

Sinteza N,O - donornih makrocikličkih sustava s benzidinom

Poplašen, Valentina

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:182:442592>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-16**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Valentina Poplašen

Sinteza N,O – donornih makrocikličkih sustava s benzidinom

Synthesis of N,O – donor macrocycles with benzidine

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Osijek, 2020.

SAŽETAK:

Makrociklički spojevi definiraju se kao cikličke molekule, sastavljene od minimalno devet atoma od kojih minimalno tri moraju biti potencijalni donori elektrona. Zbog relativno jednostavne pripreme kondenzacijskim reakcijama iz pogodnih amino ili formilnih prekursora, Schiffove baze obećavajuće su u pripremi makrocikličkih spojeva. Povećanjem broja aldehidnih i amino skupina koje sudjeluju u reakcijama kondenzacije povećava se složenosti makrocikličkih Schiffovih baza. Možemo ih definirati kao rigidne makrocikličke molekule, koje imaju jasno definiranu unutarnju šupljinu u svojoj kristalnoj strukturi. Zbog porozne strukture makrocikla možemo svrstati u porozne materijale. Ovaj rad opisuje sintezu dviju makrocikličkih Schiffovih baza. Jedna baza dobivena je iz dialdehida 2-[5- (2-formilfenoksi)pentoksi]-benzaldehida i benزيدina, dok je druga dobivena iz drugog dialdehida 2-[6- (2-formilfenoksi)heksoksi]-benzaldehida i istog diaminina benزيدina. Strukture sintetiziranih spojeva utvrđene su nuklearnom magnetnom rezonancijom (NMR) i IR spektroskopijom (FTIR).

Ključne riječi: dialdehid, diamin, Schiffove baze, makrociklički spojevi

ABSTRACT:

Macrocyclic compounds are defined as cyclic molecules composed of minimally 9 atoms, minimally 3 of which need to be potential electron donors. Due to relatively simple preparation through condensation reactions from suitable amino or formyl precursors, macrocyclic Schiff's bases are promising for preparation of macrocyclic compounds. By increasing the number of aldehyde and amino groups which participate in condensation reactions, the complexity of macrocyclic Schiff's bases also increases. They can be defined as rigid macrocyclic molecules which possess a clearly defined inner hollow in their crystal structure. Because of their porous structure, macrocycles can be regarded as porous materials. This paper describes a synthesis of two of the Schiff's bases. One of the bases is derived from dialdehyde (2-[5-(2-formylphenoxy)pentoxy]-benzaldehyde and diamine benzidine, the second is derived from dialdehyde (2-[6-(2-formylphenoxy)hexoxy]-benzaldehyde and the same diamine benzidine. The structures of the synthesised compounds are determined by nuclear magnetic resonance (NMR) and the IR spectroscopy (FTIR).

Key words: dialdehyde, diamine, Schiff bases, macrocyclic compounds

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. POROZNI MATERIJALI	2
2.2. REAKCIJE DIKARBONILNIH SPOJEVA SA AROMATSKIM DIAMINIMA.....	4
2.3. MAKROCIKLIČKI SPOJEVI.....	6
2.3.1. SCHIFFOVE BAZE.....	7
2.3.2. MAKROCIKLIČKE SCHIFFOVE BAZE	9
2.3.2.1. PRIMJENA MAKROCIKLIČKIH SCHIFFOVIH BAZA.....	10
2.3.2.2. POROZNE SCHIFFOVE BAZE	11
2.4. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA.....	12
2.4.1. IR SPEKTROSKOPIJA SCHIFFOVIH BAZA.....	12
2.5. NMR SPEKTROSKOPIJA	13
2.5.1. NMR SPEKTROSKOPIJA SCHIFFOVIH BAZA	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
3.1. SINTEZA SPOJEVA	14
3.2. PRIPRAVA MAKROCIKLIČKOG SPOJA BzDo5	15
3.3. PRIPRAVA MAKROCIKLIČKOG SPOJA BzDo6	16
4. REZULTATI I RASPRAVA	17
4.1. REZULTATI FT-IR SPEKTROSKOPIJE.....	17
4.1.1. BzDo5.....	17
4.1.2. BzDo6.....	19
4.2. REZULTATI NMR SPEKTROSKOPIJE.....	21
5. ZAKLJUČAK	22
6. LITERATURA.....	23

1. UVOD

Glavne teme u posljednjih nekoliko desetljeća bile su odvajanje, skladištenje i uklanjanje plinovitih vrsta. Znanstvenici su tako proučavali različite vrste čvrstih materijala, tj. MOF-ove, organske porozne materijale i materijale koji se javljaju u prirodi te koji mogu selektivno vezati različite vrste plinova. Razvoj supramolekulske kemije započeo je u 20. stoljeću. Supramolekulska kemija je posebna grana kemije koja je usko povezano s makrocikličkim spojevima. U posljednje vrijeme došlo je do velikog zanimanja za makrocikle koji mogu formirati otvorene cjevaste strukture i naknadno vezati plinovite vrste. Većina istraživanja temelji se na obliku makrocikla kao spojeva koji imaju definirane unutarnje praznine u rasponu veličina od 1 nm do nekoliko nanometara. Ovi materijali imaju veliki potencijal za pripravu inkluzijskih kompleksa (host/guest kompleksa). Veličina i karakter praznina u takvom materijalu može biti posljedica supramolekulskih sila ili povećanja i smanjenja broja atoma u makrocikličkom prstenu. Također, uvođenjem različitih funkcionalnih skupina mogu se mijenjati priroda praznine i selektivnost. Makrocikličke Schiffove baze obećavajuće su u pripremi makrocikličkih spojeva zato što se mogu relativno jednostavno sintetizirati. Uspješnom kondenzacijom minimalno jednog diamina i jednog dialdehida nastaju najjednostavnije makrocikličke Schiffove baze. Neka istraživanja pokazuju da prisutnost imino skupine u njima može utjecati na poboljšano vezanje CO₂ [1]. Porozni organski materijali pogodni su za skladištenje CO₂, H₂ i C₂H₂. Ovi materijali mogu biti korisni za uklanjanje visoko toksičnih vrsta kao što su jod i jodidni radionuklidi, koji su sveprisutni u otpadu, a dolaze iz nuklearnih elektrana, industrijskih postrojenja itd. Veliki naponi ulažu se za rješavanje problema zaštite okoliša od joda i njegovih radikala zbog kancerogenih i mutagenih učinaka [2]. Makrocikličke Schiffove baze stoga imaju ogromni potencijal za buduću primjenu u nanotehnologiji, zaštiti okoliša, medicini, katalizi itd.

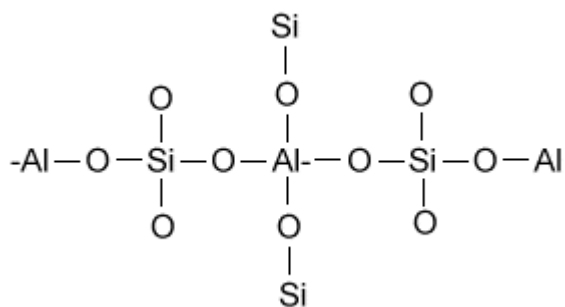
U ostatku rada detaljno će biti opisano što su točno porozni materijali, makrociklički spojevi, Schiffove baze, porozne Schiffove baze te njihova primjena. Također, bit će opisan način sinteze poroznih makrocikličkih spojeva s osvrtom na sintezu poroznih Schiffovih baza. Cilj ovoga rada je sintetizirati nove makrocikličke Schiffove baze iz diamina i dialdehida. Strukturne karakteristike utvrđene su pomoću FTIR spektroskopije (eng. Fourier-transform infrared spectroscopy) i nuklearne magnetne rezonancije (NMR).

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. POROZNI MATERIJALI

U posljednje vrijeme bilježi se eksponencijalni porast u istraživanju poroznih materijala koji imaju brojne primjene kao što su kataliza, razdvajanje, izolacija, senzori, kromatografija, itd [3]. Porozne materijale možemo definirati kao materijale koji imaju pore (šupljine, kanale i međuprostore). Njihova svojstva ovise o veličini i razmješčaju pora, kao i poroznosti (predstavlja omjer ukupnog volumena pora u odnosu na volumen materijala). Samim time, poroznost ima značajan utjecaj na svojstva materijala i njihovu primjenu. Zajednička karakteristika poroznih molekula i poroznih materijala je pravilna i uniformna porozna struktura. Postoji nekoliko parametara potrebnih za opisivanje poroznih struktura, a neki od njih su veličina i oblik pora, dimenzionalnost i usmjerenost kanalića te sastav i značajke. Porozni materijali uglavnom posjeduju stalnu poroznost, malu masu, sintetičku raznolikost i visoku fizikalno-kemijsku stabilnost te se mogu upotrijebiti u skladištenju i separaciji plinova. Prema sastavu mreža poroznih materijala (mikroporozni, mezoporozni i makroporozni) u početku su porozni materijali bili potpuno anorganski.

