Redukcije aldehida u alkohole

Poplašen, Antonija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:161357

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Antonija Poplašen

Redukcija aldehida u alkohole

Završni rad

Mentor: doc.dr.sc. Tomislav Balić

Neposredni voditelj: Marija Paurević

Osijek, 2020.

Sažetak

Alkoholi su organski spojevi koji sadrže hidroksilnu funkcijsku skupinu (-OH) vezanu na sp^3 hibridizirani ugljikov atom. Za razliku od alkana i alkil halogenida, ova skupina ima dvije reaktivne kovalentne veze, C – O i O – H vezu, koje snažno pridonose fizikalnim svojstvima alkohola. Mogu se pripremiti iz različitih vrsta spojeva, a jedan on načina je redukcijom aldehida. Najčešće korišteni redukcijski reagens pri redukciji aldehida jest $NaBH_4$. U ovom radu sintetizirana su dva alkohola iz odgovarajućih dialdehida. Reakcija je izvedena uz pomoć redukcijskog sredstva $NaBH_4$ u tetrahidrofuranu i etanolu kao reakcijskom mediju. Nastali produkti su karakterizirani FT-IR spektroskopijom i ^1H NMR spektroskopijom, te im je određena temperatura tališta.

Ključne riječi: aldehidi, alkoholi, redukcija, $NaBH_4$

Abstract

Alcohols are organic compounds that contain a hydroxyl functional group (-OH) attached to an sp^3 hybridized carbon atom. Unlike alkanes and alkyl halides, this group has two reactive covalent bonds, the C – O and O – H bonds, which strongly contribute to the physical properties of alcohol. They can be prepared from many different types of compounds, and one way is to reduce the aldehydes. The most commonly used reducing reagents is $NaBH_4$. In this thesis, two alcohols were synthesized from the aldehydes. The reaction was performed using the reducing agent $NaBH_4$ in tetrahydrofuran and ethanol as a reaction medium. Synthesized products were characterized by FT-IR spectroscopy, ^1H NMR spectroscopy, and their melting point was determined.

Key words: aldehydes, alcohols, reduction, $NaBH_4$

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. LITERATURNI PREGLED 2

2.1. Aldehidi 2

2.1.1. Sinteza aldehida 2

2.1.2. Reakcije aldehida 4

2.1.3. Znanstvena istraživanja redukcije aldehida 5

2.1.3. Dialdehidi 6

2.2. Alkoholi 7

2.2.1. Sinteza alkohola 8

2.3. Instrumentalne metode 9

2.3.1. Infracrvena spektroskopija (IR) 9

2.3.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) 11

3. EKSPERIMENTALNI DIO 12

3.1. Sinteza alkohola 12

3.1.1. Priprava 2-[5-{(2-hidroksimetil)fenoksi}pentoksi]fenilmetanol, Do5-OH 12

3.1.2. Priprava 4-[5-{(4-hidroksimetil)fenoksi}pentoksi]fenilmetanol, Dp5-OH 12

4. REZULTATI I RASPRAVA 14

4.1. Rezultati FT-IR spektroskopije spoja Do5-OH 14

4.2. Rezultati FT-IR spektroskopije spoja Dp5-OH 15

4.3. Rezultati ^{1}H NMR spektroskopije spoja Do5-OH 16

4.4. Rezultati ^{1}H NMR spektroskopije spoja Dp5-OH 17

5. ZAKLJUČAK 19

6. LITERATURNI PREGLED 20

7. PRILOZI 22

1. UVOD

Kemijska redukcija aldehida u odgovarajuće alkohole dobro je poznata reakcija koja se može izvesti pomoću različitih reagenasa. Međutim, neke funkcijske skupine, poput ketonske, iminske ili epoksidne, mogu ometati reakciju i učiniti ju jedva selektivnom. Prema tome, enzimska redukcija je alternativna metoda jer je selektivnost koju pokazuju enzimi iznimno veća. Kemoselektivnost redukcijskog sredstva je vrlo važna jer je redukcija karbonilne skupine u odnosu na ostale reducibilne skupine teška.

Redukcija tekućih ili čvrstih aldehida uporabom natrijevog borhidrida ($NaBH_4$) ili kalijevog borhidrida (KBH_4) u alkoholu ili vodi kao otapalu opći je i učinkovit postupak za pripravu alkohola. $NaBH_4$ je jeftina, lako dostupna sol i jedan od najboljih izvora hidrida za redukciju aldehida u odgovarajuće alkohole. Obično se reakcija s $NaBH_4$ odvija u protonskim otapalima, kao što je metanol. Iako su borhidridi relativno stabilne krutine, njihov kontakt s vlagom može uzrokovati razgradnju oslobođenjem plinovitog vodika. Stoga su potrebne odgovarajuće mjere opreza prilikom provođenja reakcije, kao i tijekom transporta i skladištenja [1].

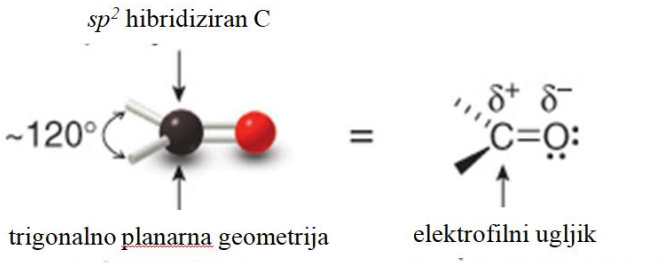
Cilj ovog završnog rada je sinteza alkohola iz odgovarajućih dialdehida metodom redukcije uz pomoć $NaBH_4$ kao reduktivnog sredstva.

Prva faza rada obuhvaćala je sintezu alkohola iz odgovarajućih dialdehida. U drugoj fazi rada odrađeno je pročišćavanje priređenih spojeva i njihova identifikacija spektroskopskim metodama (IR i ^1H NMR).

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Aldehidi

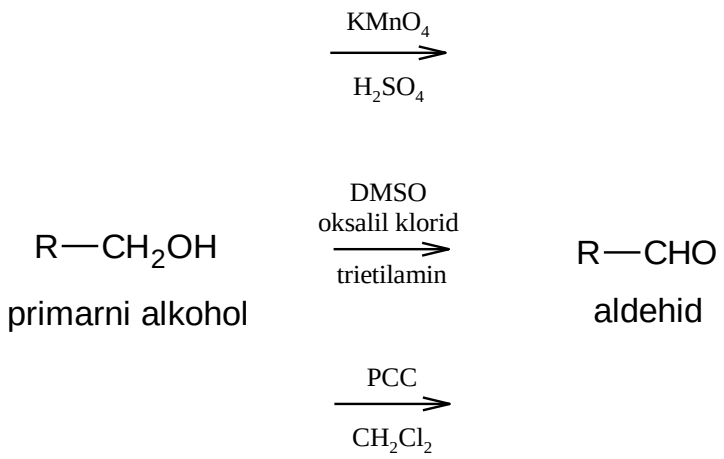
Aldehidi su organski spojevi koji sadrže karbonilnu funkcionalnu skupinu, -CHO. Za razliku od ketona, koji imaju dvije alkilne ili arilne skupine vezane na karbonilni ugljik, aldehidi sadrže najmanje jedan vodikov atom vezan za karbonilni ugljik. Karbonilna skupina je sp^2 hibridizirana i u trigonalno planarnoj geometriji što je čini sterički nezahtjevnom (*Slika 1.*). Elektronegativni atom kisika polarizira karbonilnu skupinu, čineći karbonilni ugljik ekektrofilnim. Iz tog razloga, aldehidi podliježu reakcijama nukleofilne adicije [2].



