

# Fotofizička svojstva novih benzimidazol-1,2,3-triazol bis-heterocikla

---

Lukanović, Igor

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:149:247229>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-21**



Repository / Repozitorij:

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



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

**Igor Lukanović**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2017.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

**Igor Lukanović**

**FOTOFIZIČKA SVOJSTVA NOVIH  
BENZIMIDAZOL-1,2,3-TRIAZOL BIS-HETEROCIKLA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Članovi ispitnog povjerenstva: dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

dr. sc. Ema Horak, asistent

dr. sc. Nataša Perin, poslijedoktorand

Zagreb, rujan 2017.

Ovaj rad je izrađen 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).



*Zahvaljujem svojoj mentorici dr. sc. Lidiji Furač na vodstvu i brojnim savjetima prilikom pisanja završnog rada. Zahvaljujem i ostalim djelatnicima Zavoda za opću i anorgansku kemiju, a naročito mag.appl.chem. Kristini Bobanović na strpljenju i nesebičnoj pomoći, te brojnim savjetima prilikom pisanja i izrade završnog rada. Zahvaljujem svojoj obitelji, kolegama i prijateljima koji su mi bili podrška tijekom studija.*

## SAŽETAK

Bakrom(I)-katalizirana azid-alkin cikloadicija najviše je primjenjivana *click* reakcija u različitim područjima poput kemije, medicine i znanosti o materijalima.

Cilj ovog rada je sinteza i fotofizička karakterizacija novih benzimidazol-1,2,3-triazol bis-heterocikla kao potencijalnih senzorskih molekula. Spojevi **1** i **2** uspješno su sintetizirani *click* reakcijom odgovarajućeg azida i dialkina katalizirano bakrovim(I) ionom dobivenim redukcijom bakrovog(II) sulfata natrijevim askorbatom u prisutnosti TBTA kao promotora katalize. Strukture priređenih spojeva potvrđene su NMR spektroskopijom.

Ciljani spojevi okarakterizirani su UV-vidljivom apsorpcijskom i fluorescencijskom spektrofotometrijom. Ispitan je utjecaj otapala različitih polarnosti na spektralna svojstva novo pripremljenih spojeva.

**Ključne riječi:** optički kemijski senzori

klik kemija

benzimidazol

triazol

UV/VIS spektroskopija

fluorescencija

## SUMMARY

The copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, the most commonly used „click“ reaction, found applications in chemistry, medicine and materials science.

Aim of this work was synthesis and photophysical characterization of novel benzimidazol-1,2,3-triazol bis-heterocycles as potential sensor molecules. Compounds **1** and **2** were successfully synthesized by click reaction of corresponding azide and dialkynes catalyzed by Cu(I). Cu(I) ion was prepared *in situ* by reduction with Na-ascorbate and in presence TBTA as catalyst promotor. The structures of novel compounds were determined by means of NMR spectroscopy.

Target compounds were evaluated by UV-visible absorption and fluorescence spectrophotometry. The effect of solvent polarity at spectral properties was studied.

**Keywords:** optical chemical sensors

click chemistry

benzimidazole

triazole

UV/VIS spectroscopy

fluorescence

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	<b>3</b>
2.1. Kemijski senzori .....	4
2.1.1. Optički kemijski senzori .....	6
2.2. Spektroskopske metode karakterizacije optičkih senzora.....	8
2.2.1. UV/vidljiva spektroskopija .....	9
2.2.2. Fluorescencijska spektroskopija .....	10
2.2.3. IR spektroskopija .....	12
2.3. Kemijski optički senzori temeljeni na benzimidazolima .....	13
2.4. <i>Click</i> kemija .....	15
2.4.1. Cu(I) katalizirana 1,3-dipolarna cikloadicija .....	15
2.4.2. Senzori temeljeni na <i>click</i> kemiji .....	16
2.4.3. Optički kemijski senzori za određivanje iona bakra temeljeni na bis-triazolu .....	18
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>20</b>
3.1. Opće napomene .....	21
3.1.1. Materijali .....	21
3.1.2. Instrumenti .....	22
3.2. Opći postupak sinteze benzimidazol-1,2,3-triazol bis-heterocikla <b>1</b> i <b>2</b> .....	22
3.3. Opis mjerenja .....	23
3.3.1. Priprava matičnih (stock) otopina .....	23
3.3.2. Snimanje UV-vidljivih apsorpcijskih i fluorescencijskih spektara .....	23
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>25</b>
4.1. Sinteza spojeva .....	26
4.2. Fotofizička karakterizacija spojeva <b>1</b> i <b>2</b> .....	28
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>34</b>
<b>6. LITERATURA</b> .....	<b>36</b>
<b>7. ŽIVOTOPIS</b> .....	<b>40</b>



# 1. Uvod

Kemijski senzor je uređaj koji rezultat kemijske interakcije između analita i senzorskog dijela pretvara u analitički koristan signal. Svaki se kemijski senzor sastoji od dvije osnovne funkcionalne jedinice: osjetilnog dijela (receptora) i mjernog pretvornika. Neki senzori mogu sadržavati separator. Optički senzori su vrsta kemijskih senzora koji se temelje na promjeni optičkih svojstava indikatora kao rezultat interakcije analita i receptorskog dijela.

Najčešće primijenjene metode u optičkom mjerenju su one koje se temelje na apsorpciji svjetlosti ili emitiranju svjetlosti. Molekularna emisija (fluorescencija, fosforescencija i općenito govoreći, luminescencija) osobito je važna zbog izrazite osjetljivosti i dobre specifičnosti. Osjetljivost luminescencije je oko 1000 puta veća od većine spektrofotometrijskih metoda, a osim toga, mogu se postići niže granice detekcije za željene analite.

U posljednjih desetak godina, sve se više pažnje pridaje novom pristupu organske sinteze, tzv. *click* kemiji, u dizajnu optičkih kemijskih senzora. Najzastupljenija među *click* reakcijama je bakrom(I) katalizirana 1,3-dipolarna cikloadicija azida i terminalnih alkina kojom nastaju 1,4-disupstituirani 1,2,3-triazoli. Zahvaljujući jednostavnim reakcijskim uvjetima, dostupnosti reaktanata, velikom iskorištenju konačnog produkta i mnogim drugim povoljnim reakcijskim parametrima, omogućeno je dobivanje velikog broja optički aktivnih molekula, koji u svojoj strukturi sadrže 1,2,3-triazolni prsten s potencijalnom senzorskom primjenom.

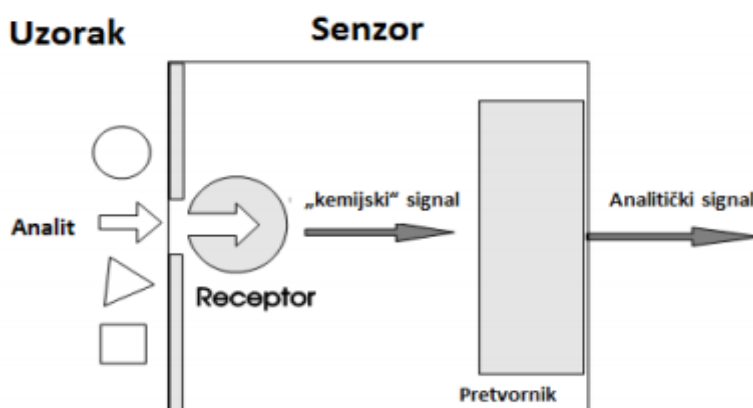
Rastući interes u posljednjih nekoliko godina za sintezu optičkih kemijskih senzora temeljenih na derivatima benzimidazola kojima je moguće detektirati kation ili anion u otopini, izravna je posljedica njihove velike važnosti u područjima bioloških i medicinskih znanosti, te znanosti o okolišu.

U ovom radu predstavljena je sinteza novih bis-benzimidazol-1,2,3-triazolnih derivata kao potencijalnih optičkih senzora te su opisana njihova fotofizička svojstva.

## 2. Opći dio

## 2.1. Kemijski senzori

Kemijski senzor je uređaj koji pretvara kemijsku informaciju u analitički koristan signal. Kemijska informacija može biti rezultat kemijske reakcije s analitom ili promjene fizikalnih svojstava sustava koji se promatra.<sup>1</sup> Kemijski senzori sadrže dvije osnovne funkcionalne jedinice: osjetilni dio (receptor) i mjerni pretvornik (slika 1). Receptor predstavlja prijemni dio senzora koji specifično veže analit, a pretvornik je dio senzora koji to vezanje i/ili kemijsku reakciju pretvara u koristan signal. Neki senzori mogu uključivati separator, npr. membranu.



**Slika 1.** Shematski prikaz senzorskog sustava

Receptor kemijskih senzora može se temeljiti na različitim principima:

- fizički, gdje se ne odvija kemijska reakcija. Primjeri takvih su oni temeljeni na mjerenju apsorbancije, indeksa loma, provodljivosti, temperaturi ili promjeni mase.
- kemijski, gdje kemijska reakcija uz sudjelovanje analita uzrokuje analitički signal. Primjer je elektrokemijski senzor gdje analit i receptor djeluju kao jedan redoks par.
- biokemijski, gdje je biokemijski proces izvor analitičkog signala. Primjeri su mikrobnii potenciometrijski senzori ili imunosenzori koji se još nazivaju biosenzorima.<sup>1</sup>

Osnovna značajka kemijskih senzora je reverzibilnost. Ostale karakteristike koje kemijski senzor mora zadovoljiti su: brz odziv, održavanje aktivnosti tijekom dugog vremenskog razdoblja, poželjno je da bude malih dimenzija s niskom cijenom izrade, te biti specifičan, odnosno reagirati isključivo na jedan analit ili barem biti selektivan za skupinu analita.<sup>2</sup>

Karakteristike senzora razvijenog za određenu primjenu snažno su oblikovane zahtjevima primjene i postojećim znanostima i tehnologijama senzora. U daljnjem tekstu dane su karakteristike svakog kemijskog senzora:

- Selektivnost je najvažnija karakteristika senzora koja određuje njegovu primjenu, odnosno, mogućnost određivanja koncentracije analita u prisutnosti interferirajućih kemijskih vrsta u realnom uzorku.
- Granica detekcije predstavlja najmanji iznos koncentracije ispitivane tvari koji se može izmjeriti određenim senzorom.
- Točnost određuje sukladnost izmjerene vrijednosti pravoj vrijednosti mjerene varijable.
- Mjerno područje je područje koncentracije analita unutar kojeg se odvija promjena signala senzora u ovisnosti o koncentraciji analita, a određeno je intervalom između maksimalne i minimalne vrijednosti koncentracije analita unutar kojeg se analit može odrediti s određenom točnošću i preciznošću.
- Osjetljivost se definira kao omjer promjene vrijednosti izmjenjenog signala senzora po jedinici promjene koncentracije analita.
- Stabilnost definira sposobnost senzora da očuva funkcionalnost tijekom vremena. Kao jedan od najvećih problema ističu se fotokemijska degradacija prisutnog indikatora te ispiranje pojedinih komponenti iz osjetilnog dijela.
- Vrijeme odziva je vrijeme koje je potrebno da se postigne 95% maksimalne vrijednosti koju će senzor pokazati u otopini određene koncentracije ispitivane tvari.
- Preciznost predstavlja podudarnost mjerenja, uz koju se također odnosi točnost mjerenja.
- Vrijeme života predstavlja vrijeme u kome kemijski senzor obavlja svoju funkciju.<sup>34</sup>

Razvoj instrumentacije, mikroelektronike i računala omogućio je dizajniranje senzora koji koriste većinu poznatih kemijskih, fizikalnih i bioloških principa korištenih u kemiji.

