

# Primjena kromofora i fluorofora s benzimidazolom u funkcionalnim materijalima

---

Rebernjak, Domagoj

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:561993>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-28**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I  
TEHNOLOGIJE SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

ZAVRŠNI RAD

Domagoj Rebernjak

Zagreb, rujan 2019.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

Domagoj Rebernjak

**Primjena fluorofora i kromofora s benzimidazolom u funkcionalnim materijalima**

**ZAVRŠNI RAD**

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Ivana Steinberg

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Ivana Steinberg

v. pred. dr. sc. Lidija Furač

vanjski suradnik dr. sc. Ema Horak

Zagreb, rujan 2019.

Ovaj rad je izrađen na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva, u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ) pod nazivom "Design and Synthesis of Novel Nitrogen-Containing Heterocyclic Fluorophores and Fluorescent Nanomaterials for pH and Metal-Ion Sensing" (projekt HRZZ-3386, iNFiNiTE-SENS)



**HRZZ**

Hrvatska zaklada  
za znanost

*Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Ivani Steinberg na prilici da izradim ovaj završni rad i time steknem iskustvo pisanja znanstvenog rada, dr. sc. Emi Horak koja mi je pružila pomoć kako bi bio završen na vrijeme, te svim znanstvenicima na čijoj sam mucu i trudu temeljio ovaj rad.*

## SAŽETAK

Benzimidazol i njegovi derivati su heterociklički molekularni sustavi dobro poznati i često korišteni kao terapijski agensi zbog izvrsne biološke kompatibilnosti i farmaceutskih učinaka. U posljednje vrijeme, otkrićem njihovih optičkih svojstava javlja se sve veći interes za upotrebu benzimidazola i njegovih derivata kao potencijalnih kromofora i fluorofora u razvoju funkcionalnih materijala. S obzirom na to da su heterociklički kromofori i fluorofori jedna od najistraživanijih klasa spojeva korištenih u novim optičkim sensorima i optoelektroničkim uređajima, heterociklički molekularni sustavi temeljeni na benzimidazolu za upotrebu u funkcionalnim materijalima predstavljaju novu, atraktivnu skupinu spojeva. Derivati benzimidazola posjeduju poželjna emisijska svojstva te se često upotrebljavaju u optičkoj tehnologiji, bilo kao kemijski senzori ili kao komponenta novih optoelektroničkih uređaja. Stoga, potrebno je pobliže istražiti multifunkcionalnu ulogu benzimidazola i njegovih derivata u razvoju novih funkcionalnih heteroaromatskih molekularnih sustava i materijala, te se u ovom radu predstavlja skup relevantnijih istraživanja vezanih za to znanstveno područje.

**Ključne riječi:** benzimidazol, funkcionalni materijali, kromofori, fluorofori, optoelektronički uređaji, kemijski senzor

## ABSTRACT

Benzimidazole moiety and its derivatives are mostly known as therapeutic drugs because of their unique biological and pharmacological activities. In recent times due to their optical properties there is a rising interest in employing benzimidazole and its derivatives as potential chromophores and fluorophores in development of functional materials. Since heterocyclic chromophores and fluorophores are one of the most researched classes of compounds used in novel optical sensors and optoelectronic devices, heterocyclic molecular systems based on benzimidazole present novel, attractive group of compounds used in development of functional materials. Because of their emissive properties, application in optical technology as sensors or as a component of novel optoelectronic devices is quite common. Since the multifunctional role of benzimidazole moiety and its derivatives in heteroaromatic molecular systems is apparent, in this research we will present the most relevant developments made in this particular scientific area.

**Keywords:** benzimidazole, functional material, chromophore, fluorophore, optoelectronic devices, chemical sensor

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. HETEROCIKLIČKI FLUOROFORI I	
KROMOFORI.....	3
2.1. FLUOROFORI.....	3
2.2. KROMOFORI.....	4
2.3. BENZIMIDAZOL.....	6
3. FUNKCIONALNI	
MATERIJALI.....	8
3.1. OLED.....	9
4. LITERATURNI PREGLED.....	15
4.1. OLED UREĐAJI.....	20
4.2. SENZORI.....	43
5. ZAKLJUČAK.....	59
6. LITERATURA.....	60
ŽIVOTOPIS.....	62

## 1. UVOD

Heterociklički kromofori i fluorofori su jedna od najistraživanijih klasa spojeva korištenih u razvoju funkcionalnih optičkih materijala (materijala za primjenu u optičkim sensorima, optoelektroničkim uređajima i slično). S obzirom na sve veće zahtjeve za preciznim i efikasnim optoelektroničkim uređajima, razvoj novih funkcionalnih molekulskih sustava i materijala je atraktivno i brzorastuće područje istraživanja. Multifunkcionalnost derivata benzimidazola omogućuje niz novih primjena ove vrste heterocikličkih fluorofora, stoga se uočava povećan trend u njihovom korištenju u navedenim tehnologijama.

Derivati benzimidazola strukturno su slični dušikovim bazama nađenim u prirodi, što im omogućuje upotrebu kao supstrata za biološki aktivne, organske, sintetske spojeve. Međutim, sve je češća uporaba derivata benzimidazola za razvoj optoelektroničkih elemenata u nelinearnoj optici, fotonaponskim ćelijama te kao senzora ili fluorescentnih proba. Zbog mnogih svojstava vezanih za strukturu molekule, kao npr. elektron akceptorske sposobnosti, povezivanje  $\pi$ -konjugiranim vezama, kromogene pH osjetljivosti/izmjene te sposobnosti keliranja metalnih iona, kromofori i fluorofori temeljeni na benzimidazolu su izvrsni kandidati za razvoj optičkih kemijskih senzora, upotrebu u optoelektroničkim uređajima te primjenu u ostalim funkcionalnim materijalima.

Dizajn i primjena novih derivata benzimidazola za primjenu u funkcionalnim materijalima predstavlja zahtjevan zadatak za istraživače. Mehanizmi prenošenja signala u organskim fluoroforima i manipulacija načina raspoznavanja u molekularnim senzorskim sustavima je novo, brzorastuće znanstveno polje [1]. Istraživanja su prvenstveno fokusirana na razvoj D- $\pi$ -A strukture, kod kojih je elektron-donirajuća skupina smještena nasuprot elektron-odvlačeće skupine na konjugiranom organskom kosturu (na jednom kraju je elektron donirajuća skupina, na drugom elektron odvlačeća skupina koje su povezane  $\pi$  sustavom). Zbog svoje multifunkcionalne prirode, benzimidazolna jedinica je često ugrađena u takve D- $\pi$ -A strukture, pri čemu doprinosi i poželjnim fotofizičkim svojstvima i potencijalnim mjestima vezivanja za širok spektar analita. Također, benzimidazol je jedinstvena strukturna jedinica zbog mogućnosti vezivanja više  $\pi$ -konjugiranih jedinica, što omogućuje pripremu optičkih sustava s više različitih funkcija. Primjerice, nedavno je uspješno postignuto precizno kontroliranje svojstava fluorofora i kromofora baziranih na benzimidazolu modifikacijom same geometrije molekule što pospješuje korištenje različitih molekularnih sustava baziranih na benzimidazolu. S obzirom na sva navedena svojstva benzimidazola i njegovih derivata



jasan je interes za njihovu upotrebu u posebnim senzorima i optoelektroničkim uređajima baziranim na navedenim spojevima.

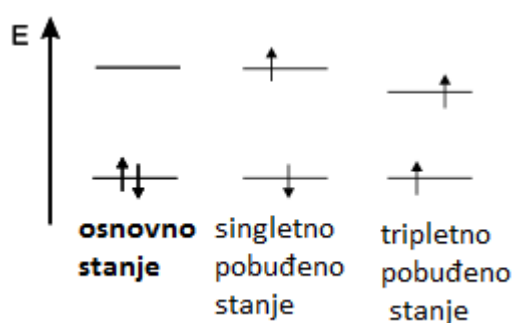
U ovom radu prikazuju se različiti načini korištenja kromofora i fluorofora baziranih na benzimidazolu za primjenu u funkcionalnim materijalima. Većina znanstvenih istraživanja koja se bave benzimidazolom i njegovim optičkim svojstvima koriste benzimidazol i njegove derivate kao senzore u otopini. To ne znači da su senzorske molekule u otopinama jedini mogući oblik korištenja benzimidazola kao kromofora i fluorofora, te se u ovom radu stavlja fokus na upotrebu ovih molekulskih sustava kao komponenti jedinstvenih materijala čija je raširena upotreba tek u povojima. Polazi se od novih optoelektroničkih uređaja, različitih vrsta gelova i otopina čestica nano veličina koji predstavljaju različite klase funkcionalnih materijala.

## 2. HETEROCIKLIČKI FLUOROFORI I KROMOFORI

### 2.1. FLUOROFORI

Fluorofori su kemijski spojevi koji imaju sposobnost emisije svjetla nakon pobuđivanja, te uglavnom sadrže aromatske grupe s više dvostrukih veza. Prema molekulskom ustroju može ih se ugrubo podijeliti na četiri grupe: polipeptidi i proteini, male organske molekule, oligomeri i polimeri i više komponentni sustavi. Fluorofore bazirane na molekuli benzimidazola i njenih derivata možemo pronaći u svim ovim grupama, bilo kao senzore bilo kao komponentu funkcionalnih materijala [2]. Kako bismo shvatili značaj fluorofora potrebno je ponešto reći o procesima fluorescencije i fosforescencije.

Kada se organska molekula (fluorofor) pobudi, elektroni iz HOMO(eng. *highest occupied molecular orbital*) razine prelaze u LUMO (eng. *lowest onoccupied molecular orbital*) razinu molekule pri čemu zaostaje šupljina u HOMO razini. Rezultantni par elektron i šupljina je međusobno vezan Kulonovim interakcijama i predstavlja eksciton. S obzirom da su elektroni fermioni sa spinskim kutnim momentom od  $\pm \frac{1}{2}$ , u dvoelektronskom sustavu moguća su dva stanja spina.  $S = 0$  (antisimetrično singletno stanje, spareni spinovi) i  $S = 1$  (simetrično tripletno stanje, nespareni spinovi) (Slika 1.).



*Slika 1. grafički prikaz singletnih i tripletnih ekscitona, ref. [3]*

Od četiri moguća stanja dvoelektronskog sustava tri se nalaze u stanju tripleta, a samo jedno u stanju singleta. Ovi ekscitoni su pokretna pobuđena stanja s ograničenim vijekom trajanja. Kada se pobuđeni elektroni relaksiraju u osnovno stanje, otpuštaju višak energije u obliku fotona ili topline. S obzirom na energetske prijelaze elektrona mogući su različiti

fotofizički procesi koji omogućuju prijelaz molekule iz jednog stanja u drugo prije nego li se vrati u osnovno stanje. Najosnovniji fotofizički procesi su prikazani u tablici 1.

**Tablica 1. Fotofizički efekti povezani s apsorpcijom fotona u aromatskim fluoroforima**

Simbolički prikaz	Fotofizički proces	Opis procesa
$S_0 + hv \rightarrow S_1$	Singlet-singlet apsorpcija	Prijelazi iz osnovnog u pobuđeno singletno stanje
$S_0 + 2 hv \rightarrow S_1$	Dvo fotonska singletna apsorpcija	Dva fotona su istodobno apsorbirana pri čemu molekula prelazi iz osnovnog u pobuđeno singletno stanje
$S_0 + hv \rightarrow T_1$	Singlet-triplet apsorpcija	Apsorpcijom fotona molekula prelazi iz singletnog u tripletno stanje s obzirom da foton nema dovoljnu energiju za prijelaz u pobuđeno stanje singleta
$T_1 + hv \rightarrow T_n$	Triplet-triplet apsorpcija	Apsorpcijom fotona molekula prelazi iz pobuđenog tripletnog stanja u više stanje tripleta
$S_1 \rightarrow S_0 + hv$	Fluorescencija	Prijelaz iz singletnog pobuđenog stanja u osnovno stanje singleta praćena emisijom fotona
$T_1 \rightarrow S_0 + hv$	Fosforescencija	Molekula iz pobuđenog tripletnog stanja prelazi u osnovno singletno stanje emisijom fotona
$S_1 \rightarrow S_0 + \Delta$ $T_n \rightarrow T_1 + \Delta$	Unutarnja konverzija	Molekula u pobuđenom stanju prelazi u isto stanje multipliciteta uz otpuštanje topline
$S_1 \rightarrow T_1 + \Delta$ $T_1 \rightarrow S_0 + \Delta$	Prelaženje unutar sustava (ISC engl. <i>inter system crossing</i> )	Molekula u pobuđenom stanju prelazi u drugo stanje elektronsko stanje različitog multipliciteta uz otpuštanje topline

Fluorescencija je emisija fotona koja je potječe od prijelaza pobuđenog singletnog stanja u osnovno stanje singleta. Trebalo bi napomenuti da je emisija fotona uglavnom jednako brza kao i apsorpcija, no eksitirane molekule ostaju u pobuđenom stanju određeno vrijeme, nekoliko desetaka pikosekundi ili nekoliko stotina nanosekundi prije nego emitiraju foton.

Za razliku od fluorescencije koja predstavlja energetske prijelaze iz pobuđenog singletnog stanja u osnovno singletno stanje, fosforescencija je prijelaz iz pobuđenog singletnog stanja u pobuđeno tripletno stanje te u osnovno singletno stanje [3]. Emisija fotona odvija se pri prijelazu iz pobuđenog tripletnog stanja u osnovno stanje singleta. Nasuprot fluorescenciji, fosforescencija predstavlja emisiju fotona pri kojoj elektron prelazi iz pobuđenog stanja tripleta u osnovno stanja singleta. S obzirom da je proces praćen prijelazom iz pobuđenog singletnog stanja u pobuđeno tripletno stanje moguće je postići 100% emisiju iz  $T_1$  u  $S_0$ . Također, proces fosforescencije traje mnogo duže nego fluorescencije, pri prikladnim uvjetima (niska temperatura, rigidni medij), moguće je postići emisiju koja traje od nekoliko sekundi, minuta ili više.

## 2.2. KROMOFORI

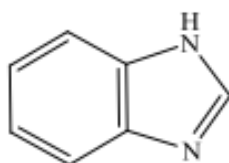
IUPAC Gold Book definira kromofore kao dijelove molekule koji daju boju spoju [4]. Prvi odnosi između boje i konstitucije molekula potiče od Graebe-a i Libermann-a koji su povezali boju organskih supstanci sa sustavom nezasićenih veza [5]. Otprilike desetljeće kasnije, nakon razjašnjavanja strukture određenih molekula organskih boja, Witt je postavio klasičnu teoriju boje u kojoj je pripisao obojanost molekule prisutnosti određenih grupa nazvanih kromofori. Sve teorije koje su pokušale objasniti prirodu obojenosti molekule imaju jednu poveznicu, sve obojane molekule posjeduju konjugirane veze. Samim time, cijeli konjugirani sustav je u principu odgovoran za obojenost. Danas je dobro poznato da je boja organskih spojeva produkt apsorpcije svjetla u području valnih duljina od  $\lambda=350-750$  nm. Ukoliko molekula apsorbira određenu valnu duljinu percipirana boja molekule je komplementarni kontrast apsorbirane valne duljine. Prema kvantnoj teoriji, apsorpcija svjetla u UV-VIS području potiče od pobuđivanja elektrona molekule, pri čemu elektron prelazi iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje. Prema ovom modelu elektron prelazi iz HOMO u LUMO razinu. Potrebno je napomenuti da što je sustav više konjugiran (ima više

naizmjeničnih zasićenih i nezasićenih veza), veća je valna duljina svjetlosti koju molekula apsorbira.

Benzimidazol i njegovi derivati predstavljaju dobro istraženu skupinu kromofora s obzirom da posjeduje svojstva koja su ključna za upotrebu kao kromofora i/ili fluorofora[6]. Kako su heteroatomi donori ili akceptori elektrona, poboljšavaju polarizaciju sustava (bitno za primjenu u optoelektroničkim uređajima), a također benzenski prsten molekule dopušta dodatnu funkcionalizaciju cijelog sustava te se molekula često koristi u D- $\pi$ -A sustavima. S obzirom na to da se molekula benzimidazola sastoji od aromatskog i heteroaromatskog prstena, a sinteza je nezahtjevna i jeftina, benzimidazol je posebno prikladna molekula za razvoj novih kromofora za primjenu u funkcionalnim materijalima.

### 2.3. BENZIMIDAZOL

Benzimidazol je biciklo heteroaromatski spoj sastavljen od jednog imidazolnog prstena i benzena (Slika 2.). Benzimidazoli su prirodno blago bazični te su samim time topljivi u razrijeđenim kiselinama. Također, pokazuju dovoljnu NH-kiselost, te su isto tako topljivi u vodenim otopinama alkalijskih lužina te time daju N-metalne spojeve. Kisela svojstva benzimidazola i derivata potječu od rezonantne stabilizacije benzimidazolnog iona. Benzimidazolni prsten posjeduje visoki stupanj stabilnosti te je relativno otporan na oksidativne i redukcijske utjecaje. Naime, gotovo je netopljiv u koncentriranoj sumpornoj kiselini i lužinama.



*Slika 2. Struktura molekule benzimidazola, ref. [7]*

S obzirom da su terapijski učinci benzimidazola dobro poznati [8] potrebno je proučiti primjenu benzimidazola i derivata kao optički aktivne molekule u funkcionalnim materijalima. Heterociklički kromofori i fluorofori su jedna od najistraživanijih skupina optičkih senzora, samim time postoji interes za upotrebu benzimidazola u optičkim funkcionalnim materijalima. S obzirom na strukturu, određena svojstva kao sposobnost prihvaćanja elektrona,  $\pi$ -konjugiranost molekule, kromogena pH osjetljivost te sposobnost keliranja metalnih iona postavljaju molekulu benzimidazola i derivata kao izvrsne kandidate

za dizajn i primjenu u optičkim funkcionalnim materijalima (kao dio optoelektroničkih uređaja, fotoćelija, senzora itd. Kao što je već rečeno benzimidazolni prsten posjeduje visoki stupanj stabilnosti, prsten se može rastvoriti oksidativnim utjecajima no tek pri određenim, teškim uvjetima. Dva imidazolna dušika su po svojstvima različita što čini svojstva cijelog prstena mnogostrukim. Također cijela molekula je sposobna jednostavno se modificirati različitim funkcionalnim skupinama, kao što ćemo vidjeti u navedenim radovima. Benzimidazolna jedinica predstavlja važan dio sustava optičkih kemijskih senzora ili uređaja, te je dokazano upotrebljiva u razvoju novih funkcionalnih materijala (bilo kao nanočestice, gelovi, optoelektronički uređaji, premazi itd.) [9].

S obzirom na svoja D- $\pi$ -A svojstva, benzimidazol je često ugrađen u takve sustave pri čemu daje i tražena fotofizička svojstva i potencijalna selektivna mjesta vezivanja analita ili poželjnih molekula, ovisno o ulozi koju treba odigrati u funkcionalnom materijalu. S obzirom na više funkcionalnu ulogu fluorofora i kromofora baziranih na benzimidazolu i derivatima razlikuju se različiti mehanizmi koji su podrijetlo optičkog signala. PET (engl. *photoinduced electron transfer*), ESIPT (engl. *excited-state intramolecular proton transfer*), ICT (engl. *intramolecular charge transfer*), AIE (engl. *aggregation induced emission*), mehanizmi koji su zaslužni za upotrebu molekule benzimidazola u optičkim i optoelektroničkim sustavima. Općenito je razvoj optičkih senzora i uređaja baziranih na benzimidazolu primarno fokusiran na razvoj D- $\pi$ -A struktura zbog mogućnosti kontroliranja fluorescentnog odgovora na podražaj.

### 3. FUNKCIONALNI MATERIJALI

Kao što samo ime govori, funkcionalni materijali predstavljaju klasu naprednih materijala koji posjeduju sposobnost obavljati određenu funkciju ili čija svojstva ovise o utjecaju vanjskog stimulansa. Izraz funkcionalni materijali podrazumijeva različite vrste materijala, kao što su male molekule, polimeri, molekulski kristali, nanočestice, različite vrste keramika i kompozita, hibridnih materijala, metala te organskih i anorganskih molekula [10]. U današnje doba izraz *funkcionalan* se uglavnom koristi u kombinaciji s novo-otkrivenim materijalima kako bi se prepoznao njihov potencijal za određenu upotrebu ili kako bi im se pripisala određena važnost. Definicija funkcionalnog materijala se pripisuje velikom broju različitih spojeva, od tekućih kristala, organogelova, biomaterijala, nanokompozita, anorgansko-organskih hibrida, silikata, zeolita, metalnih oksida, poluvodiča i metala. Definicija je svakako opravdana s obzirom da svi bi svi ovi materijali mogli biti dizajnirani kako bi bili funkcionalni, čak štoviše, teško bi bilo pronaći materijal bez neke funkcije ili funkcionalnosti. Stoga, trebalo bi poboljšati definiciju funkcionalnih materijala, kao materijala koji su dizajnirani s ciljem izvršavanja konkretne, no na prvi pogled, ne svojstvene uloge.

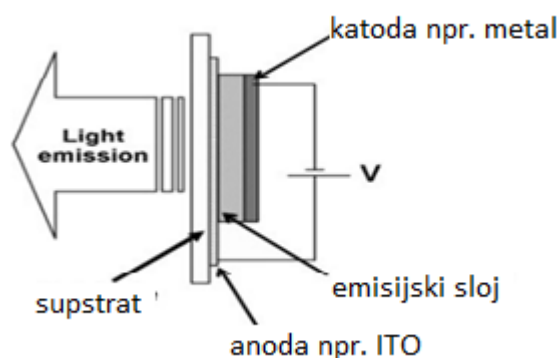
Kako bi ispoljio svoju ulogu, materijal mora posjedovati kemijsku ili fizičku funkcionalnost. Primjer toga bila bi kiselost ili bazičnost, sposobnost koordiniranja metala, različita optička ili električna svojstva, također trebalo bi spomenuti da mnogi materijali pokazuju svoju konkretnu funkciju tek kada su organizirani u određenu strukturu ili morfologiju kao npr. tekući kristali i nanočestice poluvodiča (kvantne točke). Posebno važno polje funkcionalnih materijala su materijali koji reagiraju na različite vanjske stimulanse. Primjenjuju se u novim tehnologijama kao što su molekulska i organska elektronika, precizno dostavljanje lijekova te proizvodnja senzora između ostalog. Vanjski stimulansi mogu biti raznovrsni, promjena pH vrijednosti, utjecaj svjetlosti, promjena temperature ili prisutnost određene molekule ili iona.

Kako je fokus ovog rada na fluoroforima i kromoforima temeljenim na benzimidazolu potrebno je dati određeni pregled tehnologija koje su bazirane na upotrebi ovih molekulskih sustava. I fluorofori i kromofori su dio spojeva koji se pretežno koriste u raznovrsnim optičkim sustavima (glavni uloga im je vizualni odaziv na podražaj ili u najmanju ruku obojenost), bilo kao senzori, bilo kao komponenta raznovrsnih funkcionalnih materijala. S

obzirom da živimo u 21. stoljeću i konstantno smo okruženi raznovrsnim ekranima nije čudno da je najveći broj radova pronađenih u bazama podataka na internet stranici *Web of knowledge* vezan za upotrebu kromofora i fluorofora baziranih na benzimidazolu (i njegovim derivatima) upravo vezan za upotrebu u optoelektroničkoj tehnologiji.