Slika 1. Karbonilna skupina [2]

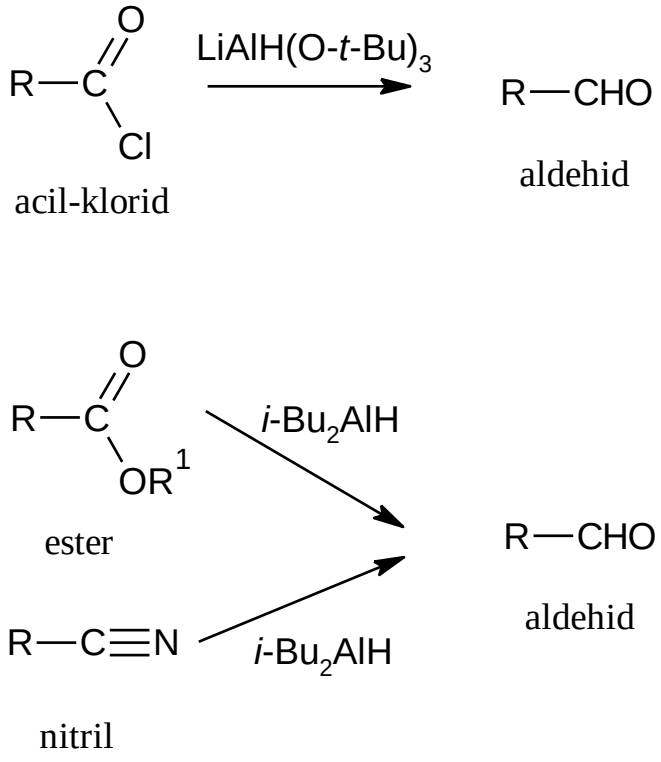
2.1.1. Sinteza aldehida

Aldehidi se mogu dobiti oksidacijom primarnih alkohola, Swern-ovom oksidacijom i oksidacijom sa PCC (piridinijev klorkromat). Prilikom sinteze aldehida potrebno je koristiti određene katalizatore kako ne bi došlo do oksidacije aldehida u karboksilne kiseline (*Slika 2.*) [2, 3].



Slika 2. Oksidacijske reakcije dobivanja aldehida

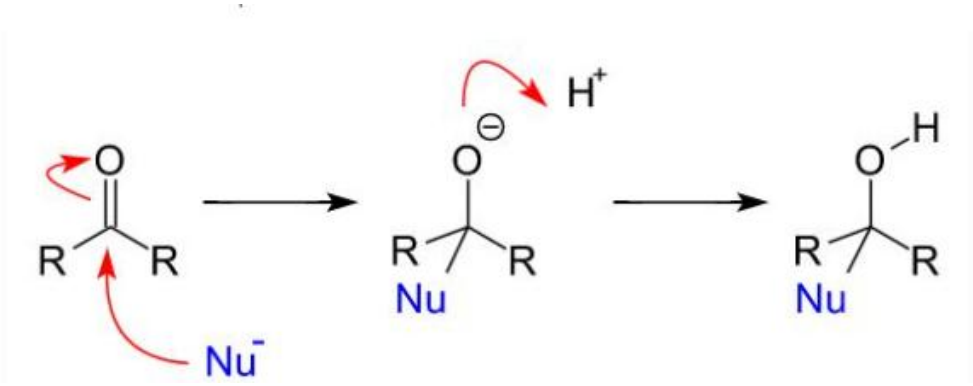
Redukcija karboksilne kiseline se ne može zaustaviti na aldehidu, već se reducira do alkohola. Međutim, dobivanje aldehida redukcijom se može postići korištenjem reaktivnih derivata karboksilnih kiselina, kao što su kiselinski kloridi, esteri i nitrili (*Slika 3.*), u reakciji s manje reaktivnim izvorom hidrida, kao što je litijev tri-tert-butoksi-aluminijev hidrid (LiAlH(O-*t*-Bu)$_3$) i diizobutil-aluminijev hidrid (*i*-Bu$_2$AlH ili DIBAL-H) [2, 4].



Slika 3. Redukcijske sinteze aldehida

2.1.2. Reakcije aldehida

Aldehidi su općenito reaktivniji spojevi od ketona. Zbog manje steričke smetnje, ugljik karbonilne skupine aldehida je elektofilniji, pri čemu aldehidi podliježu reakcijama nukleofilne adicije. Kod karbonilnih spojeva C=O veza je polarna. Zbog relativno veće elektronegativnosti atoma kisika, elektronska gustoća je veća u blizini kisikova atoma. To dovodi do stvaranja djelomično negativnog naboja na atomu kisika i djelomično pozitivnog naboja na karbonilnom ugljiku [5, 6]. Budući da karbonilni ugljik posjeduje djelomično pozitivni naboj, ponaša se kao elektrofil. U reakciji sa jakim nukleofilima (HCN, R-OH, H_2O, R-SH, R-NH_2, $NaBH_4$) dolazi do pucanja π-veze i nastajanja σ-veze između karbonilnog ugljika i nukleofila (*Slika 4.*).



Slika 4. Mehanizam nukleofilne adicije [5]

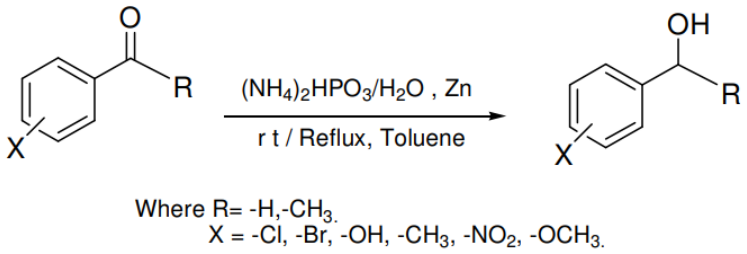
Budući da su aldehidi jaki reducensi, mogu se oksidirati u odgovarajuće karboksilne kiseline uz pomoć oksidacijskih sredstava kao što su Tollensov[1] i Fehlingov reagens[2].

[1] Tollensov reagens („test srebrnog zrcala“) je amonijačna otopina srebrova nitrata. U reakciji s aldehidima, reduciraju se Ag^+ ioni i izlučuje se elementarno srebro.

[2]Fehlingov reagens je smesa otopina Fehling I (vodena otopina bakrova (II) sulfata) i Fehling II (vodena otopina kalij natrij tartarata). Aldehidi reduciraju bakrove ione pri čemu nastaje crvenkastosmeđi talog bakrova (I) oksida, Cu_2O.

