinom, dok je stacionarno zrcalo fiksirano na svoj položaj. IR-zračenje koje sadrži sve valne duljine IR dijela spektra transmitira se i prvo dolazi do sjekača, jednog od najvažnijih dijelova spektrofotometra. Sjekač potom siječe zraku i ona putuje do pomičnog i stacionarnog zrcala, gdje se reflektira. Reflektirane zrake s oba zrcala potom mogu konstruktivnom interferencijom doprinijeti povećanju amplitude vala, parcijalnom interferencijom smanjiti ili pojačati amplitudu ili pak destruktivnom interferencijom mogu poništiti signal. Kombinacija interferencija daje valni uzorak koji nazivamo interferogram. Svaka valna duljina ima svoj interferogram koji potom putuje do uzorka spoja. [4]



Slika 5. Michelsonov interferometar

2.6.6. Detektor

Detektor je uređaj koji mjeri sumu intenziteta valnih duljina koje su prošle kroz uzorak i potom ih šalje na pretvorbu u analogno-digitalni signal konvnter. U FT-IR spektrometrima postoje dvije vrste detektora, DTGS (TGS) koji radi na sobnoj temperaturi i MCT koji je potrebno hladiti tekućim dušikom ili nekom drugom vrstom sredstva za hlađenje. DTGS detektira samo toplinu, zato je jeftini od MCT detektora koji detektira fotone. DTGS detektor je sporiji i manje osjetljiv od MCT detektora. Izbor detektora ponajviše ovisi o tome što se proučava, pa se tako MCT detektori najčešće koristi u proučavanju kinetike i vrlo teško detektirajućih vrsta, dok su DTGS detektori standardi u većini FR-IR spektrofotometara.

2.6.7. Program za dekodiranje interferograma i jedinica za prikaz rezultata

Računalo ima jednu od ključnih uloga u dobivanju IR- spektrograma spojeva. Računalo sadrži krajnje komponente za obradu i prikaz informacija dobivenih mjerenjem- računalni program za dekodiranje interferograma i jedinicu za prikaz rezultata, monitor. Programima za dekodiranje interferograma prikupljaju se informacije s detektora i Fourierovim transformacijama se prevode spektar koji prikazuje odnos intenziteta i valnog broja. Pomoću računala može se manipulirati spektrom, pokrenuti ili zaustaviti analiza ili pak kontrolirati brzina samog skeniranja. Računalni programi za manipulaciju IR- spektrom također daju brojne opcije preklapanja spektara raznih uzoraka i mogu pomoći u pronalasku prominentnih pikova, što uvelike olakšava daljnju analizu IR-spektara.

2.6.8. IR- spektar aldehida

IR-spektri aldehida pokazuju vrlo jake apsorpcijske vrpce vibracija istezanja karbonilne skupine (C=O) na $\sim 1725\text{cm}^{-1}$. Pikovi su jakog intenziteta zbog velikog dipolnog momenta karbonilne skupine. Osim apsorpcije karbonilne skupine, aldehidi pokazuju dvije apsorpcijske vrpce istezanja C-H veze pri $\sim 2710\text{cm}^{-1}$ i $\sim 2810\text{cm}^{-1}$. Konjugacija snižava frekvencije karbonilnih skupina jer parcijalan π -karakter jednostruke veze između konjugiranih dvostrukih veza smanjuje elektronsku gustoću karbonilne π -veze. Nova frekvencija oslabljene karbonilne veze iznosi $\sim 1685\text{cm}^{-1}$ [4].

2.6.9. IR-spektar amina

Pomoću IR spektroskopije moguće je razlikovati primarne, sekundarne i tercijarne amine. Primarni amini imaju široku apsorpcijsku vrpca istezanja N-H veze s dva oštra pika na $\sim 3335\text{cm}^{-1}$ zbog simetričnog i nesimetričnog istezanja veza, također ih je moguće prepoznati po apsorpcijskoj vrpca savijanja veze na $\sim 1615\text{cm}^{-1}$ i na $850\text{-}750\text{cm}^{-1}$. Sekundarni amini također imaju apsorpcijsku vrpca istezanja N-H veze na $\sim 3335\text{cm}^{-1}$, ali obično imaju samo jedan maksimum. Kao i primarni amini imaju vrpca savijanja N-H veze na $\sim 1615\text{cm}^{-1}$, ali nemaju maksimum na $850\text{-}750\text{cm}^{-1}$. Tercijarni amini nemaju vrpce istezanja N-H veze na $\sim 3335\text{cm}^{-1}$, ali imaju pik veze N-CH₂ na $\sim 2780\text{cm}^{-1}$. Aromatski amini daju signal na području od 1360 do 1250cm^{-1} , dok alifatski amini imaju pik na području od 1220 do 1020cm^{-1} . Spojevi koji sadrže N-H vezu imaju široku apsorpcijsku vrpca koju je lako zamijeniti s apsorpcijskom vrpcom O-H veze na području od $3500\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ [4].

2.6.10. IR- spektar makrocikličkih Schiffovih baza

Najvažnija apsorpcijska vibracija veze pri identifikaciji Schiffovih baza je ona skupine imina, C=N. Apsorpcijska vrpca istezanja C=N veze nalazi se u području spektra od 1680 do 1600cm^{-1} . Kod imina koji imaju alifatske supstituente s obje strane C=N veze apsorpcijska vrpca nalazi se u području od 1680 do 1660cm^{-1} , dok kod imina koji imaju jednu aromatsku supstitucijsku skupinu pokazuju frekvencije istezanja C=N veza na $1650\text{-}1635\text{cm}^{-1}$. Spojevi koji sadrže aromatske supstituente s obje strane C=N veze, pokazuju apsorpcijske vrpce u području od $1635\text{-}1615\text{cm}^{-1}$. Iminski spojevi koji osim C=N skupine u orto-položaju u odnosu na imino skupinu sadrže hidroksilnu skupinu, posebno su zanimljivi. U takvim spojevima, kao što su makrocikličke Schiffove baze s orto-vanilinom i p-fenilendiaminom, dolazi do batokromnog pomaka frekvencija za $\sim 8\text{cm}^{-1}$. Ovaj pomak iznimno je važan u očitavanju spektra makrocikličkih spojeva prikazanih karakteristikama [3] [2].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

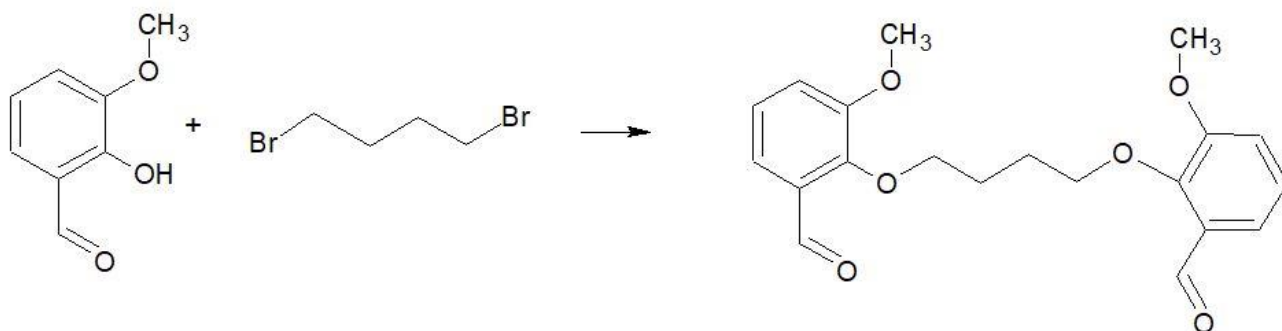
3.1. Sinteza dialdehida s orto-vanilinom