### 3.1. OLED UREĐAJI

Tijekom posljednja dva desetljeća OLED (engl. *organic light-emitting diodes*) tehnologija privukla je interes znanstvene i industrijske zajednice zbog svoje obećavajuće primjene u tehnologiji tankih zaslona i pretpostavlja se da će uskoro potpuno zamijeniti katodne cijevi i tehnologiju tekućih kristala u ekranima [11]. OLED tehnologija funkcionira na principu elektroluminiscencije, fenomenu koji je prvi puta primijećen na kristalima antracena. Unatoč visokoj kvantnoj efikasnosti dobivenoj pomoću organskog kristala, nije bilo moguće primijeniti navedeni proces zbog visokog radnog napona. Unatoč tome, ova istraživanja otvorila su put prema razumijevanju osnovnih fizičkih procesa uključenih u organsku elektroluminiscenciju; prijenos elektrona, nastanak ekscitona i emisiju svjetlosti. Prvi pomak postignut je 1987. kada su Tang i Van Slyke u Kodaku uspjeli napraviti efikasne i nisko naponske OLED uređaja iz p-n heterostrukturalnih materijala koristeći tanke filmove dobivene depozicijom para organskih materijala (Slika 3.).



*Slika 3. Shematski prikaz OLED uređaja, ref. [11]*



Još jedno otkriće dovelo je do ubrzanog razvoja OLED tehnologije 1990. godine na Sveučilištu u Cambridgeu, kada su otkriveni polimeri sa sposobnošću elektroluminiscencije. Glavne prednosti OLED tehnologije za primjenu u tankim zaslonima su njihova sposobnost samoinducirane emisije, visoka efikasnost osvjetljavanja, visoka razlučivost boja, široki kut gledanja, visok kontrast, mala potrošnja energije, male dimenzije, te potencijalna fleksibilnost zaslona.

Osnovna struktura jednog OLED uređaja sastoji se od tankog filma organskog materijala smještenog između dvije elektrode. Organski elektroluminiscentni materijali koji posjeduju  $\pi$ -konjugirane molekule su gotovo izolatori te se svjetlost dobiva rekombinacijom šupljina i elektrona koji se ubrizgavaju u elektrode. Anoda je prozirna i često izrađena od indij kositar oksida (ITO, smjesa  $\text{In}_2\text{O}_3$  i  $\text{SnO}_2$ ), dok je katoda reflektivna i izrađena od metala npr. aluminijska. Debljina organskog sloja je vrlo malena otprilike oko  $l=100-50$  nm. Kada se naizmeđu elektroda, organski materijal se električki nabije šupljinama iz anode i elektronima iz katode. Nakon toga naboji se kreću kroz materijal te formiraju ekscitone. Nakon difuzije, eksciton se rekombinira te se otpušta foton, pri čemu je boja fotona funkcija energetske razlike između HOMO i LUMO energetskih nivoa elektroluminescentne molekule. Samim time valna duljina emitirane svjetlosti kontrolirana je mjerom konjugacije u organskoj molekuli. Organskim materijalima koji se koriste u tehnologiji OLED uređaja unutrašnja gustoća naboja je vrlo niska ( $\sim 10^{-10}$   $\text{cm}^{-3}$ ), no moguće je povećati gustoću dopiranjem baznog materijala s akceptorskim ili donorskim vrstama kako bi se stvorili nositelji naboja. Kako ćemo vidjeti, osvjetljavajuća efikasnost OLED uređaja značajno se povećava dopiranjem sloja koji prenosi šupljine sa snažnim elektron akceptorom.

Glavni zahtjevi za efikasne OLED materijale su visoka kvantna luminiscencija u čvrstom stanju, dobra pokretljivost nositelja naboja, dobra svojstva stvaranja slojeva, dobra termalna i oksidativna stabilnost i dobra razlučivost boja.

Za efikasno unošenje šupljina iz anode, potrebna je niska energetska barijera u HOMO razini organskog materijala (oko  $E= 5-6$  eV). ITO (indij kositar oksid) se najčešće koristi kao anoda zbog visoke energije (radna funkcija) izbijanja elektrona te zbog transparentnosti u vidljivom dijelu spektra. Na katodi je potrebna niska energetska barijera ( $E= 2-3$  eV) za elektrone koji prelaze u LUMO organskog materijala.

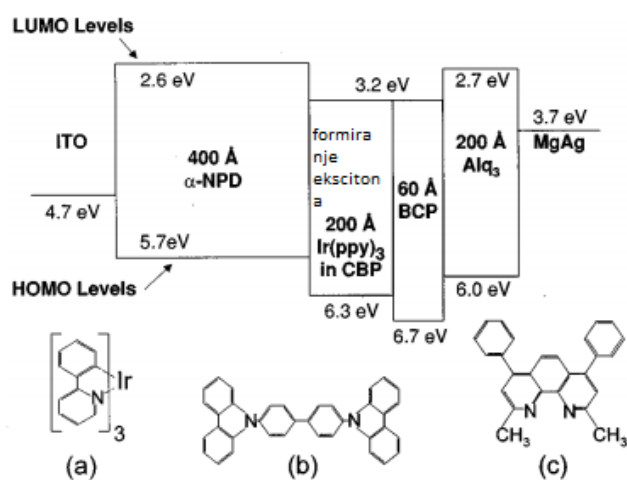
Efikasnost OLED uređaja se iskazuje kao kvantna efikasnost, iskoristivost struje ili snage. Za kvantnu efikasnost dva različita parametra se uzimaju u obzir. Vanjska kvantna efikasnost (broj emitiranih fotona podijeljen s brojem unesenih naboja) i unutarnja kvantna efikasnost, pri čemu se za usporedbu različitih uređaja češće koristi vanjska kvantna efikasnost ( $EQE$ ). Iskoristivost struje ( $EC$ ,  $\eta_L$ ) izražena u  $cd/A$  predstavlja odnos luminancije i gustoće struje koja teče u diodu. Iskoristivost snage ( $EP$ ,  $\eta_P$ ) je omjer optičkog fluksa i električnog unosa. Stoga, uređaji s visokom iskoristivosti snage moraju kombinirati visoku kvantnu efikasnost i niski radni napon. I  $\eta_L$  i  $\eta_P$  su funkcije osjetljivosti oka koja je maksimalna u zelenom dijelu spektra te je  $EQE$  i  $\eta_P$  niža u plavom i crvenom dijelu spektra ako pretpostavimo da su uređaji iste  $EQE$  i radnog napona.

### 3.2. PhOLED UREĐAJI

Fosforescentni organski LED ili PhOLED uređaji su nova tehnologija primijenjena u industriji zaslona koja bi uskoro mogla zamijeniti dominantne LCD zaslone. Neke prednosti ove tehnologije su aktivna i velika područja emisije, visoka efikasnost osvjetljenja, dug životni vijek i mala potrošnja energije [12]. Teoretski fosforescentne boje mogu koristiti singletne i tripletne ekscitone s gotovo 100% unutarnje kvantne efikasnosti pomoću spin-orbitalnog sparivanja. Iako su posljednjih godina visoko efikasni PhOLED uređaji podosta proučavani, postoje određeni problemi koji ograničavaju njihovu uporabu. Neki od njih su smanjenje efikasnosti zbog gašenja izazvanog koncentriranjem te triplet-triplet anihilacija (TTA). PhOLED uređaji pokazuju potencijal za upotrebu u tehnologiji zaslona i osvjetljenja zbog njihove visoke teoretske kvantne efikasnosti, koja je u prosjeku oko četiri puta viša nego OLED uređaja. Kako bi se postigla visoka iskoristivost fosforescentni emiteri moraju biti dopirani u matriksu nositelja čime bi se izbjegla vjerojatnost triplet-triplet anihilacije. Prikladna optoelektronička svojstva kao što su mobilnost prenositelja naboja, prikladne vrijednosti HOMO i LUMO razina, energija zabranjene zone, morfologija i termalna stabilnost su presudna za komercijalne uređaje.

S obzirom na ponašanje prenositelja naboja, nositelj/domaćin se može klasificirati u četiri kategorije: prenosioc rupa, bipolarni, nepolarni i prenosioc elektrona. Za razliku od fluorescencije, fosforescencija iskorištava i singletna i tripletna pobuđena stanja, što znači da postoji potencijal da se u uređajima baziranim na ovom fenomenu postigne 100%-na

unutarnja efikasnost. S obzirom da je fluorescencija ograničena na radijacijsku relaksaciju organskih molekula koje zadržavaju simetriju spina, pri čemu su prijelazi tipični između singletnog pobuđenog stanja i osnovnog stanja, a fosforescencija je prouzrokovana zabranjenim prijelazima gdje se simetrija nije očuvana prijelazima između tripletnih pobuđenih i singletnih osnovnih stanja samim time ekscitoni se stvaraju u oba stanja simetrije, stoga dobivena luminiscencija iz svih ekscitona ima potencijal dati veću efikasnost nego iz čistih fluorescentnih uređaja. Kako bi se maksimizirale performanse PhOLED uređaja trebalo bi se koristiti provodni materijal nositelj, domaćin, dopirani materijal (engl. *host material*) i fosforescentni dodani materijal, gost, dopant (engl. *guest material*) koji je dovoljno dispergirani kako bi se izbjeglo gašenje uzrokovano koncentriranjem. Iako neki fosforescentni dodaci mogu zarobiti naboj i time direktno stvoriti ekscitone, potrebna je nekakva vrsta prijenosa energije na njega, kako bi se izbjegla emisija dopiranog materijala (nositelj). S obzirom da je dokazano da je tripletna emisija uglavnom pomaknuta u crveni dio spektra, postoje poteškoće u pronalaženju nositelj/dodatak sustava u kojima fosforescentni dodatak emitira u plavom i zelenom dijelu spektra. Također poboljšanja efikasnosti koja nudi uređaj baziran na fosforescenciji nadmašuje blago povišenje radnog napona koji je posljedica korištenja materijala s ponešto širom zabranjenom zonom, posebice za uređaje koji emitiraju u plavom dijelu spektra (Slika 4.). S obzirom na prednosti u performansama svojstvenim za uređaje baziranim na fosforescenciji, novi fosforescentni materijali zasigurno zaslužuju intenzivno istraživanje.



**Slika 4. Shematski prikaz PhOLED uređaja, označene su HOMO i LUMO razine različitih slojeva, te debljine, i organske molekule kao izvori šupljina, elektrona i emisije, ref. [12]**

### 3.3. SUPRAMOLEKULSKI GELOVI

Gelovi su nam svima dobro poznati materijali s mnogim svakodnevnim primjenama. Određivanje stanja gela izvodi se vizualnim promatranjem njihovih reoloških karakteristika. Naime, gelovi posjeduju reologiju krutina te ne teku, unatoč tome što su pretežito tekuće kompozicije. Naime, 99% mase gela je kapljevinna, a preostalih 1% je gelator. Od 1860-ih godina do sada prepoznat je širok raspon različitih materijala sposobnih stvarati gelove. Godine 1974. Flory je razlučio četiri glavne kategorije gelova: organizirane lamelarne strukture, neorganizirane kovalentne polimerne mreže, polimerne mreže dobivene kroz fizičku agregaciju te neorganizirane strukture čestica [13]. Fokus znanstvenika koji se bave istraživanjem ovih materijala uglavnom je usmjeren na posljednju kategoriju koja nastaje samoorganizacijom spojeva malih molekulskih masa (LMWG, engl. *low molecular weight gellators*) u mreže gela. Spomenuti materijali nazvani su organogelovima u slučajevima kada je kapljevitna komponenta organska tvar (u suprotnom slučaju nazivaju se hidrogelovi).

Organogel se najčešće priprema zagrijavanjem gelatora u organskoj kapljevinu dok se kruta faza ne rastopi, nakon čega se otopina hladi ispod temperature tranzicije sol-gel. Dobiveni materijal je gel ili želatina što ovisi o njegovoj sposobnosti stvrdnjavanja, a formalni opis i klasifikacija se određuje prema reološkim svojstvima. Koloidni agregati su u gelu povezani u kompleksnim, trodimenzionalnim mrežama koje imobiliziraju kapljevitnu komponentu do određene mjere, uglavnom pomoću fenomena površinske napetosti. S obzirom da su hidrofobna privlačenja (glavna pokretačka sila u vodenim otopinama) nemoguća ili sekundarne važnosti u organskim kapljevinama, agregacija u organogelovima potječe od drugih vrsta interakcija. Glavne privlačne sile potječu od dipolnih interakcija ili vjerojatno specifičnih međumolekulskih vodikovih veza ili metalno koordinativnih veza. U metalogelovima metalni ion djeluje kao supstitucijska inertna strukturalna ili funkcionalna komponenta, dajući čvrstoću ili fotofizička, magnetska ili redoks svojstva gelu. Također, labilniji metalni ion može djelovati kao poveznica (engl. *linker*) držeći vlakna gela koordinacijskom vezom [14].

### 3.4. SUPRAMOLEKULSKE NANOČESTICE

Važnost funkcionalnih hibridnih (nano)materijala je značajno porasla zbog niza prednosti u razvoju i primjeni. Prednosti, primjerice, kemosenzora baziranih na hibridnim materijalima su jednostavna priprema, niska granica detekcije, visoka selektivnost i širok raspon detekcije [15]. S obzirom na nestabilnost i neselektivnost organskih nanočestica u vodenom mediju, sposobnost prepoznavanja analita ove vrste organskih sustava može se poboljšati stvaranjem hibridnih sustava. Na primjer, male metalne nanočestice spojene s organskim nanočesticama u čvrste strukture omogućuju veću stabilnost organskom sustavu. Nadalje, ovi hibridni funkcionalni nanomaterijali mogu pružiti zaštitu senzoru te ugradnjom neselektivnog sustava receptor/ligand u anorgansku strukturu mijenja se afinitet za vezanje organskog liganda, što ih čini selektivnijima prema određenim metalnim ionima. Kako bi se pripremili hibridni sustavi nanočestice metala, metalnih oksida ili ugljika ukrašavaju se organskim ligandima i time daju bolju površinsku funkcionalnost i stabilnost. Također, takvi organski hibridi imaju nekoliko prednosti kao što su ekonomična sinteza, biokompatibilnost, širina zabranjene zone te različite površinske osobine koje se mogu iskoristiti u mnogim granama industrije kao što su: fotokataliza, elektrokemijska kataliza, optoelektronički uređaji itd.

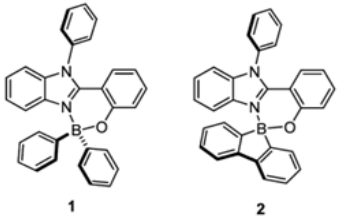
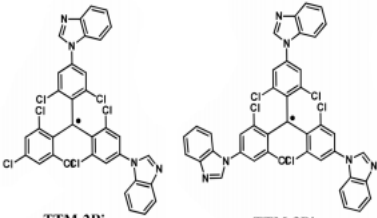
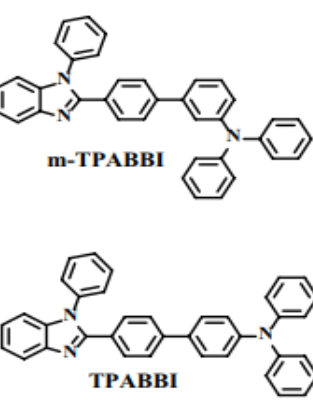
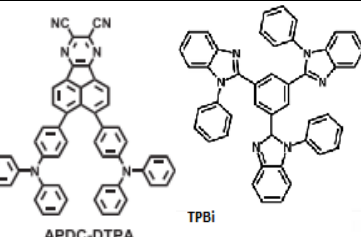
Organski ligandi bazirani na benzimidazolu su heterociklični spojevi koji su u hibridne nanomaterijale uvedeni u funkciji kemosenzora. Zbog svojih fluorescentnih, kromogenih i elektrokemijskih senzorskih sposobnosti, organski ligandi bazirani na benzimidazolu istraživani su za konstrukciju supramolekulskih spojeva i funkcionalnih hibridnih materijala. Svojstva poput biokompatibilnosti, mogućnosti jednostavne funkcionalizacije osnovne molekule, promjene prostornih efekata u jednoj molekuli, sposobnosti detekcije u stvarnom vremenu te terapijskim efektima omogućuju široku uporabu ove vrste funkcionalnih materijala, a primarno postoji težnja ka razvoju kemosenzora koji su sposobni detektirati različite analite u biološkim uzorcima.

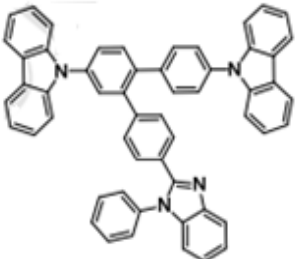
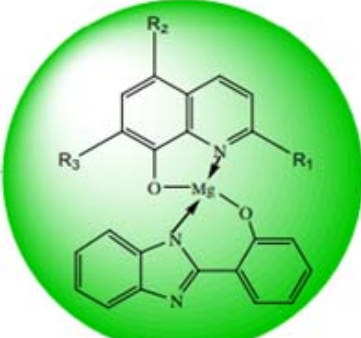
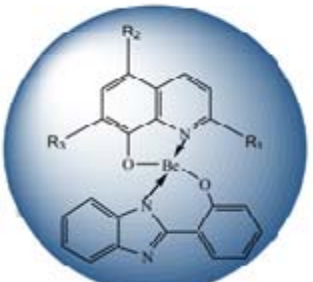
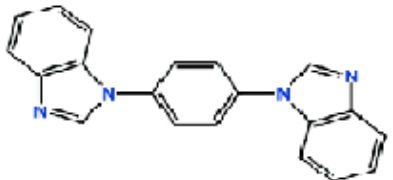
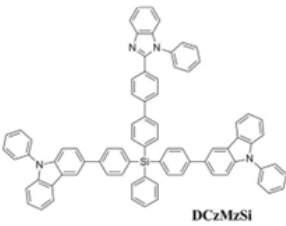
#### 4. LITERATURNI PREGLED

S obzirom da je ovaj rad pregled literature potrebno je navesti načine pretraživanja baze podataka. Pretraživane su akademske baze podataka sa stranice *Web of knowledge* korištenjem kombinacije riječi benzimidazo i ključnih riječi npr. *fluorophore, chromophore, nanoparticles, sensor, novel, supramolecular, functional, novel, material, OLED* itd. S obzirom na količinu radova koji se bave istraživanjem benzimidazola i njegovih derivata pronaći pravu kombinaciju riječi koja bi se odnosila na funkcionalne materijale (koji su sami po sebi nedovoljno definirani još danas) nije predstavljalo jednostavan zadatak. Za primjer uzmimo kombinaciju riječi *benzimidazo, functional, material* pretraživanje nam daje 110 rezultata od koji se otprilike pola može smatrati direktno vezanim za definiciju funkcionalnih materijala, a od tih pedesetak radova jedva ih se tri odnosilo na primjenu benzimidazola kao izvora kromofora i/ili fluorofora u obliku koji bi se mogao smatrati funkcionalnim materijalom. Puno bolji rezultat dobijemo kombinacijom riječi *benzimidazo, novel i fluorophore/chromophore*, no opet većina radova bavila se upotrebom benzimidazola i derivata kao optičkih senzora u vodenim otopinama (pri čemu ne kao nanočestice). Kao što vidimo, pronaći pravu kombinaciju riječi kako bismo pronašli relevantan znanstveni rad je relativno teško s obzirom na definiciju funkcionalnih materijala, naime ponekad je teško razlučiti što se može smatrati funkcionalnim materijalom, a što ne. Za svaku grupu pregledanih radova korištena je određena kombinacija ključnih riječi uz riječ benzimidazo. Nakon pronalaska željenih radova, sastavljena je podjela prema količini postojećih, pohranjenih radova, na upotrebu benzimidazola u optoelektroničkim uređajima (OLED, PhOLED, TADF emiteri itd.) kojih je definitivno bilo najviše, te su zasigurno najbliži onome što se zamišlja pod izrazom funkcionalni materijal. Količina radova vezanih uz gelove koji koriste benzimidazol kao komponentu svoga optičkog sustava bio je puno manji (kombinacija riječi *benzimidazo\** i gel daje 375 rezultata od kojih je velika većina vezana za upotrebu gelova kao farmaceutika, antikoroziva ili neke druge funkcije, nevezane za optička svojstva benzimidazolnih kromofora/fluorofora). Isto se ponavlja i s radovima koji se bave benzimidazolom i derivatima u optičkim sustavima s nanočesticama, te su znanstvena otkrića tim redoslijedom i prikazivana u ovom radu. Kako sve radove možemo podijeliti u radove koji se bave upotrebom benzimidazola kao komponente optoelektroničkih uređaja ili upotrebu molekule u obliku senzora, tako su i obrađivani s time da je zbog količine

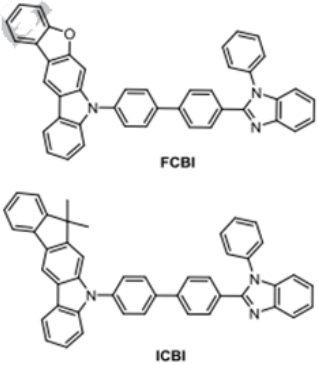

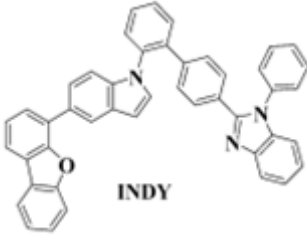
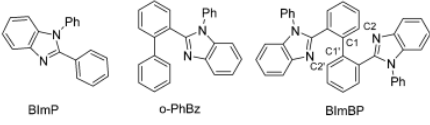
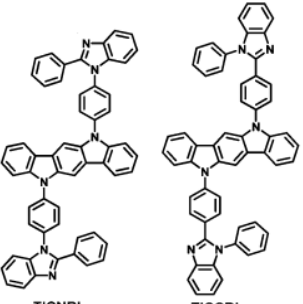
pronađenih radova prednost dana OLED uređajima te su oni prvi i obrađeni. Također, radovi su uglavnom obrađivani prema redoslijedu kojim su pronađeni. U tablici 2. vidimo sažeti prikaz svih navedenih istraživanja kako se pojavljuju u ovom radu.