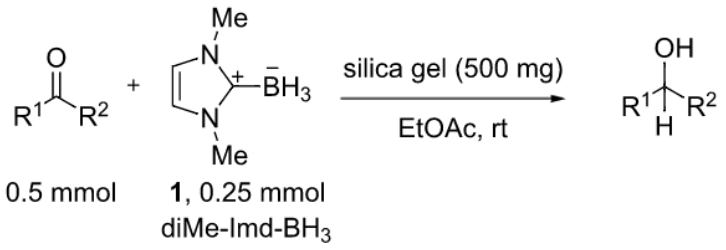
2.1.3. Znanstvena istraživanja redukcije aldehida

Kumar i Gowda (2011.) razvili su blagu i učinkovitu reakciju redukcije aromatskih aldehida i ketona u odgovarajuće alkohole koristeći komercijalnu cinkovu prašinu kao katalizator i diamonijev hidrogenfosfit kao donor vodika. Međutim, uočeno je da prisutnost elektron akceptorskih skupina povećava brzinu redukcije karbonilne skupine, dok prisutnost elektron donorskih skupina usporava redukciju. Iz tog razloga, trimetoksibenzaldehid nije bilo moguće reducirati u odgovarajući alkohol.



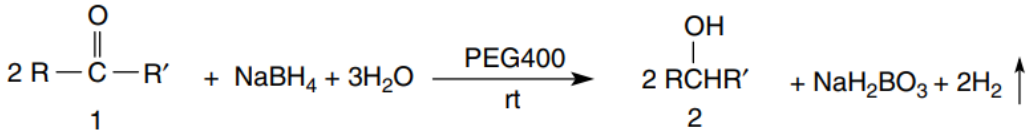
Slika 5. Redukcija aldehida i ketona u odgovarajuće alkohole uporabom diamonijevog hidrogenfosfita i cinkove prašine [7]

Lamm i sur. (2013.) predstavili su redukciju aldehida i ketona lako dostupnim N-heterocikličkim karben boranom (NHC), 1,3-dimetilimidazol-2-iliden boranom u octenoj kiselini koja potiče redukciju. Aldehidi se reduciraju tijekom 1-24 h pri sobnoj temperaturi.



Slika 6. Redukcija aldehida i ketona uz pomoć NHC [1]

Nadalje, Cao i sur. (2005.) predložili su redukciju aldehida koristeći $NaBH_4$ kao redukcijsko sredstvo i polietilen glikol (PEG) kao katalizator. Reakciju su provodili uz minimalne količine vode i u odsutnosti organskih otapala. Posljednjih godina, polietilen glikoli pronašli su veliku industrijsku primjenu kao katalizatori faznog prijenosa ili kao analozi cikličkog krunskog etera. PEG400 pokazao se kao poželjan katalizator u nevodenim heterogenim reakcijama zbog stabilnosti, niske cijene, dostupnosti i netoksičnosti.



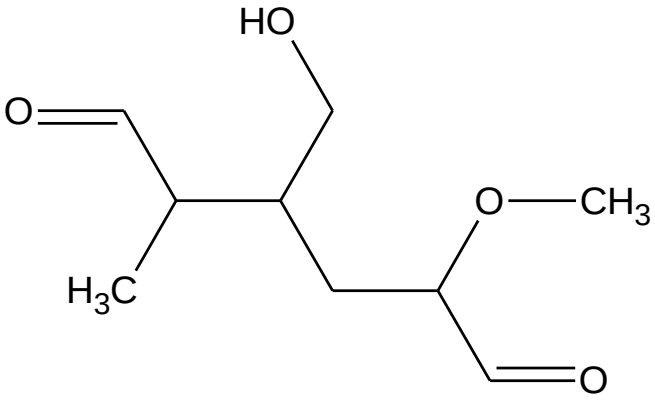
Slika 7. Redukcija aldehida i ketona pomoću katalizatora PEG400 [8]

De Vries i Kellogg (1980.) razvili su učinkovitu redukciju aldehida i ketona natrijevim ditionatom ($Na_2S_2O_4$). Potpunu redukciju postigli su suviškom $Na_2S_2O_4$ u dioksanu [9].

Setamdideh i Zeynizadeh (2006.) proveli su redukciju aldehida i ketona u sustavu $NaBH_4$/C (ugljik). Reakcije su provodili u tetrahidrofuranu (THF) kao otapalu pri sobnoj temperature. Sve reakcije odvijale su se brzo i u visokim prinosima [10].

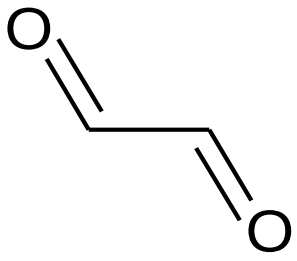
2.1.3. Dialdehidi

Dialdehidi su organski spojevi koji sadrže dvije aldehidne skupine, a nastaju reakcijama intermolekularne kondenzacije ili reakcijama polimerizacije. Dialdehidi se dobivaju reakcijom aldehida i dugolančanog alkilhalogenida, pri čemu reakcija zahtijeva specifične uvjete i katalizatore. U svakodnevnom životu primijenjuju se najviše u industriji i medicini. Posebno je zanimljiva modifikacija prirodnog škroba iz pšenice i kukuruza, pri čemu je periodičnom oksidacijom dobiven polisaharid dialdehidni škrob (*Slika 8.*) [11]. Dialdehidni škrob ima široku primjenu u industriji, posebno u industriji papira, tekstila, ljepila i premaza, gdje se pokazalo da poboljšava čvrstoću proizvoda [12].



Slika 8. Disaharidni škrob

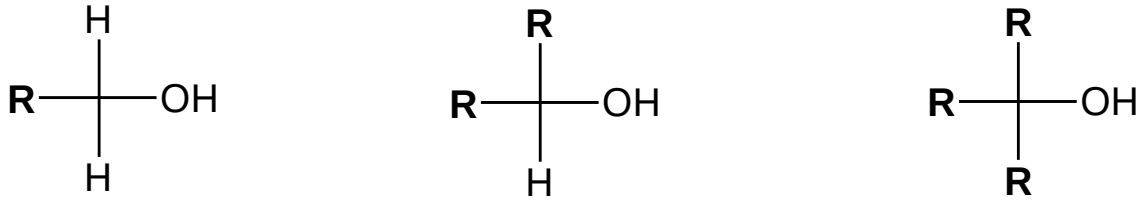
Glioksal (*Slika 9.*), poznat kao etandial ili oksalaldehid, najjednostavniji je dialdehida molekulske formule $C_2H_2O_2$. Pojavljuje se kao žuta kristalna tvar, vrlo je reaktivan, te lako polimerizira na vlažnom zraku. Koristi se u tekstilnoj industriji za sprječavanje gužvanja i skupljanja tkanine, kao pesticide i dezinfekcijsko sredstvo, te se koristi kao zamjena za formaldehid u tekućinama za balzamiranje [13, 14].



Slika 9. Struktura glikosala

2.2. Alkoholi

Alkoholi su organski spojevi koji sadrže hidroksilnu skupinu (-OH) vezanu na sp^3 hibridizirani atom ugljika. Prema broju hidroksilnih skupina dijele se na jednovalentne, dvovalentne, trovalentne i viševalentne alkohole, a prema položaju ugljikova atoma (*Slika 10.*) na koji je –OH skupina vezana mogu biti primarni (1°), sekundarni (2°) i tercijarni (3°) [2, 6, 15].