Kemijski senzori se prema IUPAC-u mogu razvrstati prema principu djelovanja pretvornika signala na sljedeće vrste senzora:

1. *Optički senzori* transformiraju promjene optičkih fenomena, kao rezultat interakcije analita s receptorskim dijelom. Ova se skupina može dalje podijeliti prema vrsti optičkih svojstava senzora koja se mogu mijenjati u interakciji s analitom (apsorbancija, luminescencija, fluorescencija, indeks loma).

2. *Elektrokemijski senzori* pretvaraju interakciju elektrode i analita u koristan signal, a mogu biti bilo električki stimulirane ili nastale spontanom međudjelovanjem u stanju nulte struje.

3. *Električni senzori* temelje se na mjerenjima pri kojima se ne odvijaju elektrokemijski procesi, već signal proizlazi iz promjene električnih svojstava uzrokovanih interakcijom s analitom.

4. *Maseni senzori* koji promjenu mase na posebno modificiranoj površini pretvaraju u promjenu svojstva nosivog materijala. Promjena mase uzrokovana je akumulacijom analita.

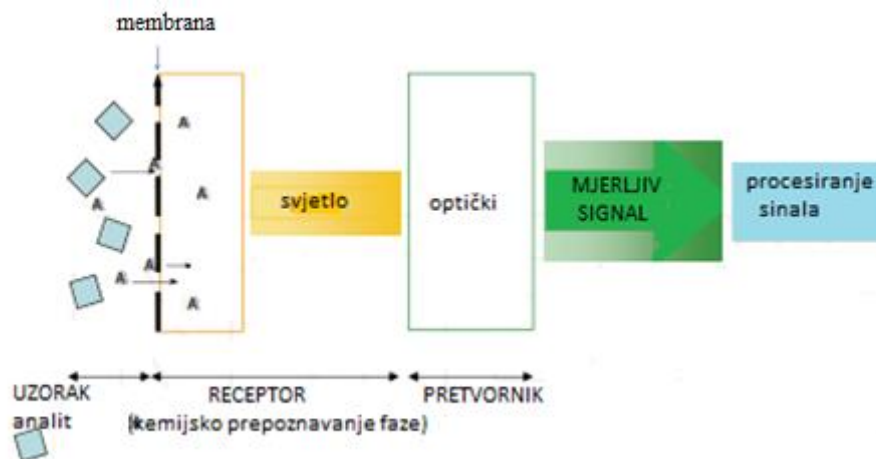
5. *Magnetski senzori* temelje se na promjeni paramagnetskog svojstva plinovite tvari koji se analizira.

6. *Termometrijski senzori* koji se temelje na mjerenju toplinskih učinaka specifične kemijske reakcije ili adsorpcije koja uključuje analit.

7. *Senzori koje prate fizikalna svojstva*, kao što su rendgensko, beta ili gama zračenje.<sup>1</sup>

### **2.1.1. Optički kemijski senzori**

Optički senzori ili optode spadaju u skupinu kemijskih senzora, kod kojih se elektromagnetsko zračenje koristi za stvaranje analitičkog signala (Slika 2).<sup>5</sup> Mjerni signal optičkog senzora je posljedica interakcije zračenja s uzorkom pri čemu dolazi do promjene nekog od optičkih svojstava sustava.



**Slika 2.** Shematski prikaz optičkog kemijskog senzora<sup>6</sup>

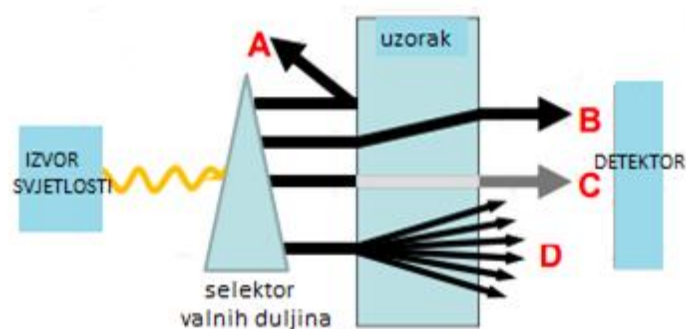
Temelj rada optičkog kemijskog senzora je interakcija elektromagnetskog zračenja s uzorkom. Molekula povećava svoju energiju u trenutku kad apsorbira energiju elektromagnetskog zračenja. Ona apsorbira fotone točno određene valne duljine. To povećanje energije molekule manifestira se kao elektronska, rotacijska ili vibracijska pobuda. Različiti procesi od kojih se neki odvijaju simultano, odvijaju se prolaskom elektromagnetskog zračenja kroz uzorak, a tvar u interakciji sa zrakom svjetlosti može apsorbirati, reflektirati/refraktirati i luminiscirati (fluorescirati i fosforescirati).<sup>7 1</sup>

Optički senzori imaju brojne prednosti u odnosu na konvencionalne električne senzore, kao što su selektivnost, osjetljivost i komercijalna dostupnost, sigurnost tijekom rada sa zapaljivim i eksplozivnim spojevima, te mogućnost minijaturizacije uređaja. Također, u radu s optodama nije potrebna referentna elektroda (iako se gotovo uvijek koristi tzv. referentni nivo svjetlosti), optički kablovi su otporni na električni šum, a moguće je provesti višestruka mjerenja mjereći više veličina na različitim valnim duljinama.

Pored brojnih prednosti, optički senzori pokazuju i nedostatke: imaju relativno malo područje linearnosti, vanjska svjetlost može ometati njihov rad, imaju ograničenu stabilnost, selektivnost može biti slaba te je neophodan prijenos analita iz uzorka u indikatorsku fazu kako bi se dobio zadovoljavajući analitički signal.<sup>8 9</sup>

## 2.2. Spektroskopske metode karakterizacije optičkih senzora

Optički senzori mogu se temeljiti na različitim optičkim principima (apsorbancija, refleksija, luminiscencija), koji pokrivaju različite dijelove EM spektra primjerice ultraljubičasti (UV), vidljivi ili infracrveni (IR, NIR) i omogućuju mjerenje intenziteta svjetlosti, vrijeme života, indeks refrakcije, raspršenje, difrakciju i polarizaciju.<sup>10</sup>



**Slika 3.** Opći raspored spektroskopskih mjerenja: A-refleksija, B-refrakcija, C-apsorpcija, D-emisija<sup>6</sup>

Najčešće primjenjivane metode u optičkom mjerenju su one koje se temelje na apsorpciji i emitiranju svjetlosti. Spektroskopske instrumentalne metode primjenjuju se za proučavanje atomske i molekularne strukture spojeva. Baziraju se na interakciji elektromagnetskog zračenja s uzorkom, pri čemu promatrana tvar apsorbira ili emitira točno određenu količinu zračenja koja se mjeri i interpretira. Različita područja elektromagnetskog spektra daju različite informacije o takvim interakcijama. Spektroskopske tehnike koje daju informacije o određenim karakterističnim svojstvima molekule su:

- UV/vidljiva spektroskopija (apsorpcijska i fluorescencijska)
- Infracrvena spektroskopija<sup>11</sup>

U ovom radu korištene su UV-vidljiva apsorpcijska i fluorescencijska spektroskopija kojima su ispitivana fotofizička svojstva novo sintetiziranih spojeva.



### 2.2.1. UV/vidljiva spektroskopija

Propuštanje dijela elektromagnetskog spektra u području valnih duljina od 190 nm do 800 nm svojstveno je većini organskih molekula. Područje tih valnih duljina nazivamo ultraljubičasto (UV) i vidljivo područje elektromagnetskog spektra. Iz toga proizlazi da je apsorpcijska spektroskopija limitirana na usko područje određenih valnih duljina.<sup>12</sup>

Kako je već spomenuto, apsorpcijom svjetlosti koja je i sama oblik energije, raste energija molekule unutar materije. Zbroj elektronske, vibracijske i rotacijske energije predstavlja ukupnu potencijalnu energiju molekule (1):

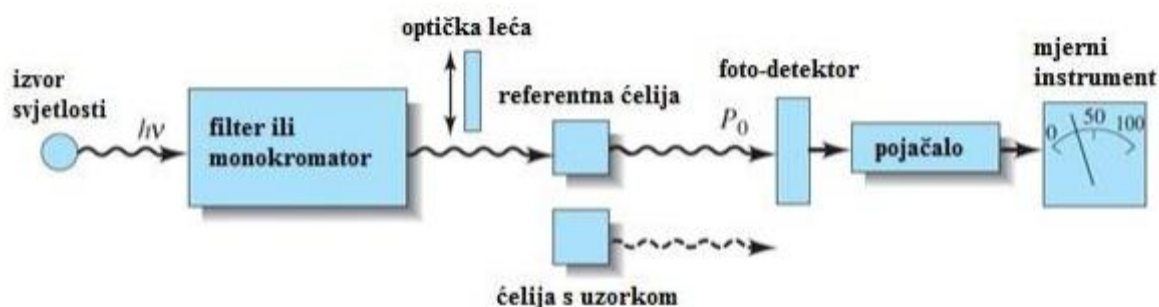
$$E_{ukupna} = E_{elektronska} + E_{vibracijska} + E_{rotacijska} \quad (1)$$

U nekim molekulama i atomima, fotoni UV/vidljive svjetlosti imaju dovoljno energije da uzrokuju prijelaze elektrona između različitih energetske nivoa. Prijelazi se događaju iz energetski nižih nivoa u energetski više nivoa.<sup>13</sup> Ako je velik broj efikasnih molekula sposobnih za apsorpciju svjetlosti zadane valne duljine, i apsorpcija svjetlosti će biti veća. Iz te ideje proizlazi Beer-Lambertov zakon (2) koji omogućuje kvantitativno određivanje koncentracije nekog uzorka:

$$A = \varepsilon \times c \times l \quad (2)$$

gdje je  $A$  apsorbanca,  $\varepsilon$  [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ] je molarni apsorpcijski koeficijent,  $c$  [ $\text{mol dm}^{-3}$ ] je molarna koncentracija uzorka, a  $l$  [cm] je put koji svjetlost prolazi kroz uzorak.<sup>12</sup>

Na Slici 4. prikazana je shema uređaja koji se koristi u UV/vidljivoj spektroskopiji pod nazivom spektrofotometar. Osnovni dijelovi spektrofotometra su izvor svjetla, mjesto za uzorak, monokromator ili prizma koja odvađa zrake svjetlosti određene valne duljine i detektor.