Otkrićem zeolita započinje istraživanje poroznih materijala. Zeoliti su prirodni ili sintetički hidratizirani mikroporozni aluminosilikati s otvorenom trodimenzijskom kristalnom strukturom u čijim se porama nalaze molekule vode. Riječ zeolit dolazi od grčkih riječi „zeo“ (kipjeti) i „lithos“ (kamen). Freiherr Axel Fredrick Cronstedt otkrio je 1756. godine prvi prirodni zeolitni mineral „stilbit“, a tijekom 19. stoljeća otkrivena su mikroporozna svojstva prirodnih zeolita i njihova korisnost u adsorpciji i ionskoj izmjeni [4]. Temelje brzog razvoja industrije zeolita u 20. i 21. stoljeću postavila je uspješna sinteza zeolita. Oni imaju neobičnu kristalnu strukturu i jedinstvenu sposobnost mijenjanja iona. U strukturi zeolita prisutan je vrlo velik broj malih kanala. Takvi kanali imaju tipične promjere od 0,5 do 0,7 nm, samo nešto veće od promjera molekule vode (mikroporoznost). Pored ovoga postoji niz većih pora, takozvana mezoporoznost. Također, pozitivni ioni u kanalima mogu se zamjeniti drugim ionima. Supstitucija iona omogućuje zeolitima selektivnu adsorpciju određenih štetnih ili neželjenih elemenata iz zemlje, vode i zraka. Zeoliti su izgrađeni od tetraedarnih molekula AlO_4^{5-} i SiO_4^{4-} vezanih atomima kisika (Slika 1.) pa je odnos $\text{O}/(\text{Al} + \text{Si}) = 2$ [6].



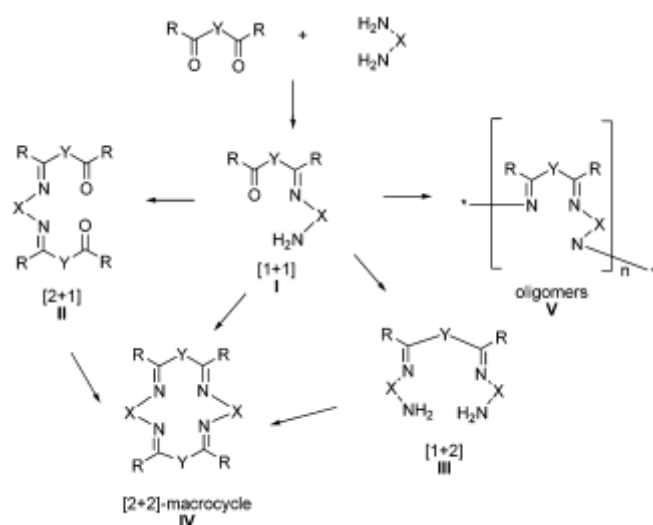
Slika 1. Osnovni prikaz strukture zeolit [5]

Aluminosilikatni zeoliti sastavljeni od $[\text{SiO}_4]$ i $[\text{AlO}_4]$ tetraedara imaju negativno nabijen okvir pri čemu je negativan naboj neutraliziran pozitivno nabijenim kationima. Hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi poput Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} koji ulaze u šupljine i kanale mogu se ugraditi u strukturnu rešetku AlO_4^{5-} tetraedra zbog neutralizacije negativnog naboja.

Danas postoji oko 40 poznatih prirodnih zeolita i više od 140 sintetičkih zeolita. Oni se mogu izrađivati manipulacijom strukture, omjera silicijevog dioksida, veličine pora i gustoće. Također, ostali metali mogu se ugraditi u zeolite da bi se dobila specifična katalitička svojstva. Zeoliti su postali izrazito zanimljiva tema za daljnja istraživanja i proučavanja poroznih materijala. Ne samo zbog svoje jedinstvene strukture u kojoj se nalaze šupljine povezane kanalima i zbog toga što kristali posjeduju pore molekulskih dimenzija, što pri reakcijama uzrokuje selektivnost prema obliku zeolita, već i zbog odličnih katalitičkih svojstava. Oni djeluju kao katalizatori (ubrzavaju kemijske reakcije) te omogućavaju da se reakcije odvijaju pri nižim temperaturama i tlakovima. Također, zeoliti se odlikuju velikom selektivnošću, što dovodi do smanjenja količine supstrata potrebnih u proizvodnji, samim time i smanjena otpadnih kemikalija i otpadnih voda. Takva istraživanja postupno su dovela i do otkrića poroznih organskih molekula („organski zeoliti“). Kemija Schiffovih baza postala je najučestaliji i najpopularniji izbor za izgradnju poroznih organskih materijala. Danas organski zeoliti mogu pokazivati poroznost do oko 91% ukupnog volumena i sposobni su uključivanju različitih „gostiju“ [7]. Organski porozni materijali imaju niz prednosti u odnosu na druge materijale (npr. anorganske), primjerice zbog dobre kemijske i termičke stabilnosti, neće se raspadati pri povišenim temperaturama te utjecaja određenih kemijskih reakcija u prirodi. Također, zbog dobre površinske aktivnosti i velike veličine pora odlikuje ih velika poroznost što omogućava lakše, ali i selektivno ugrađivanje i prijenos plinovitih produkata.

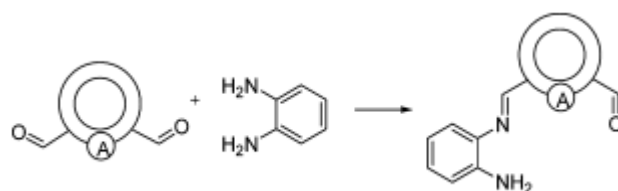
2.2. REAKCIJE DIKARBONILNIH SPOJEVA SA AROMATSKIM DIAMINIMA

Reakcije dikarbonilnih spojeva s diaminima su mnogo složenije i mogu proizvesti široki spektar produkata. Reakcija u kojoj je molarni omjer 1:1 daje aciklički produkt [1 + 1] kondenzacije. Produkt [1 + 1] kondenzacije potom može reagirati s dikarbonilnim spojevima ili diaminima dajući [2 + 1] kondenzacijski produkt II, odnosno [1 + 2] kondenzacijski produkt III. Spojevi II i III su sposobni dalje reagirati s diaminima i dikarbonilnim spojevima, za proizvodnju [2 + 2] makrocikla IV, kao i linearnog oligomera V (Slika 2.). U nekim slučajevima formiranje produkata s većim makrocikličkim jezgrama (npr. [3 + 3], [4 + 4] -, [5 + 5] -, [6 + 6] i čak [7 + 7] kondenzacijski produkti su opaženi.



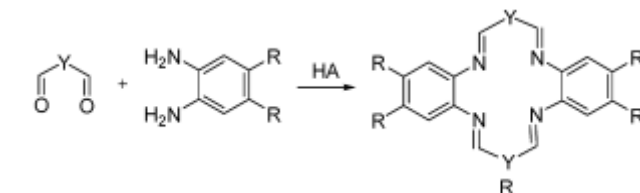
Slika 2. Glavni kondenzacijski produkti dikarbonilnih spojeva s diaminima

Aromatski diamini i nezasićeni diamini koji postoje u obliku enamina imaju nižu nukleofilnost u usporedbi sa alifatskim. Reakcije o-fenildiamina i njegovih derivata s aromatskim dikarbonilnim spojevima su najviše istraživani. Kako su obje amino skupine o-fenildiamina uključene u izravnu konjugaciju, reaktivnost druge amino skupine nakon kraja kondenzacije prve drastično opada (Slika 3.).



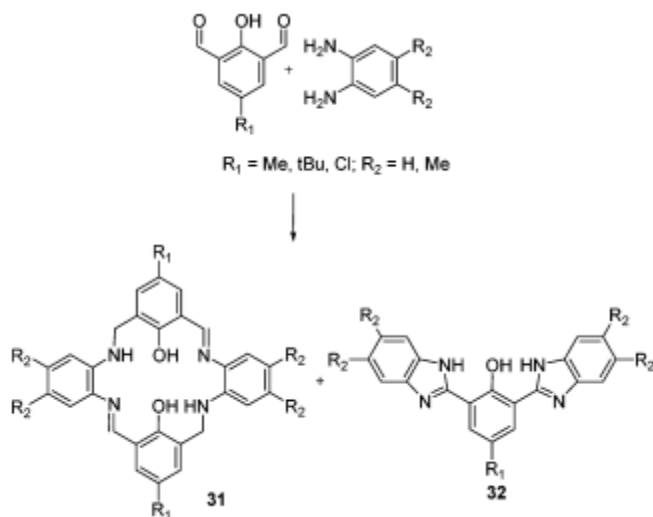
Slika 3. Kondenzacija produkta u reakcijama dikarbonilnog spoja sa o-fenildiaminom

Zbog toga se reakcije o-fenildiamina i njegovih derivata s diformil derivatima fenola, pirola ili polipirola odvija bez poteškoća samo u prisutnosti kiseline, pri čemu nastaju soli-[2 + 2] makrocikli (Slika 4.).



Slika 4. Reakcija derivata dikarbonilpirola sa o-fenildiaminom u kiselim uvjetima

Kondenzacija 2,6-diformilfenila s o-fenildiaminom u nedostatku kiseline daje [2 + 2] makrocikličku Schiffovu bazu (Slika 5.).