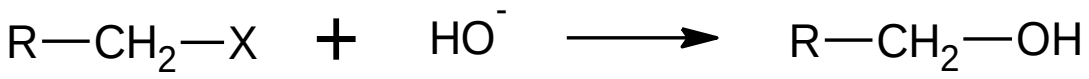
a) b) c)

Slika 10. Podjela alkohola: a) 1°, b) 2°, c) 3°

Zbog prisutnosti međulomekulskih sila (vodikove veze), alkoholi imaju viša vrelišta od odgovarajućih alkana. Niži alkoholi (1-4 C-atoma) se potpuno miješaju s vodom u svim omjerima, dok se porastom ugljikovodičnog lanca smanjuje topljivost zbog utjecaja alkilnog lanca koji je nepolaran i hidrofoban. Karakteristična osobina alkohola je da pokazuju amfoterna svojstva, odnosno mogu reagirati kao kiseline i kao baze. Polarizacija O–H veze čini vodikov atom djelomično pozitivnim, pri čemu se u baznoj sredini lako odvaja. Na taj način alkohol se ponaša kao slaba kiselina. Suprotno tomu, u prisutnosti jakih kiselina, alkoholi djeluju kao baze i prihvaćaju protone. To im omogućuje elektronski par na kisikovom atomu koji ih čini baznim i nukleofilnim [6, 15].

2.2.1. Sinteza alkohola

Alkoholi se mogu pripraviti reakcijama nukleofilne suprstitucije drugoga reda (S_N2) iz odgovarajućeg alkil halogenida pomoću jakih nukleofila (*Slika 11.*). Za sintezu alkohola često se koristi hidroksidni nukleofil, te soli poput NaOH i KOH, budući da su jeftine i lako dostupne.



Slika 11. Priprava alkohola S_N2 reakcijom

Jedan od načina priprave alkohola je redukcija karbonilnih spojeva (aldehida i ketona) pomoću redukcijski reagenasa poput $NaBH_4$, $LiAlH_4$ i Raney nikal.

Alkoholi se industrijski mogu dobiti kiselo kataliziranom hidratacijom alkena i vrenjem ugljikohidrata. U proizvodnji alkoholnih pića, alkohol se proizvodi od škrobnih ili šećernih sirovina vrenjem pomoću kvasca [16].

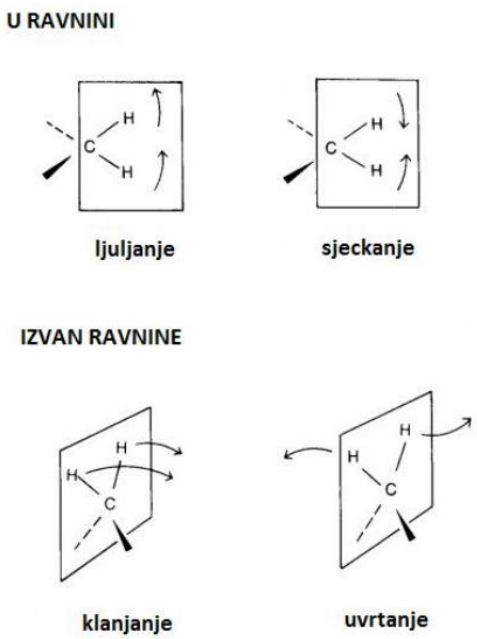
2.3. Instrumentalne metode

2.3.1. Infracrvena spektroskopija (IR)

Infracrvena spektroskopija je jedna od najčešće korištenih metoda prilikom identifikacije organskih spojeva, točnije funkcijskih skupina koje se nalaze u molekulama, a temelji se na interakciji molekula s IR zračenjem. IR zračenje je elektromagnetsko zračenje u rasponu valnih duljina od 4000 do 400 cm^{-1}. Kada molekula apsorbira IR zračenje, dolazi do pobuđivanja molekulskih vibracija, a time i jače vibriranje samih molekula. Molekulske vibracije koje uzrokuje IR zračenje su: istezanje koje utječe na duljinu veze i savijanje kojim se mijenja kut veze (*Slika 12.*, *Slika 13.*) [17, 18].



Slika 12. Vibracije istezanja: simetrično i asimetrično [17]



Slika 13. Vibracije savijanja: ljuljanje i sjeckanje (u ravnini), klanjanje i uvrtanje (izvan ravnine) [17]

IR spektri mogu se dobiti mjerenjem apsorpcije, emisije ili refleksije IR zračenja, te iz njega možemo iščitati važne informacije o molekulskoj strukturi spoja, kao i o samoj prirodi spoja. Svaki IR spektar sastoji se od dva područja: područje otiska prsta i područja funkcijskih skupina [2, 19].

Najčešće korišteni instrument u IR spektroskopiji je FT-IR spektrometar. Glavni dijelovi FT-IR spektrometra su: izvor zračenja, interferometar, uzorak, detektor i računalo. Izvor zračenja je obično Globar koji se sastoji od silicijeva karbida u obliku spirale ili štapića, a obzirom da je to termički izvor, zagrijava se do oko 1500 K. Interferometer u FT-IR spektrometru ima ulogu monokromatora, odnosno dijeli upadno IR zračenje u dva snopa. Svaki snop prolazi kroz svoj optički put, a zatim se sastaju i prolaze kroz uzorak. Detektori pretvaraju optičke signal u električne.

Za razliku od klasičnog IR spektrometra, prednost FT-IR spektrometara je mogućnost mjerenja svih frekvencija istovremeno, čime se ujedno smanjuje vrijeme potrebno za analizu [20]. Takav način rada omogućuje korištenje Michelson-ovog interferometra koji sadrži razdjelnik koji ulaznu zraku raspršuje na dvije zrake. Jedna zraka reflektira se od ravno

nepomično zrcalo, a druga zraka reflektira se od pomičnog zrcala. Rezultat toga je interferencija tih dviju zraka, a signal koji sadrži informacije o frekvenciji naziva se interferogram iz kojeg se pomoću Fourierovih transformacija dobiva IR spektar određene molekule.

Karbonilne skupine aldehida pokazuju vibracije u rasponu od 1740 do 1720 cm^{-1} i od 1720 do 1680 cm^{-1}. Karakteristični signal kod aldehida je veza koja pokazuje vibracije od 2900 do 2700 cm^{-1} [21, 22].

Karakteristična apsorpcija alkohola je široka vrpca –OH skupine koja pokazuje vibracije od 3550 do 3200 cm^{-1} [23].

2.3.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

NMR spektroskopija je važna metoda za identifikaciju organskih spojeva, a temelji se na apsorpciji energije jezgre atoma smještenih u magnetskom polju. Elementarne čestice atoma karakterizira svojstvo koje se naziva spin. Prilikom djelovanja jakog magnetnog polja, može doći do apsorpcije elektromagnetnog zračenja koje uzrokuje prijelaze između spinskih stanja [18].

Organske molekule pretežno se sastoje od atoma ugljika i vodika, stoga se NMR spektroskopijom proučavaju jezgre ova dva atoma.