3.1.1. Sinteza Dv4

1,520g orto-vanilina (0,01mol) i 1,384g K_2CO_3 (0,01mol) koji služi kao katalizator pomiješano je u dvogrloj tikvici od 500mL u 20mL DMF-a. Smjesi se potom pomoću lijevka za dokapavanje polagano dodalo 0,6mL 1,4-dibrombutana (0,005mol) otopljenog u 5mL DMF-a na temperaturi vrelišta DMF-a. Smjesa je zagrijavana na u uljnoj kupelji 5 sati s povratnim hladilom. Nakon zagrijavanja smjesa se hladila 48 sati na sobnoj temperaturi. Dobiveni svijetlo-smeđi produkt filtriran je pomoću Büchnerovog lijevka i ispran s velikom količinom deionizirane vode. Produkt je sušen 24 sata na sobnoj temperaturi te je potom snimljen IR-spektar pomoću FT-IR spektroskopa. (iskorištenje reakcije 28,85%)

$M_r(\text{nastalog Dv4}) = 358,376 \text{ g/mol}$

$m(\text{nastalog Dv4}) = 1,034 \text{ g}$



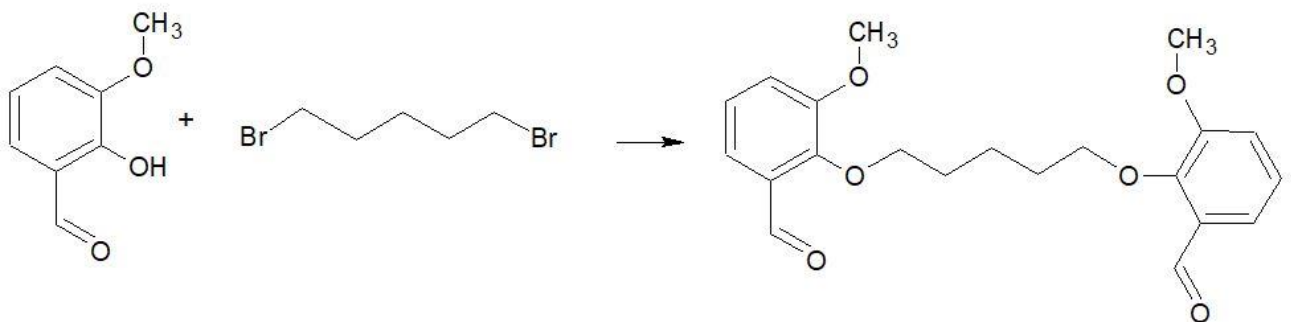
Slika 6. Shema sinteze dialdehida Dv4

3.1.2. Sinteza Dv5

1,520g orto-vanilina (0,01mol) i 1,384g K_2CO_3 (0,01mol) otopljeno je u 20mL DMF-a u dvogrloj tikvici od 500mL. Smjesi se potom pomoću lijevka za dokapavanje polagano dodaje 0,069mL (0,005mol) 1,5-dibrompentana otopljenog u 5mL DMF-a, na temperaturi vrenja DMF-a. Smjesa je po završetku dokapavanja zagrijavana 5 sati u uljnoj kupelji s povratnim hladilom. Nakon zagrijavanja smjesa se hladila 48 sati na sobnoj temperaturi. Dobiveni maslinasto-smeđi produkt filtriran je pomoću Büchnerova lijevka i ispran s velikom količinom deionizirane vode. Produkt je sušen 24 sata na sobnoj temperaturi te je potom snimljen IR-spektar pomoću FT-IR spektra. (iskorištenje reakcije 14,47%)

M_r (nastalog Dv5) = 372,402 g/mol

m (nastalog Dv5) = 0,539g



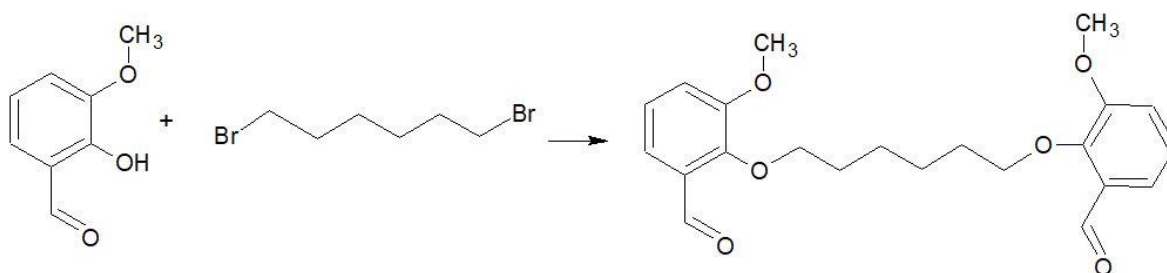
Slika 7. Shema sinteze dialdehida Dv5

3.1.3. Sinteza Dv6

1,520g orto-vanilina (0,01mol) i 1,384g K_2CO_3 (0,01mol) otopljeno je u dvogrloj tikvici od 500mL u 20mL DMF-a. Smjesi se potom pomoću lijevka za dokapavanje polagano dodalo (0,005mol) 0,77mL 1,6-dibromheksana otopljeno u 5mL DMF-a, na temperaturi vrenja DMF-a. Smjesa je zagrijavana na u uljnoj kupelji 5 sati s povratnim hladilom. Nakon zagrijavanja smjesa se hladila 48 sati na sobnoj temperaturi. Dobiveni svijetlo-smeđi produkt filtriran je pomoću Büchnerovog lijevka i ispran s velikom količinom deionizirane vode. Produkt je sušen 24 sata na sobnoj temperaturi te je potom snimljen IR-spektar pomoću FT-IR spektroskopa. (iskorištenje reakcije 32,37%)

M_r (nastalog Dv6)= 386,428 g/mol

m (nastalog Dv6)= 1,251g



Slika 8. Shema sinteze dialdehida Dv6

3.1.4. Sinteza Dv7

1,520g orto-vanilina (0,01mol) i 1,384g K_2CO_3 (0,01mol) otopljeno je u dvogrloj tikvici od 500mL u 20mL DMF-a. Smjesi se potom pomoću lijevka za dokapavanje polagano dodalo (0,005mol) 0,854 mL 1,7-dibromheptana otopljeno u 5mL DMF-a na temperaturi vrenja DMF-a. Smjesa je zagrijavana na u uljnoj kupelji 5 sati s povratnim hladilom. Nakon zagrijavanja smjesa se hladila 48 sati na sobnoj temperaturi. Dobiveni produkt tamno-smeđe boje bio je u tekućem stanju s fino dispergiranim vrlo sitnim česticama Dv7. Produkt je uparen na rotacijskom uparivaču i prebačen u kivete te centrifugiran 45 minuta na 4500 g. Produkt je potom ostavljen na isparavanje u digestoru 1 mjesec, no talog nije uspješno izoliran.