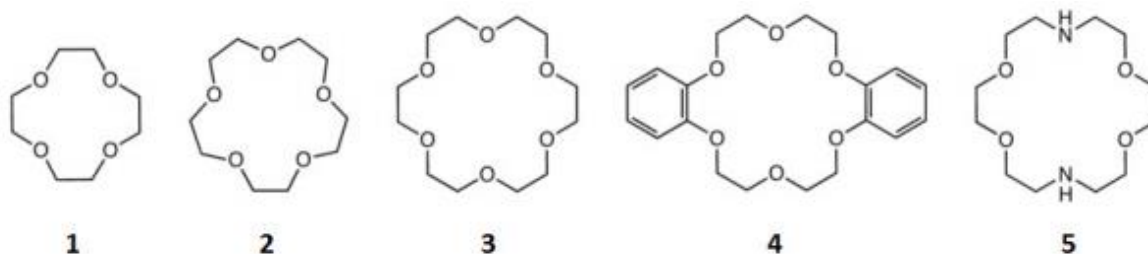


Slika 5. Nastajanje makrocikličke Schiffove baze reakcijom 2,6-diformil-4-alkilfenola sa o-fenildiaminom

Kada policiklički aromatski diamini koji sadrže amino skupine u različitim aromatskim prstenima reagiraju s dikarbonilnim spojevima, djeluju slično kao alifatski R, ω- diamini. Tako kondenzacijom dikarbonilnih spojeva s diaminima koji nose amino skupine na različitim fenilnim prstenovima daju očekivani [2+2] makrociklički spoj [8].

2.3. MAKROCIKLIČKI SPOJEVI

Makrociklički spojevi su cikličke (kružne, prstenaste) organske molekule velike molekulске mase, čija se struktura sastoji od više ponavljajućih jedinica. Makrocikličkim ligandima se smatraju kružne molekule koje imaju barem devet atoma od kojih su tri donorna atoma (npr. kisik, dušik, sumpor). Zbog posjedovanja elektron donorskih atoma mogu se pojaviti kao ligandi u kompleksnim spojevima. Prirodno stvoreni kompleksni spojevi s makrocikličkim ligandima najčešće su derivati tetrapirolnog prstena koji je koordiniran s raznim ionima metala poput željeza, magnezija i kobalta [9]. Uz prirodne makrocikličke spojeve pojavljuju se i sintetski makrociklički spojevi, a najpoznatiji od njih su krunski eteri (Slika 6.) te kriptandi. Sintetski makrociklički spojevi su multidentatni, što znači da posjeduju četiri i više mjesta u strukturi koja mogu koordinirati s ionima litija, natrija i kalija.



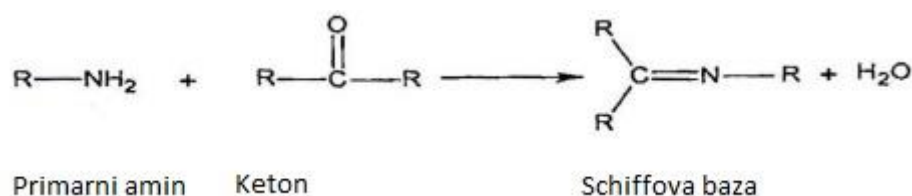
Slika 6. Krunski eteri (1-12 kruna-4, 2-15-kruna-5, 3- 18-kruna-6, 4-dibenzo-18-kruna-6 i 5- diaza-18-kruna-6)[10]

Sve makrocikličke spojeve karakterizira povećana termodinamička stabilnost u odnosu na analogne acikličke spojeve, a povećanje stabilnosti posljedica je makrocikličkog efekta. Međutim, makrocikličkim efektom ne može se u potpunosti opisati povećana termodinamička stabilnost. Povećanje termodinamičke stabilnosti posljedica je također ograničenog broja mogućih konformacija u otopini. Makrocikličke Schiffove baze primjer su rigidnih makrocikličkih sustava. Veličina veznog prostora makrocikličkog spoja, jako je važna zbog rigidnosti i nemogućnosti prilagodbe spoju koji se ugrađuje. Dva su važna čimbenika u stvaranju kompleksa, sterički i induktivni efekt, a manipuliranje tim efektima može se postići selektivnost sustava za određeni ion, atom ili spoj. Sinteze makrocikličkih spojeva izvode se u uvjetima velikoga razrjeđenja, čime se uklanjaju mogućnosti neželjenih intermolekulskih reakcija, a povećava se vjerojatnost intramolekulskih reakcija. Međutim, u slučaju velikog razrjeđenja ograničena je mogućnost velike čistoće reaktanta i otapala te je prinos produkta koji je moguće dobiti vrlo mali. Sinteze u kojima je voda

nepoželjna također predstavljaju problem, jer otapalo mora biti velike čistoće kako ne bi došlo do reakcije produkta s tragovima vode.

2.3.1. SCHIFFOVE BAZE

Schiffove baze ili imini su dušikovi analozi aldehida i ketona, koji u svojoj strukturi imaju dvostruku vezu između jednog ugljikovog i jednog dušikovog atoma (C=N), umjesto karbonilne skupine (C=O) [12]. Nastanak imina primjer je velikih skupina reakcija, reakcija kondenzacije. Schiffove baze dobivaju se kondenzacijom aldehida i ketona s primarnim aminima (Slika 7.). Nastaju adicijom nukleofila, tj. primarnog amina, na karbonilni ugljik aldehida ili ketona.

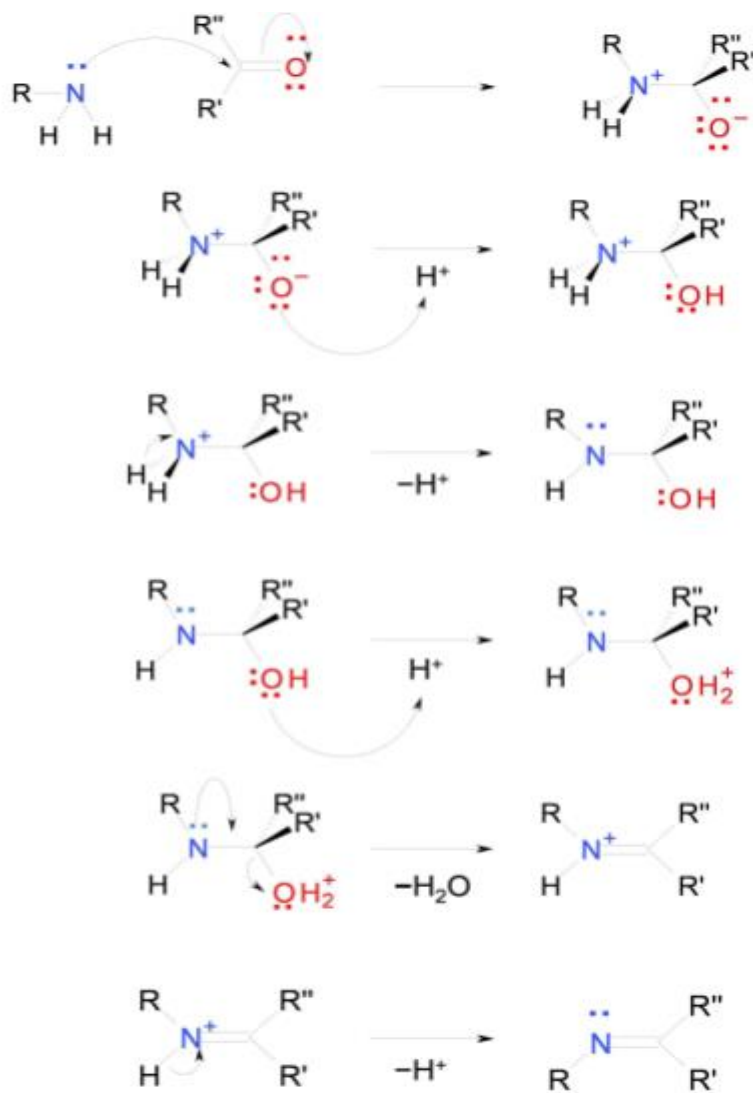


Slika 7. Shematski prikaz dobivanja Schiffovih baza

U strukturi imina R mogu biti alkilne ili arilne grupe. Imini koji sadrže arilne supstituente su puno stabilniji i lakše se sintetiziraju, za razliku od imina koji sadrže alkilne supstituente. Ovo je posljedica činjenice da π -sustav u blizini iminske dvostruke veze omogućuje delokalizaciju njenih π -elektrona u aromatski sustav čime se stabilizira imin [6]. Bitno je primijetiti da Schiffove baze iz aldehida nastaju mnogo lakše nego Schiffove baze iz odgovarajućih ketona, što je i za očekivati s obzirom na veću općenitu reaktivnost aldehida u odnosu na ketone te obzirom na njihovu manju steričku ometanost. Također, kod ketona je elektronska gustoća više raspršena zbog dodatnog prisutnog ugljika u blizini karbonilne skupine [6].

Mehanizam nastanka Schiffovih baza u otopini može se objasniti preko šest općih koraka (Slika 8.) [13]. Prvi korak mehanizma je nukleofilni napad amino dušika na ugljikov atom karbonilne skupine aldehida ili ketona pri čemu nastaje nestabilan adicijski spoj-karbinolamin. Zatim slijedi protoniranje nastalog enolnog aniona i deprotoniranje aminskog dušika. U četvrtom koraku se hidroksilna skupina protonira, da bi se zatim eliminirala u obliku molekule vode. Budući da je karbinolamin alkohol, podliježe kiselo ili bazno kataliziranoj dehidrataciji pri čemu gubi vodu i nastaje Schiffova baza. To je korak koji određuje brzinu reakcije. U sintezi Schiffovih baza reakcija se ubrzava katalizom s

razrijeđenom kiselinom. Posljednji korak nastanka imina je deprotoniranje imino dušika, što rezultira nastajanjem neutralnog imina, tj. Schiffove baze. 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 prekristalizirati pomoću vode.