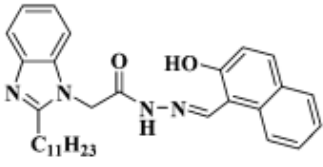
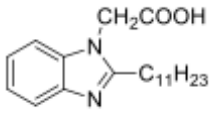
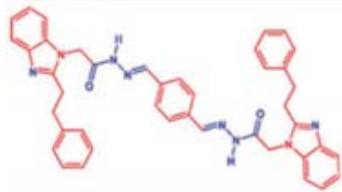
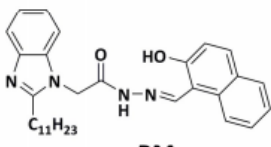
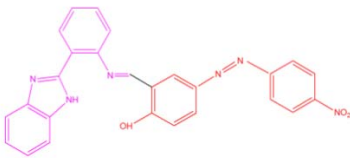
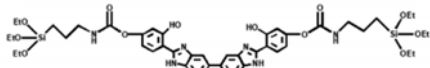
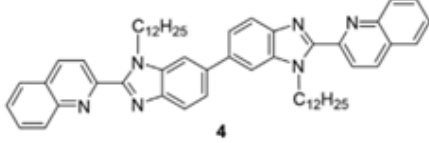
**Tablica 2. Sažeti pregled analiziranih radova**

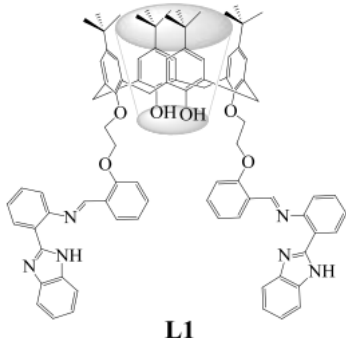
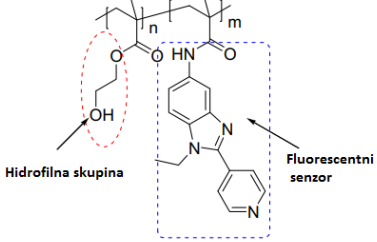
Aktivni spoj	Vrsta funkcionalnog materijala	Funkcija	Naziv rada
 <p>1                      2</p>	OLED uređaj	Tamno plava emisija	<i>2-(2-Hydroxyphenyl) benzimidazole-Based Four-Coordinate Boron-Containing Materials with Highly Efficient Deep-Blue Photoluminescence and Electroluminescence [16]</i>
 <p>TTM-2Bi                      TTM-3Bi</p>	OLED uređaj	Crvena, zelena, žuta emisija	<i>Novel Luminescent Benzimidazole-Substituent Tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl Radicals: Photophysics, Stability, and Highly Efficient Red-Orange Electroluminescence [17]</i>
 <p>m-TPABBI                      TPABBI</p>	OLED uređaj	Tamno plava emisija	<i>Comparison study of two isomers of benzimidazole for effective blue OLEDs [18]</i>
 <p>APDC-DTPA                      TPBi</p>	OLED uređaj	Infracrvena emisija	<i>Over 10% EQE Near-Infrared Electroluminescence Based on a Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter [19]</i>

 <p style="text-align: center;"><b>CBPBM</b></p>	OLED uređaj	Zelena emisija	<i>A series of new bipolar CBP derivatives with introduction of an electron-deficient moiety for efficient green organic light-emitting diodes [20]</i>
	OLED uređaj	Zelena emisija	<i>Synthesis and characterization of color-tunable mixed ligand based magnesium complexes for display device applications [21]</i>
	OLED uređaj	Emisija bijelog svjetla	<i>Synthesis and optical characterization of color-tunable heterocyclic ligand based beryllium(II) complexes for white lighting applications [22]</i>
	Prevlaka za OLED uređaj	Ljubičasta emisija	<i>Bisbenzimidazole based molecule as violet fluorescent material [23]</i>
 <p style="text-align: center;"><b>DCzMsI</b></p>	PhOLED uređaj	Plava emisija	<i>Novel tetraarylsilane-based hosts for blue phosphorescent organic light-emitting diodes [24]</i>



 <p>FCBI</p> <p>ICBI</p>	PhOLED uređaj	Crvena emisija	<i>Synthesis and device properties of carbazole/benzimidazole-based host materials [25]</i>
	PhOLED uređaj	Plava emisija	<i>A novel spiro-annulated benzimidazole host for highly efficient blue phosphorescent organic light-emitting devices [26]</i>
 <p>INDY</p>	PhOLED uređaj	Crvena i zelena emisija	<i>Novel Bipolar Indole-Based Solution-Processed Host Material for Efficient Green and Red Phosphorescent OLEDs [27]</i>
 <p>BlmP</p> <p>o-PhBz</p> <p>BlmBP</p>	PhOLED uređaj	Plava emisija	<i>Novel Benzimidazole Derivatives as Electron-Transporting Type Host To Achieve Highly Efficient Sky-Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diode (PHOLED) Device [28]</i>
 <p>TICNBI</p> <p>TICCBI</p>	PhOLED uređaj	Emisija crvenog, zelenog i žutog svjetla	<i>Indolo[3,2-b]carbazole/benzimidazole hybrid bipolar host materials for highly efficient red, yellow, and green phosphorescent organic light emitting diodes [29]</i>

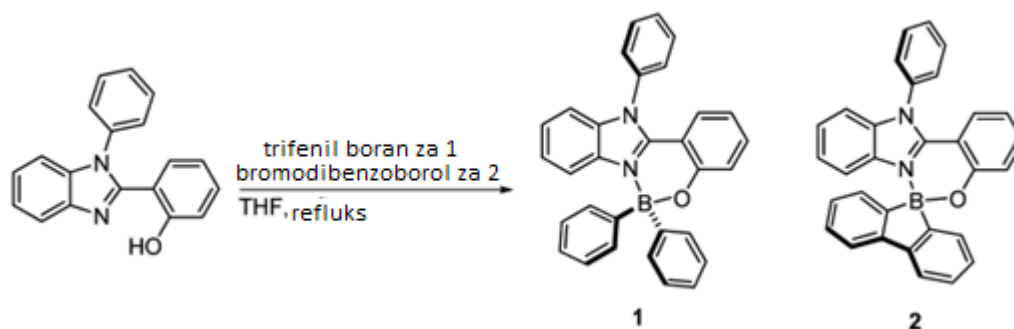
 <p style="text-align: center;"><b>WJ</b></p>	Organogel	Senzor	<i>Novel Supramolecular AIE Gel Act as Multi-analytes Sensor Array [30]</i>
	Organogel	Senzor	<i>AIE-caused luminescence of a thermally-responsive supramolecular organogel [31]</i>
	Organogel	Senzor	<i>AIE-caused luminescence of a thermally-responsive supramolecular organogel [32]</i>
 <p style="text-align: center;"><b>BM</b></p>	Organogel	Senzor	<i>Acylhydrazone functionalized benzimidazole-based metallo gel for efficient detection and separation of Cr<sup>3+</sup> [33]</i>
	Nanočestice	Senzor	<i>Supramolecular hybrid of ZnO nanoparticles with benzimidazole based organic ligand for the recognition of Zn<sup>2+</sup> ions in semi-aqueous media [15]</i>
 <p style="text-align: center;"><b>BBM-Si</b></p>	Nanočestice	Senzor	<i>A bis-benzimidazole PMO ratiometric fluorescence sensor exhibiting AIEE and ESIPT for sensitive detection of Cu<sup>2+</sup> [34]</i>
 <p style="text-align: center;"><b>4</b></p>	Nanočestice	Senzor	<i>A functionalized fluorochrome based on quinoline-benzimidazole conjugate: From facile design to highly sensitive and selective sensing for picric acid [35]</i>

 <p style="text-align: center;"><b>L1</b></p>	Nanočestice	Senzor	<i>Nano-aggregate-Fe<sup>3+</sup> complex based on benzimidazole-modified calix[4]arene for amplified fluorescence detection of ADP in aqueous media [36]</i>
	Kopolimer	Senzor	<i>A ratiometric hydrophilic fluorescent copolymer sensor based on benzimidazole chromophore for microbioreactors [37]</i>

#### 4.1. OLED UREĐAJI

S obzirom na količinu pronađenih radova, ovo poglavlje je podijeljeno u dva podjednaka područja. S obzirom da su PhOLED uređaji podvrsta OLED uređaja obrađeni su nakon pregleda radova koji se bave upotrebom fluorofora benzimidazola i derivata u klasičnim OLED uređajima. Kako je za potrebe tehnologija koje koriste navedene optoelektronične uređaje najbitnije odnosno najteže napraviti kvalitetne emitere plavog/modrog i crvenog svjetla tako je dana prednost analizi radova koji se bave korištenjem derivata benzimidazola kao plavih/crvenih emitera. U slučaju OLED uređaja prvo su obrađeni emiteri plavog, crvenog i infracrvenog zračenja te se na kraju spominju emiteri zelenog te bijelog svjetla. Isti način pregleda je napravljen za PhOLED uređaje, prednost se dala emiterima plavog i crvenog, a pri kraju se spominju emiteri zelenog i žutog svjetla.

Autori ovog rada sintetizirali su dva nova emitera (**1** i **2**) koordinacijskog broja četiri, bazirana na boru, za upotrebu u tamno plavim OLED uređajima (Slika 3) [16]. Spojevi su sintetizirani reakcijom 2-(2-hidroksifenil)benzimidazolnog liganda s trifenilboranom na temperaturi refluksa pri čemu je keliranje borana proizvelo novi  $\pi$ -konjugirani skelet, što je omogućilo materijalima bora intenzivnu fluorescenciju, dobru termalnu stabilnost i visoku mobilnost prijenosa naboja. Oba spoja pokazala su tamno plavu emisiju u otopinama, s visokim kvantnim prinosom fluorescencije ( $\Phi > 0.7$ ). Uzorci su pokazali identičnu fluorescenciju i u otopini i u krutom stanju, pri čemu je iskoristivost zadržana na relativno visokom nivou (oko 0.5) zbog većih supstituenata između atoma bora i benzimidazolne jedinice. Također, pravilne, tanke prevlake sastavljene od molekula **1** i **2** pokazale su visoku mobilnost elektrona i šupljina. Proizvedeni elektroluminiscentni uređaji koji sadrže spojeve **1** i **2** kao emitirajući materijal pokazali su visoke performanse pri emisiji tamno plave boje te su idealan kandidat za proizvodnju visoko efektivnih OLED uređaja.



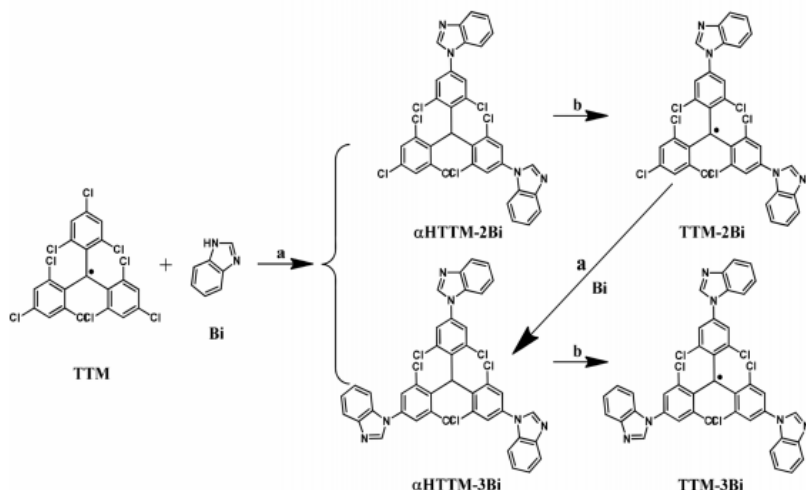
*Slika 5. Spojevi HBIZ i molekule 1 i 2, ref. [16]*

Generalno gledajući keliranje bora može suziti zabranjenu zonu zbog  $\pi$ -konjugirane ekstenzije, stoga je priroda liganada jako važna za konstrukciju materijala sa širokom zabranjenom zonom. Derivati 2-(2-hidroksifenil)benzimidazola su bidentantni ligandi s izraženom sposobnosti koordinacije i širokom optičkom prazninom između nivoa. Također, keliranje ovih liganada s borom dovodi do plosnatih i čvrstih okvira premoštenih borom koji poboljšavaju prijenos naboja i pojačavaju emisiju. U ovom radu 2-(1-fenil-1*H*-benzo-[1*H*]imidazol-2-il)fenol (HBIZ) iskorišten je kao ligand kako bi se sintetizirala dva tamno plavo emitirajuća materijala. Reakcijom HBIZ liganda s trifenilboranom u THF-u na temperaturi refluksa preko noći omogućilo je jednostavnu sintezu borovog spoja **1**. S ciljem daljnjeg poboljšavanja molekularne čvrstoće i povećavanja mogućih kanala za prijenos naboja, molekula **2** je sintetizirana refluksiranjem HBIZ s bromodibenzoborolom. Otopine

uzoraka pokazuju tamno plavu fluorescenciju s emisijskim maksimumima na  $\lambda = 435$  nm za spoj **1** i  $\lambda = 438$  nm za spoj **2** u DCM (diklormetan) te  $\lambda = 440$  nm i  $\lambda = 446$  nm u toluenu. Temperatura staklastog prijelaza za spojeve jedan i dva iznose  $T_g=104$  °C za spoj **1** i  $T_g=301$  °C za spoj **2**. Također su sastavljena dva OLED uređaja različitih kompozicija sa spojevima jedan i dva pri čemu su uređaji pokazali performanse od  $E=5.0$  V,  $L=2061$  cd/m<sup>2</sup>,  $EC=2.80$  cd/A i  $EP=1,76$  lm/W za prvi uređaj i  $E=2,9$  V,  $L=2392$  cd/m<sup>2</sup>,  $EC=3,12$  cd/A i  $EP=3,09$  lm/W za drugi uređaj.

Luminiscentne borom premoštene  $\pi$ -ravnine u obama molekulama spriječene su u približavanju fenilnim supstituentima na atomu bora i imidazolnom grupom. Stoga, oba borova spoja pokazuju visoko efikasnu tamno plavu emisiju u otopini i u čvrstom stanju. Isto tako oba materijala posjeduju dobru termalnu stabilnost i visoka ambipolarna transportna svojstva. U odnosu na **1**, spoj **2** sa spojenim bifenilnim  $\pi$ -skeletonom pokazuje povećanu termalnu stabilnost i veću mobilnost naboja te je samim time bolji za upotrebu u OLED uređajima.

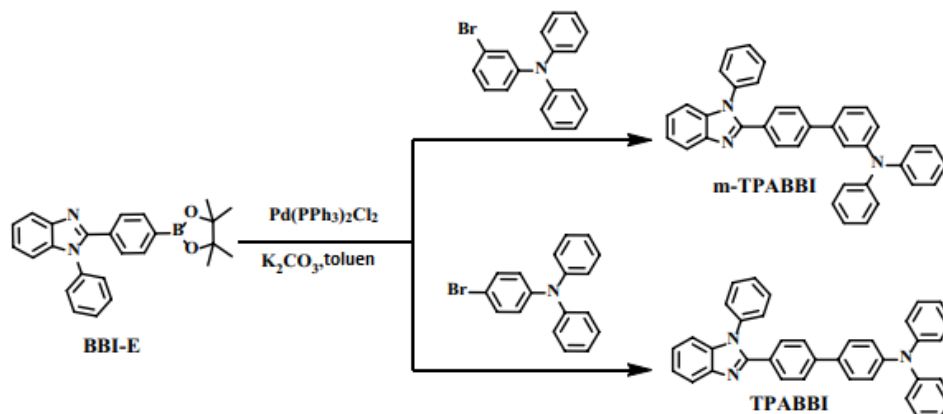
Autori sljedećeg rada proučavali su primjenu luminiscentnih radikala baziranih na molekuli benzimidazola u OLED uređajima [17]. S obzirom da luminiscentni radikali tri(2,4,6- triklorofenil)metil (TTM) najčešće koriste supstituente kao elektron donirajuće skupine, autori su pokušali napraviti radikale s vezanim elektron odvlačecim skupinama za primjenu u naračasto-crvenim OLED uređajima. Kako molekula benzimidazola pokazuje dobru pokretljivost elektrona i niže LUMO razine od do sada korištenih u ovim sustavima, ugrađena je u jezgru TTM radikala i dobivena su dva nova, stabilna luminiscentna radikala bis[4-(1*H*-benzimidazolil)-2,6-diklorofenil](2,4,6- triklorofenil)metil radikal (**TTM-2Bi**) i tris[4-(1*H*benzimidazolil)-2,6-diklorofenil]metil radikal (**TTM-3Bi**). Slika 6. prikazuje kemijsku strukturu i sintezu molekula.



**Slika 6. Sinteza i struktura navedenih spojeva, TTM-2Bi i TTM-3Bi, ref. [18]**

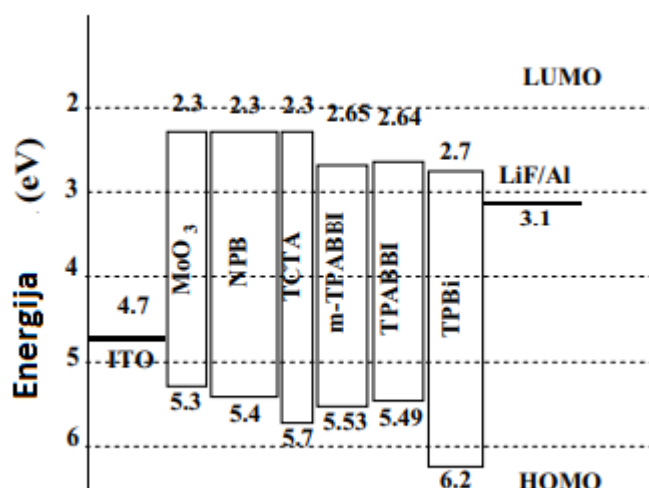
Kako bi se ispitala svojstva uređaja baziranih na ovim radikalima, pripremljeni su uređaji s dopiranom arhitekturom. TPBi je korišten kao dopirani materijal, te su pripremljeni uređaji koji koriste **TTM-2Bi** i **TTM-3Bi** kao emitere. Strukutra uređaja je (ITO)/MoO<sub>3</sub> (*l*= 3nm)/4,4'-cikloheksilidenbis[*N,N*-bis(*p*-tolil)anilin] (TAPC)(*l*= 70nm)/emiter:TPBi (5 wt %, *l*= 40nm)/2,4,6-tris[3-(difenilfosforil)fenil]-1,3,5-triazin (PO-T2T) (*l*= 70nm)/LiF(*l*= 0.8nm)/Al (*l*= 100nm). Uređaji **1** i **2** (**TTM-2Bi**, **TTM-3Bi**) pokazuju emisiju s vrhom na  $\lambda = 600\text{nm}$  i  $\lambda = 605\text{nm}$ . Svojstva uređaja **1**, s  $EQE = 5,4\%$ ,  $CE = 9,8\text{ cd/A}$  i naponom uključivanja  $V = 7,2\text{ V}$  su bolja u odnosu na uređaj **2**  $EQE = 4,1\%$ ,  $CE = 6,9\text{ cd/A}$  i  $V = 8,0\text{ V}$ . Također uređaji pokazuju poboljšanu fotostabilnost u odnosu na dosadašnje uređaje bazirane na TTM radikalima što se može pripisati zaštiti perifernih grupa i povećanoj delokalizaciji radikalskog elektrona zbog elektron odvlačućih svojstava benzimidazola.

Autori ove studije pripremili su dva izomera benzimidazola, *N,N*-difenil4'-(1-fenil-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)-[1,1'-bifenil]-4-amin (**TPABBI**) i *N,N*-difenil4'-(1-fenil1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)-[1,1'-bifenil]-3-amin (**m-TPABBI**) te usporedili njihova svojstva za upotrebu u plavim OLED uređajima [18]. Derivati benzimidazola priređeni su Suzukijevom reakcijom unakrsnog sparivanja te su pokazali zadovoljavajuću termalnu stabilnost.



**Slika 7. Sinteza i struktura spojeva m-TPABBI i TPABBI, ref. [18]**

Također pripremljena su dva ne dopirana uređaja te su oba pokazala tamno plavu emisiju, s time da je uređaj baziran na upotrebi **m-TPABBI** kao emisijskog sloja pokazao veću čistoću boje. Kako bi se istražila njihova elektroluminiscentna svojstva, napravljeni su višeslojni uređaji strukture ITO/ MoO<sub>3</sub>(*l*= 10nm)/NPB(*l*= 80nm)/TCTA(*l*= 5nm)/**TPABBI** ili **m-TPABBI**(*l*= 20nm)/TPBi(*l*= 40nm)/LiF(*l*= 1nm)/Al(*l*= 100nm), u kojima su MoO<sub>3</sub> i LiF upotrebljeni kao katoda odnosno anoda, *N,N'*-di-1-naftil-*N,N'*-difenilbenzidin (NPB) i 4,4',4''-tri(*N*-karbazolil)-trifenilamin (TCTA) su korišteni kao slojevi prijenosa šupljina i zaustavljanja elektrona, također, 1,3,5-tri(fenil-2-benzimidazolil)- benzen (TPBi) korišten je kao sloj prijenosa elektrona (Slika 8.).

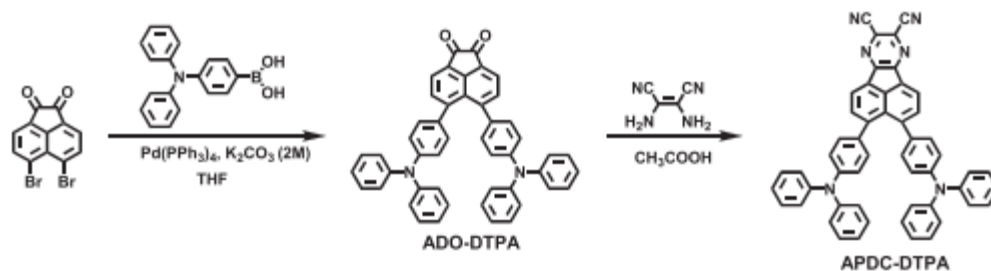


**Slika 8. Shematski prikaz priređenih uređaja, ref. [18]**

Uređaj baziran na upotrebi **TPABBI** pokazao je dobra svojstva za primjenu u OLED uređajima s  $CE= 3.56 \text{ cd/A}$ ,  $PE= 3.11 \text{ lm/W}$  i  $EQE= 4.23\%$ , za razliku od drugog uređaja s

vrijednostima  $CE= 1.27$  cd/A,  $PE= 0,88$  lm/W te  $EQE= 1.02\%$ . Iz istraživanja se može zaključiti da je para supstituirani derivat **TPABBI** pokazao bolju iskoristivost i efikasnost no nižu čistoću boje dok je njegov meta oblik pokazao veću čistoću boje s niskom iskoristivosti. Emisijski vrhovi za spojeve nalaze se na  $\lambda= 454$  nm i  $\lambda= 432$  nm što proizlazi iz većeg volumena koji molekula **m-TPABBI** zauzima u prostoru čime inhibira intramolekulske interakcije te time emitira tamno plavije svjetlo veće čistoće.