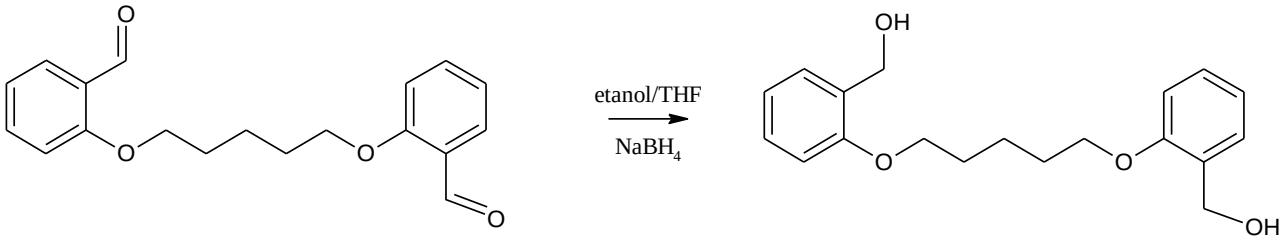
Spektralni parametri NMR-a su konstanta sprege spin – spin, kemijski pomak i zasjenjenje. Kemijski pomak je mjera koliko je neki signal udaljen od standardnog rezonancijskog signala, a izražava se u ppm. Kao standard prilikom mjerenja često se koristi tetrametilsilan (TMS) iz razloga što njegovi protoni i ugljici daju oštre apsorpcijske signale i apsorbiraju energiju pri višem magnetskom polju u odnosu na ostale organske molekule. Konstanta sprege je razmak između vrpca u multipletu. Prema multipletnosti signali se dijele na singlet (s), dublet (d), triplet (t), kvartet (q) itd [23].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Sinteza alkohola

3.1.1. Priprava 2-[5-{(2-hidroksimetil)fenoksi}pentoksi]fenilmetanol, Do5-OH

2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehid (Do5) (0,2 g; 0,65 mmol) pomiješan je u okrugloj tikvici u smjesi otapala etanola (1,5 mL) i THF (1,5 mL). $NaBH_4$ (0,01 g) polako je dodan u reakcijsku smjesu koja se miješala na magnetskoj miješalici 2 h, a zatim 10 h pod refluksom. $NaBH_4$ se u istoj količini dodavao 5 puta svakih 10 minuta. Nakon završetka reakcije, otapalo je iz reakcijske smjese uklonjeno rotacijskim isparivačem, te je dodana voda (150 mL). Dobiveni produkt (Do5-OH) identificiran je TLC kromatografijom u sustavu otapala etanol:heksan (1:2). Prije identifikacije instrumentalnim metodama, produkt je pročišćen ekstrakcijom u diklormetanu (3 x 30 mL) i sušen u bezvodnom $MgSO_4$ (m = 0,053 g; t_t = 68,17 °C; iskorištenje reakcije = 73,5 %)

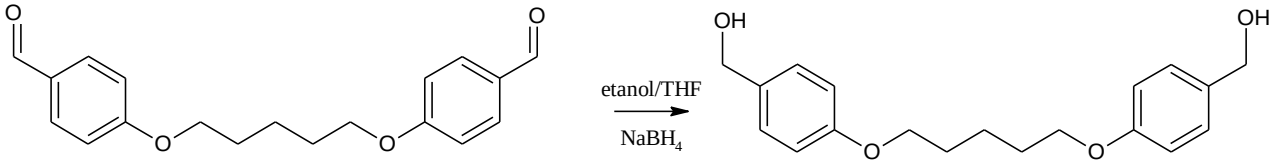


Slika 14. Shema sinteze alkohola Do5-OH

3.1.2. Priprava 4-[5-{(4-hidroksimetil)fenoksi}pentoksi]fenilmetanol, Dp5-OH

4-[5-(4-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehid (Dp5) (0,02 g; 0,65 mmol) pomiješan je u okrugloj tikvici sa otapalima etanolom (1,5 mL) i THF (1,5 mL). Za razliku od Do5, Dp5 se nije otopio, te je dodano još THF (2 x 1,5 mL) nakon čega se dialdehid otopio. U reakcijsku smjesu dodan je $NaBH_4$ (0,01 g). $NaBH_4$ je dodavan u istoj količini 5 puta svakih 10 minuta. Reakcija se odvijala 2h na magnetskoj miješalici u kupelji sa hladnom vodom, a zatim 10 h pod refluksom. Nakon reakcije, otapalo iz reakcijske smjese uklonjeno je rotacijskim isparivačem i dodana je voda (150 mL). Dobiveni produkt (Dp5-OH) identificiran je TLC kromatografijom u sustavu otapala etanol:heksan (1:2). Produkt je pročišćen ekstrakcijom u

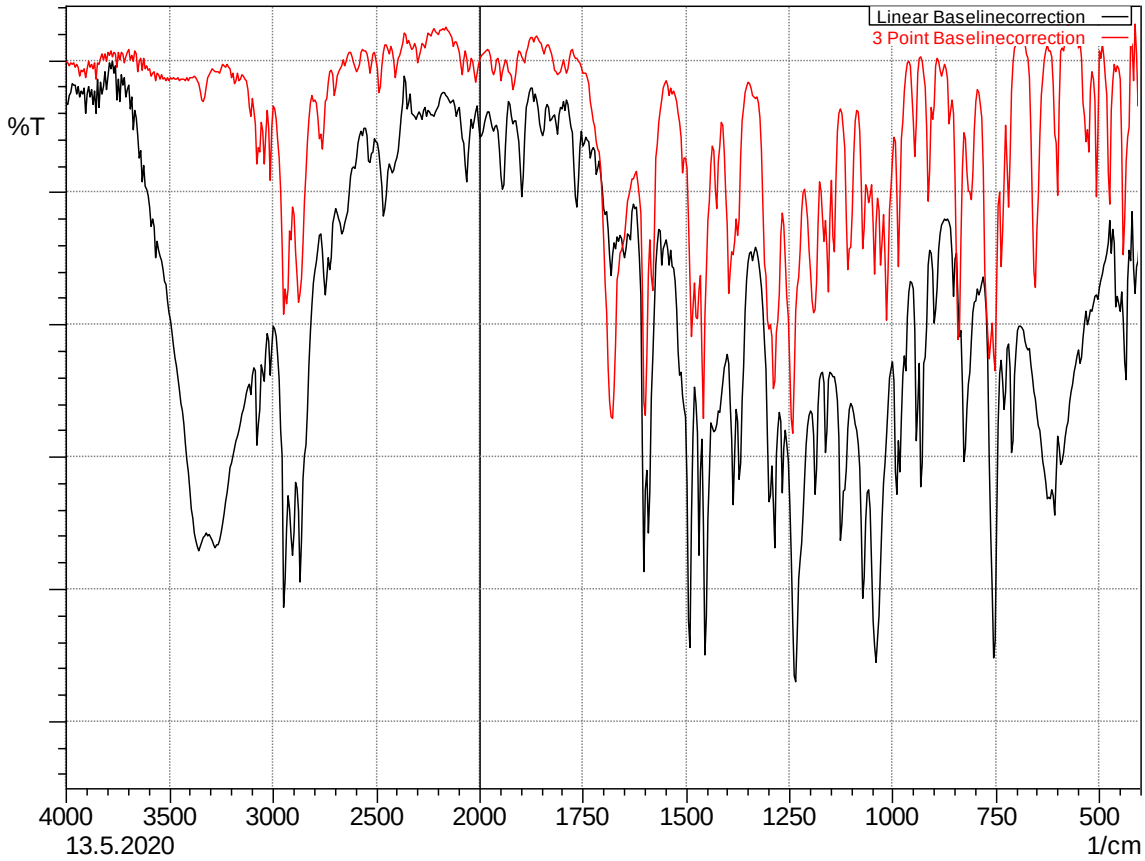
diklormetanu (3 x 30 mL) i sušen u bezvodnom $MgSO_4$ (m = 0,068 g; t_t = 88,48 °C; iskorištenje reakcije = 66 %).