Slika 8. Shematski prikaz mehanizma kondenzacije karbonilnog spoja i primarnog amina u Schiffovu bazu.

Brzina sinteze imina znatno ovisi o pH vrijednosti medija u kojem se sinteza odvija. Ukoliko je kiselina previše koncentrirana može doći do protoniranja amina koji onda postaje nenukleofilan. Najoptimalniji pH je oko 4.5 zbog toga što je potrebna određena količina H^+ iona za protoniranje O^- i OH skupine. Pri nižem pH protonira se primarna

amino skupina te time gubi nukleofilno svojstvo. Bazni uvjeti onemogućavaju protoniranje O^- skupine pa stoga niti ne nastaje međuprodukt amino alkohol.

Schiffove baze sa amino ili karbonilnom grupom važni su spojevi enzimskih reakcija. One spadaju u važnu skupinu makrocikličkih spojeve:

- mogu se dobiti iz keto, formilnih i amino prekursora reakcijama samo-kondenzacije
- mogu sadržavati dodatne donorne atome što ih čini pogodnim za kompleksiju
- mogu se alternativno prirediti templatnom sintezom
- lako reduciraju u amine; sekundarna amino skupina pogodna za reakcije adicije različitih funkcijskih skupina [14].

Schiffove baze imaju sposobnost liganada u koordinacijskim spojevima i to mono-, di-, tri- te čak tetradentanti, što daje još veći poticaj njihovom proučavanju. Kako bi imali sposobnosti liganda potrebno ih je prvo deprotonirati pa se koordinacijski spojevi najčešće pripravljaју s metalnim acetatima koji lako deprotoniraju imin dajući pritom octenu kiselinu. Također, ukoliko nose funkcijsku skupinu blizu mjesta kondenzacije te time tvore 5- ili 6- prsten koji nastaje reakcijom s metalim ionom mogu poslužiti kao ligandi.

2.3.2. MAKROCIKLIČKE SCHIFFOVE BAZE

Uspješnom kondenzacijom minimalno jednog diamina i jednog dialdehida nastaju najjednostavnije makrocikličke Schiffove baze. Za nastanak Schiffove baze uostalom potrebno je da u tom spoju postoji barem još jedna elektrondonorska skupina, osim dva dušika iz imino veze te da makrocikli sadržava dovoljan broj atoma. Schiffove baze koje imaju benzenski prsten odlikuju se velikom stabilnošću, jer je dušikov atom koji stvara imino vezu sp^2 hibridiziran u odnosu na baze koje nemaju benzenski prsten. Stoga u dvostrukoj imino vezi imamo π vezu i jednu σ vezu. Aromatski π elektroni omogućavaju delokalizaciju π elektrona imino skupine veze čineći Schiffove baze stabilnijima. Acikličke Schiffove baze lakše je sintetizirati iz monoaldehidnog i monoamino prekursora jer nastaje produkt visoke čistoće bez stvaranja dodatnih međuprodukata, za razliku od sinteze makrocikličkih Schiffovih baza koji uključuju nastajanje mnogo neželjenih nusprodukata.

Imino veza kraća je od amino veze, što uzrokuje smanjenje veličine vезnog prostora makrocikličkog spoja. Smanjenje vезnog mjesta makrocikličkog spoja posljedica je smanjenja radijusa atoma dušika u imino vezi. Makrociklički sustav u kojem je prisutna sp^2

hibridizacija atoma u imino vezi čini takav sustav znatno rigidnijim, osobito ako su prisutne arilne skupine. Imino skupina posjeduje π -orbitale, što je važno prilikom vezanja liganda. Na metalni kation prenose se elektron liganda i on postaje parcijalno negativno nabijen. Međutim, kako je takvo stanje nestabilno, elektroni s metalnog iona prenose se u π -orbitale liganda. Prema tome, makrocikličke Schiffove baze znatno su rigidni spojevi, koji ne podliježu konformacijskim promjenama te se kompleksiraju s metalima u nižim oksidacijskim stanjima. Makrocikličke Schiffove baze stoga možemo definirati kao rigidne makrocikličke molekule, koje imaju jasno definiranu unutarnju šupljinu u svojoj kristalnoj strukturi. Povećavajući broj aldehidnih i amino skupina koje sudjeluju u reakcijama kondenzacije povećava se složenosti makrocikličkih Schiffovih baza. Također, time se povećava i stupanj kondenzacije pa su tako pripremljeni čak i spojevi koji nastaju [8+12] kondenzacijskom reakcijom [11].

2.3.2.1. PRIMJENA MAKROCIKLIČKIH SCHIFFOVIH BAZA

Velik potencijal u mnogim granama kemije te industrije pokazuju makrociklički spojevi. Tako je supramolekulska kemija postala relativno novo interdisciplinarno područje kemije, primjerice zbog visoke selektivnosti, koju su sintetski i prirodni makrocikli- domaćini imali za goste (neutralne vrste, anioni, kationi). Istraživanjem selektivnosti postalo je moguće dizajnirati domaćina koji ima unaprijed određenu selektivnosti za specifične anione, katione i neutralne vrste. Napredovala su područja organske i anorganske sinteze, biokemije, fazno- prijenosne katalize, biološkog transporta iona, strukturne analize i drugih mladih disciplina. Tako su se makrociklički spojevi koristili u ekstrakciji otapalom, elektroforezi, kromatografiji i ostalim metodama odvajanja. Primjene makrocikličkih spojeva imaju veliki doseg, od nano- industrije do farmaceutske industrije i „zelene kemije“. Makrocikličke Schiffove baze kompleksiranjem s metalnim ionom mogu stvarati organo-metalne platforme koje bi se mogle udružiti u trodimenzionalne motive (mreže) s točno određenim pukotinama. Takvi materijali našli su brojne primjene, kao materijali za kompleksaciju organskih i anorganskih spojeva, spojevi korišteni u stvaranju nano-kapsula te njihova velika upotreba u sklopu „zelene kemije“. Utvrđeno je također kako su danas porozne makrocikličke Schiffove baze mogu koristiti za „hvatanje“ štetnih plinskih produkata, kao što su CO₂ ili jodovi radionuklidi [15].

2.3.2.2. POROZNE SCHIFFOVE BAZE

Porozni materijali mogu se prema svojoj strukturi klasificirati na amorfne (HCP i PIM) ili kristalne (COF). Današnje istraživanje poroznih polimera usredotočeno je na uspostavljanje različitih kemijskih strategija, poput podešavanja površine polimera promjenom duljine organskih veze te raspodjele veličina pora. No, kemija Schiffovih baza postala je najučestaliji i najpopularniji izbor za izgradnju poroznih organskih materijala, poput poroznih organskih kaveza, kristalnih COF-ova, i amorfni organskih mreža [16]. Korištenje Schiffovih baza za izgradnju organskih materijala pogodno je jer ne zahtjeva korištenje skupih katalizatora prijelaznih metala. Velik broj raznolikih poroznih organskih mreža s različitim specifičnim površinama i primjenama može se dobiti upotrebom različitih amina i aldehida. Nova vrsta poroznih materijala sintetiziranih kemijom Schiffovih baza reakcijama kondenzacije stvaraju kovalentne organske mreže. One imaju precizno organizirane organske podjedinice posložene u dvodimenzionalne i trodimenzionalne porozne kristalne strukture povezane kovalentnom vezom s mogućnošću predviđanja sastava, topologije i poroznosti, kao takvi mogu se primjenjivati u adsorpciji i skladištenju plinova. Ukoliko se u kovalente organske mreže ugrade različite nove funkcionalne građevne jedinice, oni se mogu upotrebljavati u katalizi, upotrebi obnovljivih izvora energije, elektro-optičkim uređajima te u ultra-osjetljivim senzorima [17]. Kemijske transformacije primjenjene su na sintezu organskih poroznih materijala, među kojima su najznačajnije Schiffove baze. Iminska kondenzacija korištena je za spajanje građevnih blokova zbog:

- učinkovitosti procese, ne zahtjeva skupe katalizatore
- mogućnost ispravljanja pogrešaka zbog reverzibilnosti reakcija, čime se dobiva visoko uređeni kristalični oblik materijala
- može uvesti iminske veze u strukturu što može potaknuti vezanje CO₂

COF-ovi koji se temelje na kemiji Schiffovih baza su klasa materijala čija su zanimljiva svojstva osporila kreativnost i inventivnost kemičara u područjima organske, polimerne i kemije materijala, kao i nanoznanosti. Znanje akumulirano posljednjih godina proučavajući ovu vrstu poroznih materijala sigurno će dovesti do novosti njihove primjene.

2.4. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

Osnovna primjena (IR) spektroskopije je identifikacija nepoznate tvar pomoću infracrvenog zračenja. Obično se promatra apsorpcija u ovisnosti o valnoj duljini. FTIR spektroskopija bilježi apsorpciju zračenja izazavanu vibracijama istezanja i savijanja u molekuli. Kada atomi i molekule u uzorku titraju (titranje električnog dipolnog momenta) dolazi do promjena apsorpcije. Kod „Fourier transform“ spektrometara, sve se frekvencije mjere istovremeno. Svaka molekula ima karakteristične vibracije koje ovise o čvrstoćama veze i masama dijelova molekula koje vibriraju. U organskoj analizi IR spektri omogućavaju detekcije funkcionalnih skupina te identifikaciju organskog spoja u cjelini [18]. U ovome radu snimljeni su spektri u valnom području od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} koje je karakteristično za organske molekule.