NIR OLED (engl. *near-infrared organic light-emitting diodes*) uređaji skrenuli su pozornost na sebe s obzirom na njihovu potencijalnu primjenu u optičkim telekomunikacijama, identifikaciji meta noćnim vidom, fototerapeutskim uređajima i sigurnosnim zaslonima. Posljednjih godina ogroman napor posvećen je poboljšanju performansi NIR OLED uređaja. NIR emitirajuću uređaji uglavnom pate od nekoliko urođenih nedostataka. Većina NIR emitirajućih molekula izgrađena je od snažnih donorsko-akceptorskih struktura ili od čvrstih planarnih konjugiranih struktura koje su sklone molekularnom zatvaranju te samim time gašenju fluorescencije. Efikasnost luminiscencije ovakvih NIR fluorofora naginje naglom smanjivanju kako se valne duljine emisije povećavaju.

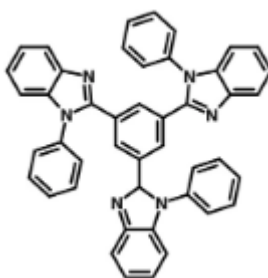


**Slika 9. APDC-DTPA NIR emiter korišten kao dopant u TPBi emisijskom sloju, ref. [19]**

Termalno aktivirani fluorescentni materijali s odgodom uključivanja (TADF, engl. *thermally activated delayed fluorescence emitters*) su potencijalni kandidati kojima bi se ovi nedostaci mogli ukloniti s obzirom da su teoretski sposobni postići 100% unutarnje kvantne efikasnosti prikupljanjem i singletnih i tripletnih ekscitona simultano. Wang i suradnici [19]



su pripremili TADF emiter za nedopirane NIR OLED uređaje koji imaju bazu 1,3,5-tris(1-fenil-1*H*-benzimidazol-2-il)benzen (Slika 5.) (TPBi, koji je korišten kao ETL, engl. *electron transferring layer*, EIL, engl. *electron injecting layer*, HBL, engl. *hole blocking layer* komponenta OLED uređaja ) dopiranu s APDC-DTPA (3,4-bis(4-(difenilamino)fenil)acenafto[1,2-*b*]pirazin-8,9-dikarbonitril),(Slika 4.) pri čemu je postignuta vanjska kvantna efikasnost od oko  $EQE=10\%$ . Čisti film APDC-DTPA pokazuje emisijski maksimum  $\lambda = 756$  nm koji se batokromnim pomakom pomiče za 68 nm u 10% dopiranom sloju TPBi, s  $EQE=10,19\%$ .

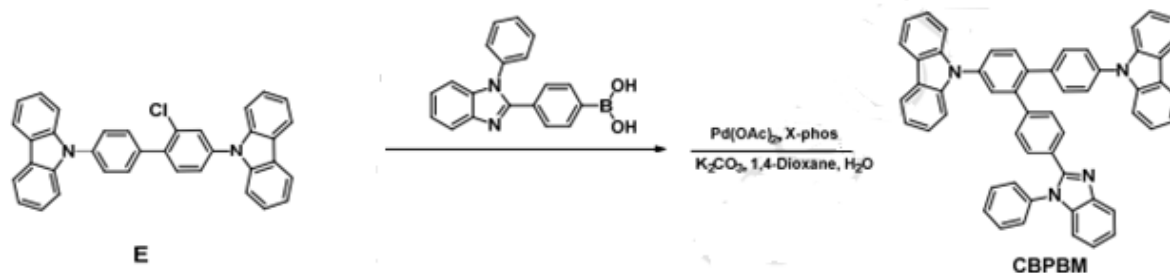


**Slika 10. TPBi koristi se kao ETL, EIL, HBL sloj u uređaju ref. [19]**

Posljednjih godina materijali bazirani na karbazolnim jedinicama kao što su 4,4'-bis(*N*-karbazolil)-1,10-bifenil (CBP) privukli su veliku pažnju zbog njihovih sjajnih svojstava kao što su dobar transport šupljina, visoka energija tripleta i dobra termalna stabilnost [20]. Dodatno, jednostavna struktura i lako sintetiziranje dodatno su pripomogli uvođenju optoelektroničkih uređaja baziranih na karbazolnim jedinicama kao baznih materijala u industrijsku manufakturu. Na žalost CBP pokazuje i neka negativna svojstva kao što su niska temperatura staklastog prijelaza, pogotovo u slučaju niske koncentracije dopanta, te visoka LUMO energija koja može rezultirati neefikasnom unošenju elektrona i nebalansiranom transportu nositelja naboja u emisijski sloj te samim time ograničiti uporabu uređaja.

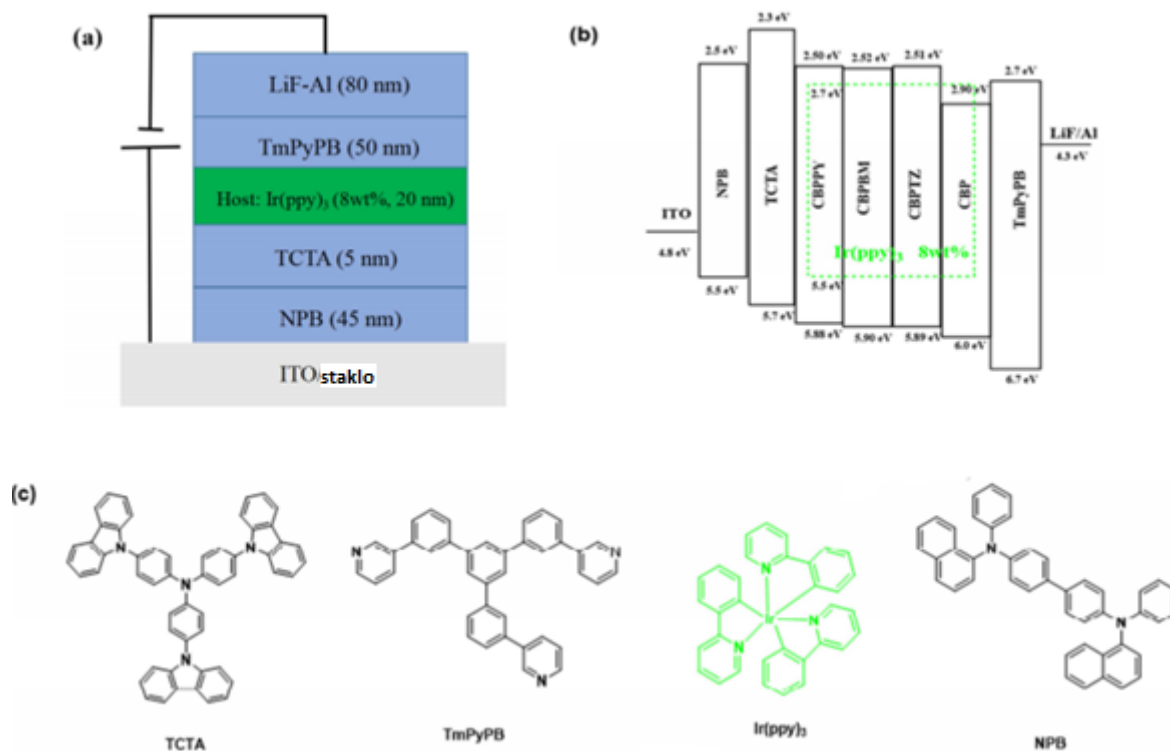
Uvođenjem piridinske, benzimidazolne i triazinske grupe razvijena i sintetizirana su tri nova CBP derivata za upotrebu u materijalima nositeljima (dopiranim materijalima) 9,9'-(2-(piridin-3-il)-[1,1'-bifenil]-4,4'-diil)bis(9*H*-karbazol) (CBPPY), 9,9'-(4''-(1-fenil-1*H*-benzo[11]imidazol-2-il)-[1,1':2',1''-terfenil]-4,4'-diil)bis(9*H*-karbazol) (CBPBM), (Slika 11.) i 9,9'-(3''-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-[1,1':2',1''-terfenil]-4,4'-diil)bis(9*H*-karbazol)

(CBPTZ). Ova tri spoja pokazala su se kao termalno stabilna, primjerenih HOMO/LUMO energija i poboljšanih elektroluminiscentnih svojstava u usporedbi s CBP spojevima u Ir(ppy) dopiranim OLED uređajima. Uz to uređaji bazirani na CBPPY, **CBPBM** i CBPTZ pokazali su niži operativni napon te su sva tri materijala postigla više EL efikasnosti, pogotovo **CBPBM** bazirani uređaji koji si dostigli optimalnu vanjsku kvantnu efikasnost od  $EQE = 18,9\%$  s maksimalnom iskoristivosti struje od  $EC = 56.7 \text{ lm/W}$ .



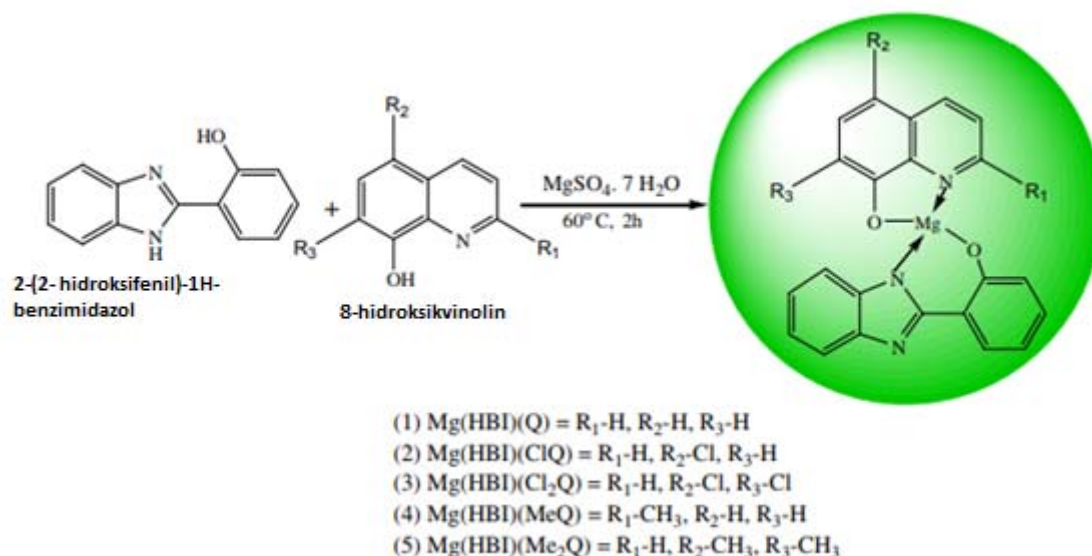
*Slika 11. CBPBM spoj korišten u OLED uređaju pripremljenom u ovom radu, ref. [20]*

S obzirom da se u ovom radu bavimo upotrebi benzimidazola u funkcionalnim materijalima fokus je na spoju **CBPBM**. Spoj je sintetiziran konvencionalnom Suzuki i Ullmanovom reakcijom unakrsnog povezivanja te su pripremljeni zeleni PhOLED uređaji bazirani na **CBPBM** kao materijalu nositelju (Slika 12.). Fotofizička svojstva, termalna stabilnost, elektrokemijska i elektroluminiscentna svojstva pokazala su da su ovi uređaji optimalnih performansi, s time da su u odnosu na CBP uređaje ovaj novi materijal pokazao poboljšane performanse. **CBPBM** uređaji pokazali emisijski maksimum na  $\lambda = 512 \text{ nm}$ , optimalnu vanjsku kvantnu efikasnost od  $EQE = 18,9\%$  iskoristivost struje od  $EC = 63,4 \text{ cd/A}$  i iskoristivost snage od  $EP = 56,7 \text{ lm/W}$ ,  $L = 61380 \text{ cd/m}^2$  osim toga smanjeni operativni napon  $E = 2,6 \text{ V}$  i mali pad efikasnosti doprinijeli su upotrebi ovog spoja kao dobrog materijala nositelja za upotrebu u zelenim PhOLED uređajima. Ova svojstva su pripisana balansiranom transportu elektrona i šupljina u emisijskom sloju koji je produkt bipolarne prirode novo-dizajniranog dopiranog materijala.



**Slika 12. Shema zelenog OLED uređaja pripremljenog u ovom radu, ref. [20]**

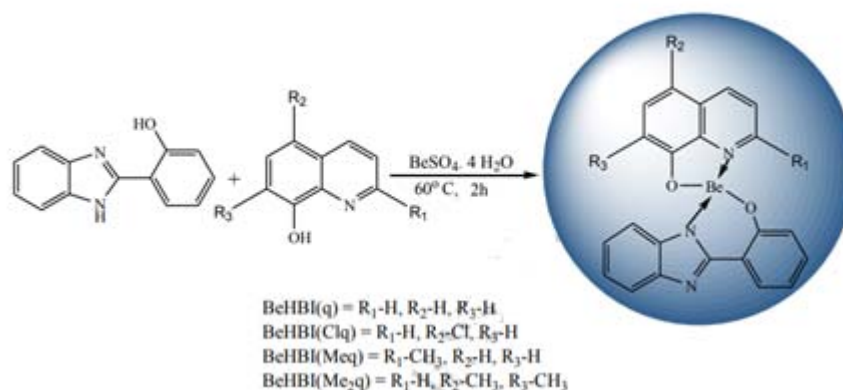
U ovoj studiji autori su pripremili i karakterizirali magnezijeve kelate s mješovitim ligandima 2-(2-hidroksfenil)-1*H*-benzimidazol (**HBI**) te 8-hidroksikvinolin (Q) ili 5-kloro-8-hidroksikvinolin (ClQ) ili 5,7-dikloro-8-hidroksikvinolin (Cl<sub>2</sub>Q) ili 2-metil-8-hidroksikvinolin (MeQ) ili 5,7-dimetil-8-hidroksikvinolin (Me<sub>2</sub>Q) (Slika 8.) [21]. Razvoj OLED uređaja baziranih na laganim metalnim kelatima je prikladan za buduće generacije ravnih zaslona i ostalih emitirajućih uređaja zbog visoke rezolucije, lakoće proizvodnje, dobre termalne stabilnosti i visoke rezolucije boja [21].



**Slika 8. sinteza magnezijevih kompleksa korištenih u radu, ref. [21]**

Metalni kvinolati su aktivno korišteni kao efikasni prenosioci elektrona, bazni i emisijski materijali u optoelektroničkim uređajima. U ovim tipovima metalnih kompleksa HOMO je situirana na fenoksidnom prstenu liganda dok je LUMO smještena na piridilnom prstenu. Prisutnost elektron donirajuće i elektron odvlačeće skupine rezultiraju batokromnim (crveni pomak) odnosno hipsokromnim (plavi pomak) pomakom. Također promjena metalnog iona značajno mijenja profil emisije, boju, morfologiju i obradu metalnog kompleksa. Istraživanja su provedena za Zn(II), Be(II) i Al(III) komplekse ali za Mg(II) do ovog rada nije napravljeno niti jedno. Elektron odvlačeće grupe dodane u komplekse bile su metilna dok je kloridna bila elektron donirajuća skupina. Nakon ekscitiranja metalni kompleksi [Mg(HBI)(Q)] (1), [Mg(HBI)(ClQ)] (2), [Mg(HBI)(Cl<sub>2</sub>Q)] (3), [Mg(HBI)(MeQ)] (4) i [Mg(HBI)(Me<sub>2</sub>Q)] (5) fluorescirali su pri valnim duljinama od  $\lambda=486, 496, 467, 473$  i  $518$  nm u krutom stanju dok su u tekućem stanju pokazivali emisije na  $\lambda=488, 493, 464, 476,$  i  $507$  nm. Pomak u emisiji je posljedica drugačijih intermolekularnih reakcija u različitim agregatnim stanjima. Također varijacije u temperaturi promjenile su poziciju i intenzitet valne duljine emisije. S obzirom na poboljšana fotofizička svojstva u odnosu na Alq<sub>3</sub> materijal ovi materijali mogli bi se koristiti kao efikasni izvori za tehnologiju zaslona.

Kompleksi berilija s 2-(1*H*-benzimidazol-2-il)fenolom (**HBI**) i 8-hidroksikinolinom (q), 5-kloro-8-hidroksikinolinom (Clq), 2-metil-8-kinolinom (Meq) te 5,7-dimetil-8-hidroksikinolinom (Me2q) su sintetizirani i ispitana su njihova svojstva (Slika 9.) [22]. Svi pripremljeni materijali pokazali su zadovoljavajuću termalnu i elektrokemijsku stabilnost. Sintetizirani metalni kompleksi pokazali su emisiju prilikom ekscitacije ultraljubičastom svjetlosti. Kompleksi su pokazali emisiju na  $\lambda = 479$  nm u čvrstom stanju za [BeHBI(q)],  $\lambda = 481$  nm za [BeHBI(Clq)],  $\lambda = 471$  nm za [BeHBI(Meq)] i  $\lambda = 516$  nm za [BeHBI(Me2q)]. Strukturalne i fotofizičke karakteristike materijala su podešavane dodatkom elektron donirajućih i elektron odvlačećih skupina na 8-kinolin ligandu. U stanju otopine kompleksi pokazuju emisiju na  $\lambda = 469$  nm,  $\lambda = 474$  nm,  $\lambda = 459$  nm i  $\lambda = 521$  nm.



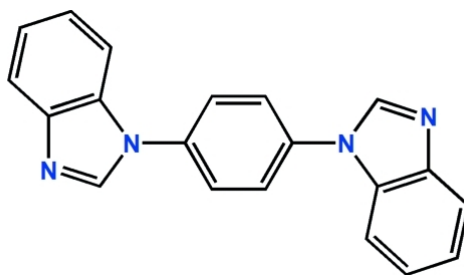
**Slika 9. Postupak dobivanja navedenih spojeva, HBI, Clq, Meq, Me2q, ref. [22]**

Neutralni metaloorganski kompleksi su generalno gledano dobri kandidati za optoelektroničke uređaje s obzirom da je sinteza ekonomična i jednostavna, posjeduju visoku temperaturnu stabilnost visoki intenzitet i rezoluciju boja te lako sublimiraju pod vakuumom. Promjena njihove strukture preko kontrole interakcije centralnog metalnog iona i organskog liganda na molekularnoj razini može drastično utjecati na optoelektronička svojstva metalnog kompleksa. Podešavanje boja je značajno za razvoj zaslona u boji s obzirom da je bijela svjetlost produkt kombinacije dvaju elektroluminofora koje emitiraju različite boje u uređajima s više slojeva. Željeno podešavanje emisijskih valnih duljina može se postići korištenjem odgovarajućih supstituenata na ligandima ili mijenjanjem centralnog iona. Emisija metalnih kinolinata potječe od ligandnih  $\pi\text{-}\pi^*$  elektronskih tranzicija koje potječu od HOMO situirane na fenoksidnom prstenu na LUMO piridinskog prstena liganda. Optičke karakteristike sintetiziranih metalnih kompleksa upućuju da bi se ovi kompleksi mogli koristiti kao efikasni materijali za upotrebu u WOLED (engl. *white organic light emitting*

*diodes*) uređajima. Kompleksiranje metalnog iona s konjugiranim organskim ligandima povećava strukturnu čvrstoću te smanjuje mogućnost neradijativne tranzicije u pobuđeno stanje.

Bisbenzimidazoli su biciklo spojevi spojene benzenskih i imadazolnih struktura s potpuno planarnom geometrijom. Ovi spojevi su često korišteni kao ligandi u spojevima s prijelaznim metalima, u farmaceutskoj industriji te kao inhibitori korozije. U ovom radu autori su primijetili agregacijom inducirano pojačanje emisije (AIEE, engl. *aggregation induced enhanced emission*) te je njihovo ponašanje proučavano u kapljevitoj fazi dodavanjem surfaktanata [23]. Generalno formiranje agregata zaustavlja emisiju u krutom stanju (ACQ, engl. *aggregation caused quenching*), ali AIEE svojstvo pojačava fluorescenciju agregata te su ovi spojevi pronašli svoju upotrebu u optoelektroničkim uređajima.

Tanke prevlake spoja **BBI** 1,4-Bis(benzimidazol-1-il) benzen, (Slika 10.) sintetizirane su i okarakterizirane. Proučavanja kapljevite faze spoja pokazala su da BBI apsorbira u UV dijelu spektra i emitira u ljubičastom dijelu  $\lambda = 358\text{-}361$  nm ovisno o debljini sloja. Rendgenska difrakcija pokazala je da su prevlake polikristalinične prirode. Zbog svoje polikristalinične prirode **BBI** nije prikladan kao materijal za emisiju u OLED uređajima ali je zanimljiv zbog svojih strukturalnih i foto-fizičkih svojstava pri dizajniranju novih plavo i ljubičasto emitirajućih materijala ili za poboljšavanje emisije i prijenosa naboja već postojećih plavo emitirajućih materijala.

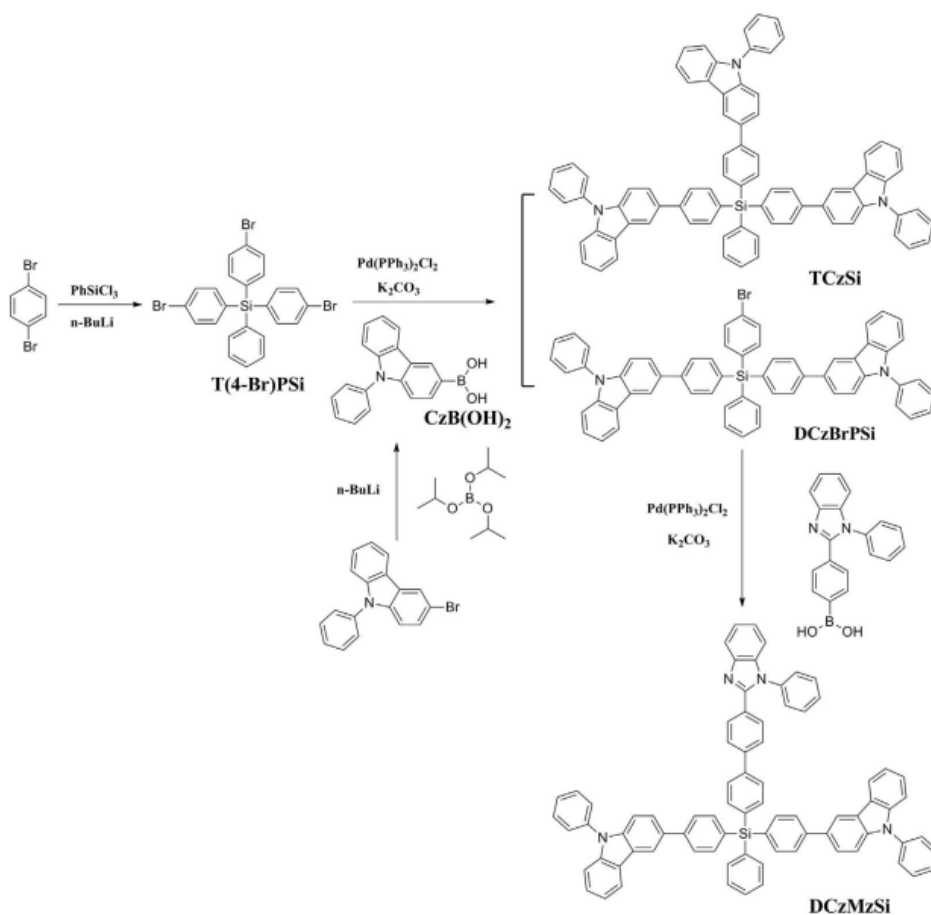


**Slika 10. struktura sintetizirane BBI molekule, ref. [23]**

Sintetizirana su dva derivata tetraaril silana koja sadrže karbazole i benzimidazole s visokim energijama tripleta kao baza za plave fosforescentne organske LED uređaje [24]. Generalno gledano, treba uzeti u obzir nekoliko zahtjeva pri dizajnu novih materijala nositelja (dopiranih materijala). Kao prvo dopiranom materijalu energija tripleta mora biti viša nego materijala kojim se dopira kako bi se izbjegla obrnuta izmjena energije te kako bi se ekscitoni tripleta ograničili na sloj emitera. Nadalje, kako bi se smanjila barijera unošenja šupljina i elektrona te izbjegao previsoki napon, HOMO nivo i LUMO nivo dopiranog materijala moraju se podudarati s onima nalegnutog funkcionalnog sloja. Također, dopirani materijal mora imati prikladna svojstva prenositelja naboja kako bi bio djelotvoran pri balansiranju prijenosa šupljina i elektrona te se time stvorilo široko polje rekombinacije. Konačno potrebno je da baza ima visoku termalnu i morfološku stabilnost kako bi stabilnost rada uređaja bila zadovoljavajuća.