3.2. Sinteza makrocikličkih spojeva derivata orto-vanilina

3.2.1. Sinteza p-Dv4

0,179g Dv4 otopljeno je u 25mL metanola u maloj čašici od 100mL uz zagrijavanje. Otopina je potom prebačena u dvogrlu tikvicu od 500mL i dokapano je 2-3 kapi anhidrida CH_3COOH . Smjesi se potom pomoću lijevka za dokapavanje doda 0,065g p-fenilendiamina prethodno otopljenog u 20mL metanola uz zagrijavanje u čašici u 100mL. Smjesa se zagrijava na uljnoj kupelji 3 sata s povratnim hladilom. Nakon zagrijavanja smjesa se hladi 48 sati na sobnoj temperaturi. Nastali produkt potom se filtrira pomoću Büchnerova lijevka i ispere matičnicom. Produkt smeđe boje potom se sušio 24 sata na sobnoj temperaturi te je snimljen IR-spektar pomoću FT-IR spektroskopa.

M_r (nastalog p-Dv4)= 933,032 g/mol

m (nastalog p-Dv4)= 0,060g

3.2.2. Sinteza p-Dv5

0,186g Dv5 otopljeno je u 25mL metanola u maloj čašici od 100mL te je zagrijano. Otopina je potom prebačena u dvogrlu tikvicu od 500mL i dokapano je 2-3 kapi anhidrida CH₃COOH. Smjesi se potom pomoću lijevka za dokapavanje doda 0,065g p-fenilendiamina prethodno otopljenog u 20mL metanola pri zagrijavanju u čašici u 100mL. Smjesa se zagrijava na uljnoj kupelji 3 sata s povratnim hladilom. Nakon zagrijavanja smjesa se hladi 48 sati na sobnoj temperaturi. Nastali produkt potom se filtrira pomoću Büchnerova lijevka i ispere matičnicom. Produkt žute boje se potom suši 24 sata na sobnoj temperaturi te se snimi IR-spektar pomoću FT-IR spektroskopa.

$M_r(\text{nastalog p-Dv5}) = 961,084 \text{ g/mol}$

$m(\text{nastalog p-Dv5}) = 0,025\text{g}$

3.2.3. Sinteza p-Dv6

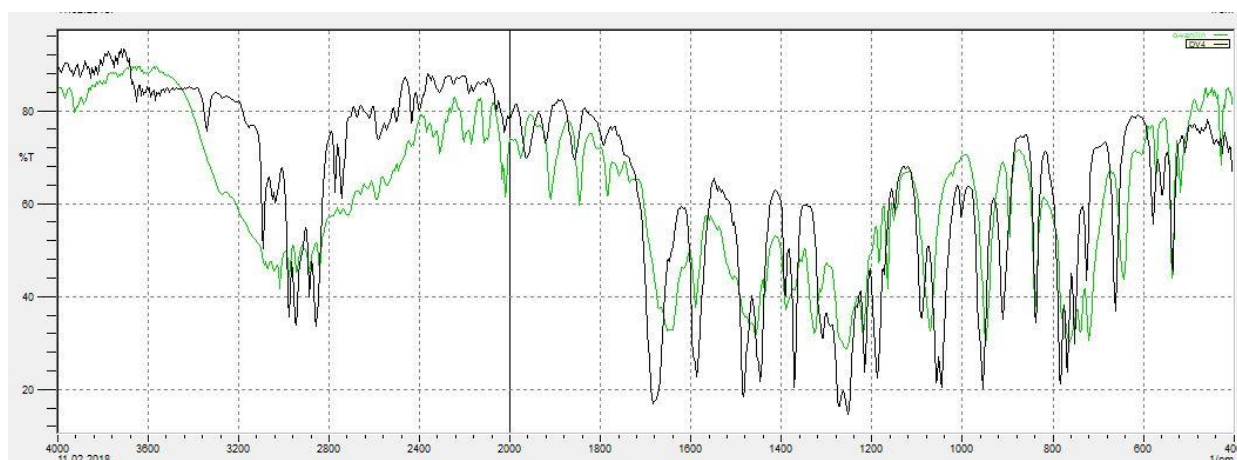
0,193g Dv6 otopljeno je u 25mL metanola u maloj čašici od 100mL te je zagrijano. Otopina je potom prebačena u dvogrlu tikvicu od 500mL i dokapano je 2-3 kapi anhidrida CH₃COOH. Smjesi se potom pomoću lijevka za dokapavanje doda 0,065g p-fenilendiamina prethodno otopljenog u 20mL metanola pri zagrijavanju u čašici u 100mL. Smjesa se zagrijava na uljnoj kupelji 3 sata s povratnim hladilom. Nakon zagrijavanja smjesa se hladi 48 sati na sobnoj temperaturi. Nastali produkt potom se filtrira pomoću Büchnerova lijevka i ispere matičnicom. Produkt svijetlo-smeđe boje se potom suši 24 sata na sobnoj temperaturi te se snimi IR-spektar pomoću FT-IR spektroskopa.

$M_r(\text{nastalog p-Dv6}) = 989,136 \text{ g/mol}$

$m(\text{nastalog p-Dv6}) = 0,151 \text{ g}$

4. REZULTATI I RASPRAVA

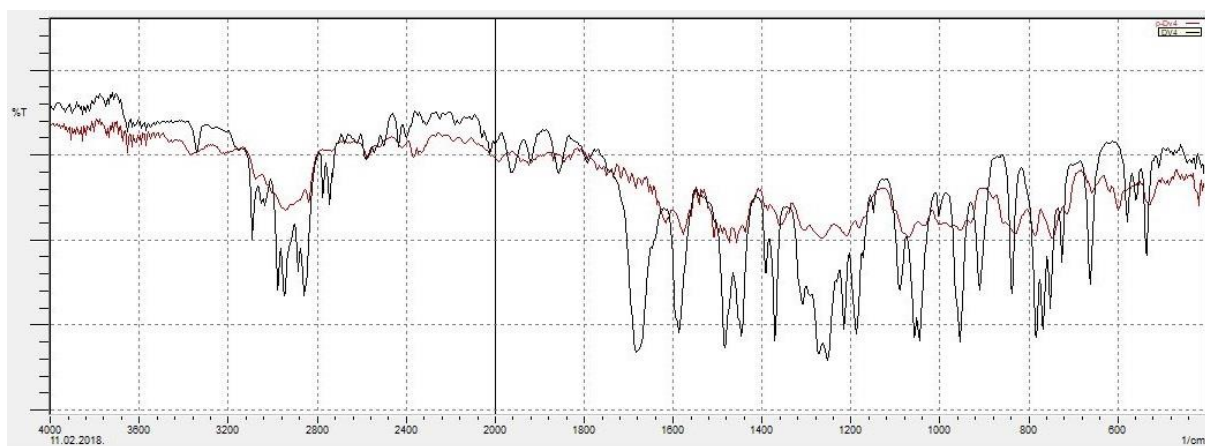
4.1. Rezultati FT-IR spektroskopije Dv4



Slika 9. Usporedba FT-IR spektara orto-vanilina (zeleni graf) sa spektrom dialdehida Dv4 (crni graf)