2.4.1. IR SPEKTROSKOPIJA SCHIFFOVIH BAZA

Prilikom identificiranja Schiffovih baza infracrvenom spektroskopijom najvažniju apsorpcijsku vibraciju veze daje iminska skupina ($\text{C}=\text{N}$) Schiffovih baza. Apsorpcijska vrpca koja prikazuje istezanje imino skupine može se opaziti kao jaka vrpca u području spektra od 1680 cm^{-1} do 1600 cm^{-1} . Ukoliko imin ima alifatske supstituente s obje strane imino veze, područje istezanja imino veze je od 1680 cm^{-1} do 1660 cm^{-1} [19]. Imini sa aromatskim supstituentom na atomu ugljika pak imaju područja istezanja imino veze u području spektra od 1650 cm^{-1} do 1638 cm^{-1} , dok imini sa aromatskim supstituentima s obje strane $\text{C}=\text{N}$ veze pokazuju frekvencije istezanja od $1635\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$. U spektru Schiffovih baza pojavljuju se jaki i srednji maksimumi na 1584 cm^{-1} , 1457 cm^{-1} i 944 cm^{-1} što odgovara frekvencijama vibracije prstena. Također, se mogu uočiti slabi pojasevi blizu 1000 cm^{-1} i 800 cm^{-1} koji odgovaraju vibracijama orto i para supstituiranih benzenskih prstenova [20].

2.5. NMR SPEKTROSKOPIJA

Nuklearna magnetska rezonancija je spektroskopska metoda za određivanje strukturnih i dinamičkih svojstava molekula. Zasniva se na interakciji magnetskog momenta jezgre koja ima nespareni spin s vanjskim magnetskim poljem (temelji se na apsorpciji i emisiji elektromagnetskog zračenja pod utjecajem magnetskog polja). Možemo ju podijeliti na 2 tipa: ^1H NMR spektroskopiju - protonska nuklearna magnetska rezonancija

^{13}C NMR spektroskopiju - nuklearna magnetska rezonancija ugljikovih jezgri [21],

jer su vodik i ugljik elementi koji su najčešće prisutni u organskim spojevima. Kako bi se snimio NMR spektar uzorak se otapa u odgovarajućem otapalu te se stavlja u relativno jako homogeno magnetsko polje. U NMR sondi uzorak rotira u magnetskom polju i ozrači se kratkim pulsom elektromagnetskog zračenja. Djelovanjem vanjskog magnetnog polja i elektromagnetskog zračenja, jezgre prelaze iz paralelnog u antiparalelno stanje. Uvjet za nuklearnu magnetsku rezonanciju postignut je nakon što se energija koju je jezgra primila izjednači s razlomkom energije spina. Energija se apsorbira zakretanjem jezgre iz jednog spinskog stanja u drugo. Razlika energija dvaju stanja spina određena je pojedinim vrstama jezgara i jakošću magnetskog polja koje djeluje na te jezgre. Detektor mjeri energiju koja se pri tome otpustila i bilježi ju kao signal. Signal se prevodi u spektar pomoću Fourier-ovih transformacija (FT NMR). Promjena magnetskog polja na spektru očitava se na x-osi, a intenzitet apsorpcijskog spektra na y-osi.

2.5.1. NMR SPEKTROSKOPIJA SCHIFFOVIH BAZA

Kod makrocikličkih Schiffovih baza može se uočiti veći broj maksimuma pri 6-8 ppm uslijed rezonancije protona benzenskih skupina. Rezonancija protona metilenskih skupina u alifatskom lancu dialdehida sa više C atoma nalazi se pri 1,3 do 4,5 ppm. Signal koji daje imino skupina Schiffovih baza nalazi se pri 8.9 ppm. DMSO kao najčešće otapalo za snimanje NMR spektra pokazuje jake signale pri 2,5 i 3,5 ppm. U ovom radu spektri NMR snimljeni su pomoću instrumenta visokog razlučivanja Bruker u Centru za NMR Instituta Ruđer Bošković. Uzorci su otopljeni u deuteriranom dimetilsulfoksidu (DMSO). ^1H NMR spektar BzDO5 snimljen je pri frekvenciji od 600 MHz. Kemijski pomaci (δ / ppm) određeni su prema pomaku signala otapala (DMSO) i to za ^1H $\delta = 2,5$ i $3,5$ ppm [22].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

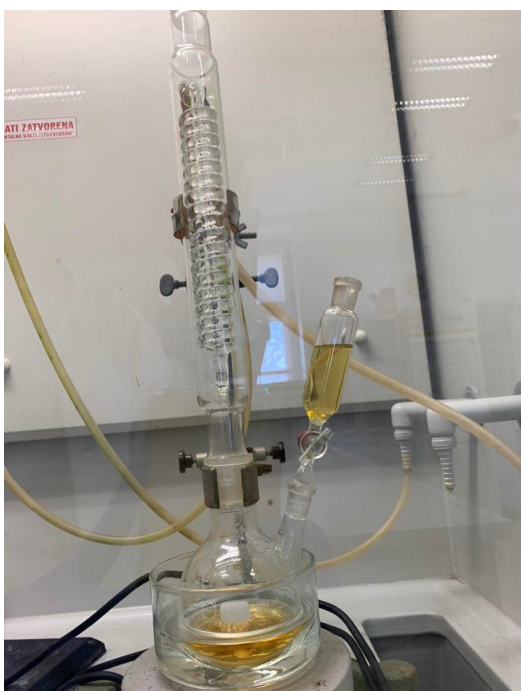
3.1. SINTEZA SPOJEVA

Aparatura za sintezu Schiffovih baza (BzDo5, BzDo6) je ista (Slika 9.).

Sastoji se od: magnetske mješalice, trogrle okrugle tikvice, lijevka za dokapavanje, posude za vodenu kupelj, povratnog hladila, odsisne boce, Buchnerovog lijevka.

Kemikalije: Do5, Do6, etanol, anhidrid octene kiseline, metanol, benzidin

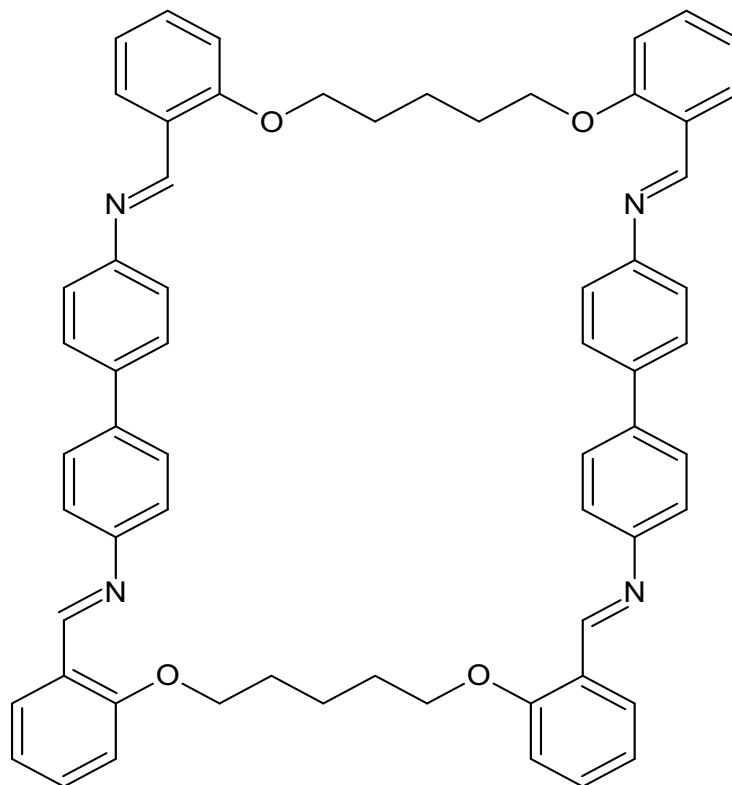
Obje sinteze izvedene su u digestoru.