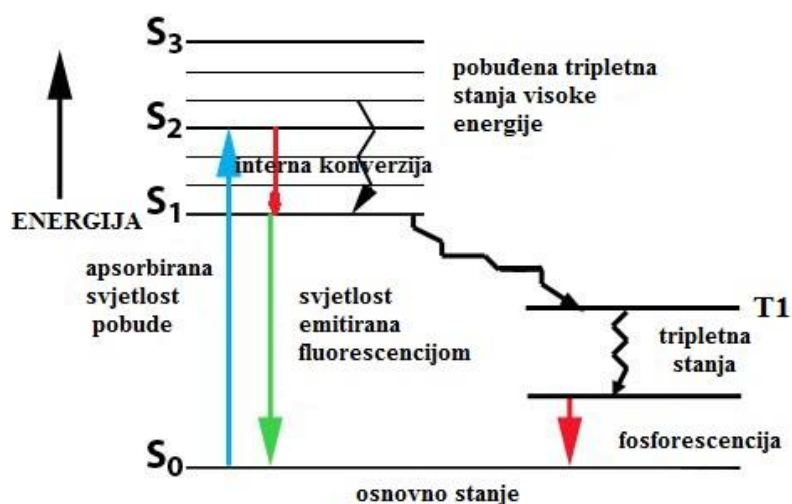
Slika 4. Shema spektrofotometra<sup>11</sup>

### 2.2.2. Fluorescencijska spektroskopija

Fluorescencija i fosforescencija (zajedničkog naziva luminiscencija) važni su emisijski procesi pri kojima se atomi ili molekule pobuđuju apsorpcijom snopa elektromagnetskog zračenja. Otpuštanjem viška energije u obliku fotona, pobuđene se vrste relaksiraju u osnovno stanje. Fluorescencija se zbiva daleko brže od fosforescencije, te je općenito potpuna za približno  $10^{-5}$  sekundi ili manje nakon pobuđivanja. Fosforescencijska emisija može trajati minutama ili čak satima nakon završetka ozračivanja.<sup>11</sup>

Prednost fluorescencijske spektroskopije je velika osjetljivost i selektivnost, a nedostatak je što je ograničena samo na one spojeve koji imaju sposobnost fluorescencije, a njih je manje od 15 % spojeva.<sup>14</sup>

Fluorescencijski spektralni podaci prikazuju se u obliku emisijskih spektara koji pokazuju ovisnost intenziteta fluorescencije o valnoj duljini. Jablonski dijagram (Slika 5) prikazuje procese koji se odvijaju između apsorpcije i emisije svjetlosti. Također, prikazuje razne molekulske procese koji se zbivaju iz pobuđenih stanja.



Slika 5. Jablonski dijagram

$S_1$  predstavlja singletno osnovno stanje,  $S_2$  prvo pobuđeno, a  $S_3$  drugo pobuđeno singletno stanje. Sa T1 označeno je tripletno prvo pobuđeno stanje. Vertikalnim linijama su

prikazani prijelazi između različitih stanja koji opisuju prirodu apsorpcije svjetlosti. Prijelazi se odvijaju unutar 10-15 s. Slijedeći apsorpciju svjetlosti, obično se odvija nekoliko procesa.

Proces u kome se molekule u krutoj fazi brzo relaksiraju do najnižeg vibracijskog nivoa  $S_1$  stanja opisuje se internom konverzijom koja se odvija unutar 10-12 s. Budući da se fluorescencija odvija u kraćem vremenskom intervalu, interna konverzija je uglavnom završena prije same emisije. Fluorescencija se uvijek događa iz najnižeg vibracijskog nivoa nekog pobuđenog singletnog stanja, a završava u nekom višem vibracijskom nivou osnovnog singletnog stanja.

Također, molekula iz  $S_1$  stanja može preko međusustavnog prijelaza prijeći u stanje T1. Fosforescencija je emisija iz stanja T1 i obično je pomaknuta prema većim valnim duljinama u odnosu na fluorescenciju. Prijelaz iz prvog tripletnog pobuđenog stanja u osnovno singletno stanje je zabranjeno što rezultira time da su konstante brzina za tripletnu emisiju nekoliko redova manje u odnosu na fluorescenciju.

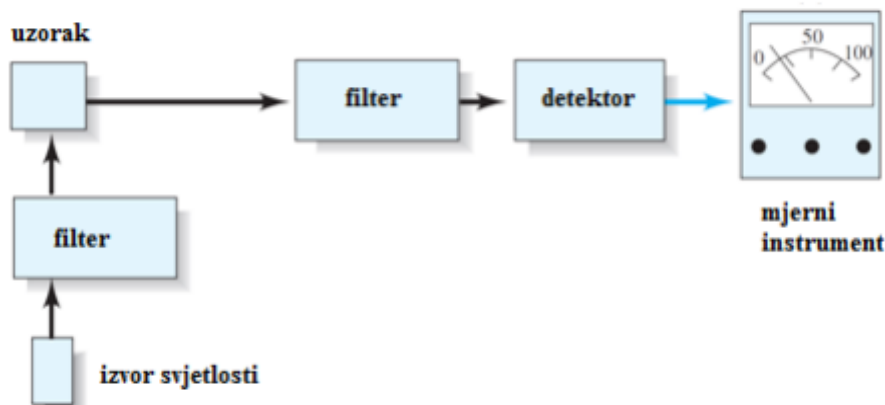
Energija emisije većinom je niža nego energija apsorpcije, što se vidi iz Jablonski dijagrama. Fluorescencija se uobičajeno javlja pri nižim energijama, odnosno većim valnim duljinama. Ovaj fenomen prvi je uočio Stokes 1852. godine. On je promatrao gubitak energije između apsorpcije i emisije za fluorescirajuće molekule u otopinama. Jedan uobičajen uzrok Stokesovog pomaka (3) je brzi prijelaz do najnižeg vibracijskog nivoa  $S_1$  stanja.<sup>15</sup>

$$\Delta\nu = \nu_a - \nu_f \quad (3)$$

gdje je  $\Delta\nu$  Stokesov pomak,  $\nu_a$  valna duljina maksimuma apsorpcije, a  $\nu_f$  valna duljina maksimuma inteziteta fluorescencije.

Kod fluorescentnih senzora, veći Stokesov pomak omogućuje bolju kvalitetu podataka za analizu te jasniji emisijski spektar.

Na Slici 6. je prikazan instrument koji se koristi pri fluorescencijskoj spektroskopiji, fluorimetar, a sastoji se od izvora zračenja, filtera, posude za uzorak i detektora.



**Slika 6.** Shema fluorimetra

Fluorescencijski senzori pokazuju brojne prednosti u odnosu na apsorpcijske senzore, kao što su: veća osjetljivost, selektivnost te veći broj mogućih mjernih tehnika kao što su mjerenje trajanja fluorescencije, polarizacije ili transfera energije.<sup>16</sup>

### 2.2.3. Infracrvena apsorpcijska spektroskopija

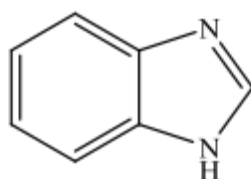
IR spektroskopija omogućava najlakšu identifikaciju čistih organskih i anorganskih spojeva, jer osim nekoliko homonuklearnih molekula kao što su O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, sve molekulske vrste apsorbiraju infracrveno zračenje. Također, svaka molekulska vrsta ima jedinstven apsorpcijski spektar, osim kiralnih molekula u kristaličnom stanju. Stoga se uzorak nedvojbeno može identificirati, ako se njegov spektar točno slaže sa spektrom poznate strukture.

U odnosu na spektroskopiju u ultraljubičastom i vidljivom području, infracrvena spektroskopija manje je zadovoljavajuća za kvantitativnu analizu jer uski maksimumi koji su tipični za infracrvenu apsorpciju obično uzrokuju odstupanje od Beerova zakona. Također, mjerenja apsorbanacije u infracrvenom spektru mnogu su manje precizna. Onda kada je dovoljna umjerena preciznost, jedinstvena priroda infracrvenih spektara pridonosi stupnju selektivnosti u kvantitativnim određivanjima, čime se smanjuje učinak neželjenih značajki.<sup>11</sup>

FTIR (*Fourier-transform IR*) se može koristiti i za površinsku karakterizaciju, pogotovo poluvodičkih materijala. Koriste se valne duljine od 850 do 1300 nm, a razlučivanje površinskih defekata je oko 1 $\mu$ m.<sup>17</sup>

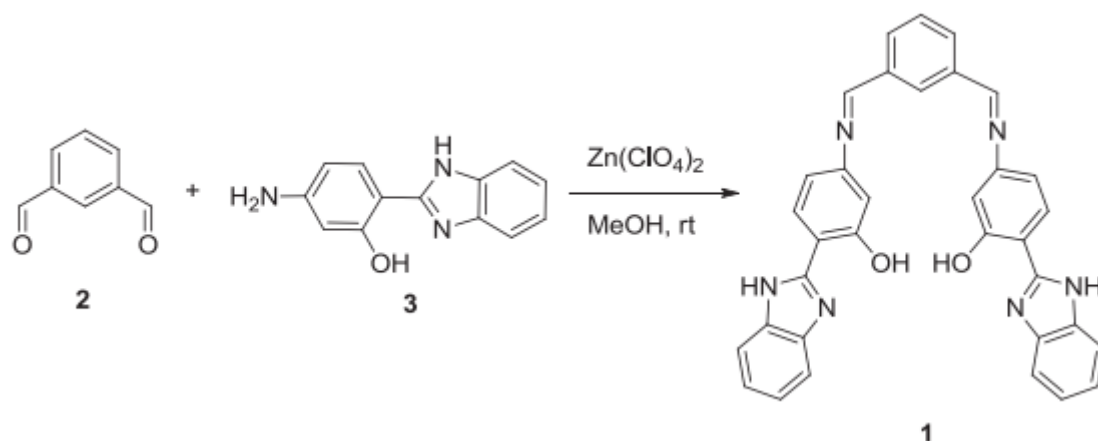
### 2.3. Kemijski optički senzori temeljeni na benzimidazolima

Benzimidazol spada u skupinu benzazola, bicikličkih heteroaromatskih spojeva koji se sastoje od benzenskog prstena na kojega je vezan peteročlani nezasićeni prsten s atomom dušika na položaju 1. Benzimidazol se sastoji od kondenziranih jezgri benzena i imidazola. Zbog njegove sličnosti s purinom i jer se nalazi u strukturi vitamina B12, povećan je interes za sintezom benzimidazolnih derivata. Budući da je dobar ligand, osobito za ione bakra, benzimidazol ima velik značaj u farmaciji i medicinskoj kemiji, te u dizajnu potencijalnih senzorskih molekula.<sup>18</sup>



**Slika 7.** Struktura benzimidazola

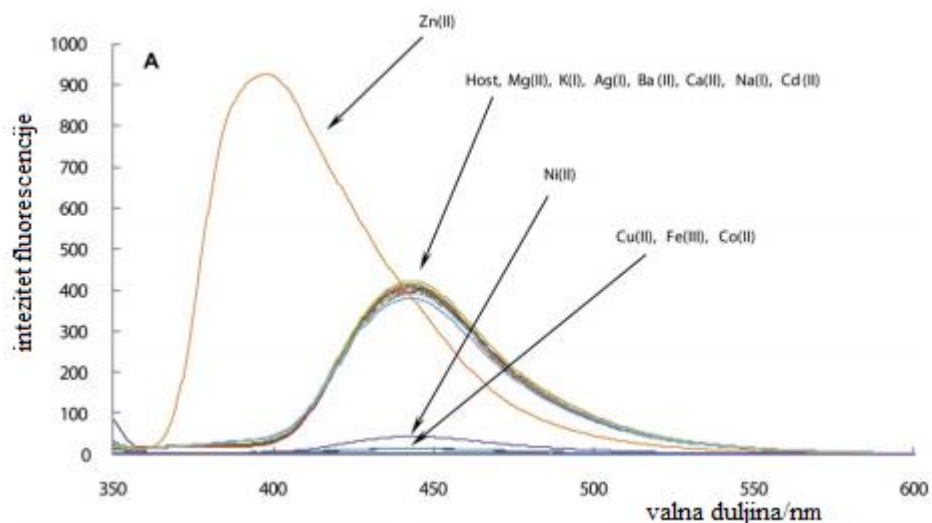
Skupina autora sa sveučilišta u Koreji sintetizirali su nove benzimidazolne derivate na bazi cinka i ispitali njihova senzorska svojstva. Spoj **1** je pripremljen je kondenzacijom odgovarajućeg dialdehida **2** i amina **3** u metanolu uz  $Zn(ClO_4)_2$  kao katalizator, a shema provedene reakcije prikazana je na Slici 8.