Na slici 9. prikazani su spektri spojeva orto-vanilina (zeleni graf) i Dv4 (crni graf). Značajne vrpce apsorpcijskih vibracija orto-vanilina su široka vrpca istezanja hidroksilne skupine na $\sim 3050\text{cm}^{-1}$, vrpca istezanja C=O veze aldehida vezane na aromatski prsten pri 1680cm^{-1} i vibracija na 745cm^{-1} karakteristična za *-orto* supstituirane benzene. Na spektru je također vidljiva vrpca istezanja C aromatski-O-C veze pri 1250cm^{-1} , koje potvrđuje prisutnost metoksi skupine vezane na benzen. U spektru nastalog produkta (Dv4) široka vrpca vibracije hidroksilne skupine nije prisutna, već su jasno uočljivi maksimumi istezanja CH₂ skupina alifatskog lanca između dva aldehida pri 2950cm^{-1} , 2850cm^{-1} i 2750cm^{-1} . U spektru dialdehida uočava se batokromni pomak vibracije istezanja C=O veze na 1690cm^{-1} .

4.2. Rezultati FT-IR spektroskopije p-Dv4



Slika 10. Usporedba FT-IR spektra makrocikla p-Dv4 (crveni graf) sa spektrom dialdehida Dv4 (crni graf)

Na slici 10. prikazani su spektri spojeva p-Dv4 (crveni graf) i Dv4 (crni graf). Značajne vibracije IR-spektra dialdehida Dv4 (crni graf) su istežanje karbonilne skupine, C=O na 1680cm^{-1} što ukazuje na činjenicu da aldehid ima vezanu arilnu supstitucijsku skupinu. Još su važna dva maksimuma za Dv4, pri 2740cm^{-1} i 2855cm^{-1} koji su karakteristični za istežanja C-H veze u aldehydima. Najvažnija vibracija pri očitavanju spektra makrocikličkih Schiffovih baza je vibracija C=N veze koju na IR-spekttru p-Dv4 nalazi se na 1617cm^{-1} .

IR spektri te pretpostavljene strukture ostalih dobivenih dialdehida i makrocikličkih Schiffovih baza nalaze se u dodatku rada. Mjerenjem i očitavanjem IR spektara može se zaključiti da su dialdehidi uspješno priređeni jer u njihovim spektrima ne pronalazimo široku vrpce istežanja hidroksilne skupine. Uspješnost sinteze makrocikličkih Schiffovih baza potvrđena je nastankom nove vibracijske vrpce istežanja C=N veze.

4.3. Rasprava

Orto-vanilin korišten je u sintezi zbog svoje hidroksilne skupine koja se nalazi u orto-položaju u odnosu na imino skupinu sintetizirane Schiffove baze. Također važnu ulogu u odabiru spoja i planiranju sinteze ima metoksidna skupina koja se nalazi na meta-položaju u odnosu na aldehydne skupine, a može uzrokovati steričke smetnje pri sintezi dialdehida. Jednostavnom reakcijom kondenzacije iz aldehyda orto-vanilina pripremljeni su dialdehidi Dv4, Dv5, Dv6 i Dv7. Mjerenjem IR-spektara dobivenih produkata nakon sinteze potvrdilo je da su dialdehidi Dv4, Dv5 i Dv6 priređeni su bez većih poteškoća, ali dialdehyd Dv7 nije uspješno izoliran. Nakon sinteze dialdehyda provedena je reakcija kondenzacije s p-fenildiaminom kojom su dobiveni makrocikli Schiffovih baza. Uspješno su sintetizirana tri makrociklička spoja, p-Dv4, p-Dv5 i p-Dv6, od kojih je količinski dobiveno puno više produkata sintezom spojeva s parnim brojem povezujućih CH₂- skupina u dialdehydu.

5. ZAKLJUČAK

Kondenzacijske reakcije pripreme makrocikličkih spojeva s dialdehidima orto-vanilina i p-fenilendiaminom uspješno se provode u blago kiselom mediju metanola i anhidrida octene kiseline. Nastali makrociklički spojevi znatno su stabilniji ako dva aldehida povezuje paran broj CH_2 skupina. Reakcije s 1,4-dibrombutanom i 1,6-dibromheksanom bile su uspješnije nego reakcije kondenzacija s 1,5-dibrompentanom i 1,7-dibromheptanom. Reakcijom kopulacije 1,7-dibromheptana nastane produkt u koloidnoj suspenziji koji primjenom brojnih metoda nije uspješno izoliran. Količine dobivenih dialdehida Dv4 i Dv6 bile su puno veće nego količina dobivenog Dv5. U reakcijama kopulacije dialdehida i p-fenilendiamina blago kiseli uvjeti osiguravaju bržu deprotonaciju dušikova atoma p-fenilendiamina, a korištenje dialdehida koji ima povezujući lanac C atoma na orto-položaju mjesta nove kopulacije osigurava nastanak željene strukture. Sve provedene reakcije kopulacija dialdehida i p-fenilendiamina bile su uspješne, a iskorištenje reakcije raslo je porastom broja CH_2 skupina u lancu koji povezuje dva aldehida. Prilikom opisanih sinteza potrebno je biti pažljiv i koristiti propisane količine reaktanata. Promjena otapala za sinteze dialdehida, umjesto DMF-a u na primjer dietileter, možda bi imala pozitivan utjecaj na dobivene količine s produkata i njihovo lakše izoliranje iz smjesa. FT-IR spektroskopija pomaže pri identifikaciji dobivenih spojeva. Batokromnim pomakom vibracijsko-apsorpcijske vrpce dialdehida s 1680cm^{-1} na 1617cm^{-1} dokazana je uspješnost sinteze makrocikličkih Schiffovih baza orto-vanilina i nastanak nove $\text{C}=\text{N}$ veze. Makrocikličke Schiffove baze spojevi su čije uporabe koje još treba istražiti i potvrditi. Smatra se kako će biti najkorisnije u „zarobljavanju“ štetnih plinskih i sličnih onečišćivača u području istraživanja „zelene“ kemije.