Slika 9. Model aparature korišten za sintezu Schiffovih baza

3.2. PRIPRAVA MAKROCIKLIČKOG SPOJA BzDo5

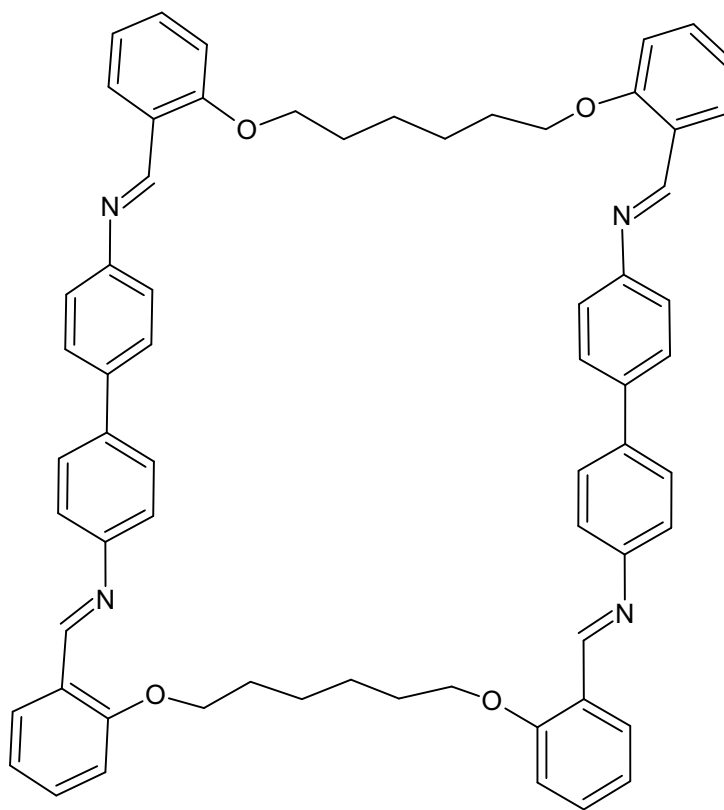
Pripremljena je otopina dialdehida Do5 u etanolu tako da je otopljeno 0,312 g (1 mmol) dialdehida u 40 ml apsolutnog etanola. U otopinu dialdehida dokapa se 3 kapi anhidrida octene kiseline. Otopina je zagrijavana do temperature refluksa te je zatim polaganim dokapavanjem pomoću lijevka za dokapavanje dodano 25 ml metanolne otopine benzidina (0,243 g (1,25 mmol)). Smjesa je refluksirana oko tri sata te zatim ostavljena na sobnoj temperaturi da se hladi. Nastali produkt BzDo5 (Slika 10.) odfiltriran je preko Buchnerovog lijevka i ostavljen da se suši nekoliko dana. Nakon sušenja podvrgnut je FT-IR spektroskopiji i NMR spektroskopiji radi karakterizacije konačnog produkta.



Slika 10. Pretpostavljena struktura BzDo5

3.3. PRIPRAVA MAKROCIKLIČKOG SPOJA BzDo6

Pripremljena je otopina dialdehida Do6 u etanolu tako da je otopljeno 0,326 g (1 mmol) dialdehida u 40 ml apsolutnog etanola. U otopinu dialdehida dokapa se 3 kapi anhidrida octene kiseline. Otopina je zagrijavana do temperature refluksa te je zatim polaganim dokapavanjem pomoću lijevka za dokapavanje dodano 25 ml metanolne otopine benzaldehida (0,243 g (1,25 mmol)). Smjesa je refluksirana oko tri sata te zatim ostavljena na sobnoj temperaturi da se hladi. Nastali produkt BzDo6 (Slika 11.) odfiltriran je preko Buchnerovog lijevka i ostavljen da se suši nekoliko dana. Nakon sušenja podvrgnut je FT-IR spektroskopiji te NMR spektroskopiji radi karakterizacije konačnog produkta.

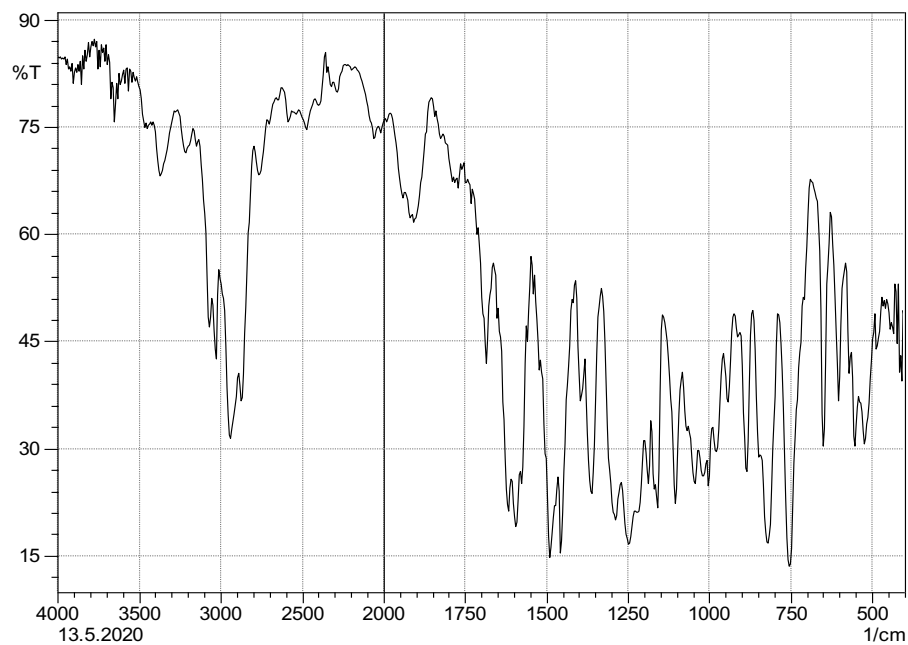


Slika 11. Pretpostavljena struktura spoja BzDo6

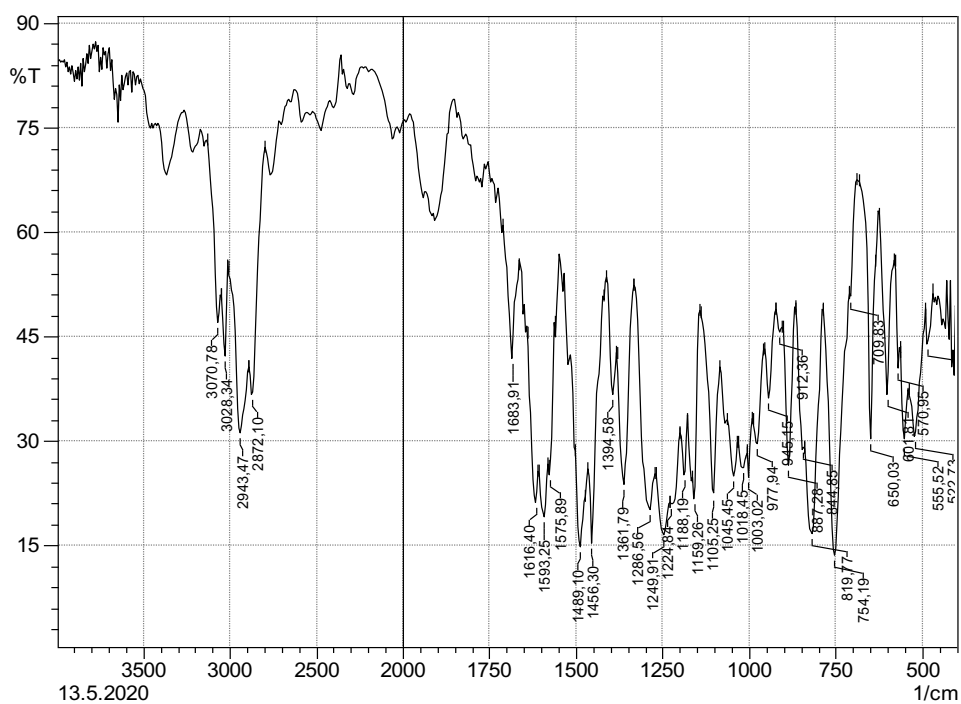
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. REZULTATI FT-IR SPEKTROSKOPIJE