Slika 8. Sinteza spoja 1

Sintetizirani spoj 1 je selektivan prema cinkovim ionima te pokazuje fluorescenciju pri 443 nm. U prisutnosti iona cinka dolazi do povećanja intenziteta fluorescencije i pomaka maksimuma emisije na 397 nm.

Spoj 1 također reagira na prisutnost iona nikla, bakra i kobalta koji gase njegovu fluorescenciju (Slika 9). No, obzirom da nije selektivan prema njima, ne može se koristiti kao senzor za te ione.<sup>19</sup>



Slika 9. Promjene intenziteta fluorescencije spoja 1 dodatkom metalnih iona

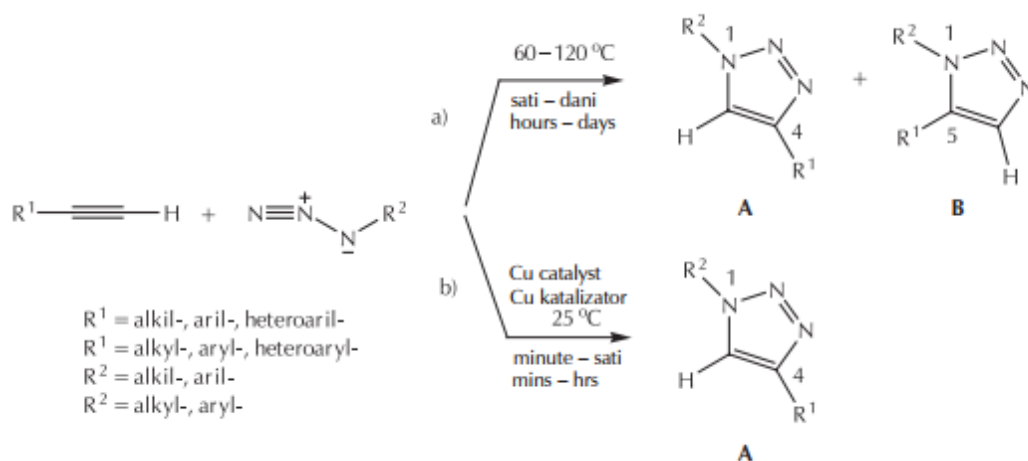
## 2.4. Click kemija

Sharpless i suradnici uveli su 2001. godine pojam *click* kemije, koji podrazumijevaju kemijske reakcije u kojima nastaju veze ugljikovih atoma s heteroatomima.<sup>20</sup> *Click* kemija predstavlja jedan od najpopularnijih pristupa organskoj sintezi. Postoji niz uvjeta koji se moraju zadovoljiti da bi se reakcija smatrala *click* reakcijom: jednostavni reakcijski uvjeti, široko područje primjene, sinteza bez uporabe otapala ili sa blagim otapalima (poput vode) ili sa lako uklonjivim otapalima, laka dostupnost početnih materijala i reaktanata, nastanak stabilnog produkta u velikom iskorištenju, jednostavna izolacija produkata, korištenje nekromatografskih metoda za pročišćavanje (destilacija i kristalizacija), stereospecifičnost, itd. Iako ne postoji reakcija koja zadovoljava sve navedene uvjete, u posljednje vrijeme povećava se broj poznatih *click* reakcija.<sup>21</sup>

### 2.4.1. Cu(I) katalizirana 1,3-dipolarna cikloadicija

Azid-alkin cikloadicija katalizirana bakrovim(I) ionima (CuAAC) pokazuje veliko dostignuće u organskoj sintezi posljednjih desetak godina. To je regioselektivna, kemoselektivna reakcija koja se može provoditi u vodenom mediju na sobnoj temperaturi, a kao katalizatori se koriste bakrene soli (CuI, CuBr, CuSO<sub>4</sub> × 5H<sub>2</sub>O). Cu(I)-katalizirana 1,3-cikloadicija je do 10<sup>7</sup> puta brža od nekatalizirane reakcije, odvija se pri temperaturi 0 – 25 °C, a sterička i elektronska svojstva supstituenata ne utječu bitno na tijek katalizirane reakcije. Kao otapala mogu se koristiti polarna i nepolarna protična i aprotična otapala kao što su: DMF, CH<sub>3</sub>CN, DMSO, *t*-BuOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ali i smjesa vode s nekim organskim otapalom.

CuAAC reakcija se koristi u sintezi lijekova i biokonjugata, biokemiji, genskoj terapiji, bioseparaciji i dijagnostici. Reakcijom regioselektivno nastaju 1,4-disupstituirani 1,2,3-triazoli (Slika 10) koji su stabilni pri visokim temperaturama i u hidrolitičkim i oksidoredukcijskim uvjetima.<sup>21 22</sup>



**Slika 10.** Shema 1,3-dipolarne azid-alkin cikloadicije: a) nekatalizirana i b) Cu(I)-katalizirana<sup>21</sup>

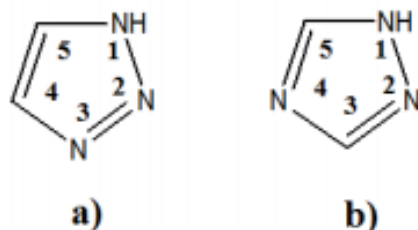
#### 2.4.2. Senzori temeljeni na *click* kemiji

*Click* reakcijom cikloadicije moguće je dobivanje triazolnog prstena pomoću raznih supstrata, što omogućuje konstruiranje brojnih konjugiranih struktura. Ono što je bitno je da triazoli, kao ligandi za metale, pružaju mogućnost korištenja *click* reakcija za dizajniranje optičkih senzora za metale.

Triazoli su aromatske heterocikličke molekule opće formule  $C_2H_3N_3$  i javljaju se u dva izomerna oblika: 1,2,3-triazol i 1,2,4-triazol (Slika 11). Položaji 1, 4 i 5 1,2,3-triazola pogodni su za supstituciju. Nisu pronađeni u prirodnim spojevima, ali imaju veliku primjenu u industriji i farmaciji u smislu sinteze i modifikacije molekula.<sup>23</sup>

1,4-disupstituirani triazol postao je sve češći motiv kemijskih senzora. Iako su triazoli izvedeni *click* reakcijom, općenito korišteni kao prikladna metoda vezanja, njihova učestalost ugradnje u strukturu kemosenzora može se pripisati njihovoj sposobnosti vezanja i kationa i aniona.



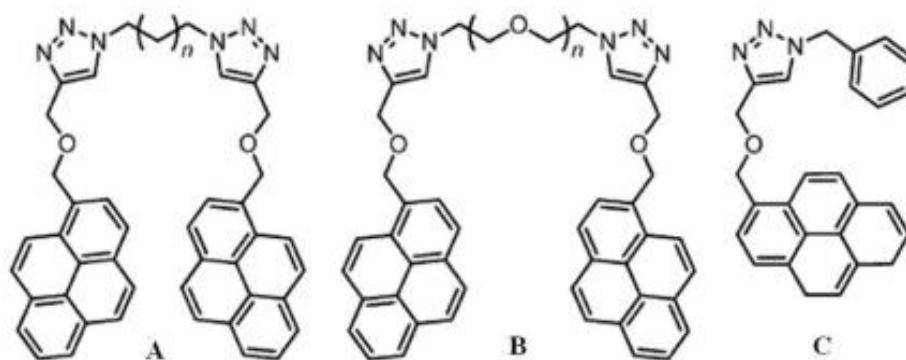


**Slika 11.** 1,2,3-triazol (a) i 1,2,4-triazol (b)

1,2,3-triazol ima značajne uloge u sensorima:

- Djeluje kao poveznica (eng. *linker*) između pretvornika i receptora,
- Omogućuje vezanje senzora za ciljani analit,
- Obično doprinosi pretvorniku kao dio konjugiranog fluorofora.<sup>24</sup>

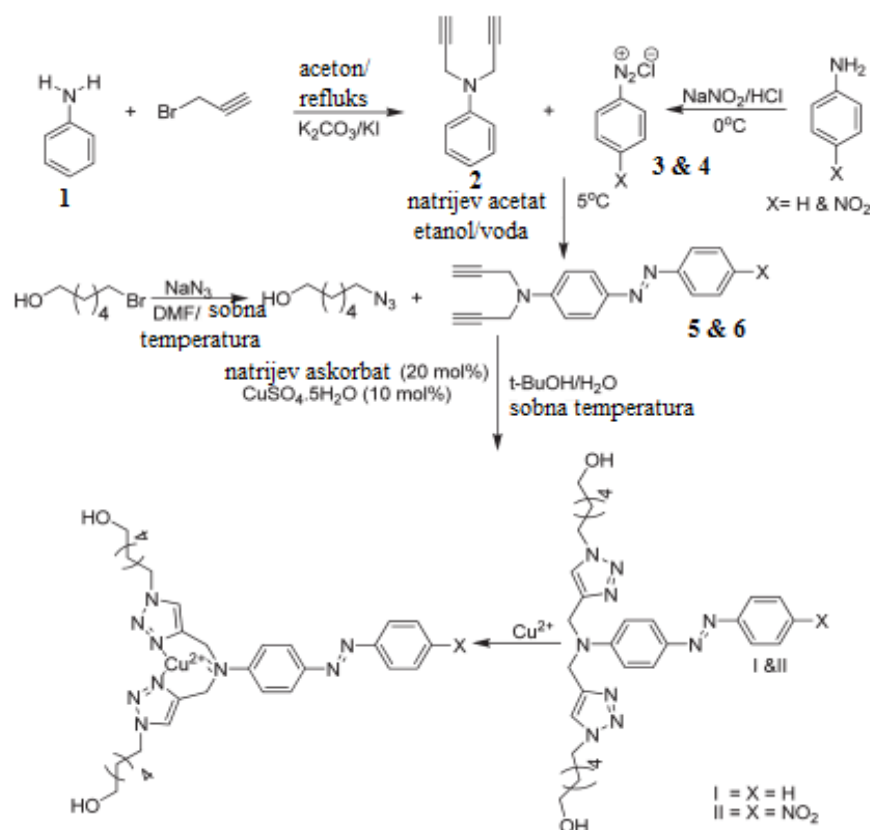
Senzori za metale bazirane na triazolu, često vežu fluorescirajuće strukture CuAAC reakcijom. Sintetizirani su takvi senzori na bazi pirena. Ioni  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  vezuju se na alkanski lanac spoja A i C (Slika 12), a zbog prisutnosti atoma kisika u lancu, na spoju B uočeno je vezivanje iona  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ .



