

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno–matematički fakultet
Kemijski odsjek
Sveučilišni poslijediplomski studij kemije

Magistarska teza

Priprava i karakterizacija soli aminobenzojevih kiselina

Dominik Cinčić

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno–matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Ulica kralja Zvonimira 8, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Pripravljene su kisele soli 2–, 3– i 4–aminobenzojevih kiselina sa sumpornom, dušičnom, fosfornom, kloridnom, bromidnom i p–toluensulfonskom kiselinom. Napravljena su istraživanja utjecaja uvjeta kristalizacije na morfolgiju kristala i vjerojatnost stvaranja polimorfa i/ili pseudopolimorfa, pri čemu se ističu sulfatne soli sa najviše pripremljenih potencijalno različitih faza. Svi uzorci dobiveni pretraživanjem polimorfije analizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku. Za osamnaest pripremljenih soli difrakcijom rentgenskog zračenja na jedničnom kristalu određena je molekulska i kristalna struktura. Znatna utjecaja na slaganje iona u kristalima soli može se pripisati jakim vodikovim vezama O–H...O, N–H...O, te O–H...X i N–H...X kod klorida i bromida ($X = Br^-$, Cl^-). Termička postojanost soli ispitana je termogravimetrijom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom u struji dušika. FTIR i ramanski spektri snimljeni su u području od 4000 do 400 cm^{-1} odnosno od 3500 do $-600 cm^{-1}$. Ponuđen je opis nekih vrpci karakterističnih za aminobenzojeve kiseline. Utvrđeno je da se spektroskopska i termička svojstva pripremljenih soli znatno razlikuju u usporedbi s odgovarajućim aminobenzojevim kiselinama, što je u korelaciji sa načinom slaganja iona u kristalu odnosno sa strukturom kiseline (kationa) i aniona koji je u sastavu soli. Cjelovita karakterizacija čvrstog stanja pripremljenih soli, te kvantifikacija određenih svojstava karakterističnih za određenu vrstu aniona napravljena je semikvantitativnim određivanjem topljivosti u organskim otapalima, kvantitativnim određivanjem topljivosti u vodi, ispitivanjem korozivnosti, te ispitivanjem higroskopnosti pri ekstremnim uvjetima relativne vlažnosti (99 %, 25 °C) i pri atmosferskim okolnostima.

Ključne riječi: aminobenzojeva kiselina / soli aminobenzojevih kiselina / kisele adicijske soli / razlikovno pretražna kalorimetrija / termogravimetrijska analiza / kristalna i molekulska struktura / FTIR i ramanska spektroskopija / topljivost soli / higroskopnost / korozivnost

Rad sadrži: 293 stranice, 260 slika, 192 tablice, 70 bibliografskih podataka i napisan je na hrvatskom jeziku.

Rad je pohranjen: u Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Zagreb, Hrvatska i Centralnoj kemijskoj biblioteci PMF–a, Zagreb, Hrvatska.

Mentor: Dr. sc. Branko Kaitner, red. prof., Prirodoslovno–matematički fakultet

Povjerenstvo za ocjenu rada:

1. Dr. sc. Ernest Meštrović, nasl. izv. prof., PLIVA Istraživanje i razvoj d.o.o.
2. Dr. sc. Branko Kaitner, red. prof., Prirodoslovno–matematički fakultet
3. Dr. sc. Želimir Blažina, znanstveni savjetnik, Institut Ruđer Bošković

Zamjena:

4. Dr. sc. Dubravka Matković–Čalogović, red. prof., Prirodoslovno–matematički fakultet

Rad prihvaćen: 29. lipnja 2005.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Preparation and characterization of aminobenzoic acids salts

Dominik Cinčić

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Ul. kralja Zvonimira 8, HR-10 000 Zagreb, Croatia

Acid salts of 2-, 3- and 4-aminobenzoic acid were prepared with sulphate, nitrate, phosphate, chloride, bromide and 4-toluenesulfonic acid. Polymorph/pseudopolymorph screening were performed including investigation of influence of the crystallisation conditions on the crystal morphology. All product of polymorph screening experiments was investigated by X-rays powder diffraction. Single crystals of good quality for all eighteen salts were prepared and their crystal and molecular structure were determined by diffraction of X-rays. In all salts crystal structures ions are linked by strong hydrogen bonds, O–H...O, N–H...O, O–H...X i N–H...X (X = Br⁻, Cl⁻ for chloride and bromide salts). Thermal stability of the salts was investigated by thermogravimetry and differential scanning calorimetry under the stream of nitrogen. FTIR and Raman spectra of the salts were provided for the spectral region from 4000 to 400 cm⁻¹ and respectively from 3500 to -600 cm⁻¹. To some bands characteristic for aminobenzoic acids appearing in the spectra of salts were given description. Prepared salts exhibit different spectroscopic and thermal properties compared with aminobenzoic acids, which is correlated with the structure of these molecules and counterions present in salts. Characterization of solid state properties of prepared salts and quantification of properties characteristic for specific anion present in salt were given by: *semi*quantitative solubility determination in organic solvent, solubility determination in water, investigation of corrosiveness and hygrscopicity in an extreme condition of relative humidity (99 % r.h., 25 °C).

Key words: aminobenzoic acids / aminobenzoic acids salts / acid salts / thermogravimetry / differential scanning calorimetry / crystal and molecular structures / FTIR and Raman spectroscopy / salt solubility / corrosiveness / hygrscopicity

The manuscript comprises: 293 pages, 260 drawings and 192 tables. The reference list quotes 70 literature and bibliographic citations. The original is written in Croatian language.

Thesis is deposited in: National and University Library, Zagreb, Croatia / Central Chemical Library, Department of Chemistry, Faculty of Science, Zagreb, Croatia.

Supervisor: Professor Branko Kaitner, Ph.D., Faculty of Science

Reviewers:

1. Ernest Meštrović, Ph.D., Associate Professor, PLIVA Research and Development
2. Professor Branko Kaitner, Ph.D., Faculty of Science
3. Želimir Blažina, Ph.D., Senior Scientist, Ruđer Bošković Institute

Substitution:

4. Professor Dubravka Matković-Čalogović, Ph.D., Faculty of Science

Thesis accepted: 29th july 2005.