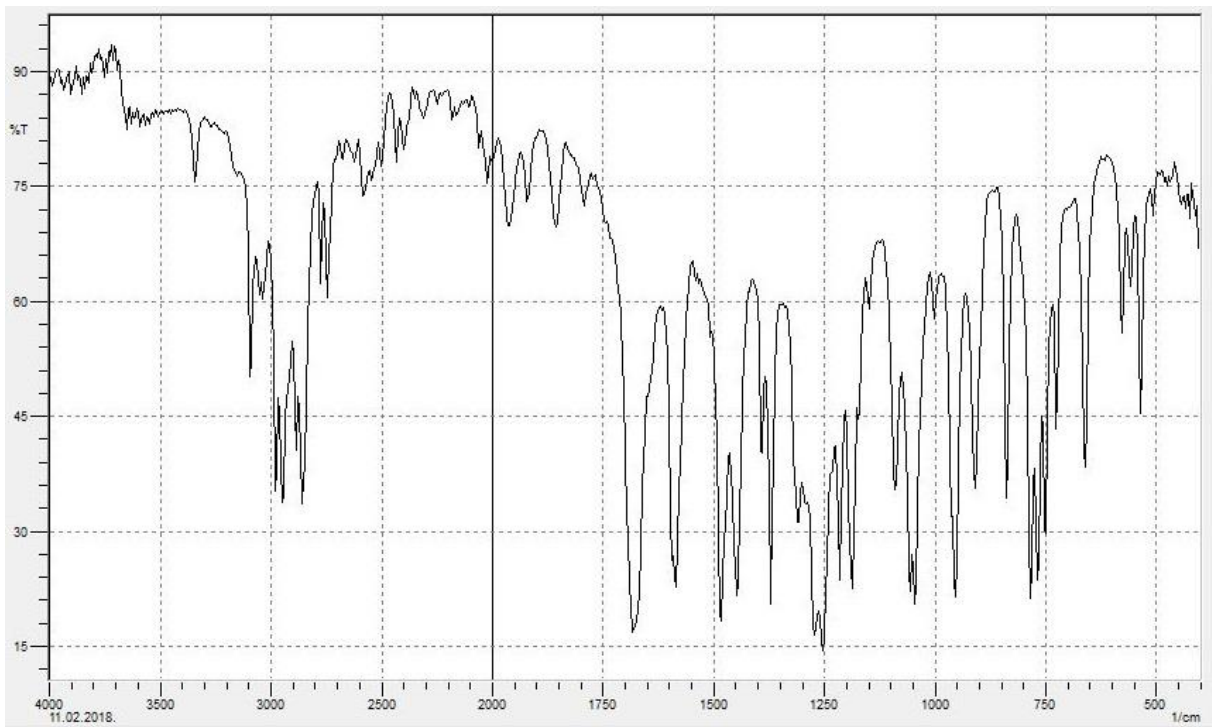
6. LITERATURNI IZVORI

1. T. Balić, *Priprava i strukturna karakterizacija novih NO-donora makrocikličkih Schiffovih baza i njihovih kompleksa*, Doktorski rad, Zagreb 2013.
2. M. Korica, *Priprava i karakterizacija poroznih makrocikličkih Schiffovih baza*, *Diplomski rad*, 2013.
3. I. Brekalo, *Schiffove baze izvedene iz mesalazina i aromatskih amina: mehanokemijska sinteza i sinteza u čvrstom stanju popomognuta parama otapala*, *Diplomski rad*, Zagreb 2012.
4. L. G. Wade, *Organska kemija*, Školska Knjiga, Zagreb, 2017.
5. T. Balić, B. Marković, J. Jaźwiński, D. Matković- Čaglović. (2015) Synthesis and structural characterization of microporous N₄O₄-donor Schiff base macrocycle: Study of host-guest interactions and iodine sorption, *Microporus and Mesoporus Materials* 226 (2016), str. 53-60.
6. V. A. Joseph, J. J. George, J. H. Pandya, R. N. Jadeja. (2015) O-Vanillin and Some of its Novel Schiff Bases: A Cheminformatic Approach to Identify their Biological Functions. *Journal of Theoretical and Computational Science* 2: 136. doi:10.4172/2376-130X.1000136
7. Zhu Y., Long H., Zhan W. (2013) Imine-linked porous polymer frameworks with high small gas (H₂, CO₂, CH₄, C₂H₂) uptake and CO₂/N₂ selectivity, *Chemistry of materials*, 25, 9, 1630-1635 **DOI:** 10.1021/cm400019f
8. <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/vanillin/vanillinh.htm> (28.8.2019)
9. D. F. Taber, S. Patel, T. M. Hambleton, and E. E. Winkel, *Journal of Chemical Education* 2007, **84**, 1158.
10. O. Galović, *Predavanja predmeta: Analitička kemija 2*, Odjel za kemiju, Osijek, 2018.
11. M. Zelić: *Supramolekularna kemija i mehanokmijska sinteza*, Seminar, Zagreb, 2017.
12. R. Kumar , P. K. Sharma, P. S. Mishra. (2012) Review on the Vanillin derivates showing various biological activities. *International Journal of PharmTech Research*.4, 1, 266-279.