Slika 15. Shema sinteze alkohola Dp5-OH

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati FT-IR spektroskopije spoja Do5-OH

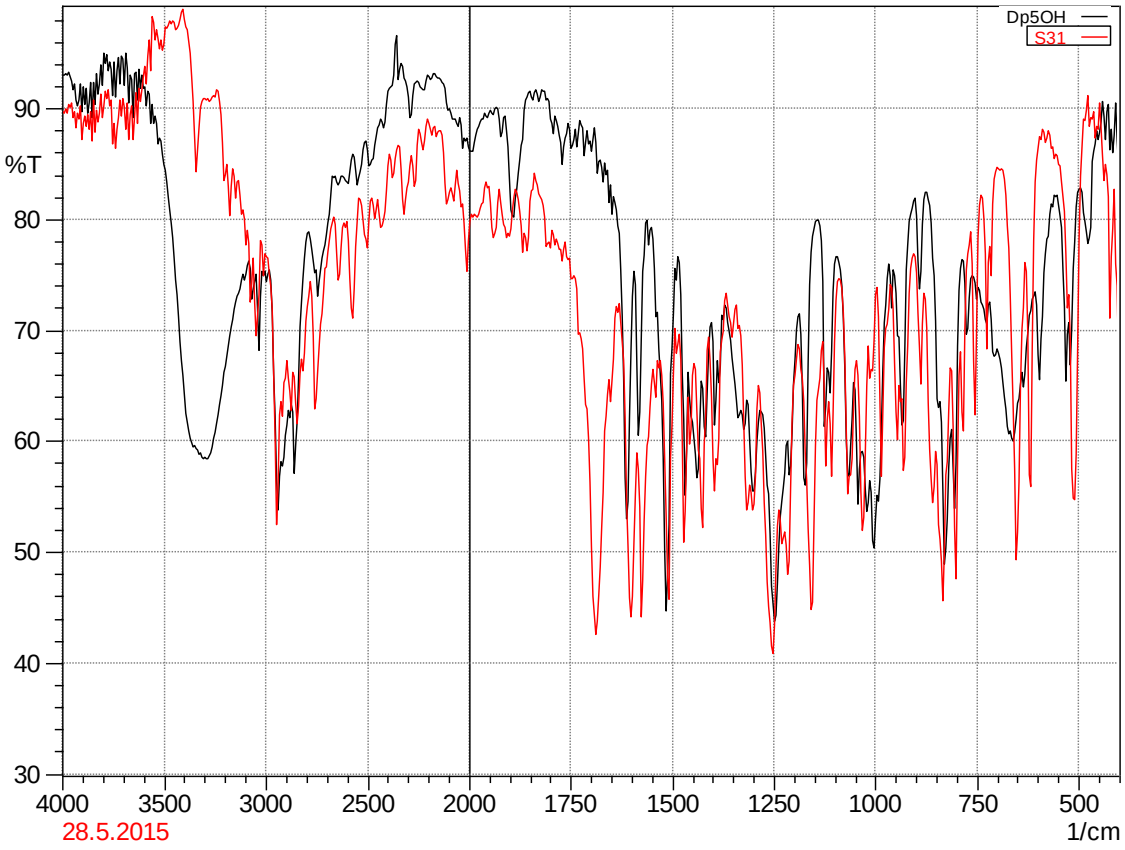


Slika 16. FT-IR spektri Do5-OH (crno) i Do5 (crveno)

Na *Slici 16.* prikazani su IR spektri Do5 (crveno) i Do5-OH (crno). Do5 je dialdehid koji je u ovom radu reduciran do alkohola Do5-OH pomoću redukcijskog sredstva $NaBH_4$. U IR spektru priređenog spoja (Do5-OH) može se uočiti nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma koji potvrđuju molekulsku građu spoja. Prisutnost istezne vibracije pri 3380 cm^{-1} može se pripisati OH skupini, te vibracije pri 1040 cm^{-1} C – OH skupini. U spektru dialdehida Do5 (crveno) te vibracije nisu prisutne. C_{Ar} – O – C istezanja pri 1242 cm^{-1}, C_{Ar} – O pri 1012 cm^{-1} i istezanja CH_2 skupine pri 2947 i 2873 cm^{-1} upućuju na prisutnost alifatskog lanca povezanog putem eterskog kisika na benzensku jezgru. U spektru se može

uočiti maksimum tipičan za *ortho*-supstituirani benzenski prsten pri 765 cm^{-1}, te istezne vibracije benzenskog prstena pri 1600 cm^{-1}.