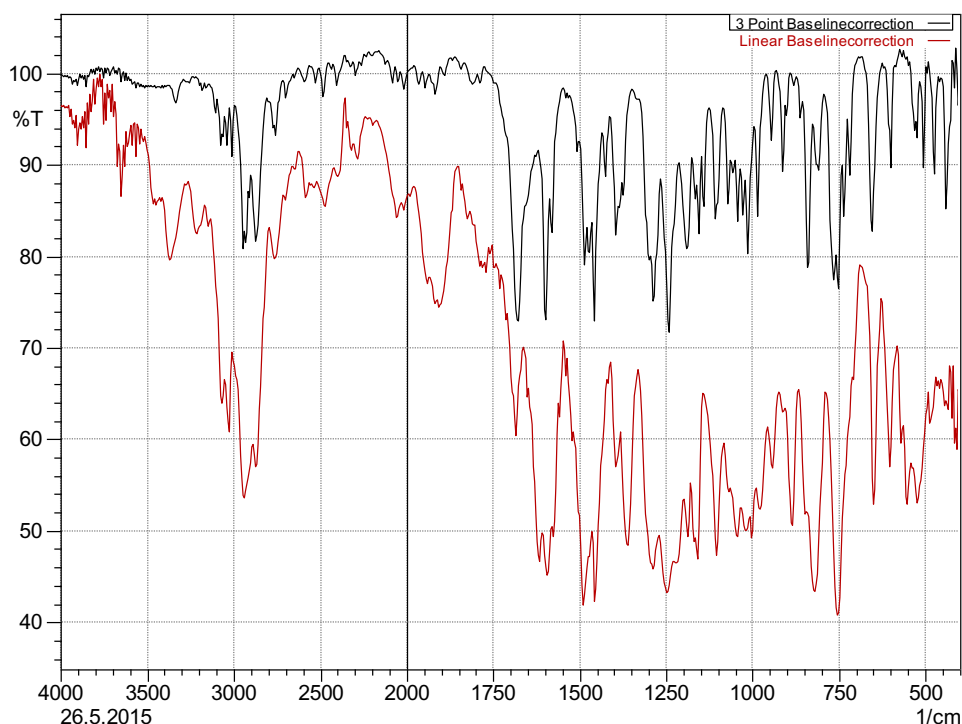
4.1.1. BzDo5



Slika 12. FT-IR spektar aldehida Do5



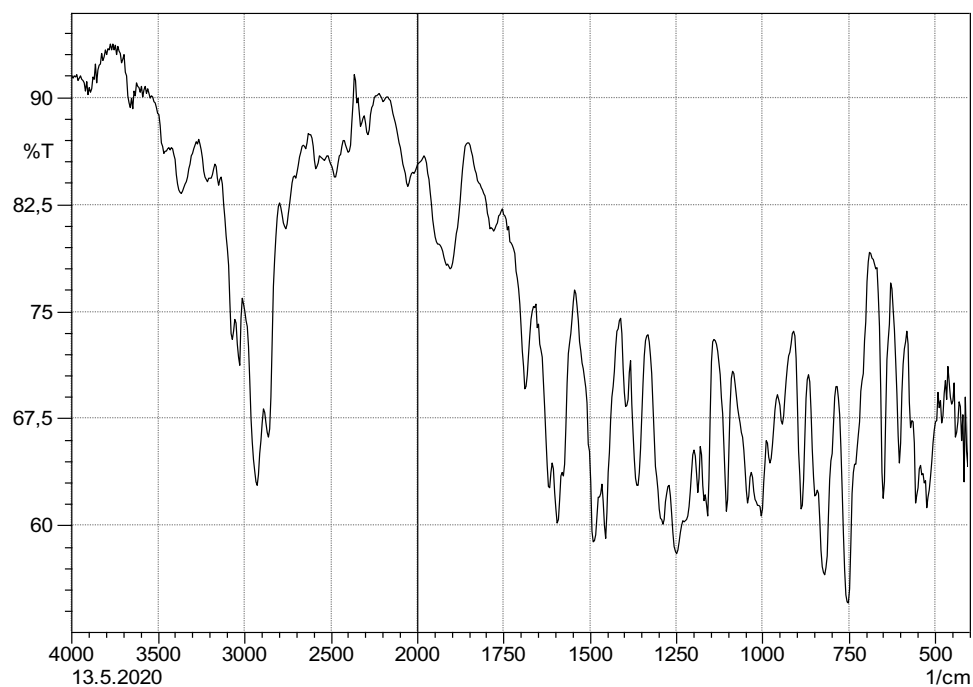
Slika 13. FT-IR spektar makrocikličke Schiffove baze BzDo5



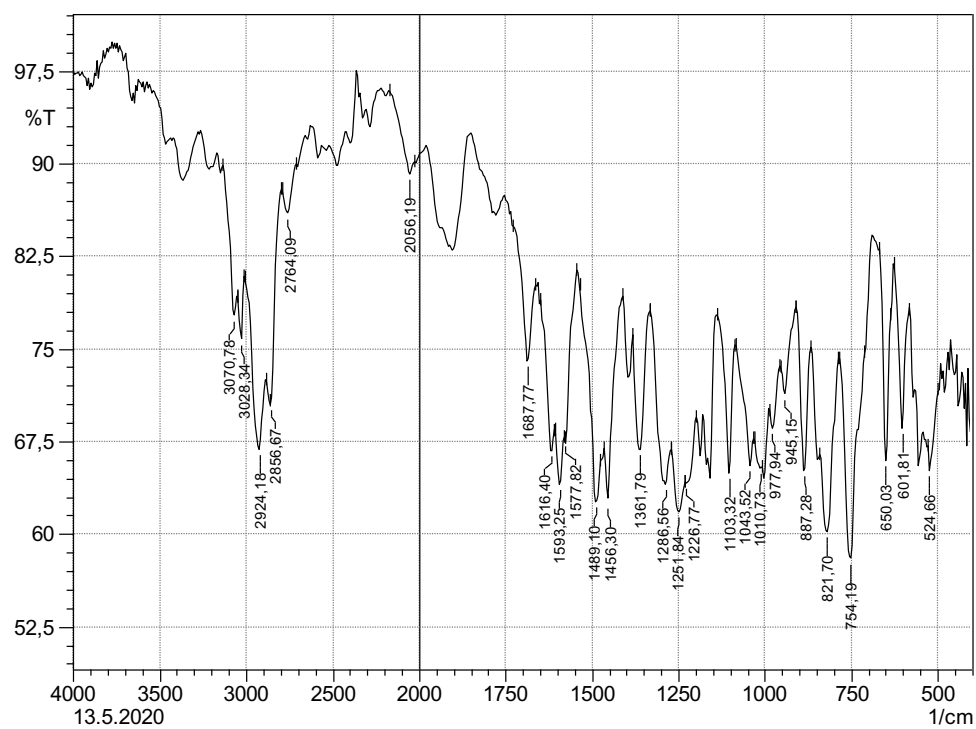
Slika 14. FT-IR preklapljeni spektri aldehida i makrocikličke Schiffove baze (crno Do5 i crveno BzDo5)

U infracrvenom spektru priređenog spoja (BzDo5) može se uočiti nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma koji potvrđuju molekulsku građu spoja. Prvenstveno, prisutnost istezne vibracije C=N skupine pri 1616 cm^{-1} . U spektru dialdehida (Slika 12.) ta vibracija nije prisutna. Isto tako vibracija pri 1678 cm^{-1} u spektru dialdehida se ne uočava u spektru spoja (Slika 13.). C_{aromatski}-O-C istezanja pri 1242 cm^{-1} , C_{aromatski}-O pri 1012 cm^{-1} i istezanja CH₂ grupe 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 *o*-supstituirani benzenski prsten (765 cm^{-1}) i para-supstituirani prsten (819 cm^{-1}) te C=C istezne vibracije benzenskog prstena pri 1600 cm^{-1} .