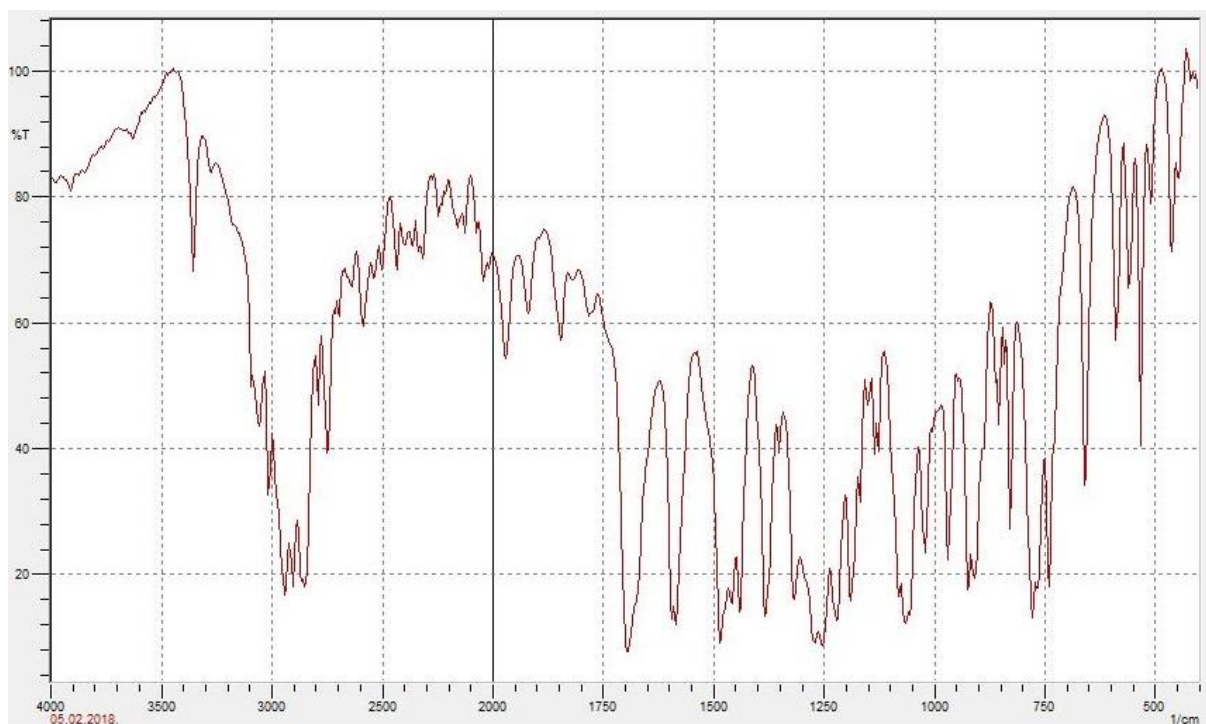
7. DODATAK

7.1. FT-IR spektri dialdehida

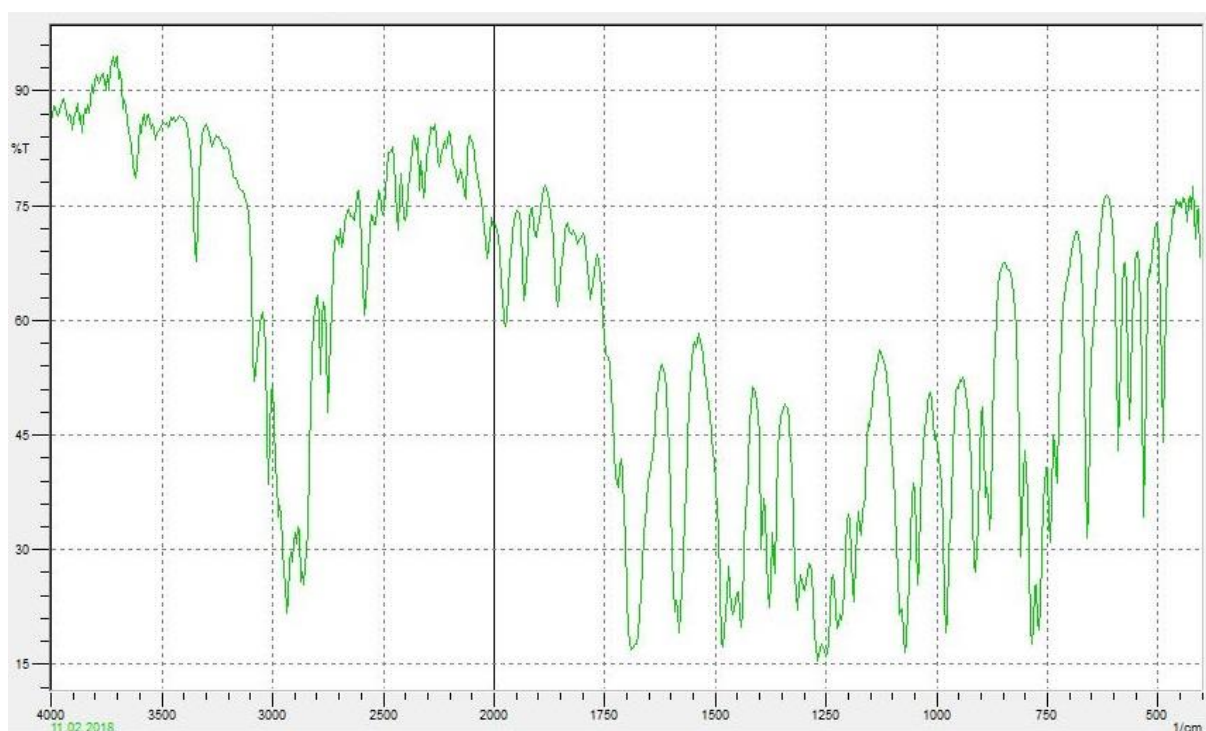
Pri očitavanju spektra dialdehida najvažnije vibracije za identifikaciju nalaze se na valnim brojevima 1250cm^{-1} (C aromatski-O-C istežanje), istežanja CH_2 - skupina mosta između dva aldehida pri $2700\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ te vibracije istežanja $\text{C}=\text{O}$ veze na 1690cm^{-1} .