Tetraarilsilanski spojevi koji posjeduju široku praznu vrpću i visoku termalnu stabilnost već su korišteni kao dopirani materijal za uređaje koji emitiraju tamno plavu fosforescenciju, no njihova slaba sposobnost transporta naboja te visoka energija barijere unošenja šupljina sprječava rekombinaciju ekscitona u emisijskom sloju, što dovodi do visokog napona potrebnog za uključivanje uređaja.

Stoga su u ovoj studiji dizajnirana i sintetizirana dva tetraarilsilanska derivata kao nositelji s visokom energijom tripleta za plave PhOLED uređaje. Tetraarilsilan je uveden kao centralna jezgra spoja povezujući karbazole ili benzimidazole s benzenom Suzukijevom reakcijom unakrsnog povezivanja. Pri čemu 3,3'-((fenil(4-(9-fenil-9*H*-karbazol-2-il)fenil)silanedil)bis(4,1-fenilen))bis(9-fenil-9*H*-karbazol) (TCzSi) sadrži tri elektron-donirajuća karbazola, a 9-fenil-2-(4-(fenil(4'-(1-fenil-1*H*-benzo[11]imidazol-2-il)-[1,1'-bifenil]-4-il) (4-(9-fenil-9*H*-karbazol-3-il)fenil)silil)fenil)-9*H*-karbazol (**DczMzSi**) sadrži dva karbazola i jedan elektron-odvlačeći benzimidazol (Slika 11.).



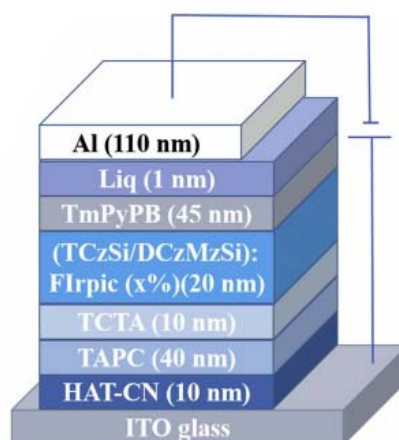
Slika 11. Sinteza TCzSi i DczMzSi, ref. [24]

Dva tetraarilsilanska produkta su pripremljena inkorporiranjem funkcionalnih grupa u periferiju silikonske jezgre kao nositelja za plave PhOLED uređaje. Tipična tetraedarska geometrija silikona efektivna je pri separaciji triju funkcionalnih skupina u molekuli i zaslužna je za visoku energiju tripleta i relativno široku zabranjenu zonu.

Termalna dekompozicija nastupila je tek na  $T_g = 430\text{ }^\circ\text{C}$  i  $546\text{ }^\circ\text{C}$  za TczSi i **DczMzSi** što znači da je dodatak benzimidazolne skupine povećao termalnu stabilnost. Oba spoja su prikladna za pripremu PhOLED uređaja vakuumskom depozicijom (Slika 12.). Uređaj baziran na TCzSI spoju postigao je najniži napon uključivanja od  $E = 4,36\text{ V}$  na 20% koncentracije dopanta, također postigao je maksimalnu efikasnost struje od  $EC = 25.5\text{ cd/A}$  maksimalnu snagu od  $EP = 18,15\text{ lm/W}$  i maksimalnu luminanciju od  $L = 6285\text{ cd/m}^2$ . Emisijski maksimum postignut je na  $\lambda = 472\text{ nm}$ . Uređaj napravljen s **DczMzSi** postigao je najniži napon uključivanja na  $E = 3,87\text{ V}$  pri koncentraciji dopanta od 30%. Maksimalna  $CE$ ,  $PE$  i luminancija su  $EC = 8\text{ cd/A}$ ,  $EP = 6,49\text{ lm/W}$   $L = 672\text{ cd/m}^2$ . Emisijski maksimum ovog



uređaja postignut je na  $\lambda = 472$  nm. Maksimalna vanjska kvantna efikasnost prvog uređaja ( $EQE = 13,32$  %) puno je veća nego drugog ( $EQE = 3,26$  %).

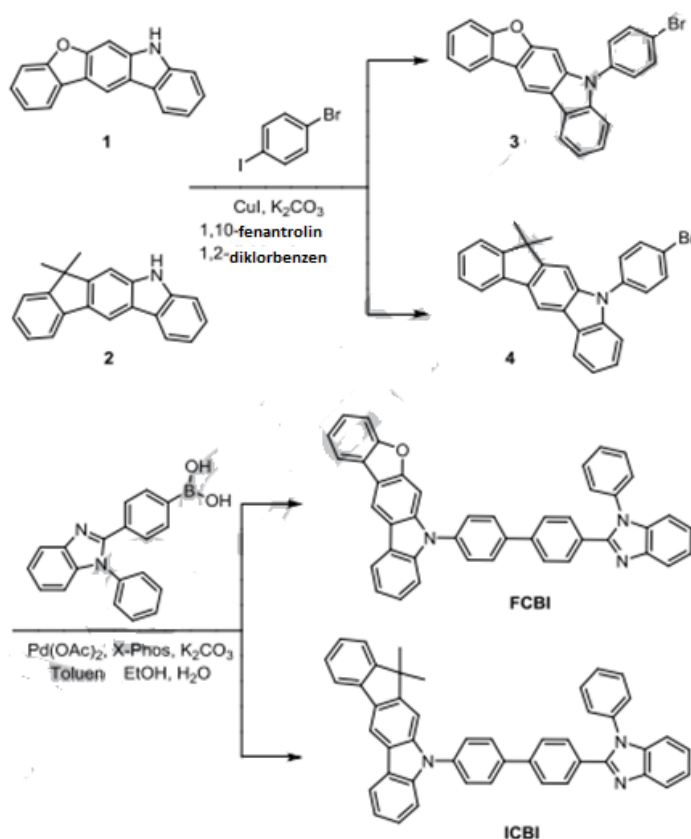


**Slika 12. Shema pripremljenog PhOLED uređaja, ref. [24]**

Posljednjih godina akademske i industrijske zajednice uložile su napor u razvoj efikasnih crvenih fosforescentnih materijala baziranih na policikličnim heteroaromatskim ugljikovodicima. Među tim PHH (engl. *polycyclic heteroaromatic hydrocarbons*) molekulama karbazolne jedinice su često korištene zbog rigidne molekulske strukture, nisko konjugiranog sustava visoke energije tripleta i kemijske stabilnosti [25]. Ova svojstva čine spojeve temeljene na karbazolu obećavajućim materijalima sa sposobnosti transporta šupljina u OLED uređajima. Isto tako derivati benzimidazola sa sposobnosti transporta elektrona također su uspješno iskorišteni kao materijali nositelji/domaćini (dopirani materijal), zbog visoke mobilnosti elektrona, dobre termalne stabilnosti i relativno visoke energije tripleta.

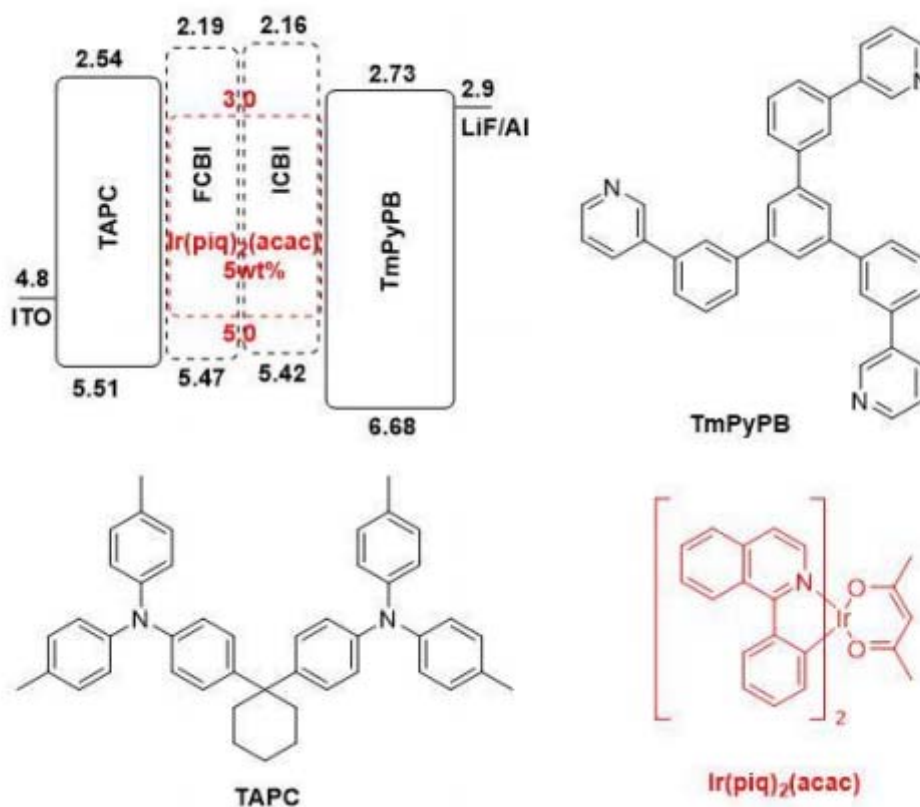
Uzimajući karbazol i benzimidazol u nositelju/domaćinu dizajnirana, sintetizirana i karakterizirana su dva nova materijala 7-(4'-(1-fenil-1*H*benzo[11]imidazol-2-il)-[1,1'-bifenil]-4-il)-7*H*-benzofuro [2,3-*b*]karbazol (**FCBI**) i 7,7-dimetil-5-(4'-(1-fenil-1*H*-benzo[11]imidazol-2-il)-[1,1'-bifenil]-4-il)-5,7- dihidroindeno [2,1-*b*]karbazol (**ICBI**), (Slika 13.). *N*-fenil benzimidazolna jedinica uzeta je kao akceptor kako bi pokrenuo transport elektrona a benzofurokarbazol ili indenokarbazolna grupa kao donor elektrona. I karbazolna

i benzimidazolna jedinica posjeduju odlična svojstva prenošenja naboja i visoke vrijednosti transporta elektrona. Dvije heteroaromske vrste povezane su bifenilnim vezama para pozicije kako bi se prekinule  $\pi$ -konjugacije između donora i akceptora. Eksperimentalni podaci pokazali su da oba materijala nositelja posjeduju odlična fizička svojstva s visokom termalnom stabilnošću i dovoljnom energijom tripleta za crvene fosforescentne emitere. Kako bi se provelo istraživanje napravljen je uređaj strukture: [ITO/TAPC ( $l= 40$  nm)/nositelj: Ir(piq)2(acac) ( $l= 20$  nm, 5 wt%)/TmPyPB ( $l= 50$  nm)/LiF ( $l= 0.6$  nm)/Al ( $l= 80$  nm)], gdje je emisijski sloj (EMT) sastavljen od 5% masenog udjela Ir(piq)2(acac) dopiranog u materijal nositelj. ITO i aluminij su korišteni kao anoda i katoda. LiF je korišten kao sloj unosa elektrona (EIL-electron injection layer), 4,4'-(cikloheksan-1,1-dil)bis(*N,N*-di-*p*-tolililanilin) (TAPC) je korišten kao sloj transporta šupljina (HTL, engl. *hole-transporting layer*) i sloj zaustavljanja elektrona, i 1,3,5-tri[(3-piridil)-fen-3-il]benzen (TmPyPB) je korišten kao sloj prijenosa elektrona (ETL), (Slika 13.) pri čemu njegova niska HOMO razina efikasno blokira šupljine.



Slika 13. Sinteza navedenih molekula, FCBI i ICBI, ref. [25]

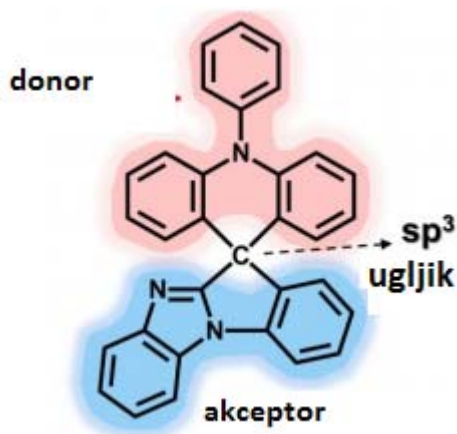
Visoka efikasnost prouzročena je zbog sličnih vrijednosti LUMO energetske razine s TmPyPB što je korisno prilikom prijenosa elektrona. Maksimalna kvantna efikasnost spojeva **ICBI** i **FCBI** iznosi  $EQE = 18,9\%$  i  $18,2\%$ . Oba spoja pokazuju visoku elektroluminiscentnu efikasnost čak i pri visokoj luminanciji s manjim padom efikasnosti tijekom širokog raspona vrijednosti luminancije. Bitnije, visoka iskoristivost struje i snage od  $EC = 25,2 \text{ cd/A}$  i  $EP = 7,3 \text{ lm/W}$  pri  $EQE = 14,7\%$  vanjske kvantne efikasnosti pri luminanciji od  $L = 5000 \text{ cd/m}^2$  zabilježena je za **ICBI**. Emisija crvene svjetlosti dokazana je za oba spoja na emisijskim vrhovima od  $\lambda = 603$  i  $602 \text{ nm}$ . Termalna stabilnost oba spoja je zadovoljavajuća i iznosi  $T_g = 452 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $449 \text{ }^\circ\text{C}$  za **FCBI** i **ICBI**. Crveni PhOLED uređaji bazirani na **ICBI** materijalu nositelju sa strukturom ITO/TAPC/nositelj:  $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$  (5 wt%)/TmPyPB/LiF/Al pokazali su superiornije elektroluminiscentne performanse s maksimalnom strujom, snagom i  $EQE$  od  $EC = 3.0 \text{ cd/A}$ ,  $EP = 13.9 \text{ lm/W}$  i  $EQE = 18.9\%$ .



Slika 14. Shema navedenih, pripremljenih uređaja, ref. [25]

U ovom radu autori su istražili novi bipolarni nositelj s visokom energijom tripleta inkorporiranjem trifenilamina u novi spiro-konjugirani benzimidazolni nosač preko nekonjugiranih veza [26]. Benzimidazol kao efikasni prenositelj elektrona je često korišten kao gradivni dio materijala nositelja za plave PhOLED uređaje. Drugi ugljikov atom benzimidazola je spojen na spiro ugljik dok je benzenski prsten istodobno spojen preko pirolnog dušika benzimidazola i spiro ugljika  $sp^3$  kovalentnom vezom tvoreći čvrstu nekonjugiranu trokutastu konfiguraciju. Ovaj posebni donorsko-spiro-akceptorski dizajn čini novi materijal **SPBI-TPA** s bipolarnom prirodom i visokom energijom tripleta od 3,07 eV što je više nego većina fluoren spiro prstenastih struktura. Ova studija predstavlja prve primjere spiro prstenastih benzimidazolnih spojeva i daje molekularnu podlogu za daljnji razvoj visoko efikasnih nosivih materijala s visokim energijama tripleta.

Ključni intermedijer 11*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2-*a*]indol-11-on (**BIO**) sintetiziran je bazno kataliziranom reakcijom cikliziranja koja uključuje 2-fluorobenzilaldehid i 1*H*benzo[11]imidazol pod atmosferskim uvjetima. Nakon toga BIO je reagirao s litijem aktiviranim 2-bromo-*N,N*-difenilaminom stvarajući alkoholni spoj koji je dalje intramolekularnom ciklizacijom, kataliziranom kiselinom dao krajnji produkt. Kako bi se proučili efekti benzimidazol-baziranog spiro prstena sintetiziran je i odgovarajući spoj SPFI-TPA baziran na fluorenu.



*Slika 15. struktura SPFI-TPA, ref. [26]*

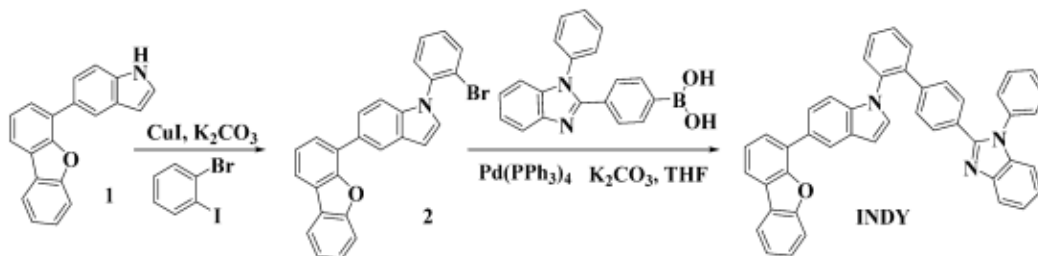
**SPBI-TPA** (Slika 15.) je demonstrirao bolju termalnu stabilnost, višu energiju tripleta i balansiraniiji transport naboja nego spoj baziran na fluorenu. **SPBI-TPA** je efikasno korišten kao baza za FIrpic, Fir6 i FK306 PhOLED uređaje pri čemu je pokazao vanjsku kvantnu efikasnost (EQE) preko 20%  $EQE = 25,5\%$  pri naponu uključivanja  $E = 3V$ . Ovaj rad

predstavlja novi dizajn baznih materijala za plave PhOLED uređaje visokih performansi. Postojeći, benzimidazolom konfigurirani spiro sustav dopušta modifikaciju izolirane fenilne grupe, također zamjenom fenilne grupe elektron odvlačećom skupinom može se sniziti LUMO nivo bez prevelikog smanjivanja energije tripleta. To bi značilo da bi ovaj sustav mogao biti dobra baza za termalno aktivirane fluorescirajuće dopante s odgođenom emisijom i prirodno dubokim HOMO i LUMO razinama.

Polimerni materijali kao što su polifenilenvinilen (PPV) i polivinilkarbazol (PVK) mogu se koristiti kao PhOLED uređaji proizvedeni na velikoj skali i dobiveni iz otopina, s velikom gustoćom prevlaka i ravnomjerne morfologije. Unatoč tome unutrašnji nedostaci ovih materijala te nesigurna molekulska struktura, teško pročišćavanje i niska energija tripleta ograničavaju njihovu primjenu u komercijalnoj proizvodnji. U usporedbi s polimerima, male molekule materijala nositelja sa stalnom i poznatom molekularnom strukturom, visokom čistoćom i stabilnim termalnim svojstvima predstavljaju alternativni izbor za PhOLED uređaje priređene u otopinama. Nažalost, do sada istraživanja rađena na malim topljivim molekulama ograničena su lošom topljivošću, agregacijom i kristalizacijom što dovodi do nepredvidivih i nekontroliranih debljina prevlaka i neujednačene površinske morfologije. Kako bi se ovi problemi uklonili, pribjeglo se ugrađivanju velikih alkilnih odnosno alkoksilnih lanaca na bazne molekule. Nažalost, ovi supstituenti često umanjuju sposobnost elektron transporta te samim time smanjuju efikasnost i stabilnost uređaja.

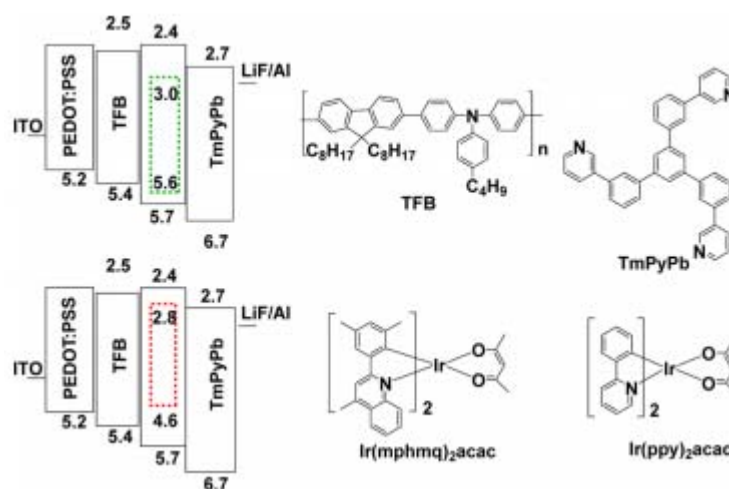
Poučeni prethodnim istraživanjima, derivati indola s izraženom sposobnosti prijenosa šupljina i zadovoljavajućom topljivosti u organskim otapalima mogu se koristiti kao donori [27]. U isto vrijeme dibenzofuranske molekule i njihovi derivati sa svojom visokom energijom tripleta i dobrom termalnom stabilnosti su dobri kandidati za elektron akceptorske vrste. Nažalost, slaba sposobnost transporta elektrona ograničava upotrebu benzofurana kao prijenosnika elektrona u bipolarni molekulama dopiranog materijala, stoga se pribjeglo upotrebi benzimidazolnih molekula kao molekularnim skupinama s manjkom elektrona te dobrim prijenosom elektrona, kako bi upravljali molekularnim prijenosom elektrona i šupljina te ubrzali balans naboja u emisijskom sloju. U ovom radu autori su razvili 2,4-bifenilni most kojim se spaja indolom konjugirani dibenzofuranski nosioc i benzimidazolna jedinica. Dobiveni spoj 2-(2'-(5-(dibenzo[*b,d*]furan-4-il)-1*H*-indol-1-il)-[1,1'-bifenil]-4-il)-1-

fenil-1*H*-benzo[11]imidazol (**INDY**) (Slika 16.) steričkim smetnjama uz pomoć bifenilnog spoja prekida  $\pi$ -konjugaciju između donorsko-akceptorskog sustava i održava konstantnu razinu energije tripleta.



**Slika 16. Sinteza i strukutra spoja INDY, ref. [27]**

Izobličena molekularna struktura unaprjeđuje termostabilni defekt derivata indola i topljivost. **INDY** je topljiv u više organskih otapala što je korisno pri proizvodnji PhOLED uređaja procesima iz otopine, što je omogućilo proizvodnju i zelenih i crvenih uređaja koji pokazuju odlične performanse (Slika 17.). Nakon optimizacije zeleni PhOLED uređaji postigli su  $EC= 27.33$  cd/A efektivne struje i  $EP= 12.26$  lm/W efektivne snage pri  $E= 7$  V. Također crveni uređaji postigli su maksimum od  $EC= 17.20$  cd/A,  $EP= 9,28$  lm/W i  $EQE= 12.61\%$  vanjske kvantne efikasnosti što se može usporediti s najboljim uređajima baziranim na ovoj tehnologiji.