**Slika 12.** Prikaz struktura senzora na bazi triazola

### 2.4.3. Optički kemijski senzori za određivanje iona bakra temeljeni na bis-triazolu

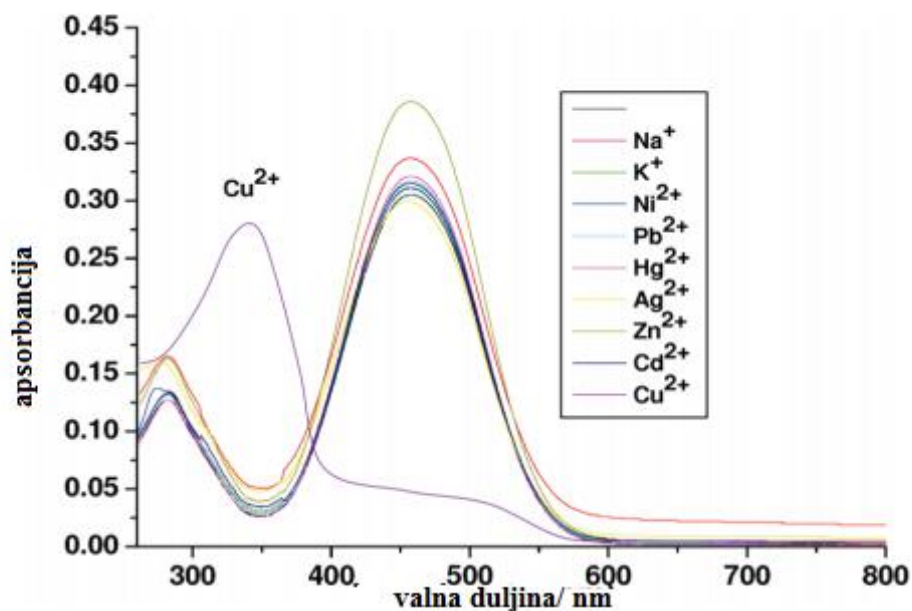
Skupina autora sa sveučilišta u Indiji sintetizirali su nove bis-triazolne derivate i ispitali njihova senzorska svojstva. Sintetski putovi za receptore I i II (Slika 13) započinju *N*-alikiranjem anilina (**1**) propargil-bromidom uz korištenje  $K_2CO_3$  u acetonu, čime se dobije spoj **2** sa 56% iskorištenjem. Spoj **2** se kondenzira s odgovarajućim diazotiziranim spojevima **3** i **4** u prisutnosti natrijevog acetata kako bi se dobili spojevi **5** i **6**. 6-bromoheksanol reagira s natrijevim azidom u dimetilformamidu na  $60\text{ }^\circ\text{C}$  čime kao produkt nastaje 6-azidoheksanol. Konačno, ciljani receptori I i II pripremljeni su reakcijom 1,3-dipolarne cikloadicije spojeva **5** i **6** sa 6-azidoheksanolom u prisutnosti  $CuSO_4$  i natrijevog askorbata u smjesi  $H_2O/t\text{-BuOH}$  (1:4) na sobnoj temperaturi.



Slika 13. Sinteza receptora I i II<sup>26</sup>

Sintetizirani receptori sastoje se od bis-triazolnog ionofora za selektivno prepoznavanje metalnih iona i azobenzenskih jedinica, koje su odgovorne za prijenos signala unutar senzorske molekule.

Fotofizička svojstva receptora II ispitana su UV-vis apsorpcijskom spektroskopijom (slika 14) s različitim metalnim kationima ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) u obliku njihovih perkloratnih soli u smjesi otapala  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (4:1). Na Slici 14. prikazan je apsorpcijski spektar receptora I i II u prisutnosti različitih metalnih iona.



**Slika 14.** Prikaz UV-vis spektralnih promjena receptora II u otopinama raznih iona<sup>26</sup>

Rezultati pokazuju snažnu apsorpciju spoja na 400 i 459 nm, a receptor II pokazao se kao potencijalni senzor za bakrove(II) ione jer pokazuje značajno gašenje fluorescencije u prisutnosti tih iona.<sup>26</sup>

### 3. Eksperimentalni dio

### 3.1. Opće napomene

Kemijske reakcije provedene su uobičajenim metodama organske sinteze. Za tankoslojnu kromatografiju (TLC) korištene su ploče *60F-254* prevučene slojem silikagela *Merck*, a za detekciju izoliranih komponenata korištena je UV svjetlost valne duljine 254 i 356 nm. Kromatografija na koloni provedena je na silikagelu (*Fluka*, 0,063 – 0,2 mm), staklene kolone punjene su pod utjecajem gravitacije, a kao eluens korištene su odgovarajuće smjese  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ . Spektri  $^1\text{H-NMR}$  snimljeni su na spektrometru Bruker 300 MHz. Svi uzorci otopljeni su u  $\text{DMSO-}d_6$  i mjereni pri 298 K. Kemijski pomaci ( $\delta$ ) u  $^1\text{H-NMR}$  spektrima izraženi su u ppm u odnosu prema signalu DMSO na  $\delta$  2,50 ppm za  $^1\text{H}$ . Pojedine rezonancije pridružene su na temelju kemijskih pomaka, intenziteta signala, multipliciteta signala i H-H konstante sprege.

#### 3.1.1 Materijali

Za sintezu i pripremu mjernih otopina korištene su sljedeće kemikalije:

- 2-azido-1*H*-benzimidazol, *Sigma Aldrich*;
- 1,3- i 1,4-dietinilbenzen, *Sigma Aldrich*;
- *tert*-butanol;
- $\text{CuSO}_4$ , Na-askorbat;
- tris[(1-benzil-1*H*-1,2,3-triazol-4-il)metil]amin (TBTA), *Sigma Aldrich*;
- deionizirana voda;
- metanol, aceton, *Sigma Aldrich*;
- dietil eter, etil acetat, diklormetan, dimetil sulfoksid, acetonitril, etanol, *Kefo d.o.o.*;

### 3.1.2. Instrumenti

Pri izvedbi eksperimenata rabljeni su sljedeći instrumenti:

- analitička vaga *KERN & Sohn GmbH, D-72336 Balingen, Germany*;
- UV-vidljivi spektrofotometar, *Cary 100 Scan*;
- UV-vidljivi spektrofluorimetar, *Cary Eclipse*.



**Slika 15.** a) Analitička vaga; b) UV-vidljivi apsorpcijski spektrofotometar; c) fluorescencijski spektrofotometar

### 3.2. Opći postupak sinteze benzimidazol-1,2,3-triazol bis-heterocikla 1 i 2

Spoj 2-azido-1*H*-benzimidazol otopi se u smjesi tert-butanol:voda:diklormetan = 1:2:1 (4 mL) te se doda alkin (1 eq), 1M CuSO<sub>4</sub> × 5H<sub>2</sub>O (50 mg CuSO<sub>4</sub> otopljeno u 1,5 mL H<sub>2</sub>O, *M* = 159,6 mg/mmol), natrij-askorbat (*M* = 198,11 mg/mmol) i TBTA (*M* = 530,63 mg/mmol). Reakcijska smjesa miješa se 5 dana na sobnoj temperaturi u mraku, a tijek reakcije praćen je tankoslojnom kromatografijom. Dobiveni produkt ekstrahiran je s 3 × 5 mL diklormetana.<sup>27</sup>

#### Priprava 1,3-bis(1-(1*H*-benzo[d]imidazol-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-4-il)benzena 1

Spoj 1 dobiven je prethodno opisanom metodom iz 50 mg azida 1 i 21 μL 1,3-dietinilbenzena (0,5 eq), uz dodatak 1M otopine CuSO<sub>4</sub>, 12,4 mg Na-askorbata (0,0628 mmol, 0,2 eq) i 8,3 mg TBTA (0,0157 mmol, 0,05 eq.). Dobiveno je 31,2 mg (44,7 %) žutog praškastog produkta.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 300 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 13,82$  (s, 2H, NH), 9,60 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{triazol}}$ ), 8,17 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 8,13 – 8,09 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 7,73 (d, 2H,  $J = 9,0$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 7,58 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 7,54 (d, 2H,  $J = 6,0$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 7,36 – 7,27 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ).

### Priprava 1,4-bis(1-(1*H*-benzo[d]imidazol-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-4-il)benzena **2**

Spoj **2** dobiven je prethodno opisanom metodom iz 50 mg azida **1** i 33,7  $\mu\text{L}$  1,3-dietinilbenzena, uz dodatak 1M otopine  $\text{CuSO}_4$ , 62,2 mg Na-askorbata (0,314 mmol, 0,2 eq) i 8,3 mg TBTA (0,0157 mmol, 0,05 eq). Dobiveno je 35,8 mg (51,3%) žutog praškastog produkta.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 300 MHz):  $\delta/\text{ppm} = 13,82$  (s, 2H, NH), 9,59 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{triazol}}$ ), 8,09 (d, 2H,  $J = 9,0$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 7,62 (d, 2H,  $J = 6,0$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 7,39 – 7,27 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ).

## 3.3. Opis mjerenja

### 3.3.1. Priprava matičnih (*stock*) otopina

Matične (*stock*) otopine pripravljene su otapanjem spojeva **1** i **2** u 3 mL etanola. Koncentracije spojeva **1** i **2** za pripremu matičnih otopina izračunate su pomoću jednadžbe (4):

$$m = c \times M \times V \quad (4)$$

gdje je  $c$  [ $\text{mol dm}^{-3}$ , M] koncentracija,  $M$  [ $\text{g mol}^{-1}$ ] molarna masa tvari,  $V$  [ $\text{dm}^3$ ] volumen otopine, a  $m$  [g] masa odvage potrebnog spoja. Koncentracije matičnih otopina iznose  $c = 7,5 \times 10^{-4}$  M. Mjerne otopine korištene u izvedbi eksperimenata pripravljene su razrjeđivanjem matične otopine.

### 3.3.2. Snimanje UV-vidljivih apsorpcijskih i fluorescencijskih spektara

Otopine spojeva **1** i **2** spektralno su okarakterizirane UV-vidljivom apsorpcijskom i fluorescencijskom spektrofotometrijom kod koncentracije spoja  $1 \times 10^{-5}$  M. Volumeni razrijeđenih matičnih otopina izračunati su pomoću jednadžbe (5):

$$V_1 = \frac{c_2 \times V_2}{c_1} \quad (5)$$

gdje je  $V_1$  [ dm<sup>3</sup> ] volumen *stock* otopine,  $c_1$  [mol dm<sup>-3</sup> ] izračunata koncentracija spojeva **1** i **2**,  $V_2$  [ dm<sup>3</sup> ] volumen kivete, a  $c_2$  [mol dm<sup>-3</sup> ] koncentracija spoja u kiveti koja iznosi  $1 \times 10^{-5}$  M.