Slika 11. FT-IR spektar dialdehida Dv4

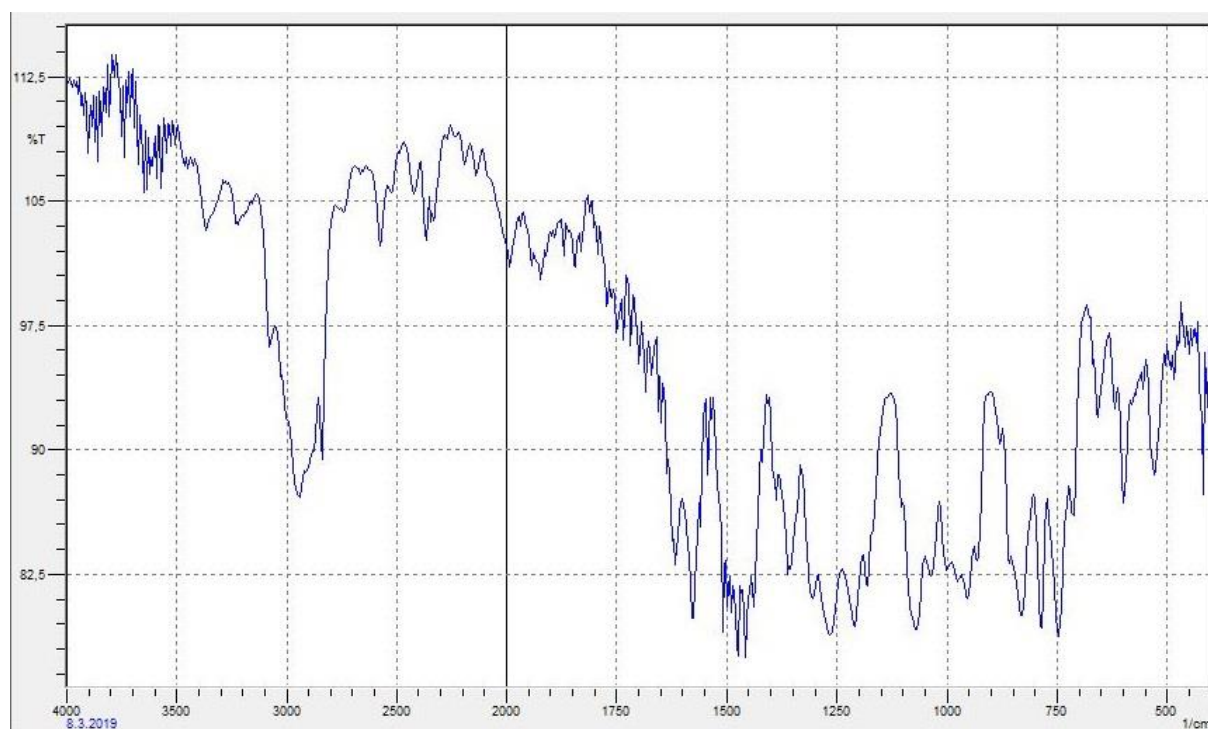


Slika 12. FT-IR spektar dialdehida Dv5

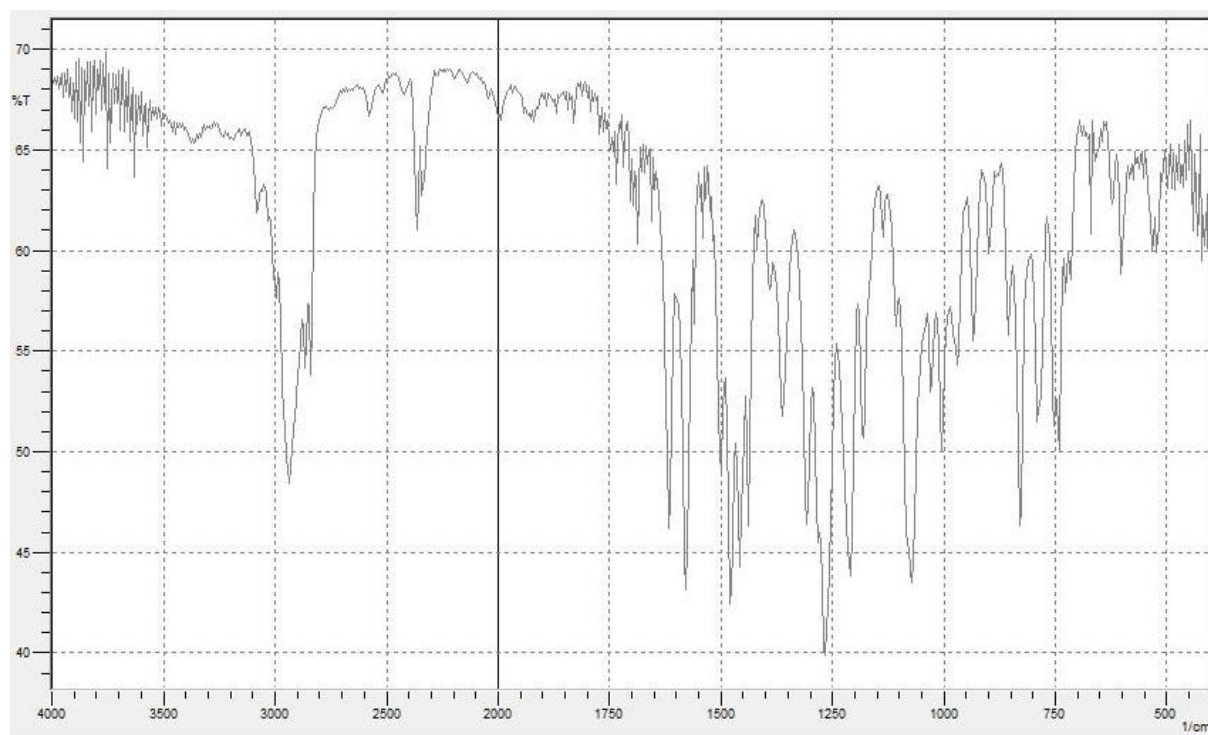


Slika 13. FT-IR spektar dialdehida Dv6

7.2. FT-IR spektri makrocikličkih Schiffovih baza

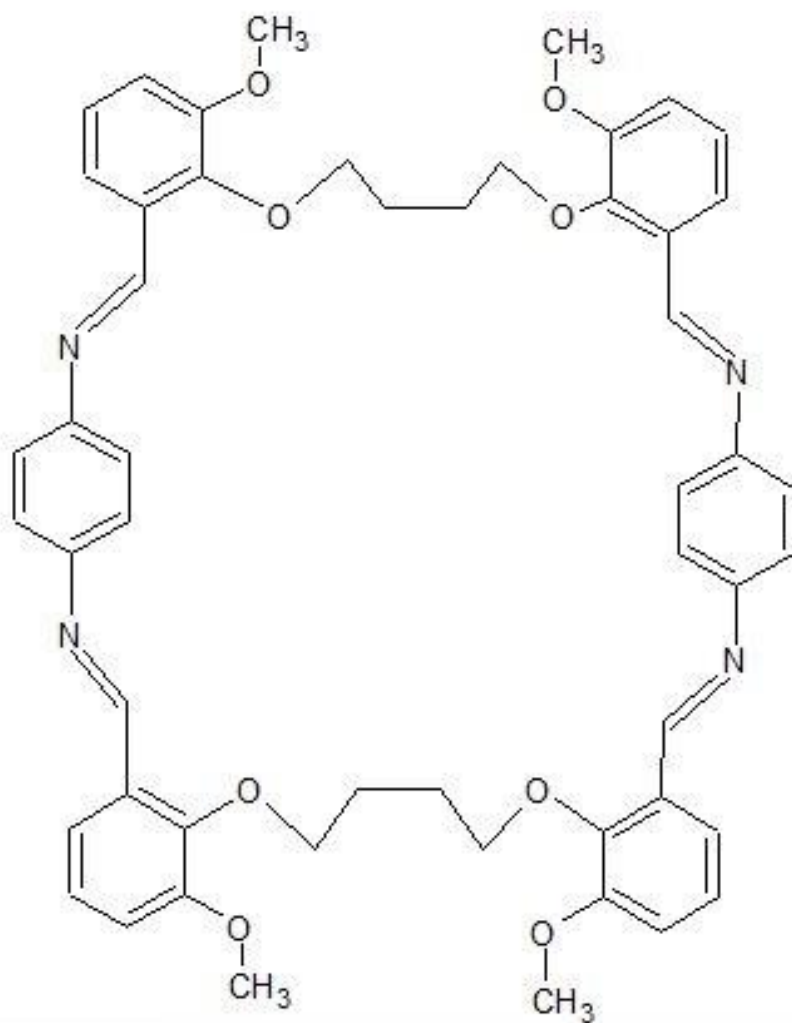


Slika 14. FT-IR spektar p-Dv4

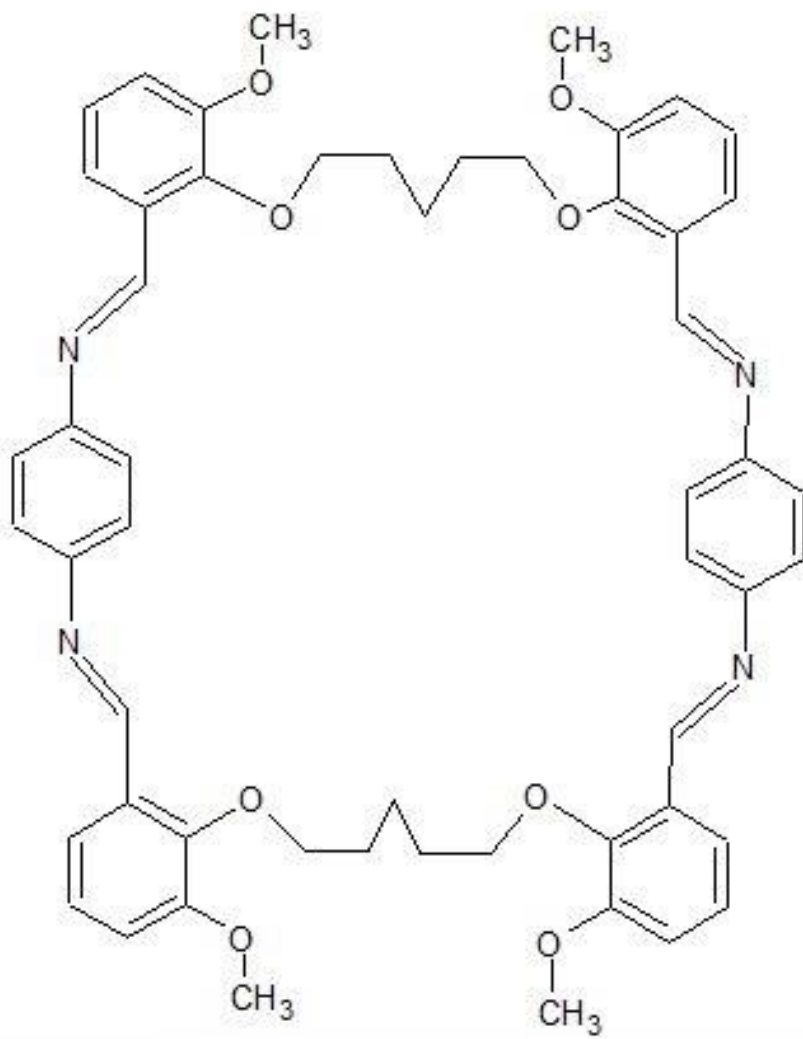