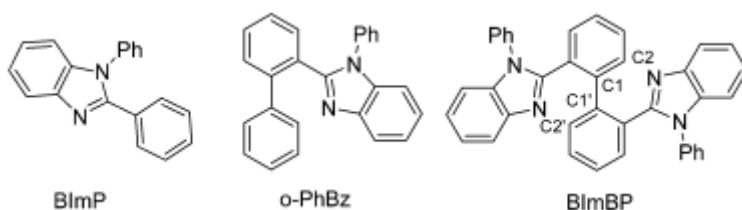


**Slika 17. shema pripremljenih uređaja, gore zeleni uređaj, dolje crveni ref. [27]**

U ovom radu autori su istražili mogućnost korištenja N-fenilenbenzimidazola (N-PBI) i njegovih derivata uključujući **BImBP** i **o-PhBz** (Slika 18.) kao efikasne nositelje transporta elektrona [28]. Pronađena je visoka iskoristivost struje od  $EC=57.2$  cd/A s niskim padom iskoristivosti te iskoristivost snage od  $EP=50,4$  lm/W i s vanjskom kvantnom iskoristivosti od  $EQE=25.7\%$ . Kako bi materijal bio idealna baza za PhOLED uređaje mora imati energiju tripleta veću nego dopirani materijal kako bi se izbjegao obrnuti prijenos energije. Isto tako kako bi se smanjile barijere unošenja rupa i elektrona HOMO/LUMO razine baze moraju se podudarati s onima prenosioaca šupljina i elektrona. N-PIB i derivati su se pokazali efikasni pri unosu elektrona i transportu naboja.

Sinteza ovih spojeva bila je brza s visokim iskorištenjem, a započinje iz 2-fenilbenzoične kiseline i 2,2-bifenikarboksilne kiseline koje su konvertirane u odgovarajuće acil kloride. Reakcijom s 2-aminodifenilaminom pod kiselo kataliziranim dehidracijskim uvjetima dobiveni su **o-PhBz** i **BimBP**.

Derivati N-PBI nisu nikada bili korišteni kao materijali prenositelja elektrona za FIrpic PhOLED uređaje. Kako bi se zadržala visoka energija tripleta NPIB grupa se povezala na 2,2' poziciji bifenila. S obzirom na smetnje unutar prstena aromatski prsteni su natjerani u neplanarnu konformaciju te se time prekida  $\pi$ -konjugacija.



**Slika 18. struktura NPIB derivata, BimP, o-PhBz i BImBP ref. [28]**

o-PhBz i BimBP pokazuju snažnu apsorpciju pri valnim duljinama od  $\lambda=270-335$  nm koja je karakteristična za  $\pi-\pi^*$  tranziciju N-PBI kromofora. S druge strane emisija dostiže svoj vrhunac oko  $\lambda=385$  i  $378$  nm i zadržava se u pojasu od  $\lambda=350-430$  nm što omogućuje efektivni prijenos energije s ekscitiranog stanja **o-PhBz** i **BimBP** na FIrpic.

Intramolekularne interakcije između N-PBI jedinica značajno smanjuju oksidacijski potencijal što dovodi do HOMO razine od  $E_g = -6,18$  eV. Ovo dopušta efikasno unošenje šupljina u **BimBP** za rekombinaciju ekscitona i emisiju svjetlosti. Rendgenska kristalografska analiza pokazala je da slaganje molekula dopušta efektivno preskakanje elektrona unutar matriksa. Korištenjem BimBP kao materijala baze za FIrpic dobivena je

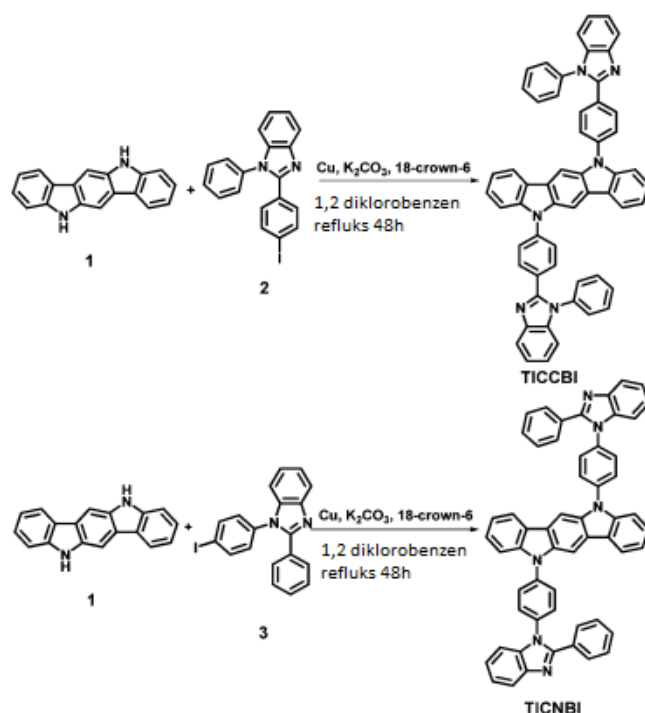
visoka iskoristivost struje od  $EC = 52 \text{ cd/A}$  s  $EQE = 25.7\%$ , što znači da su svojstva uređaja bazirana na BimPB materijalu usporediva s drugim uređajima visokih performansi s transportom šupljina ili bipolarnim bazama.

U ovom radu autori su kombiniranjem elektron akceptorskog benzimidazola i elektron donirajućeg indolo[3,2-*b*]karbazola u jednu molekulu, pripremili dva nova bipolarna dopirana materijala, **TICCB** i **TICNBI** [29]. Fotofizička i elektrokemijska svojstva dobivenih materijala mogu se podešavati povezivanjem donorskih i akceptorskih komponenti. Dopirani s različitim fosfornim dopantima baziranim na osmiju ili iridiju, pokazuju odlična svojstva za upotrebu u visoko efikasnim PhOLED uređajima. PhOLED uređaji koji koriste **TICCB** i **TICNBI** kao dopirane materijale emisijskog sloja s (PPy)<sub>2</sub>Ir(acac) za zelene, (Bt)<sub>2</sub>Ir(acac) za žute i dva nova crvena emitera (35dmPh6Fiq)<sub>2</sub>Ir(acac) (i3) i (4tBuPh-6Fiq)<sub>2</sub>Ir(acac) (i6) postigla su visoku kvantnu efikasnost koja se kreće u rasponu od  $EQE = 14\text{--}16,2\%$ . Također, crveni emiteri koji s koristili **TICNBI** dopiran s osmij(II) bis[3-(trifluorometil)-5-(4-tert-butilpiridil)-1,2,4-triazolat] dimetilfenilfosfin [Os(bpftz)<sub>2</sub>(PPhMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] postigli su iznimno visoku  $EQE = 22\%$ , efikasnost struje  $CE = 28 \text{ cd/A}$  i snage  $PE = 22,1 \text{ lm/W}$ .

Ovaj rad fokusira se na podešavanje termalnih, fotofizičkih i električnih svojstava različitim topološkim povezivanjima donorskih i akceptorskih konstituenata te sintezom novih iridijevih fosfora, kao i proučavanjem radnih osobina PhOLED uređaja koji kao dopirane materijale koriste **TICCB** i **TICNBI**.

**TICCB** i **TICNBI** su pripravljeni Ullmanovom reakcijom unakrsnog povezivanja reakcijom indolo[3,2-*b*]karbazola s 2-(4-jodofenil)-1-fenil benzimidazolom i 1-(4-jodofenil)-2-fenil benzimidazolom.





**Slika 19. Sinteza i struktura molekula TICCBI i TICNBI, ref. [29]**

Pri ispitivanju termalnih svojstava oba spoja pokazala su izvrsnu morfološku stabilnost s temperaturama staklastog prijelaza od  $T_g=174$  °C za **TICCBI** i  $T_g= 168$  °C za **TICNBI**.

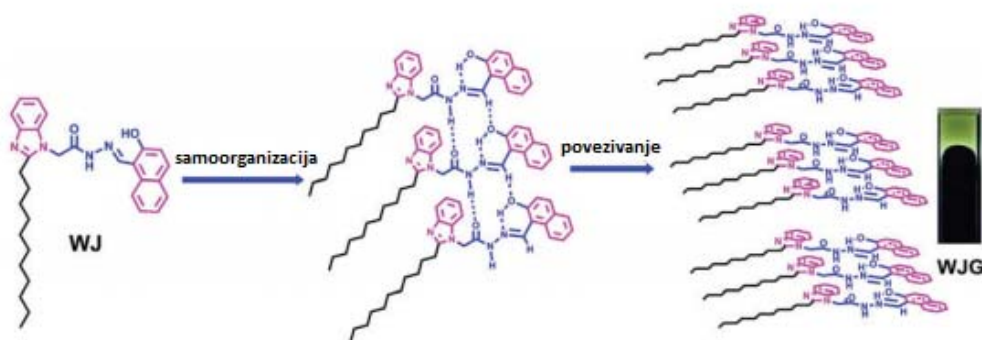
Kako bi se ispitala svojstva novih indolokarbazol-benzimidazolnih hibridnih materijala u PhOLED uređajima, pripremljeni su uređaji s tipičnom višeslojnom arhitekturom (ITO)/polietilen dioksitiofen:polistiren sulfonat (PEDOT:PSS,  $l= 30$  nm)/ 4,40 -bis[N-(1-naftil)-*N*-fenil-amino]bifenil (NPB-prijenos šupljina,  $l= 20$  nm)/ 4,40 ,400-tri(N-karbazolil)trifenilamin (TCTA,  $l= 5$  nm)/emiter ( $l= 25$  nm)/1,3,5-tris(*N*-fenilbenzimidazol-2-il)benzene (TPBI-prijenos elektrona,  $l= 50$  nm)/LiF ( $l= 0.5$  nm)/Al ( $l= 100$  nm) za koje su dopirani materijali **TICCBI** za uređaj A ili **TICNBI** za uređaj B. Materijali su dopirani s dopantima u količini od  $w= 10\%$ . Uređaji B bazirani na **TICNBI** materijalu postigli su bolje elektroluminiscentne performanse što se pripisuje boljoj ravnoteži nositelja naboja koja je zaslužna za veći prijenos energije u emisijskom sloju.

## 4.2. SENZORI

U ovom poglavlju, slično kao i u prethodnom, radovi se analiziraju ovisno o zastupljenosti u bazi podataka na internet stranici *Web of Knowledge*. Kako su radovi koji se bave upotrebom fluorofora i kromofora derivata benzimidazola kao dio senzorskih sustava, najbrojniji u obliku supramolekulskih organogelova, njih se obrađuje prve. Nakon njih analiziraju se radovi vezani uz primjenu nanočestica i na kraju se analizira rad koji koristi senzorsku sposobnost benzimidazola u obliku polimerne prevlake. Radovi su obrađivani kako su pronalazeni.

U posljednje vrijeme kemosenzori bazirani na agregacijom induciranoj emisiji AIE postali su zanimljivi zbog svojih jedinstvenih optičkih svojstava. AIE je fotofizički fenomen povezan s agregacijom kromofora. Koncept AIE su 2001. godine otkrili Tang i suradnici. U AIE procesima ne emitirajući luminogeni počinju emitirati svjetlost formacijom agregata. Supramolekularni gelovi kao novi funkcionalni 'pametni' materijali privukli su značajnu pažnju i ekstenzivno su istraživani i razvijani posljednjih nekoliko desetljeća zbog njihove široke primjene u raznim granama tehnoloških procesa. Supramolekulski gelovi su konstruirani samoorganizacijom nižih organskih gelatora malih molekulskih masa [30].

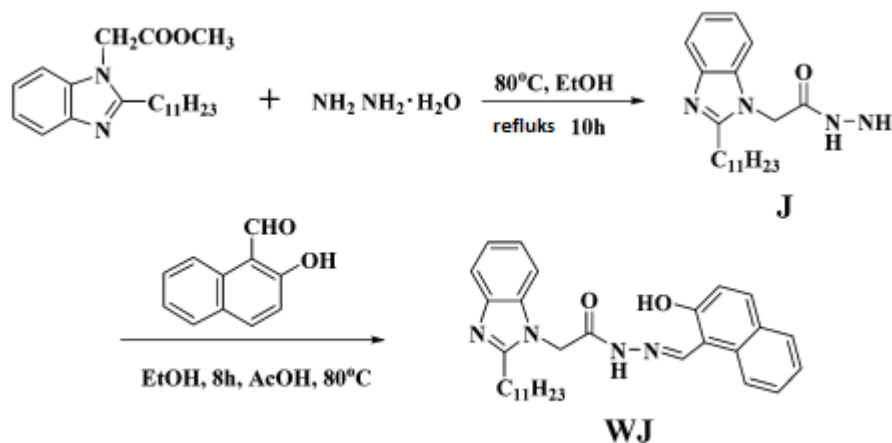
Proces samoorganizacije supramolekularnih gelova uglavnom uključuje jednostavnu kombinaciju reverzibilnih nekovalentnih interakcija kao što su vodikove veze,  $\pi$ - $\pi$  povezivanje, donorsko-akceptorske interakcije, hidrofobne interakcije, elektrostatske i van der Waalsove interakcije te metalne koordinacije (Slika 20.).



Slika 20. predložen način samoorganizacije gela, ref. [30]

Ove nekovalentne interakcije omogućuju supramolekularnim gelovima sposobnost odgovaranja na različite vanjske podražaje kao što su svjetlost, pH, interakcija s metalnim kationima itd. Samim time, supramolekularni gelovi predstavljaju odličan izbor za dizajn i pripravu novih kemosenzora sposobnih detektirati više analita.

Novi organski gelator baziran na benzimidazolu i acilhidrazin naftol molekularnim jedinicama (molekula **WJ** (Slika 21.)) može formirati stabilni organogel sa svojstvom agregacijom inducirane emisije (AIE). Organski gelator pokazuje više podražajni odgovor na različite analite kao što su:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i L-Cys. Novo dizajnirani organogel predstavlja selektivni fluorescentni i kolorimetrijski odgovor na CN funkcionalnu skupinu, a u isto vrijeme moguće je selektivno identificirati  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  ione u stanju gela. Dodatkom  $\text{Fe}^{3+}$  žuto-zelena AIE organogela gasi se. Selektivni povrat AIE organogela mogla se započeti dodatkom L-Cys, što znači da AIE predstavlja engl. *on-off-on* tip senzora alternirajućim dodavanjem  $\text{Fe}^{3+}$  i L-Cys. Dodatkom  $\text{Al}^{3+}$  zeleno-žuti AIE pokazuje plavi pomak i boja se prebacuje u plavi dio spektra (Slika 21.). Granica detekcije za CN,  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  su  $c = 3.02 \times 10^{-6}$  M,  $c = 78 \times 10^{-8}$  M i  $c = 3.81 \times 10^{-9}$  M. Samim time organogel bi se mogao koristiti kao detektor sposoban registrirati više različitih analita i fluorescentni materijal za zaslone.

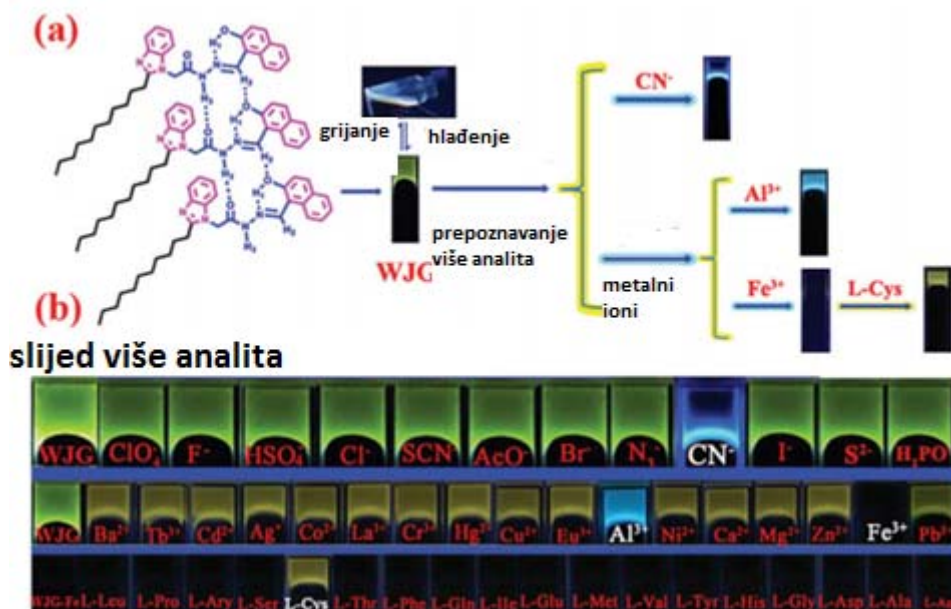


**Slika 21. Sinteza i strukutra molekule WJ, ref. [30]**

Sinteza multifunkcionalne kemosenzorske molekule prikazana je na slici 20. Benzimidazolne i naftolne grupe unesene su u istu molekulu gelatora (**WJ**) i služe kao grupe koje daju fluorescentni signal i kao koordinativna mjesta vezanja. Nakon toga acilhidrazonska grupa iskorištena je kao mjesto vezanja vodikovim vezama i kao izvor

samoorganizacijskih svojstava i na kraju, dugi alkilni lanci dodani su kao grupa koja izaziva snažne van der Waalsove interakcije.

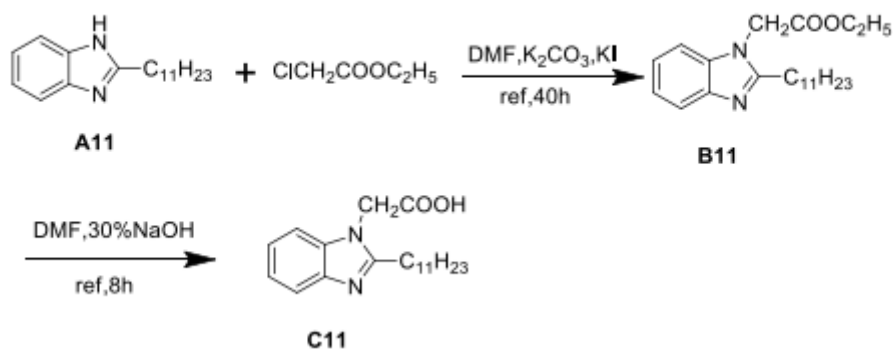
Kao što je očekivano organski gelator (**WJ**) formirao je stabilni organogel (**WJG**) sa snažnim AIE svojstvima. WJ je pokazao dobra gelirajuća svojstva u glicerolu i etilen glikolu u kojem su molekule gelatora mogle stvoriti stabilni organogel. Najniža kritična koncentracija je  $w = 0.5\%$ , a gel sol tranzicijska temperatura u glicerolu je  $T_{gel} = 43.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Interesantno transformacijom sola u gel gelator pokazuje snažan AIE fenomen. Kako se otopina glicerola hladi intenzitet emisije na  $\lambda = 516\text{ nm}$  pokazuje kontinuirani rast što je indikator da je fluorescencija organogela AIE prirode. Ion-osjetljive prevlake bazirane na **WJ** uspješno su razvijene te bi se **WJ** i  $\text{Fe}^{3+}$  prevlake mogle koristiti za primjenu u tehnologiji proizvodnje zaslona.



*Slika 22. Emisija uzrokovana prisustvom analita, vidi se plava emisija za  $\text{CN}^-$  anion i  $\text{Al}^{3+}$  kation, dodatkom  $\text{Fe}^{3+}$  kationa emisija se gasi, također u prisustvu aminokiseline L-cisteina dolazi do povrata AIE organogela, ref. [30]*

Supramolekulski gelovi su gelovi dobiveni supramolekulskom samoorganizacijom, što je spontani proces u kojem se molekule agregiraju u uređene nanostrukture kojima se može dobiti strukturalna pravilnost različite morfologije. Ove samoorganizirajuće strukture gelatora nano veličina, poput vlakana, štapića i traka, mogu zarobiti velike količine organskih otapala ili molekula vode kako bi postigli čvrsti oblik formirajući supramolekulske organogelove ili hidrogelove. Supramolekulski organogelovi ili hidrogelovi mogu se formirati pomoću nekovalentnih intermolekulskih interakcija kao što su vodikove veze,  $\pi$ - $\pi$  povezivanje, van der Waalsove sile, elektrostatske interakcije itd. Upravo zbog ovih slabih interakcija supramolekulski gelovi imaju sposobnost odgovora na vanjske podražaje, što pogoduje njihovoj uporabi kao kemosenzora, uklanjanju zagađivača, preciznom dopremanju lijekova itd. Kation olova  $Pb^{2+}$  predstavlja veliki problem za okoliš i za zdravlje ljudi, stoga je efektivna detekcija i uklanjanje olovnog iona iz otpadnih voda nužan zadatak.

S tim ciljem dizajniran je novi gelator (**C11**) (Slika 22.) baziran na benzimidazolnoj jedinici kao fluorescentnoj signalnoj grupi i karboksilnoj kiselini kao strukturnoj poveznici [31]. Autori su unijeli višestruke samoorganizirajuće pokretačke sile u istu molekulu gelatora kao što su van der Waalsove sile između alkilnih lanaca, vodikove veze između karboksilnih kiselina i  $\pi$ - $\pi$  povezivanja koja postoje u benzimidazolu. Gelacijska svojstva gelatora **C11** isprobana su u različitim otapalima. U prisutnosti polarnih organskih otapala kao što su MeOH-H<sub>2</sub>O, EtOH-H<sub>2</sub>O te i-PrOH-H<sub>2</sub>O, acetonu, i DMF-H<sub>2</sub>O organogel emitira postojano plavo svjetlo i prelazi u supramolekularni gel **C11-OG**. Pretpostavlja se da je formiranje vodikovih veza između gelatora i molekula otapala ključno za proces geliranja, no jednako su važne i Van der Waalsove interakcije između alkilnih lanaca i molekula gelatora.