UV-Vis snimanja provedena su pri valnim duljinama u rasponu 200 do 800 nm. Fluorescencijski emisijski spektri snimani su pri valnim duljinama od 200 do 600 nm. Prije svakog snimanja spektra, snimljena je bazna linija čistog otapala. Valna duljina pobude je valna duljina maksimuma apsorpcije.

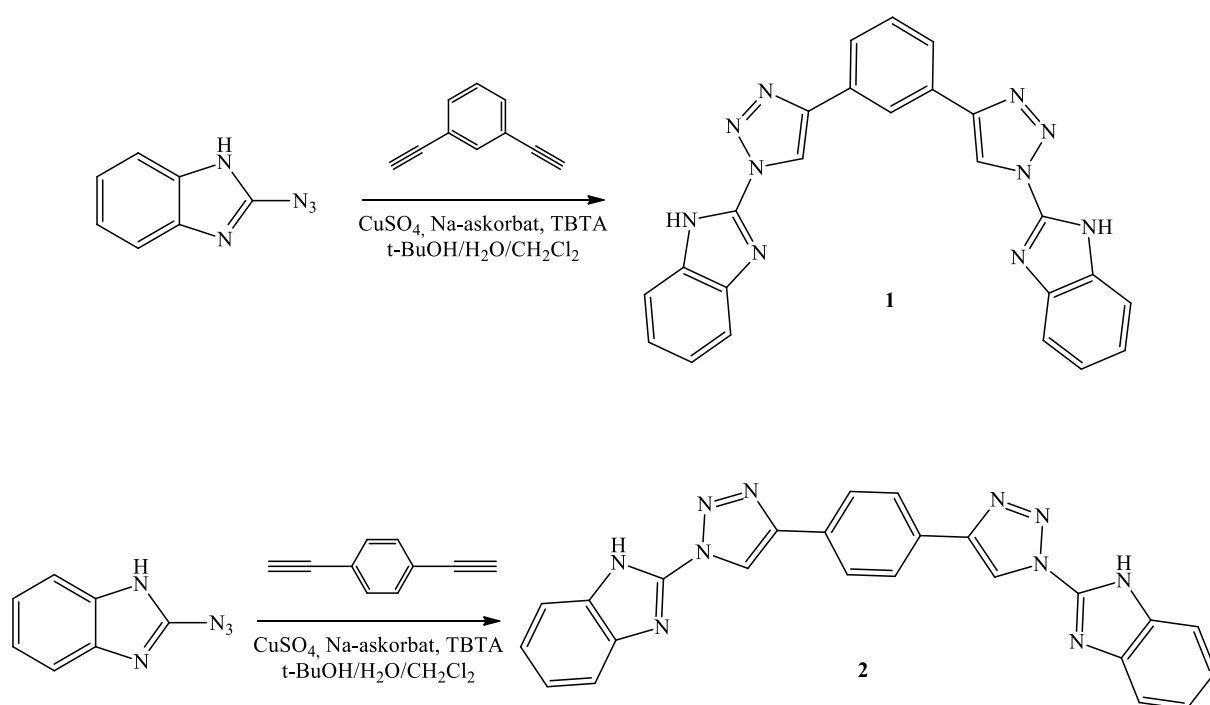
Ovisno o intenzitetu fluorescencije spektri spojeva **1** i **2** su snimani pri različitim širinama otvora (engl. *slit width*) izraženog u nm (5-5 i 5-10), a koje određuju rezoluciju snimljenog spektra i označuju se s dva broja, tj. veličinom ulaznog i izlaznog otvora.



## 4. Rezultati i rasprava

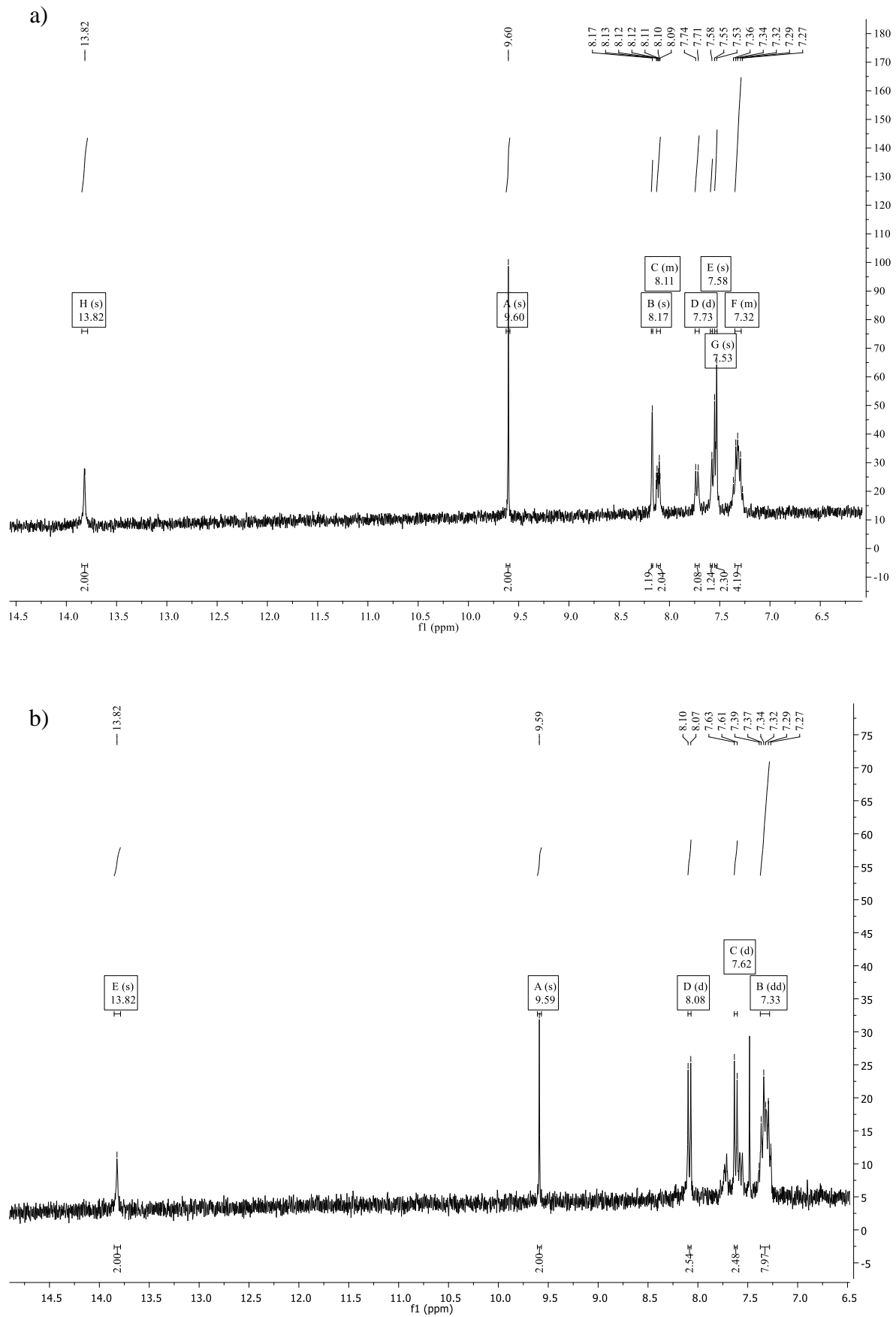
### 4.1. Sinteza spojeva

Spojevi su sintetizirani *click* reakcijom 2-azido-1*H*-benzimidazola i 1,3-dietinil benzena, odnosno 1,4-dietinil benzena (Slika 16) uz katalizator Cu(I) dobiven *in situ* redukcijom bakrove(II) soli, CuSO<sub>4</sub> s natrijevim askorbatom uz TBTA (tris[(1-benzil-1*H*-1,2,3-triazol-4-il)metil]amin). TBTA je politriazolaminski ligand koji sprječava disproporcioniranje i oksidaciju Cu(I), čime se pojačava njegov katalitički učinak u cikloadiciji azid-acetilena. Dobiveni su spojevi u dobrim iskorištenjima 44,7% (**1**) i 51,3 % (**2**).



**Slika 16.** Sinteza spojeva **1** i **2**

Strukture priređenih spojeva potvrđene su <sup>1</sup>H NMR spektroskopijom. U pripravi spojeva navedeni su kemijski pomaci i konstante sprege u spektrima <sup>1</sup>H NMR za sintetizirane spojeve **1** i **2**. Na Slici 17. prikazani su <sup>1</sup>H NMR spektri spojeva **1** (17a) i **2** (17b).

Slika 17.  $^1\text{H}$  NMR spektri spojeva 1 a) i 2 b)

Na  $^1\text{H}$  NMR spektru spoja **1** (Slika 17a) vidljivi su odgovarajući signali na 13,82 ppm za dva protona benzimidazola, signal na 9,60 ppm koji odgovara dvama vodikovim atomima triazola, te odgovarajući broj signala aromatskih protona u području 7,27 – 8,17 ppm.

Na  $^1\text{H}$  NMR spektru spoja **2** (Slika 17b) vidljiv je signal dvaju protona NH skupine benzimidazola na 13,82 ppm, singlet na 9,59 ppm koji odgovara dvama vodikovim atomima triazola, te odgovarajući broj signala aromatskih protona u području 7,27 – 8,09 ppm.

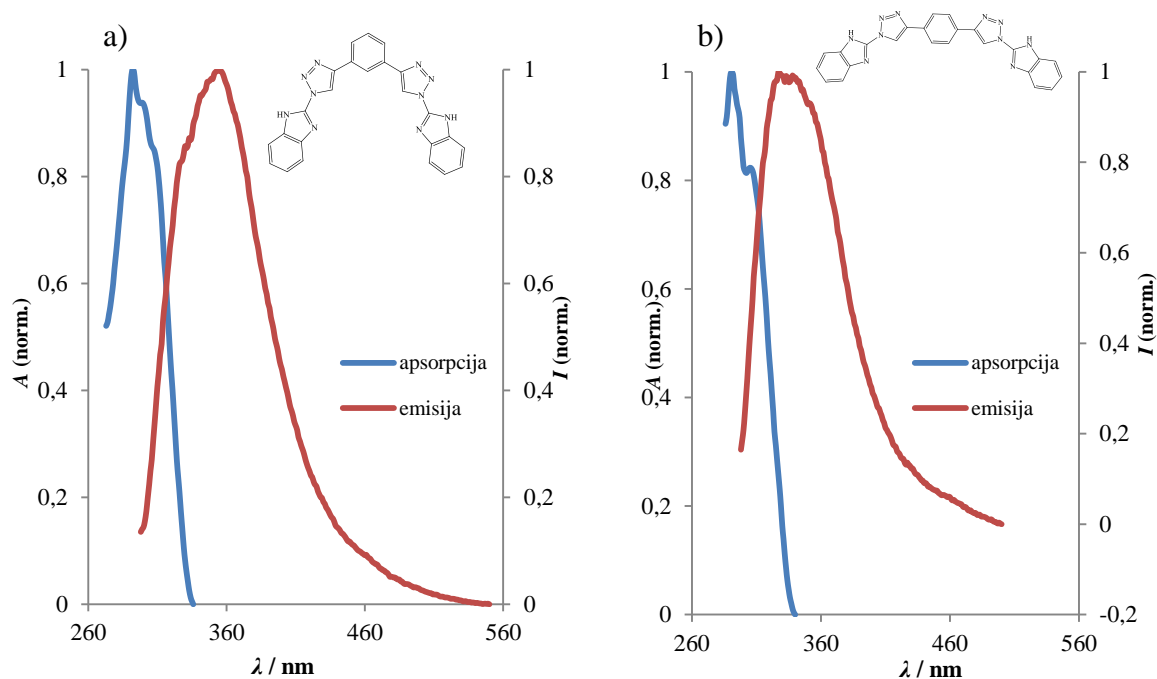
#### 4.2. Fotofizička karakterizacija spojeva **1** i **2**

U svrhu ispitivanja fotofizičkih svojstava novo sintetiziranih spojeva **1** i **2** snimljeni su UV-Vis apsorpcijski i emisijski spektri u etanolu i drugim organskim otapalima. Otapala su odabrana prema parametru polarnosti  $E_T(30)$ .