Slika 15. FT-IR spektar p-Dv5

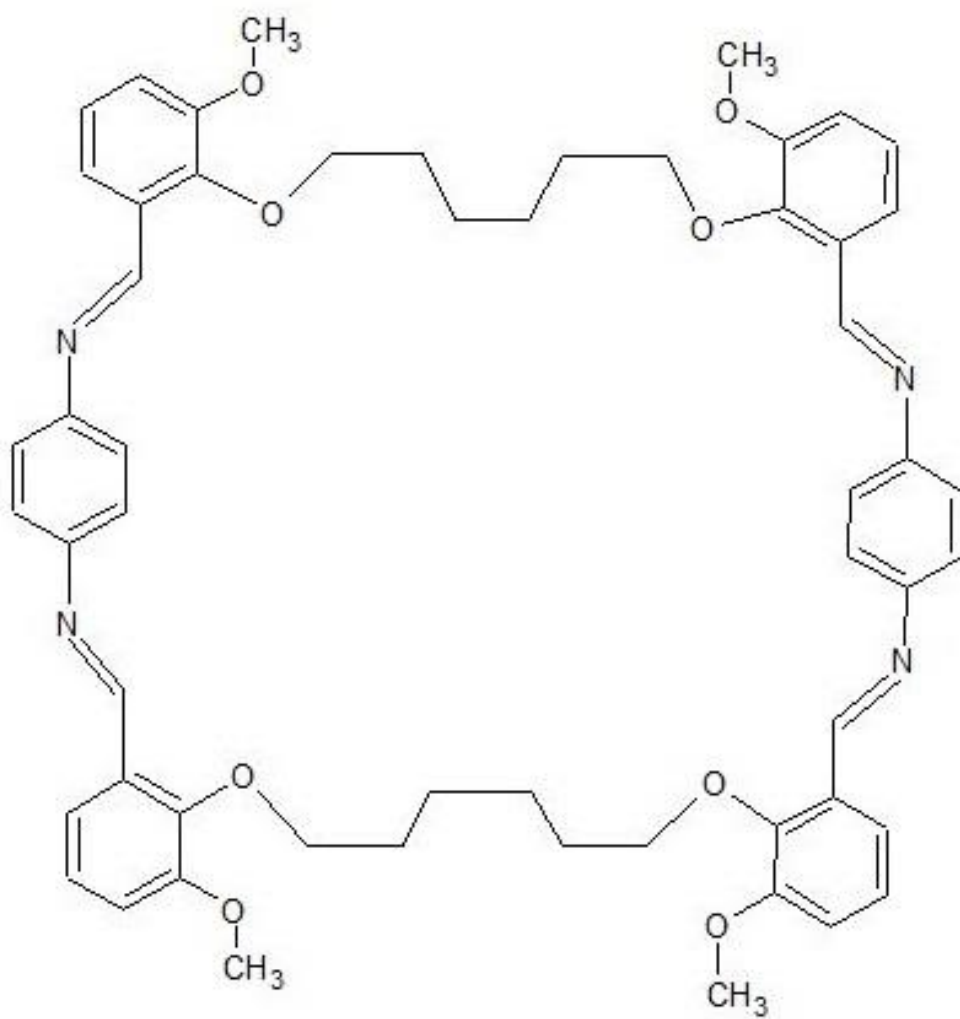
7.3. Pretpostavljene strukture makrocikličkih Schiffovih baza



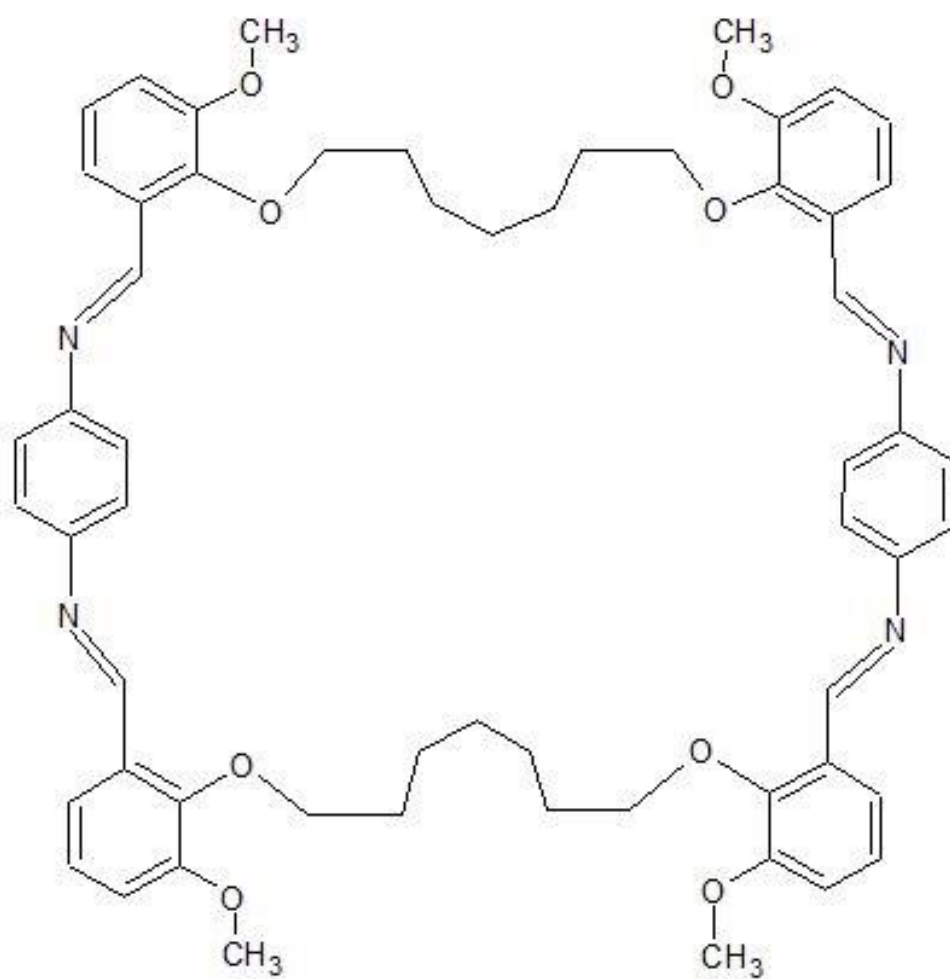
Slika 16. Pretpostavljena struktura p-Dv4



Slika 17. Pretpostavljena struktura p-Dv5



Slika 18. Pretpostavljena struktura p-Dv6



Slika 18. Pretpostavljena struktura p-Dv7