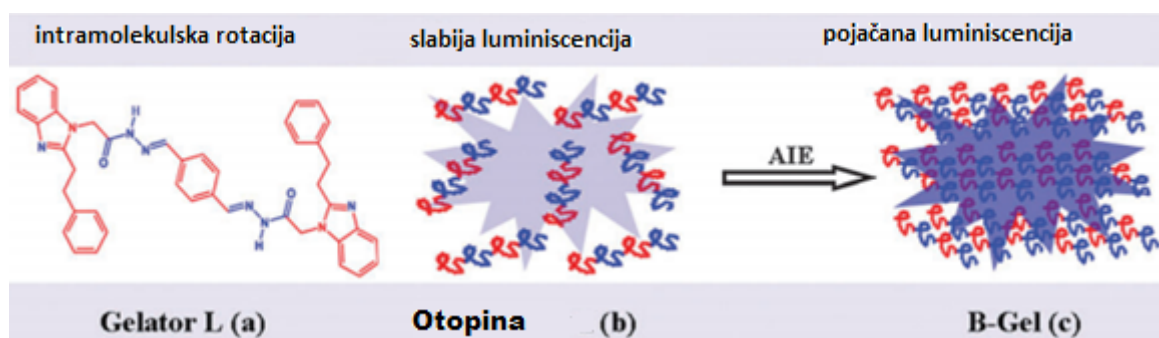


*Slika 23. sinteza molekule C11, ref. [31]*

Nadalje dodatkom izvora olovnih kationa dolazi do formiranja stabilnog metalogela koji praćen snažnom AIE plavog svjetla. Proces geliranja je potpuno reverzibilan zagrijavanjem metalogela. Hlađenjem zagrijane otopine emisija pri  $\lambda = 470$  nm je većeg intenziteta, što je dokaz da **C11-OG** i PbMG (metalogel) posjeduju AIE svojstva. Naime, otopine pokazuju slabu fluorescenciju, dok gelovi emitiraju snažnu, plavu, AIE mehanizmom izazvanu svjetlost. Intenzitet fluorescencije gelova pri maksimumu emisije  $\lambda = 470$  nm je oko pet puta veći nego u otopini. Reverzibilne tranzicije sol-gel je također moguće izazvati odgovarajućim kemikalijama. Dodatkom ekvivalentne količine EDTA u Pb-MG  $Pb^{2+}$  kationi stvaraju 1:1 stabilne komplekse s EDTA što prouzrokuje rastavljanje kompleksa između **C11** i  $Pb^{2+}$  praćeno gašenjem fluorescencije. Ukoliko se u dobivenu otopinu doda  $Pb(NO_3)_2$  kao izvor kationa dolazi do ponovnog formiranja Pb-MG uz pojačanje intenziteta fluorescencije na maksimumu emisije  $\lambda = 468$  nm. Nadalje, dodatkom  $Na_2S$  također se inducira sol-gel tranzicija zbog formiranja crnog PbS precipitata. Sol se postepeno vraća u gel stanje nakon dodatka prikladne količine  $Pb(NO_3)_2$ . To je dokaz da se  $Pb^{2+}$  kationi ugrađuju u fibrilarnu mrežu te su samim time obdarili supramolekulski Pb-MG više stimulantnom gel-sol tranzicijskom osjetljivošću, drugim riječima Pb metalogel je sposoban prelaziti iz stanja sola u stanje gela utjecajem različitih analita. Samim time  $Pb^{2+}$  precipitat je moguće filtrirati te se gel može koristiti kao materijal za uklanjanje olovnih kationa.

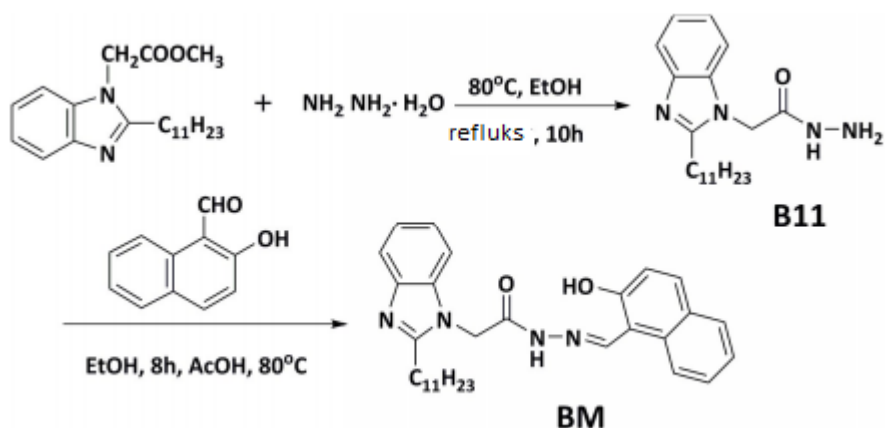
U ovom radu autori su razvili novi i jednostavan spoj AIE svojstva koji sadrži dvije benzimidazolne jedinice i aromatsku Schiffovu bazu, nekoliko koordinacijskih mjesta za metalne ione te više potencijalnih akceptora i donora vodikovih veza čime bi mogao biti od velike koristi u procesima supramolekulske samoorganizacije [32]. Postupak preparacije gela izveden je tako da je određena količina gelatora **L** otopljena je grijanjem kako bi se stvorila prozirna homogena otopina u DMSO, nakon čega je dodana određena količina etilen glikola. Ovaj uzorak ostavljen je stajati na sobnoj temperaturi određeno vrijeme pri čemu je došlo do stvaranja plavo emitirajućeg supramolekulskog gela. Luminiscentna svojstva **L** gela su dodatno modificirana dodatkom  $Cd^{2+}$  (molarni omjer 3:2) iona čime se dobio **B** gel s još jačom plavom luminiscencijom. Treba napomenuti da su i **L** i **B** gelovi termalno reverzibilni.

Valna duljina ekscitacije gelova je  $\lambda = 373$  nm pri čemu **L** gel pokazuje luminiscenciju na  $\lambda = 409$  nm. Prijelazom u **B** gel intenzitet se povećava 36 puta i valna duljina luminiscencije se povećava na  $\lambda = 443$  nm. Ovaj fenomen objašnjen je tipičnim AIE mehanizmom. U **L** gelu gelator se samoorganizira i stvara trodimenzionalne strukture pomoću vodikovih veza pri čemu je veliki broj molekula otapala zarobljen u nastaloj strukturi ( Slika 24.). U tom slučaju intramolekularna rotacija gelatora **L** je ograničena što čini agregate luminiscentnima. Nakon dodatka određene količine  $\text{Cd}^{2+}$  ioni se ugrađuju u **L** gel pri čemu dodatnu restrikciju rotaciji predstavljaju koordinacijske veze što čini **B** gel još jače luminiscentnim.



*Slika 24. predložena samoorganizacija B-gela, ref. [32]*

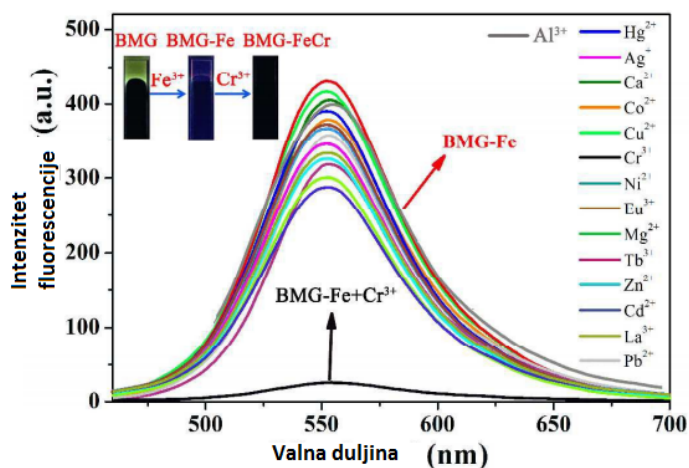
U sljedećem istraživanju autori su pripremili novi supramolekulski metalogel **BMG-FE** koji selektivno detektira i izdvaja katione  $\text{Cr}^{3+}$  iz vodenih otopina [33]. Gel se sastoji of funkcionaliziranog benzimidazolnog gelatora (BM). Pri pripremanju navedenog gela, benzimidazolne i naftolne skupine uvedene su kao gelator pri čemu se molekule dodatno ponašaju kao fluorescentne signalne skupine i mjesta koordinacijskog vezivanja metala (Slika 25.). Nakon toga, acilhidrazonske skupine uvedene su kao centri samoorganizacije pomoću vodikovih veza. Također dugi alkilni lanci uvedeni su kao skupine sa snažnim utjecajem van der Waalsovih interakcija. Gelator **BM** ima sposobnost samoorganizacije u stabilni supramolekulski organogel (**BMG**) u glicerolu te pokazuje snažno AIE svojstvo.



**Slika 25. Sinteza i struktura supramolekulskog gelatora BM, ref. [33]**

Pri difuziji  $Fe^{3+}$  kationa u **BMG** nastaje odgovarajući metalogel (**BMG-Fe**), pri čemu metalogel pokazuje visoku selektivnost i svojstvo odvajanja  $Cr^{3+}$  kationa iz otopina. Granica detekcije za navedeni metalogel je  $c = 2.62 \cdot 10^{-8}$  M, a postotak adsorpcije kromovih iona iz otopine je 96,36%.

Kako bi se provjerila sposobnost detekcije i odvajanja iona, metalogel je izložen prisustvu različitih metalnih kationa  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  i  $Mg^{2+}$ . U prisustvu navedenih kationa fluorescencija nije pokazivala znakove promjene, tek prisustvom  $Cr^{3+}$  kationa emisija se ugasila, što znači da je **BMG-Fe** selektivan za kromove katione ( Slika 26.).



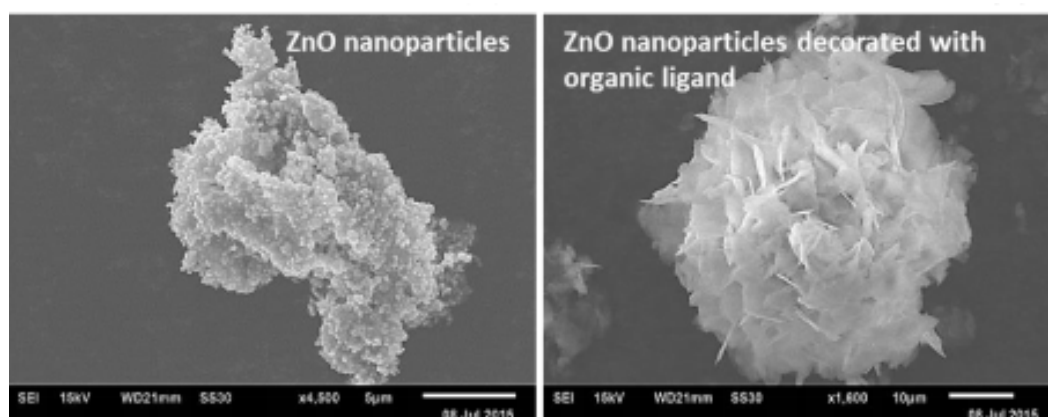
**Slika 2613. Fluorescentni spektar snimljen uz dodatak različitih kationa, vidi se gašenje emisije dodatkom kromovih kationa, ref. [33]**

Iz dobivenih rezultata evidentno je da se dobiveni metalogel može koristiti kao detektor i separator  $Cr^{3+}$  kationa u procesima pročišćavanja voda.



U sljedećim radovima dan je pregled radova koji kao senzorske sustave koriste nanočestice.

U ovom radu nanočestice cinkovog oksida nadograđene su s organskim ligandom baziranim na benzimidazolu kako bi formirale supramolekularni hibrid za prepoznavanje  $Zn^{2+}$  kationa u HEPES puferiranoj otopini DMSO/H<sub>2</sub>O (Slika. 27.) [15]. Rezultantni hibridni spoj pokazao je visoku selektivnost prema cinkovim ionima unatoč prisutnosti drugih iona u otopini. Apsorpcijski vrh za cinkove ione primijećen na  $\lambda = 560$  nm pri koncentraciji od  $c = 1$  nM ugašen je dodatkom cinkovih iona te se pomaknuo prema nižoj regiji valnih duljina od  $\lambda = 442$  nm. Ti rezultati pokazali su da je dobiven hibridni kemosenzor s granicom detekcije od  $c = 4.09$  nM.



**Slika 27. Izgled nanočestice prije i nakon dodavanja liganda, ref. [15]**

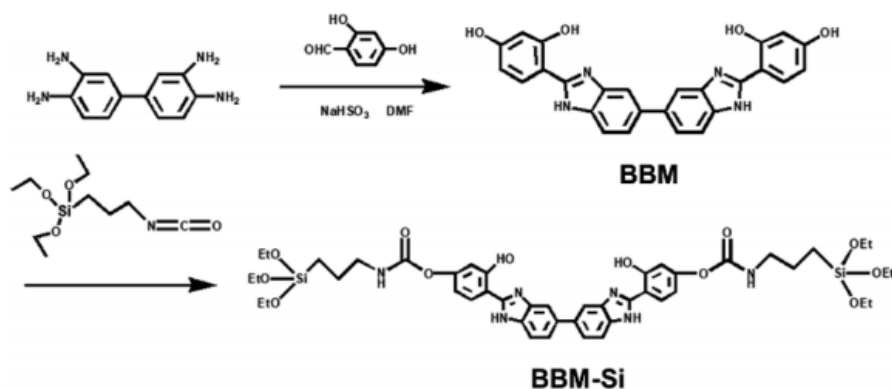
Sinteza organskog liganda **L** (Slika 27.) izvedena je kondenzacijskom reakcijom između 2-(2-aminofenil) benzimidazola i 2-hidroksi-5-((3-nitrofenil) diazenil) benzaldehida u suhom etanolu. Pripremljena reakcijska smjesa miješana je pri sobnoj temperaturi te se dobio produkt žute boje koji je odvojen te profiltriran i opran hladnim etanolom. Sinteza spoja **N** (ZnO nanočestice obavijene ligandom **L**) izvedena je miješanjem  $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  s ligandom **L** u suhom etanolu. Nakon toga NaOH je polagano dodavana i konstantno miješana. Na kraju disperzija obloženih nanočestica formirala se u pripremljenoj otopini koja se filtrira centrifugom te se nekoliko puta ispere etanolom i destiliranom vodom (Slika 28.). Kako bi se odredile bilo kakve moguće smetnje drugih metala za selektivno određivanje cinkovih iona, pripremljene su otopine spoja **N** i  $Zn^{2+}$  sa i bez drugih metalnih iona u DMSO/H<sub>2</sub>O HEPES puferiranoj otopini.



**Slika 148. Struktura sintetiziranog organskog liganda nanesenog na nanočestice ZnO, ref. [15]**

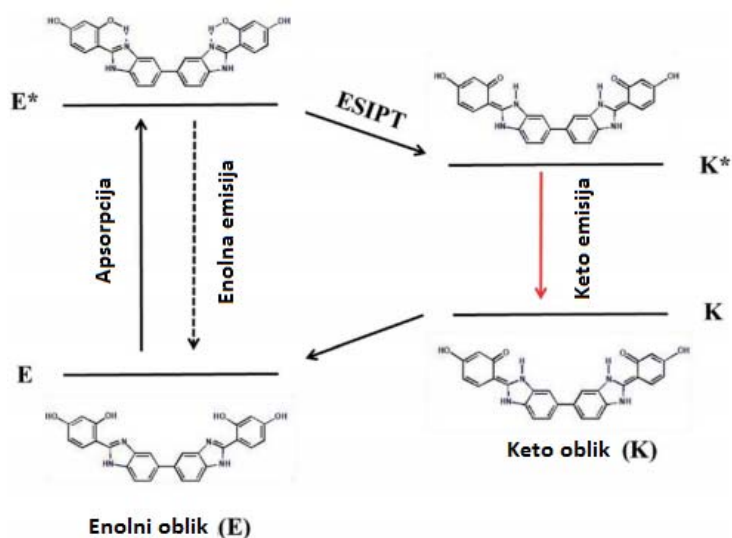
Metali korišteni u ispitivanju: Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> (50 nM) nisu pokazali nikakvu interferenciju u apsorpcijskom profilu spoja N. Time je potvrđena visoka selektivnost spoja za Zn<sup>2+</sup> ione i u prisutnosti drugih metala. Recikliranje spoja proučavano je kontinuiranim dodavanjem i uklanjanjem cinkovih kationa te je dokazano da dolazi do malog pada apsorpcijske iskoristivosti.

Novi bisbenzimidazolni organski siloksanski prekursor (BBM-Si) sintetiziran je i kombiniran s tetraetilortosilikatom (TEOS) kao izvorom silicija (Slika 29.) [34]. Nakon toga razvijene su periodične, mezoporozne, organosilikatne (**BBM-PMO** engl. *bisbenzimidazole periodic mesoporous organosilica*) sferične nanočestice. Optička ispitivanja pokazala su da BBM posjeduje AIEE i ESIPT svojstva. Za **BBM-PMO** materijale silikatni kostur pruža čvrsti okoliš koji ograničava rotaciju molekule što rezultira poboljšanom fluorescencijom. **BBM-PMO** materijali pokazali su dvojnju emisiji enolnog i keto oblika te time daju koncentraciji razmjernan odgovor na Cu<sup>2+</sup> s visokom osjetljivošću i selektivnošću u širokom rasponu pH. U vodenim otopinama granica detekcije bila je  $c = 7,15 \times 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ .



*Slika 159. sinteza BBM-Si, ref. [34]*

Također istraživanja su pokazala da dolazi do interakcije između  $\text{Cu}^{2+}$  i benzimidazola u **BBM-PMO** pri čemu metalni ion i dušikovi atomi ostvaruju koordinativnu vezu. Ovi rezultati i svojstva kao što su velika površina, prilagodljiva veličina pora, biokompatibilnost i jednostavnost proizvodnje su dobar pokazatelj da bi ovi hibridni materijali bili potencijalno iskoristivi u područjima bio-imaging-a, nadziranja okoliša, kao kemijski senzori, dostave lijekova. Do ovog rada nisu postojali izvještaji o AIEE ESIPT fluorescentnim PMO hibridima.



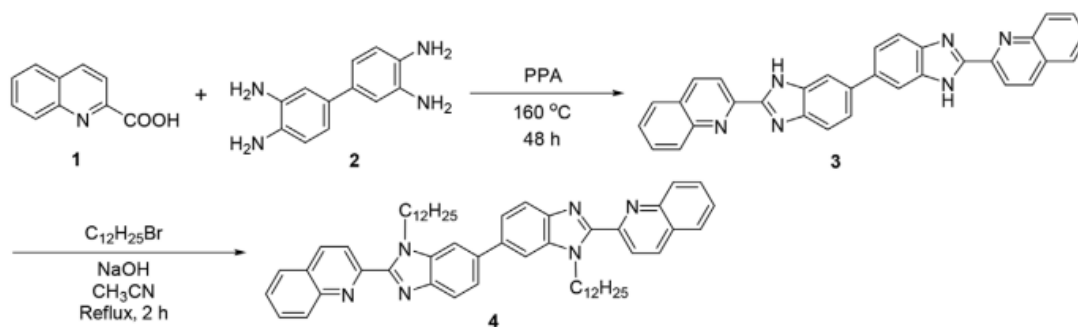
*Slika 30. ESIPT princip u navedenoj molekuli BBM, ref. [34]*

UV-vis apsorpcijski spektar **BBM-Si** pokazuje vrh na  $\lambda = 262$  nm i  $\lambda = 349$  nm u vodenim otopinama. Apsorpcijski vrh na  $\lambda = 262$  nm pripada  $\pi-\pi^*$  tranziciji aromatskog prstena, a maksimum na  $\lambda = 349$  nm  $\pi-\pi^*$  tranziciji između benzimidazola i hidroksifenila. Nakon ekscitacije pri  $\lambda = 270$  nm nastaju dva emisijska vrha pri  $\lambda = 317$  nm i  $\lambda = 445$  nm koji

su pripisani enolnoj i keto emisiji (Slika 30.). Također izveden je niz eksperimenata kako bi se potvrdila specifična selektivnost **BMO-PMO** na bakrene ione. Nakon dodatka  $\text{Cu}^{2+}$  kationa keto emisija je ugašena dok enolni oblik zadržava originalni intenzitet fluorescencije. Prilikom dodatka drugih kationa kao što su:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  nije došlo do nikakve promjene u emisiji. Nakon dodatka  $\text{Cu}^{2+}$  iona u vodenu otopinu koja sadrži katione drugih metala dolazi do promjene intenziteta što dokazuje selektivnost **BBM-PMO**. Također povećanjem koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$  iona s  $10^{-8}$  do  $10^{-7}$  M dolazi do linearnog smanjenja fluorescencije. Dodatkom EDTA u otopina dolazi do reverzibilne promjene, naime gašenje uzrokovano dodatkom bakrovih kationa može se povratiti na početni intenzitet.

Jedan od postojećih problema u borbi protiv terorizma je detekcija eksploziva. Do danas postignuti su mnogi uspjesi pri detekciji različitih eksplozivnih spojeva kao što su pikrična kiselina (PA), trinitrotoluen (TNT), 2, 4-dinitrotoluen (DNT) itd. U usporedbi s ostalim eksplozivima PA je relativno velike energije eksplozije, toksičnosti i topljivosti u vodi. Ostaci PA s lakoćom zaostaju u tlu i podzemnim vodama nakon detonacija, vojne aktivnosti ili skladištenja eksploziva što može dovesti do opasnih posljedica za okoliš i zdravlje ljudi. Stoga je potrebno razviti pouzdane senzore za brzo, osjetljivo i selektivno detektiranje tragova PA.

Dva bitna fluorofora, kinolin i benzimidazol, su uspješno spojena kako bi se dobila nova vrsta fluorofora (spoj **4**) sa željenim fluorescentnim performansama u otopini i u krutom stanju (Slika. 31.) [35]. Ovaj jedinstveni fluorofor pokazuje ne samo vizualno gašenje fluorescencije u prisustvu pikrične kiseline nego i ppb razinu granicu detekcije u polu vodenoj otopini. Dodatno posjeduje i druga svojstva detektiranja kao što su brzi odgovor, dobra tolerancija na promjenu pH vrijednosti i izrazita osjetljivost. Senzor može biti korišten u uzorcima vode za kvantitativnu detekciju PA, procesuiran kao fluorescentni papir ili pločica za tankoslojnu kromatografiju za detekciju golim okom.



**Slika 31. sinteza spoja 4, ref. [35]**

S ciljem dobivanja fluorescentnog PA senzora s dobrim svojstvima detekcije i širokim poljem primjene, kinolinske i benzimidazolne grupe su iskoristene kao tijelo senzora, s obzirom da su poznate po ključnoj ulozi kao fluorofori. Dva fleksibilna alkilna lanca uvedena su u skelet kako bi se poboljšala topljivost i emisija u čvrstom agregatnom stanju. Time je dobivena tražena molekula s dobro definiranom strukturom velikog konjugiranog skeleta i višestrukih dušikovih atoma sa specifičnim afinitetom za PA preko  $\pi$ - $\pi$  interakcija i vodikovih veza. Spoj 4 je fluorescentni senzor za selektivno i osjetljivo detektiranje PA, a emisija je traženo svojstvo za prepoznavanje golim okom i proizvodnju senzora u krutom stanju. U istraživanju smjesa H<sub>2</sub>O/THF je korištena kao prikladno otapalo za ispitivanje u kapljevitom stanju. Ekscitacija izazvana svjetlom valne duljine  $\lambda = 369$  nm izazvala je pojavu emisijske vrpce na  $\lambda = 442$  nm. Kada se vodena otopina PA doda u otopinu spoja, intenzitet fluorescencije se značajno smanjuje. Fluorescencija se smanji za oko 94,6% kada koncentracija PA dostigne vrijednost od  $c = 120$   $\mu$ M.