**Tablica 1.** Odabrana otapala različite polarnosti

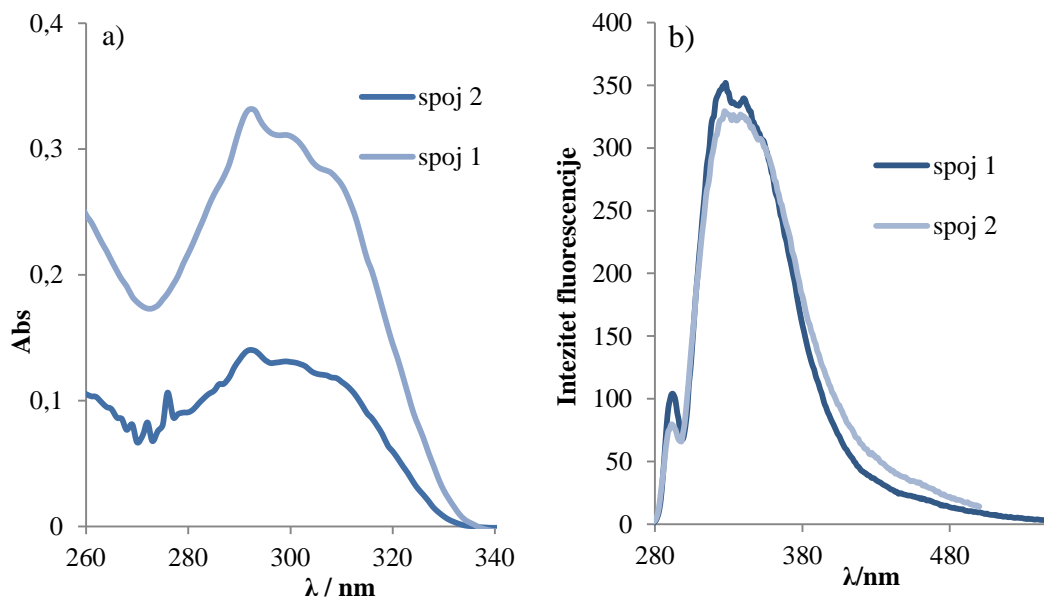
Otapalo	$E_T(30)/(\text{kcal mol}^{-1})$	$E_T^N(30)$
dietil eter	34,5	0,117
THF	37,4	0,207
etil-acetat	38,1	0,228
diklormetan	40,7	0,309
aceton	42,2	0,355
DMSO	45,1	0,444
acetonitril	45,6	0,460
etanol	51,9	0,654
metanol	55,4	0,760
voda	63,1	1,000

Snimljeni su apsorpcijski i emisijski spektri spoja **1** (Slika 18a) i spoja **2** (Slika 18b) u etanolu koji su prikazani u normaliziranim vrijednostima, odnosno u rasponu vrijednosti od 0 do 1. Razlika valnih duljina maksimuma emisije i apsorpcije određena je Stokesovim pomakom, koji je rezultat dvaju postupaka: vibracijskog opuštanja i reorganizacije otapala. Za spoj **1** iznosi 65, a za spoj **2** 38 nm. U literaturi je navedeno da Stokesov pomak već od 57 nm prihvatljiv za senzorsku primjenu.<sup>29</sup>



**Slika 18.** Apсорpcijski i emisijski spektar spojeva **1** a) i **2** b) u etanolu ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M) prikazani u normaliziranim vrijednostima

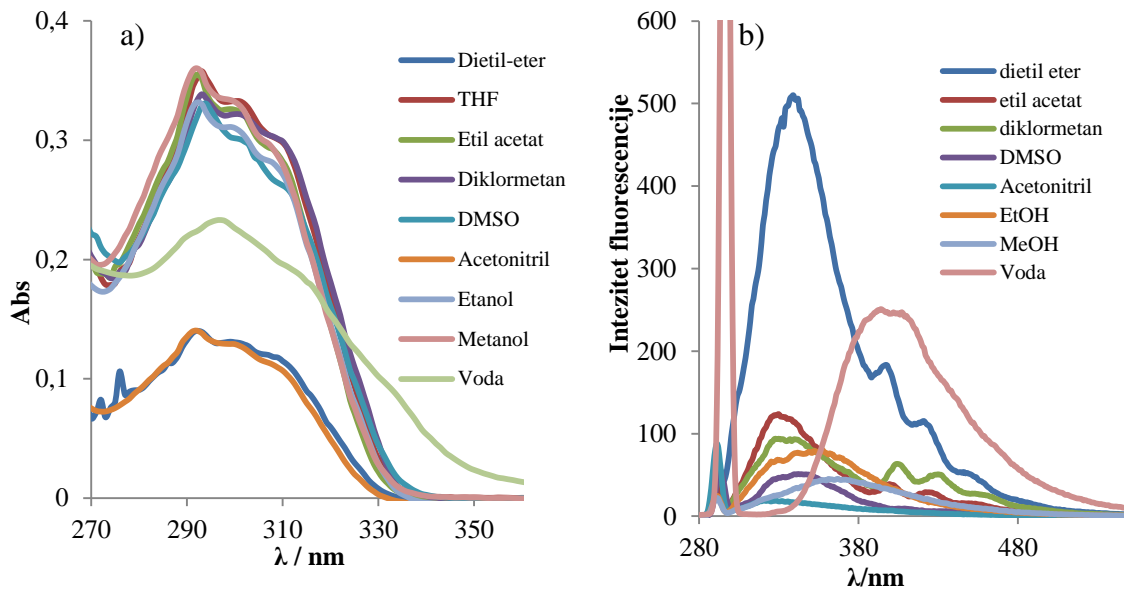
Radi bolje usporedbe spektroskopskih svojstava spojeva u etanolu na Slici 19. prikazani su usporedni apsorpcijski i emisijski spektri spojeva **1** i **2** snimljeni u istim uvjetima. Na apsorpcijskom spektru vidljivo je da spojevi apsorbiraju i emitiraju pri istoj valnoj duljini (293 nm) u UV dijelu spektra, ali spoj **1** pokazuje veću apsorbanciju i intenzitet fluorescencije.



**Slika 19.** Apsorpcijski a) i emisijski b) spektar spojeva **1** i **2** u etanolu ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M)

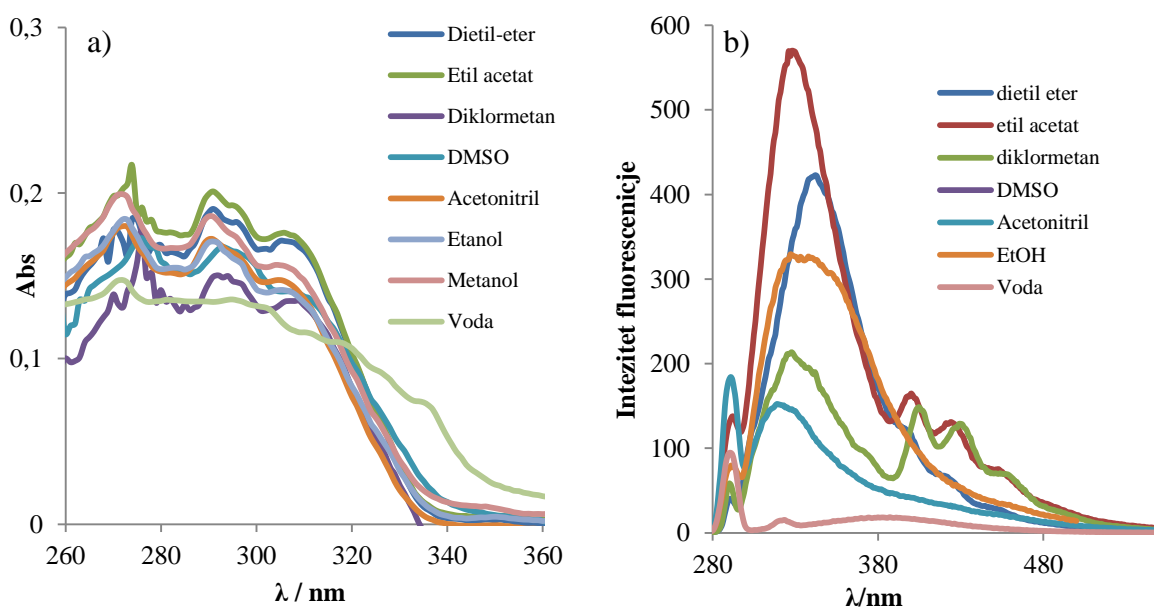
Ispitan je utjecaj otapala različite polarnosti na spektroskopska svojstva spojeva **1** i **2** pri koncentraciji  $1 \times 10^{-5}$  M. Polarlost otapala utječe na spektralna svojstva spojeva. Fizikalne intermolekularne interakcije između otapala i spoja koje mijenjaju energetska razliku između osnovnog i pobuđenog stanja apsorbirajućih vrsta uzrokuju promjene u apsorpcijskim spektrima snimljenim u različitim otapalima. Koeficijent polarlosti  $E_T(30)$  određuje polarlost nekog otapala koja je definirana kao energija prijelaza otopljenog betainskog bojila, odnosno standarda, koji ima sposobnost promjene boje ovisno o polarlosti. Otapala veće polarlosti imaju više vrijednosti  $E_T(30)$ . Iz toga proizlazi da je voda polarlija od etanola i ostalih otapala iz tablice 1. Normalizirane vrijednosti ( $E_T^N$ ) pokazuju da voda ima vrijednost 1, odnosno 100% jer se uzima kao referentno polarno otapalo, a npr. etanol pokazuje 65,4% polarlosti vode.<sup>28</sup>

Apsorpcijska i fluorescencijska svojstva heterocikličkih spojeva koji u strukturi sadrže atome dušika izrazito su ovisna o otapalu (eng. *solvent-dependent*) zbog mogućnosti stvaranja vodikovih veza između atoma dušika i molekula otapala. Polarna otapala uzrokuju batokromni pomak, tj. pomak prema većim valnim duljinama (eng. *red shift*). Postoje još hipsokromni pomak (eng. *blue shift*), tj. pomak prema kraćim valnim duljinama. Hiperkromni efekt uzrokuje povećanje, a hipsokromni efekt smanjenje intenziteta fluorescencije.