4.2. Rezultati FT-IR spektroskopije spoja Dp5-OH

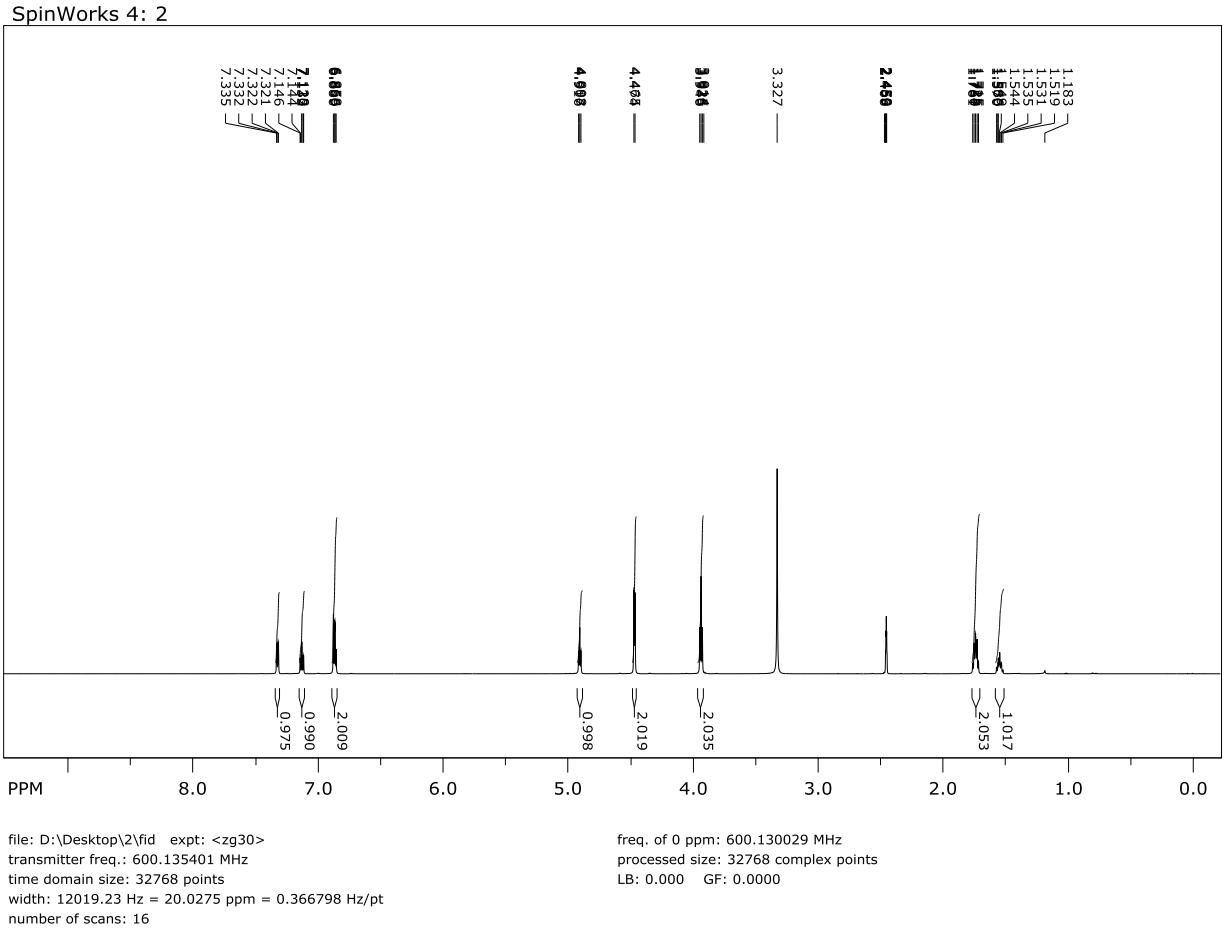


Slika 17. FT-IR spektri Dp5-OH (crno) i Dp5 (crveno)

U IR spektru priređenog spoja (Dp5-OH) može se uočiti nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma koji potvrđuju molekulsku građu spoja. Prvenstveno, to su istezne vibracije OH skupine pri 3329 cm^{-1} i vibracije C – OH skupine pri 1021 cm^{-1}, dok u spektru dialdehida Dp5 (crveno) te vibracije nisu prisutne. C_{Ar} – O – C istezanja pri 1250 cm^{-1}, C_{Ar} – O pri 1004 cm^{-1} i istezanja CH_2 skupine pri 2947 i 2873 cm^{-1} upućuju na prisutnost alifatskog lanca povezanog putem eterskog kisika na benzensku jezgru. U spektru se može

uočiti maksimum tipičan za *para*-supstituirani benzenski prsten pri 834 i 802 cm^{-1}, te C=C istezne vibracije benzenskog prsten pri 1612 cm^{-1}.

4.3. Rezultati ^{1}H NMR spektroskopije spoja Do5-OH

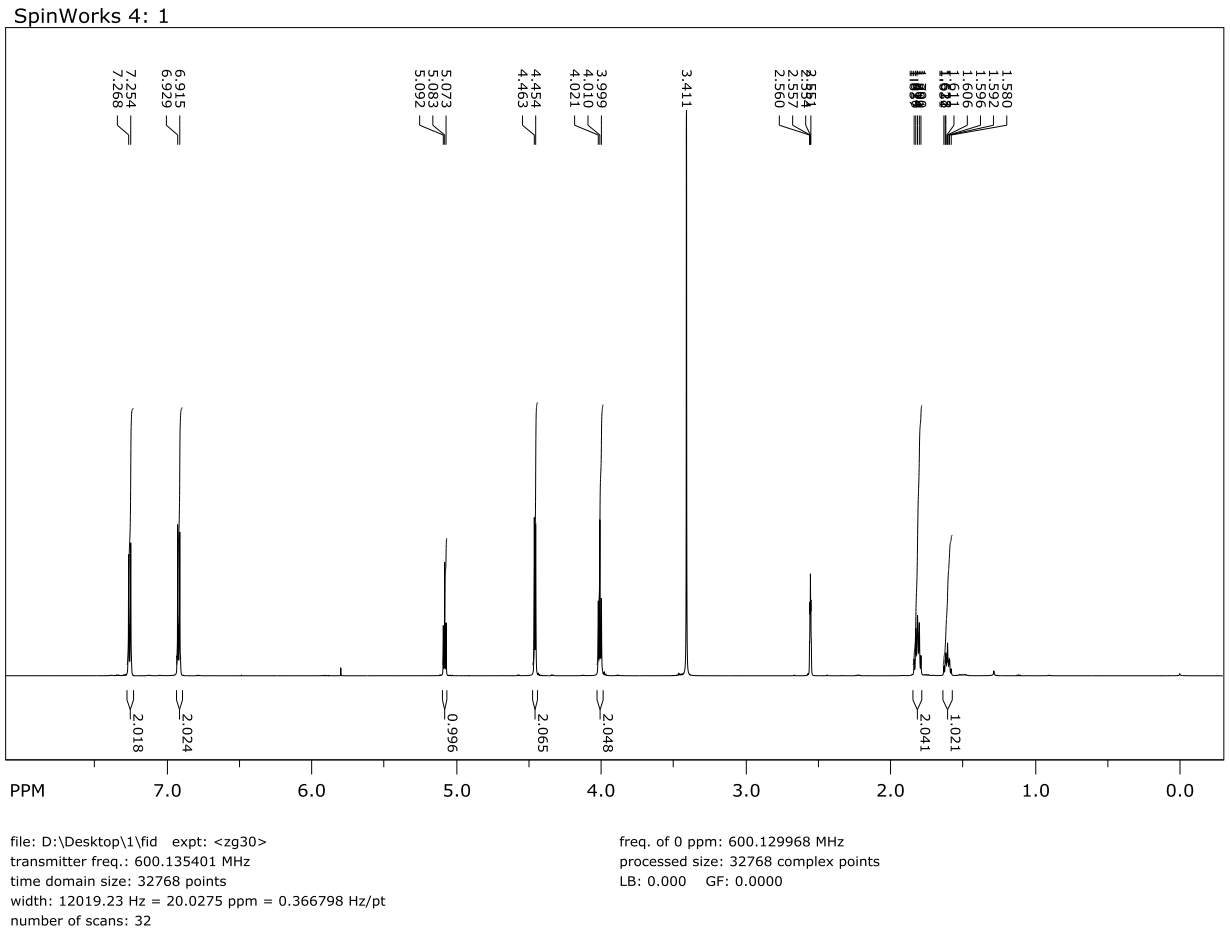


Slika 18. ^{1}H NMR spektar spoja Do5-OH

Podaci dobiveni ^{1}H NMR-om spoja Do5-OH pokazuju jasne signale u području od 1,18 ppm do 7,33 pmm. Pri višim kemijskim pomacima (7,33 ppm, 7,12 ppm, 6,88 ppm i 6,86 ppm) ističu se četiri jasna signala vodikovih atoma karakterističnih za benzensku strukturu. Nadalje, signal pri 4,90 ppm pripisuje se vodikovom atomu –OH skupine. Triplet pri 3,39 ppm nastaje zbog H-3, dok multiplet nastaje uslijed djelovanja H-5 vodikovih atoma.