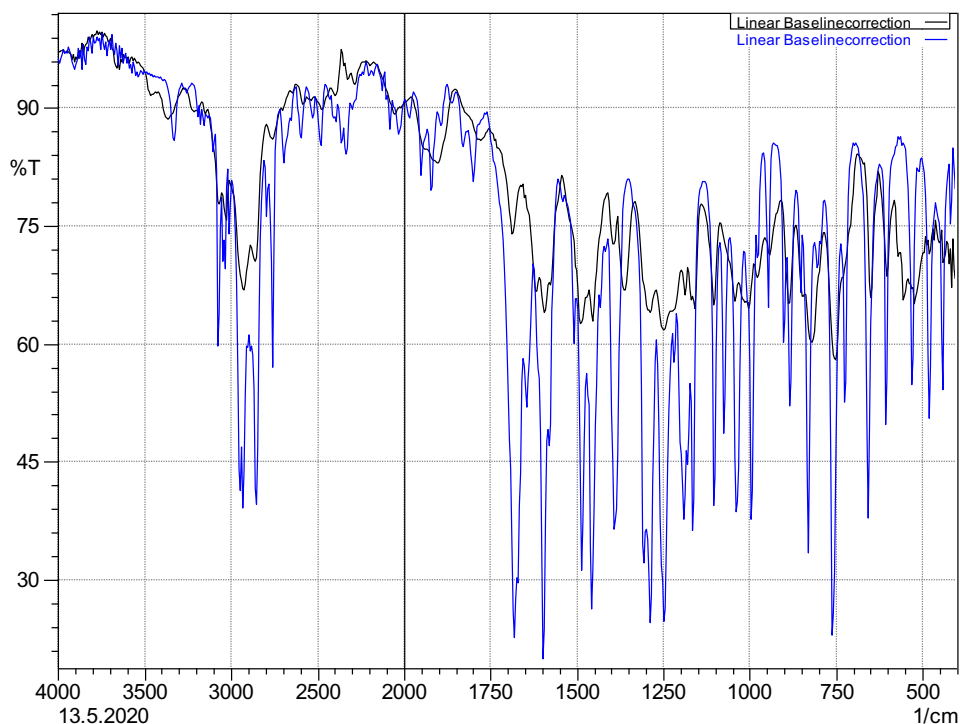
4.1.2. BzDo6



Slika 15. FT-IR spektar aldehida Do6



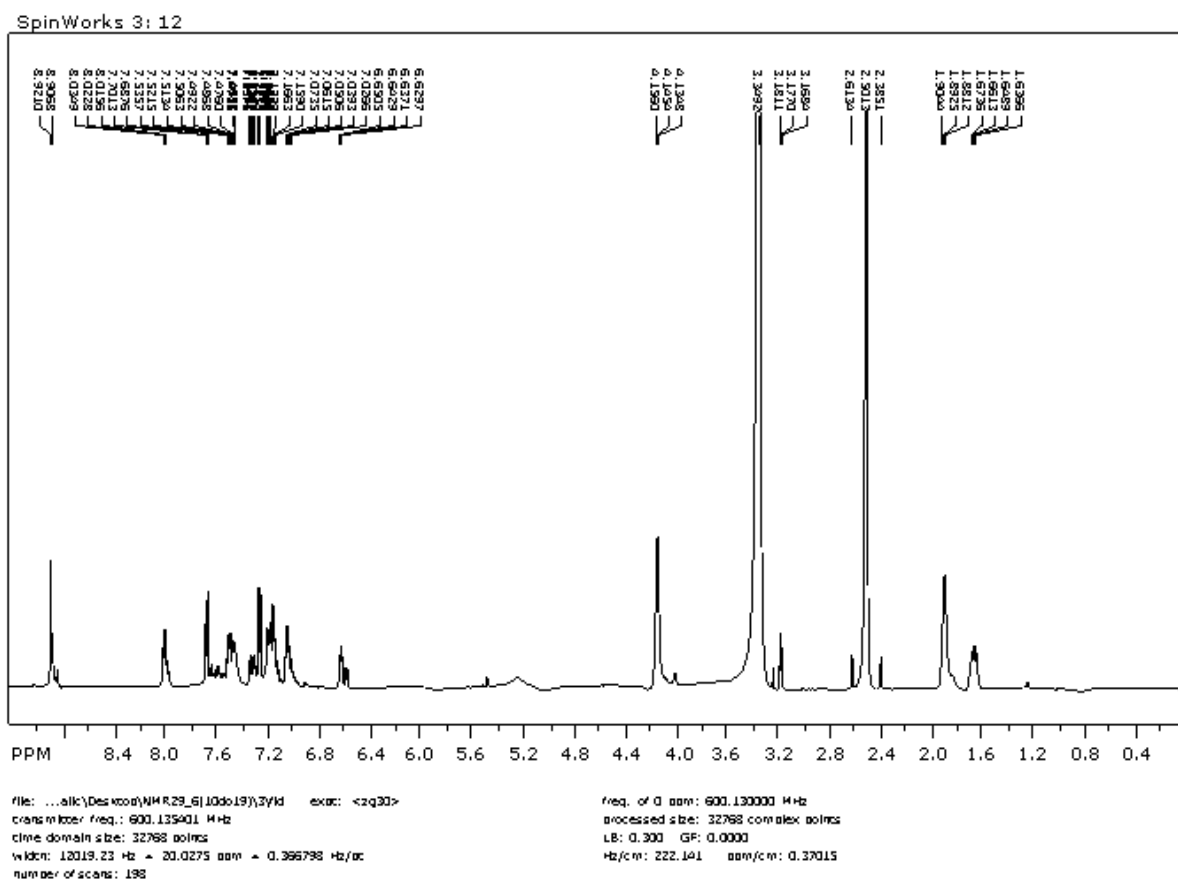
Slika 16. FT-IR spektar makrocikličke Schiffove baze BzDo6



Slika 17. FT-IR preklopljeni spektri aldehida i makrocikličke Schiffove baze (crno Do5 i plavo BzDo6)

U infracrvenom spektru priređenog spoja (BzDo6) može se uočiti nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma koji potvrđuju molekulsku građu spoja. Prvenstveno, prisutnost istezne vibracije C=N skupine pri 1616 cm^{-1} . U spektru dialdehida (Slika 15.) ta vibracija nije prisutna. Isto tako vibracija pri 1678 cm^{-1} u spektru dialdehida se ne uočava u spektru spoja (Slika 16.). $\text{C}_{\text{aromatski}}\text{-O-C}$ istezanja pri 1251 cm^{-1} , $\text{C}_{\text{aromatski}}\text{-O}$ pri 1010 cm^{-1} i istezanja CH_2 grupe 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 *o*-supstituirani benzenski prsten (765 cm^{-1}) i para-supstituirani prsten (821 cm^{-1}) te C=C istezne vibracije benzenskog prstena pri 1600 cm^{-1} .

4.2. REZULTATI NMR SPEKTROSKOPIJE



Slika 18. ^1H NMR spektar BzDo5

U ^1H NMR spektru BzDo5 može se uočiti veći broj maksimuma pri 6-8 ppm uslijed rezonancije protona benzenskih skupina. Rezonancija protona metilenskih skupina u alifatskom lancu nalazi se pri 1,5 do 4,4 ppm. Signal pri 8,9 ppm može se pripisati protonu imino skupine. Vrlo jaki signal pri 2,5 i 3,5 ppm potiču od molekula otapala (DMSO) i molekula vode koje su prisutne kao nečistoće u otapalu (Slika 18.). Rezultati NMR spektroskopije potvrđuju pretpostavljenu molekulsku strukturu spoja.

5. ZAKLJUČAK

Razvoj supramolekulske kemije započeo je u 20. stoljeću, a ona je sve do danas jedna od najunosnijih intradisciplinarnih područja eksperimentalne kemije. Proučavajući specifična svojstva poroznih materijala, poput stalne poroznosti, male mase, sintetičke raznolikosti i visoke fizikalno-kemijske stabilnost doveli su do sve veće primjene poroznih materijala u raznim granama znanosti. Makrocikličke Schiffove baze postale su najučestaliji i najpopularniji izbor za izgradnju poroznih organskih materijala. Možemo ih definirati kao rigidne makrocikličke molekule, koje imaju jasno definiranu unutarnju šupljinu u svojoj kristalnoj strukturi. Cilj rada je bio dobiti porozne makrocikličke Schiffove baze iz odgovarajućih dialdehida i aromatskog diamina te dobivene produkte okarakterizirati pomoću IR spektroskopije te NMR spektroskopije. Kondenzacijske reakcije dialdehida i benidina izvrsno su polazište za pripravu Schiffovih baza, upravo zbog reaktivnosti funkcionalnih skupina C=O i amino skupine NH₂. Reakcijom navedenih funkcijskih skupina, dolazi do otpuštanja vode i nastajanja C=N veze, tj. Schiffove baze. IR analiza pokazala je uspješnost sinteze makrocikličkih Schiffovih baza, što je vidljivo usporedbom 2 spektra, spektra dialdehida i spektra dobivenih Schiffovih baza (Slika 14. i Slika 17.). Batokromni pomak dialdehida je na 1680 cm⁻¹, a prisutnost nove vibracijsko-apsorpcijske vrpce pri 1616 cm⁻¹ ukazuje na nastanak nove C=N veze te time potvrđuje uspješnost sinteze Schiffovih baza. Prema provedenim analizama može se zaključiti da navedeni spojevi pokazuju svojstva porozne strukture te da su u skladu sa shematskim prikaza (Slika 10. i Slika 11.). Prema NMR spektroskopiji signal koji daje imino skupina Schiffovih baza nalazi se pri 8.9 ppm, što je također u skladu s dobivenim rezultatima (Slika 18.). Na temelju dobivenih podataka i snimljenih sinteza možemo zaključiti da je sinteza Schiffovih baza uspješno provedena te je cilj rada postignut.

6. LITERATURA

1. Y. Jin, Y. Zhu, W. Zhang, CrystEngComm15 (2013) str. 1484-1658.
2. 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, Microporous and Mesoporous Materials 226 (2016), str. 53-60.
3. S. Komarneni, V.C. Menon, R. Pidugu, J. Goworek and W. Stefaniak: Temperatureprogrammed desorption vs. N₂ desorption in determining pore-size distribution of mesoporous silica molecular sieves, J. Porous Mat., Vol. 3, (1996), str. 115–119
4. <https://www.lenntech.com/zeolites.htm> (3.7.2020.)
5. <http://www.cheresources.com/zeolitezz.shtml> (5.7.2020.)
6. M. Korica, Priprava i karakterizacija poroznih makrocikličkih Schiffovih baza, Diplomski rad, 2013.
7. T.Hertzs, J.Hulliger, E. Weber, P. Sozzani, Organic Zeolites, Encyclopedia of Supramolecular Chemistry(Atwood, J. L., Steed, J. W.), Taylor & Francis Group, New York, 2005.
8. Nataliya E. Borisova, Marina D. Reshetova, Yuri A. Ustynyuk. (2006) Metal-Free Methods in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Bases, Chem. Rev. 107 (2007), str. 46–79.
9. M. Ivić, Priprava i karakterizacija kompleksnih spojeva s makrocikličkim Schiffovim bazama, Završni rad, 2013.
10. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=72801> (5.7.2020.)
11. T. Balić, Priprava i strukturna karakterizacija novih N,O-donornih makrocikličkih Schiffovih baza i njihovih kompleksa, Doktorski rad, Zagreb 2013.
12. Muhammad Aqeel Ashraf, Karamat Mahmood, Abdul Wajid, Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases, IPCBEE vol.10 (2011)
13. I. Brekalo, Schiffove baze izvedene iz mesalazina i aromatskih amina: mehanokemijska sinteza i sinteza u čvrstom stanju popomognuta parama otapala, Diplomski rad, Zagreb 2012.
14. P. A. Vigato i S. Tamburini, Coord. Chem. Rev., 248 (2004) 1717–2128.
15. 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

16. Xiaodong Zhuang , Fan Zhang , Dongqing Wu , and Xinliang Feng , Graphene Coupled Schiff-base Porous Polymers: Towards Nitrogen-enriched Porous Carbon Nanosheets with Ultrahigh Electrochemical Capacity, *Adv. Mater.* 2014, 26, 3081–3086
17. Jose L. Segura, Maria J. Mancheno and Felix Zamora, Covalent organic frameworks based on Schiff-base chemistry: synthesis, properties and potential applications, DOI: 10.1039/c5cs00878f
18. H. Günzler, H.U. Gremlich, Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, 2006.
19. Stanley H. Pine, Organska Kemija, Školska Knjiga, Zagreb, 1994.
20. H. Schiff, *Ann. Chim.* 131 (1864) 118–124.
21. Smith J.G., Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 2008, Second Edition
22. S. Marinković, Istraživanje kompleksa srebra(I) sa Schiffovim bazama pomoću spektroskopije NMR, Diplomski rad, 2018.