**Slika 20.** Absorpcijski a) i emisijski b) spektar spoja **1** u otapalima različite polarnosti

Iz absorpcijskog spektra spoja **1** (Slika 20a) u otapalima različitih polarnosti uočavaju se hipokromni i batokromni pomak u vodi, te hipokromni pomak u acetonitrilu i dietileteru. Iz fluorescencijskog emisijskog spektra spoja **1** (Slika 20b) vidljivo je da spoj najjače fluorescira u dietil eteru, a najslabiji intenzitet je u acetonitrilu. Uočava se da porastom polarnosti otapala pada intenzitet fluorescencije. Također, u vodi je uočena pojava novog maksimuma emisije na 390 nm (batokromni pomak).



**Slika 21.** Absorpcijski a) i emisijski b) spektar spoja **2** u otapalima različite polarnosti

Iz apsorpcijskog spektra spoja **2** (Slika 21a) u otapalima različitih polarnosti uočavaju se hipokromni i batokromni pomak spektra u vodi. Iz fluorescencijskog emisijskog spektra vidljiv je najveći intenzitet fluorescencije u etil acetatu pri 326 nm, a najniži u vodi (Slika 21b). Uočava se također, da porastom polarnosti otapala pada intenzitet fluorescencije. U vodi i dietil eteru vidljivi su hipokromni pomaci u odnosu na ostala otapala, a značajan batokromni pomak primijećen je u vodi (381 nm).

U tablici 2. i 3. su prikazana spektrofotometrijska svojstva spoja **1**, odnosno spoja **2** u ovisnosti o različitim otapalima, odnosno valne duljine maksimuma apsorpcije i emisije, pripadajuća apsorbanacija te intenzitet emitirane svjetlosti.  $\epsilon$  je molarni apsorpcijski koeficijent, izračunat iz Lambert-Beerova zakona (2) a  $\nu$  je Stokesov pomak koji predstavlja razliku između valnih duljina maksimuma emisije i apsorpcije.

**Tablica 2.** Valna duljina maksimuma apsorpcije, apsorbanacija, molarni apsorpcijski koeficijent, valna duljina maksimuma emisije, Stokesov pomak i intenzitet emisije spoja **1** u otapalima različite polarnosti,  $c = 1 \times 10^{-5}$  M otapalo

otapalo	$E_T^N(30)$	$\lambda_{abs}/nm$	$\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$	$\lambda_{emiss}/nm$	$\nu/nm$	intenzitet
dietil eter	0,117	292	14017	335	43	496,92
THF	0,207	293	35782	-	-	-
etil-acetat	0,228	292	35485	327	35	112,47
DKM	0,309	293	33849	329	36	93,24
DMSO	0,444	294	33072	344	50	51,00
acetonitril	0,460	292	14045	322	30	22,61
etanol	0,654	292	36034	355	63	73,97
metanol	0,760	292	36034	364	72	44,28
voda	1,000	297	23312	391	94	247,38



**Tablica 3.** Valna duljina maksimuma apsorpcije, apsorbancija, molarni apsorpcijski koeficijent, valna duljina maksimuma emisije, Stokesov pomak i intenzitet emisije spoja **2** u otapalima različite polarnosti,  $c = 1 \cdot 10^{-5}$  M otapalo

otapalo	$E_T^N(30)$	$\lambda_{abs}/nm$	$\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$	$\lambda_{emiss}/nm$	$\nu/nm$	intenzitet
dietil eter	0,117	291	19045	342	51	422,84
etil-acetat	0,228	291	20101	329	38	569,57
DKM	0,309	292	15030	327	35	212,00
DMSO	0,444	293	16747	-	-	-
acetonitril	0,460	290	17206	320	30	211,00
etanol	0,654	291	17077	329	38	327,23
metanol	0,760	290	18589	325	35	54,08
voda	1,000	294	13557	322	28	14,52

## **5. Zaključak**

- Azid-alkin cikloadicija katalizirana bakrom(I) (CuAAC) pokazala se kao najvažnija reakcija *click* kemije, a 1,4-disupstituirani triazoli dobiveni takvim pristupom postali su predmet istraživanja u dizajnu kemosenzora.
- Struktura triazola omogućuje im koordinaciju s metalnim ionima, pa se koriste kao ligandi u optičkim sensorima za metalne ione, te imaju ulogu poveznice u konjugiranim  $\pi$ -sustavima.
- U ovom radu *click* reakcijom 2-azido-1*H*-benzimidazola i odgovarajućih dialkila uspješno su pripremljeni spojevi 1,3-bis(1-(1*H*-benzo[d]imidazol-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-4-il)benzen **1** i 1,4-bis(1-(1*H*-benzo[d]imidazol-2-il)-1*H*-1,2,3-triazol-4-il)benzen **2**
- Ispitana su spektrofotometrijska svojstva spojeva **1** i **2** u otapalima različite polarosti.
- Spoj **1** pokazuje najveći intenzitet fluorescencije u dietil eteru, a spoj **2** u etil-acetatu.
- Spojevi **1** i **2** pokazuju izrazit batokromni pomak u vodi.
- Porastom polarosti otapala uočeno je smanjenje intenziteta fluorescencije, odnosno pojava solvatokromizma kod oba spoja.

## **6. Literatura**

1. Halunicki, A., Glab, S., Ingman, F., Chemical Sensors Definitions and Classification, *Pure and Applied Chemistry* **63** (1991) 1247–1250.
2. Gründler, P., *Chemical Sensors An Introduction for Scientists and Engineers*, Springer **7** (2007) 6–7.
3. Meyer, H., Drewer, H., Krause, J., Cammann, K., Kakerow, R., Manoli, Y. Mokwa, W., Rospert, M., Chemical and biochemical sensor array for two-dimensional imaging of analyte distribution, Institut für Chemo- und Biosensorik e. V., *Lehrstuhl für Analytische Chemie* **18** (1994) 229–234.
4. Wencel, D., Abel, T., McDonagh, C., Optical Chemical pH Sensors, *Analytical Chemistry* **86** (2014) 15–29.
5. Blum, L. J., Bio- and Chemi-Luminescent Sensors, World Scientific Publishing Company, Incorporated, Singapur (1997) 5–7.
6. Lobnik, A., Turel, M., Koren Urek Š., Optical Chemical Sensors: Design and Applications, University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Institute for Environmental Protection and Sensors (2012) 4–5.
7. Piljac, I., Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Mediaprint, Zagreb (2010) 593–625.
8. Seitz, W. R., Chemical Sensors Based on Immobilized Indicators and Fiber Optics, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **19** (1998) 135–173.
9. Edmonds, T. E. (ed.), Chemical Sensors, Blackie and Sons Ltd., **41** (1988) 383–384.
10. Jerónimo, P. C. A., Araújo, A. N., Montenegro, Optical Sensors and Biosensors based on Sol-gel Films, *Atalanta* **72** (2007) 13–27.
11. Skoog, D., West, D., Holler, F., Crouch, F., Fundamentals of Analytical Chemistry. 2013.
12. Pavia, D., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Introduction to spectroscopy, **7** (2001) 353–356.
13. Owen, T., Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy, Primer, Agilent Technologies **1** (2000) 2–10.
14. Valeur B., Molecular Fluorescence Principles and Applications, **2** (2001) 20–143.
15. Lakowicz, J. R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, **3** (2006) 1–3.

16. Parkesh, R., Veale, E.B., Gunnlaugsson, T., *Fluorescent Detection Principles and Strategies in Chemosensors* John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2011) 229–252.
17. Furić, M., *Moderne eksperimentalne metode, tehnike i mjerenja u fizici*, Školska knjiga, Zagreb (1992) str. 52.
18. Walia, R., Hedaitullah, M., Naaz, S. F., Iqbal, K., Lamba, H. S., Benzimidazole derivatives - an overview, *International journal of research in pharmacy and chemistry*, **1** (2011.) 565–574.
19. Ming-Joung, K., Kamalpreet, K., Singh, N., Jang D. O, Benzimidazole-based receptor for Zn<sup>2+</sup> recognition in a biological system: a chemosensor operated by retarding the excited state proton transfer, *Tetrahedron*, **56** (2012) 5429–5433.
20. P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Frechet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, Efficiency and fidelity in a click-chemistry route to triazole dendrimers by the copper(I)-catalyzed ligation of azides and alkynes, *Angew. Chem. Int.* **4** (2004) 3928–3932.
21. D.Saftić, L.Krstulović, M. Bajić, B.Žilić, 1,3-Dipolarna cikoladicija (I.dio): Dobivanje 1,2,3-triazolnih derivata u nukleizidnoj kemiji, *Kemija u Industriji*, **64** (2015) 481–498.
22. Lutz, J.-F., Zarafshani, Z., Efficient construction of therapeutics, bioconjugates, biomaterials and bioactive surfaces using azide–alkyne “click” chemistry, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **60** (2008) 958–970.
23. Kamijo, S., Jin, T., Huo, Z., Yamamoto, Y., A one-pot procedure for the regiocontrolled synthesis of allyltriazaoles via the Pd-Cu bimetallic catalyzed three-component coupling reaction of nonactivated terminal alkynes, allyl carbonate, and trimethylsilyl azide, *J. Org. Chem.*, **69** (2004) 2386–2393.
24. Cornec, A.-S., Baudequin, C., Fiol-Petit, C., Plé, N., Dupas, G., Ramondenc, Y., One “Click” to Access Push–Triazole–Pull Fluorophores Incorporating a Pyrimidine Moiety: Structure–Photophysical Properties Relationships, *Eur. J. Org. Chem.*, **10** (2013) 1908–1915.
25. Bryant, J. J., Bunz. U. H. F., Click To Bind: Metal Sensors, *Chem. Asian J.*, **18** (2013) 1354–1367.
26. Hrishikesan, E., Saravanan, S., Kannan, P., Bis-Triazole-Appended Azobenzene Chromophore for Selective Sensing of Copper(II) Ion, Department of Chemistry, Anna University Chennai, **50** (2011) 8225–8229.

27. Meudtner, R. M., Ostermeier, M., Goddard, R., Limberg, C., Hecht, S., Multifunctional“Clickates” as Versatile Extended Heteroaromatic Building Blocks: Efficient Synthesis via Click Chemistry, Conformational Preferences, and Metal Coordination, *Chem. Eur. J.*, **13** (2007) 9834–9840.
28. Reichardt, C., Welton, T., Solvent Effects on the Absorption Spectra of Organic Compounds, in *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2010) 359–424.
29. Wolfbeis, O.S. E.F., Kroneis, H., Marsoner, H., Fluorimetric Analysis, A study on Fluorescent Indicators for Measuring Near Neutral ("Physiological") pH-Values, *Analytische Chemie* (1983) 119–124.

## **ŽIVOTOPIS**

Igor Lukanović [REDACTED] Pohadao je Osnovnu školu "Podorašje" u Podorašju (BiH), nakon čega je 2010. godine upisao Opću gimnaziju KŠC „Sv.Franjo“ u Tuzli (BiH). 2014. godine je upisao Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo. Stručnu praksu je odradio na Zavodu za organsku kemiju i biokemiju Instituta Ruđer Bošković 2017. godine.