Asignacija ^{1}H NMR kemijskih pomaka analiziranog spoja nalazi se u ***prilogu 1.*** (*Tablica 1.*).

4.4. Rezultati ^{1}H NMR spektroskopije spoja Dp5-OH



Slika 19. ^{1}H NMR spektar spoja Dp5-OH

Na ^{1}H NMR spektru spoja Dp5-OH uočavaju se signali od 1,58 ppm do 7,27 ppm. Pri višim frekvencijama (7,27 ppm, 7,26 ppm, 6,93 ppm i 6,92 ppm) ističu se četiri jasna signala vodikovih atoma karakterističnih za benzensku strukturu. Signal pri 5,09 ppm pripisuje se vodikovom atomu –OH skupine. Triplet pri 4,01 ppm nastaje zbog H-5, dok multiplet nastaje

uslijed djelovanja H-7 vodikovih atoma. Asignacija ^{1}H NMR kemijskih pomaka analiziranog spoja nalazi se u ***prilogu 1.*** (*Tablica 2.*).

5. ZAKLJUČAK

Redukcijske reakcije dialdehida izvrsno su polazište za sintezu odgovarajućih alkohola. Prilikom redukcije dialdehida korišteno je redukcijsko sredstvo $NaBH_4$, a reakcija se provodi u etanolu i tetrahidrofuranu kao reakcijskom mediju. Budući da su priređeni alkoholi dobiveni u relativno visokim prinosima, $NaBH_4$ se pokazao kao odgovarajuće i učinkovito redukcijsko sredstvo za sintezu ovih spojeva. Međutim, potrebna su daljnja istraživanja i razvoj procesa redukcije aldehida prije nego se u potpunosti može zaključiti da je $NaBH_4$ učinkoviti redukcijski reagens kada se koristi u većim razmjerima. Kako se većina reakcija redukcije uz $NaBH_4$ odvija u organskim otapalima, izazov znanstvenika je istražiti proces kojim će se ova reakcija provoditi bez uporaba organskih otapala. FT-IR spektroskopijom i ^1H NMR spektroskopijom identificirani su sintetizirani alkoholi. Vibracije koje ukazuju na nastanak –OH skupine su vibracijsko istezanje pri 3380 cm^{-1} (Do5-OH) i 3329cm^{-1} (Dp5-OH). Sintetizirani alkoholi mogu se upotrebljavati u farmaceutskoj industriji pri sintezi lijekova, u sintezi dezinfekcijskih sredstava, a budući da lako oksidiraju, mogu se koristiti kao antioksidansi u namirnicama.

6. LITERATURNI PREGLED

1. V. Lamm, et al., *Beilstein journal of organic chemistry* **9.(1)** (2013), 675-680.

2. J. G. Smith, Organic Chemistry, 3rd ed., McGraw Hill, New York, 2011.

3. https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/swern-oxidation.shtm (13.5.2020.)

4. https://sites.google.com/site/anthonycrastoreagents/diisobutylaluminium-hydride?tmpl=%2Fsystem%2Fapp%2Ftemplates%2Fprint%2F&showPrintDialog=1 (13.5.2020.)

5. https://byjus.com/chemistry/nucleophilic-addition-reactions/ (14.5.2020.)

6. L. G. Wade, Organic Chemistry, 7. izd. , Prentice Hall, 2012.

7. K. A. Kumar, D. Gowda, *E-Journal of Chemistry* **8** (2011).

8. Y. Q. Cao, et al., *Journal of Chemical Technology& Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* **80(7)** (2005), 834-836.

9. J. G. De Vries, R. M. Kellogg, *The Journal of Organic Chemistry*, **45(21)** (1980), 4126-4129.

10. D. Setamdideh, B. Zeynizadeh, *Zeitschrift für Naturforschung B*, **61(10)** (2006), 1275-1281.

11. Y. Jiugao, P. R. Chang, X. Ma, *Carbohydrate Polymers* **79(2)** (2010), 296-300.

12. http://wydawnictwo.pttz.org/wp-content/uploads/2017/12/06_Veelaert.pdf (16.5.2020.)

13. https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=22311 (4.6.2020.)

14. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7860#section=Uses (4.6.2020.)

15. S. H. Pine, Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1994.

16. https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=1821 (5.6.2020.)

17. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, G. S., Introdustion to Spectroscopy, 3rd ed., Brooks/Cole Thomson Learning, Belmont CA, 2001.

18. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2005.

19. M. Korica., Priprava i karakterizacija poroznih makrocikličkih Schiffovih baza, Diplomski rad, Osijek, 2015.

20. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Application (6.6.2020.)

21. B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications, Wiley & Sons, New York, 2004.

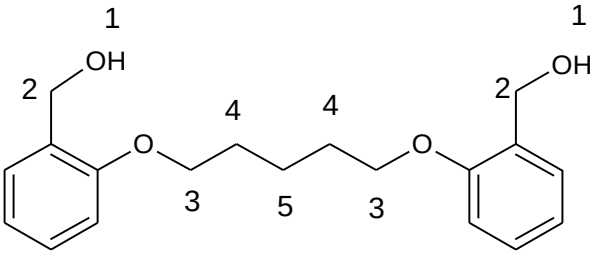
22. R. Silverstein, Spectroscopy Chemistry NMR FTIR MS (1962.), Chapter 3 Infrared Spectrometry, 71-144.

23. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Odredjivanje_struktura_organskih_spojeva_nastavni_tekst.pdf (6.6.2020.)

7. PRILOZI

Prilog 1.: Asignacija ^{1}H NMR kemijskih pomaka analiziranih spojeva

Tablica 1. Karakteristične vrijednosti kemijskih pomaka ^{1}H NMR spektra alkohola Do5-OH

^{1}H NMR (DMSO) δ / ppm	7,33 (dd, 2H, H-Ar, *J*=7,27, 1,51 Hz), 7,12 (td, 2H, H-Ar, *J*=7,74, 1,50 Hz), 6,86-6,88 (m, 4H, H-Ar) 4, 90 (t, 2H, H-1, *J*=5,61 Hz), 4,46 (d, 4H, H-2,*J*=5,42 Hz), 3,93 (t, 4H, H-3, *J*=6,32 Hz), 1,74 (quin, 4H, H-4,*J*=6,41 Hz), 1,52-1,57 (m, 2H, H-5)
struktura analiziranog spoja	

Tablica 2. Karakteristične vrijednosti kemijskih pomaka ^{1}H NMR spektra alkohola Dp5-OH

^{1}H NMR (DMSO) δ / ppm	7,26 (d, 4H, H-Ar, *J*=8,52 Hz), 6,92 (d, 4H, H-Ar, *J*=8,60 Hz), 5,09 (t, 2H, H-3, *J*=5,67 Hz), 4,45 (d, 4H, H-4, *J*=5,66 Hz), 4,01 (t, 4H, H-5, *J*=6,45 Hz), 1,81 (quin, 4H, H-6, *J*=6,55 Hz), 1,58-1,63 (m, 2H, H-7)
struktura analiziranog spoja	