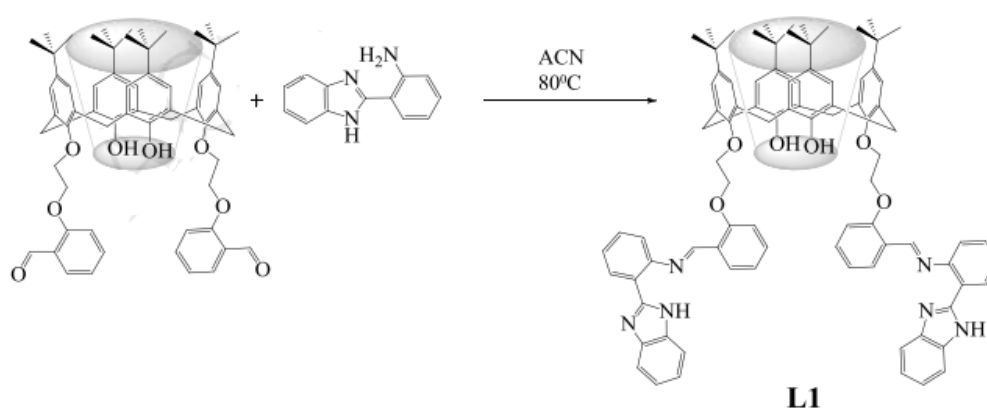
S obzirom na pogodnost, ekonomsku praktičnost i efikasnost razvijen je fluorescentni papir za detekciju PA. Whatman-ov filter papir je uronjen THF otopinu senzora te sušen pod vakuumom kako bi se proizveo fluorescentni papirni senzor. Senzor je može otkriti otopine koncentracije PA do  $c = 10^{-6}$  M.

Kako bi se iskoristila fluorescencija senzora u krutom stanju i mogućnosti silika gela, senzor je uklopljen u TLC silika gel pločice. Pločice su nakon obrade diklormetanom i sušenja bile sposobne fluorescirati istom bojom kao i kruti senzor. Nakon kapanja  $V = 10$   $\mu$ L vodene otopine različitih koncentracija mjesta kapanja postaju tamnija te promjena u fluorescenciji ostaje uočljiva do minimalnih koncentracija PA od  $c = 10^{-5}$  M.

U ovom radu autori su sintetizirali 2-(2-aminofenil)benzimidazolne kosture dodane na donji rub kaliks[4]arena na 1,3 nasuprotnim pozicijama (Slika 32.) [36]. Organske nanočestice receptora **L1(O1)** pokazale su visoku selektivnost i osjetljivost na  $\text{Fe}^{3+}$  ione preko engl. *turn-off* fluorescentnog odgovora u vodenoj sredini. **O1**  $\text{Fe}^{3+}$  kompleks je dalje proučavan zbog svoje sposobnosti vezivanja biološki prisutnih aniona te je pokazao odličnu selektivnost prema ADP-u (adenozin difosfat) u nanomolarnim količinama (i u prisutnosti strukturno sličnih nukleotida) s plavim pomakom i četverostrukim pojačanjem fluorescentne emisije.

Dosadašnji senzori za određivanje prisutnosti ADP-a su uglavnom složeni, uključuju višestruke, komplicirane postupke pročišćavanja i sinteze te zahtijevaju korištenje skupih instrumenata. Stoga su autori pokušali napraviti senzor koji bi nadišao ove probleme. Fluorescentni senzori imaju više prednosti koje uključuju visoku selektivnost, osjetljivost, nisku granicu detekcije i kraće vrijeme odgovora na analit. Nanočestice su pokazale emisijski vrh na  $\lambda = 440$  nm.

Autori su sintetizirali receptor **L1** grijanjem mješavine derivata kaliks[4]arena i 2-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-il)anilina na temperaturi refluksa 18 sati. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu sakupljeni precipitat pran je s hladnim metanolom tri puta te je dobiven receptor **L1**. Organske nanočestice **O1** pripremljene su korištenjem receptora **L1** već istraženom metodom reprecipitacije, pri čemu se receptor **L1** miješa s THF-om ( $c = 1$  mM), nakon čega je dobivena otopina unesena u deioniziranu vodu i ultrazvučno miješana na  $T = 25 \pm 2$  °C pola sata kako bi se dobila željena koncentracija organskih nanočestica. U ovom procesu organski receptor je reprecipitiran i nanokristaliziran u vodi.



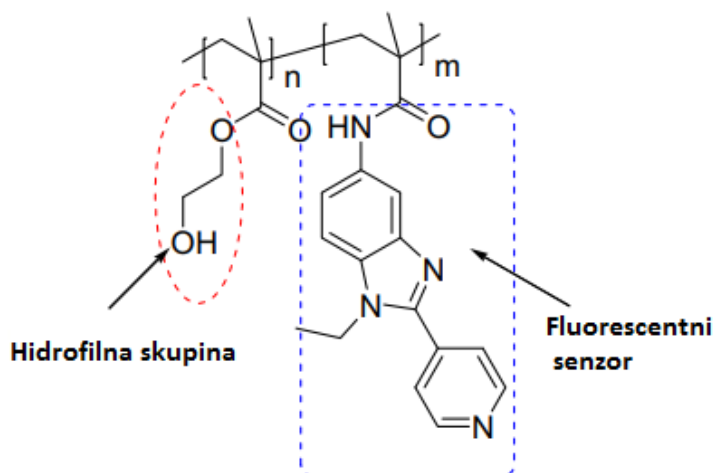
**Slika 32. Struktura i sinteza supramolekulskih nanočestica L1, ref. [36]**

Fluorescentni spektar **O1** je istraživao u prisutnosti metalnih iona kao što su:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  te  $\text{Hg}^{2+}$ . Intenzitet fluorescencije se smanjio tek u prisutnosti  $\text{Fe}^{3+}$  iona uz crveni pomak od  $\lambda = 27$  nm. U prisutnosti ostalih metalnih iona nije zapažena nikakva promjena. Također je ispitana fluorescencija u prisutnosti različitih aniona i biomolekula. Otopina **O1**  $\text{Fe}^{3+}$  kompleksa je pomiješana s otopinama  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ , AMP, ADP, ATP, NAD, NADH, NADP, adenina, gvanina, citozina, and uracila. Kao i u prethodnom pokušaju promjene su uočene tek u prisustvu ADP-a. Kako nije primijećen utjecaj fosfata na detekciju ADP-a autori su zaključili da bi se ovaj senzorski sustav mogao koristiti za praćenje enzimske aktivnosti vezane uz metabolizam ADP-a. Kako bi dokazali svoju pretpostavku korištena je otopina apiraze, enzima koji hidrolizira nukleozide koji sadrže fosfate kao što su ADP, TP, AMP i pirofosfat (PPi). Tijekom hidrolize ADP-a katalizirane enzimom, primijećeno je smanjenje fluorescencije kako se povećavala koncentracija apiraze, što je dokaz da se ovaj sustav može koristiti za praćenje utjecaja apiraze u biološkim sustavima.

S obzirom da su mjerenja pH vrijednosti od iznimne važnosti u kemiji, biokemiji i ostalim granama kemije zbog utjecaja na kemijske reakcije, razvijeni su optički senzori za mjerenje pH bazirani na malenim molekulama. Problem kod navedenih molekula je to što postoji mogućnost raspadanja u mediju tijekom praćenja procesa. Stoga, postoji težnja ka imobiliziranju molekulskih senzora na odgovarajući supstrat bilo kao dopant bilo kovalentnim vezama. Imobilizacija kemijskih senzora na polimerne matrikse predstavlja efikasniji način upotrebe senzora zbog nemogućnosti gašenja emisije uzrokovane agregacijom čestica, izbjegava se odvajanje faza, procesi izrađivanja uređaja i nanošenja na odgovarajuće strukture su jednostavniji, te ih je moguće upotrijebiti više puta bez zagađivanja mikrobioreaktora.

Uzimajući u obzir navedene prednosti, autori ovog rada sintetizirali su vrstu hidrofilnog, fluorescentnog, kopolimernog senzora **P(BIPyeHEMA)**, pri čemu su ugradili pH osjetljivu benzimidazolnu jedinicu u 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) komonomer [37]. Piridinska skupina u ovom sustavu ponaša se kao proton akceptor u kiselom području,

također engl. push-pull sustav 2-(piridin-4-il)-1*H*-benzo[*d*]imidazola (BIPy) izabran je kao fluorescentna senzorska skupina zbog visoke osjetljivosti na promjenu pH vrijednosti pomoću ICT (engl. *intramolecular charge transfer*) mehanizma (Slika 33.).



**Slika 33. Struktura dobivenog kopolimera s označenim hidrofilnim dijelom i fluorescentnim senzorom, ref. [37]**

Ispitivanjem dobivenog kopolimera **P(BIPyeHEMA)** pokazalo se da kopolimer posjeduje odlična hidrofilna i svojstva pravljenja prevlaka zbog hidroksilne grupe u komonomeru 2-hidroksietil metakrilata (HEMA). Kako bi se istražila senzorska svojstva prevlake u vodenom biosustavu za mikrobioreaktore, preveden je niz titracijskih eksperimenata u čistoj destiliranoj vodi dodavanjem alikvota otopine trifluoroctene kiseline (TFA) pH vrijednostima od  $pH=4,5-1,7$ . Prilikom dodavanja određene količine TFA primijećene su promjene i u apsorpcijskom i u fluorescentnom emisijskom spektru, s apsorpcijskom izosbestičnom točkom na  $\lambda=327$  nm što označava formiranje monoprotoniranog oblika polimera **P(BIPyeHEMA)-H<sup>+</sup>**. Daljnjim dodavanjem kisele otopine apsorpcijska vrpca pomiče se prema višim valnim duljinama  $\lambda=337$  nm što odgovara dvostruko protoniranom obliku **P(BIPyeHEMA)-2H<sup>+</sup>**. Fluorescentna emisijska vrpca na  $\lambda=423$  nm koja odgovara **P(BIPyeHEMA)** obliku pomiče se na veće valne duljine  $\lambda=462$  nm i  $\lambda=531$  nm za monoprotonirani, odnosno diprotonirani oblik. Također kopolimer je pokazao netopljivost u vodenim otopinama i sposobnost fluorescentnog odgovora u trajanju od tjedan dana što ga čini odličnim kandidatom za upotrebu u mikrobioreaktorima.



## 5. ZAKLJUČAK

Iz priloženog vidimo da je upotreba benzimidazola kao izvora kromofora i fluorofora za sada još ograničena za upotrebu u tzv. funkcionalnim materijalima. Iako je najveći broj istraživanja direktno vezan za upotrebu fluorofora benzimidazola u optoelektroničkim uređajima, ne bi trebalo zanemariti upotrebu benzimidazola u senzorskim sustavima organogelova i nanočestica. Od 23 predstavljena znanstvena rada njih 14 se bavi upotrebom fluorofora i kromofora benzimidazola u OLED uređajima, nadalje od primjene u senzorskim funkcionalnim materijalima najviše derivata benzimidazola je upotrebjeno u obliku gela i nanočestica nakon čega slijedi upotreba u obliku senzorskog kopolimera (samo 1 rad). S obzirom na analizirane radove i svojstva molekule benzimidazola možemo zaključiti da su apsorpcijska i emisijska svojstva molekule benzimidazola najčešće upotrebljavana u optoelektroničkim uređajima, no nažalost čak i OLED i PhOLED uređaji bazirani na benzimidazolu, iako pokazuju relativno optimalne performanse (poneki i odlične), a obećavaju i više, još nisu zaživjeli u komercijalnoj upotrebi. No svakako vidimo golemi pomak u performansama uređaja od prvih izrađenih do novih koji su bazirani na benzimidazolu. Ukoliko bi se znanstvene zajednice posvetile unaprjeđivanju uređaja baziranih na benzimidazolu vjerojatno bi prestigle performanse danas korištenih uređaja s obzirom na svojstva i potencijal koji pokazuju spojevi temeljeni na benzimidazolu. Od svih do sada obrađenih radova posebnu pozornost trebalo bi posvetiti supramolekularnih gelovima baziranim na molekuli benzimidazola, jer osim što pokazuju izvrsna senzorska, njihova fizička svojstva još su zanimljivija. Posebice u slučaju gelova koji posjeduju svojstvo reverzibilne tranzicije sol-gel, te koji osim senzorskih svojstava pokazuju sposobnost adsorpcije određenih analita, svojstvo koje je u današnje doba posebno potrebno. Također, nanočestice obložene benzimidazolnim derivatima, barem u ovim radovima, pokazuju odlična senzorska svojstva te će zasigurno pronaći svoju upotrebu u budućim istraživanjima, a možda i u komercijalnoj upotrebi, zahvaljujući biokompatibilnosti molekule benzimidazola. Iako je ovo nedovoljno istraživano područje, znanstvene zajednice koje se bave istraživanjem ovog područja slažu se da bi se trebala posvetiti veća pažnja kromoforima i fluoroforima baziranim na benzimidazolu jer su njihove prednosti neupitne, a nedostatke nije nemoguće ukloniti.

## 6. LITERATURA

1. Ema Horak, Petar Kassal & Ivana Murković Steinberg (2017): Benzimidazole as a structural unit in fluorescent chemical sensors: the hidden properties of a multifunctional heterocyclic scaffold, *Supramolecular Chemistry, Supramolecular Chemistry*, 30(10), 838–857. DOI: 10.1080/10610278.2017.1403607
2. Wasserberg, D. (2006). Triplet states - triplet fates : phosphorescence and energy transfer in functional molecules Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven DOI: 10.6100/IR614648
3. Molecular Fluorescence: Principles and Applications. Bernard Valeur 2001 Wiley-VCH Verlag GmbH ISBNs: 3-527-29919-X (Hardcover); 3-527-60024-8 (Electronic), str. 20-25
4. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>
5. Fabian, J., & Hartmann, H. (1980). Light Absorption of Organic Colorants. Reactivity and Structure: Concepts in Organic Chemistry. doi:10.1007/978-3-642-67587-4 , str. 1-3,
6. Kulhánek, J., & Bureš, F. (2012). Imidazole as a parent  $\pi$ -conjugated backbone in charge-transfer chromophores. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 8, 25–49. doi:10.3762/bjoc.8.4
7. Wagner and Simons, *J. Chem. Education* 13, 267 (1936).
8. Singh, P.K., & Silakari, O. (2018). Benzimidazole. Key Heterocycle Cores for Designing Multitargeting Molecules, 31–52. doi:10.1016/b978-0-08-102083-8.00002-9
9. Horak, Ema; Vianello, Robert; Murković Steinberg, Ivana Optical Sensing (Nano)Materials Based on Benzimidazole Derivatives // Benzimidazole and its Derivatives / Marinescu, Maria (ur.). London, UK: IntechOpen, 2019. str. 1-21 doi:10.5772/intechopen.85643
10. (2010). Functional Materials: From Hard to Soft Porous Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, 8328–8344. doi:10.1002/anie.201000167
11. Geffroy, B., le Roy, P., & Prat, C. (2006). Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polymer International*, 55(6), 572–582. doi:10.1002/pi.1974, *Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies*. . *Polymer International*, 55(6), 572–582. , (2006).
12. Baldo, M.A., Lamansky, S., Burrows, P. E., Thompson, M. E., & Forrest, S. R. (1999). Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. *Applied Physics Letters*, 75(1), 4–6. doi:10.1063/1.124258
13. Steed, J. W. (2011). Supramolecular gel chemistry: developments over the last decade. *Chem. Commun.*, 47(5), 1379–1383. doi:10.1039/c0cc03293j
14. Terech, P., & Weiss, R. G. (1997). Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels. *Chemical Reviews*, 97(8), 3133–3160. doi:10.1021/cr9700282
15. Kaur, N., Raj, P., Kaur, N., Kim, D. Y., & Singh, N. (2017). Supramolecular hybrid of ZnO nanoparticles with benzimidazole based organic ligand for the recognition of Zn 2+ ions in semi-aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 347, 41–48. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.07.009.

16. Zhang, Z., Zhang, H., Jiao, C., Ye, K., Zhang, H., Zhang, J., & Wang, Y. (2015). 2-(2-Hydroxyphenyl)benzimidazole-Based Four-Coordinate Boron-Containing Materials with Highly Efficient Deep-Blue Photoluminescence and Electroluminescence. *Inorganic Chemistry*, 54(6), 2652–2659. doi:10.1021/ic502815q
17. Gao, Y., Xu, W., Ma, H., Obolda, A., Yan, W., Dong, S., ... Li, F. (2017). Novel Luminescent Benzimidazole-Substituent Tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl Radicals: Photophysics, Stability, and Highly Efficient Red-Orange Electroluminescence. *Chemistry of Materials*, 29(16), 6733–6739. doi:10.1021/acs.chemmater.7b01521.
18. Gao, Y.H., Chen, C., Tang, Q., Su, B., Zhang, G., Bo, B. X., & Jiang, W. L. (2017). Comparison study of two isomers of benzimidazole for effective blue OLEDs. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(10), 7204–7211. doi:10.1007/s10854-017-6401-0
19. Yuan, Y., Hu, Y., Zhang, Y.-X., Lin, J.-D., Wang, Y.-K., Jiang, Z.-Q., ... Lee, S.-T. (2017). Over 10% EQE Near-Infrared Electroluminescence Based on a Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter. *Advanced Functional Materials*, 27(26), 1700986. doi:10.1002/adfm.201700986
20. Wang, Y., Song, W., Chen, Y., Jiang, Y., Mu, H., Huang, J., & Su, J. (2018). A series of new bipolar CBP derivatives with introduction of a electron-deficient moiety for efficient green organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 61, 142–150. doi:10.1016/j.orgel.2018.04.040
21. Singh, D., Bhagwan, S., Saini, R. K., & Tanwar, V. (2016). Synthesis and characterization of color-tunable mixed ligand based magnesium complexes for display device applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(6), 6464–6473. doi:10.1007/s10854-016-4587-1
22. Bhagwan, S., Singh, D., Tanwar, V., & Saini, R. K. (2016). Synthesis and optical characterization of color-tunable heterocyclic ligand based beryllium(II) complexes for white lighting applications. *Materials & Design*, 100, 245–253. doi:10.1016/j.matdes.2016.03.118
23. Aulakh, R.K., Mahajan, A., Kumar, S., & Singh, G. (2018). Bisbenzimidazole based molecule as violet fluorescent material. doi:10.1063/1.5067344
24. Yang, R., Li, D., Bai, Y., Zhang, L., Liu, Z., Hao, J., ... Ge, Z. (2018). Novel tetraarylsilane-based hosts for blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 55, 117–125. doi:10.1016/j.orgel.2018.01.026
25. Hu, M., Song, W., Huang, J., Xia, Z., & Su, J. (2017). Synthesis and device properties of carbazole/benzimidazole-based host materials. *Tetrahedron Letters*, 58(37), 3583–3587. doi:10.1016/j.tetlet.2017.07.054.
26. Chen, W.-C., Yuan, Y., Zhu, Z.-L., Ni, S.-F., Jiang, Z.-Q., Liao, L.-S., ... Lee, C.-S. (2018). A novel spiro-annulated benzimidazole host for highly efficient blue phosphorescent organic light-emitting devices. *Chemical Communications*, 54(36), 4541–4544. doi:10.1039/c8cc00903a
27. Chen, Y., Wei, X., Cao, J., Huang, J., Gao, L., Zhang, J., ... Tian, H. (2017). Novel Bipolar Indole-Based Solution-Processed Host Material for Efficient Green and Red Phosphorescent OLEDs. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(16), 14112–14119. doi:10.1021/acsami.6b15358
28. Huang, J.-J., Leung, M., Chiu, T.-L., Chuang, Y.-T., Chou, P.-T., & Hung, Y.-H. (2014). Novel Benzimidazole Derivatives as Electron-Transporting Type Host To Achieve Highly Efficient Sky-Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diode (PHOLED) Device. *Organic Letters*, 16(20), 5398–5401. doi:10.1021/ol502602t
29. Ting, H.-C., Chen, Y.-M., You, H.-W., Hung, W.-Y., Lin, S.-H., Chaskar, A., ... Wong, K.-T. (2012). Indolo[3,2-b]carbazole/benzimidazole hybrid bipolar host

- materials for highly efficient red, yellow, and green phosphorescent organic light emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry*, 22(17), 8399. doi:10.1039/c2jm30207a
30. Yao, H., Wang, J., Song, S.-S., Fan, Y.-Q., Guan, X.-W., Zhou, Q., ... Zhang, Y.-M. (2018). Novel Supramolecular AIE Gel Act as Multi-analytes Sensor Array. *New Journal of Chemistry*. doi:10.1039/c8nj04160a.
  31. H. Yao, H.W., J. Chang, Q. Lin, T. Wei and Y. Zhang, *New J. Chem.*, 2016, DOI: 10.1039/C5NJ03422A.
  32. Ma, X., Xie, J., Tang, N., & Wu, J. (2016). AIE-caused luminescence of a thermally-responsive supramolecular organogel. *New Journal of Chemistry*, 40(8), 6584–6587. doi:10.1039/c6nj01211f
  33. H. Yao, J.W., Q. Zhou, X. Guan, Y. Fan, Y. Zhang, T. Wei and Q. Lin, *Soft Matter*, 2018, DOI: 10.1039/C8SM01789A.
  34. Hao, X., Han, S., Zhu, J., Hu, Y., Chang, L. Y., Pao, C.-W., ... Haw, S.-C. (2019). A bis-benzimidazole PMO ratiometric fluorescence sensor exhibiting AIEE and ESIPT for sensitive detection of Cu<sup>2+</sup>. *RSC Advances*, 9(24), 13567–13575. doi:10.1039/c9ra00892f
  35. Jiang, K., Luo, S.-H., Pang, C.-M., Wang, B.-W., Wu, H.-Q., & Wang, Z.-Y. (2019). A functionalized fluorochrome based on quinoline-benzimidazole conjugate: From facile design to highly sensitive and selective sensing for picric acid. *Dyes and Pigments*, 162, 367–376. doi:10.1016/j.dyepig.2018.10.041
  36. Kaur, H., Singh, N., Kaur, N., & Jang, D. O. (2019). Nano-aggregate-Fe<sup>3+</sup> complex based on benzimidazole-modified calix[4]arene for amplified fluorescence detection of ADP in aqueous media. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 284, 193–201. doi:10.1016/j.snb.2018.12.116.
  37. Shen, L., Zhao, P., & Zhu, W. (2011). A ratiometric hydrophilic fluorescent copolymer sensor based on benzimidazole chromophore for microbioreactors. *Dyes and Pigments*, 89(3), 236–240. doi:10.1016/j.dyepig.2010.03.016

**ŽIVOTOPIS:** Domagoj Rebernjak [REDACTED] 2005. upisuje Opću gimnaziju u Puli, te ju završava 2009. Nakon toga upisuje Medicinski fakultet u Zagrebu, no nedugo nakon odustaje. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu upisuje 2013. godine. Odradio je praksu u tvornici stakla Duran d.o.o. u Puli. Tokom studiranja radio je različite poslove koji su više ili manje vezani uz kemijsko inženjerstvo.