

# Novi dušikovi heteroaromati za određivanje iona metala i pH

---

Varga, Dominik

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

*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:149:149363>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-01**



*Repository / Repozitorij:*

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



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

**Dominik Varga**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2018.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

**Dominik Varga**

**NOVI DUŠIKOVI HETEROAROMATI ZA ODREĐIVANJE  
IONA METALA I pH**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Svjetlana Krištafor

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Svjetlana Krištafor (FKIT)

Dr. sc. Lidija Furač, v. pred. (FKIT)

Dr. sc. Ema Horak, poslijedoktorand (IRB)

Zagreb, rujan 2018.

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 mentorici, doc. dr. sc. Svjetlani Krištafor, na predloženoj temi, a posebno zahvaljujem asistentici Kristini Bobanović, mag.appl.chem., na nesebičnoj pomoći, savjetima i sugestijama, te trudu koji je uložila tijekom pisanja ovog rada.*

## SAŽETAK

Zadnjih godina triazoli su se pokazali obećavajuća svojstva u dizajnu i sintezi novih kemosenzorskih molekula za određivanje pH i iona metala zbog svoja tri dušikova atoma koji se mogu koristiti kao ligandi koji koordiniraju ione metala ili kao donori/akceptori vodikove veze. Otkriće bakrom (I) katalizirane azid-alkin cikloadicije (CuAAC), zajedno s drugim reakcijama, pojednostavilo je sintezu mnogih triazolnih kemosenzorskih molekula, a u ovom radu dan je pregled do sad istraženih senzora za metalne ione i pH koji su temeljeni na triazolima.

U ovome radu napravljena je spektroskopska karakterizacija triju novih dušikovih heteroaromata kao potencijalnih kemijskih senzora. Primjenom UV/Vis i fluorescencijske spektroskopije, ispitan je utjecaj otapala različitih polarnosti na spektralna svojstva spojeva te ovisnost intenziteta fluorescencije spojeva **1**, **2** i **3** o raznim ionima metala i pH vrijednosti s ciljem primjene spojeva kao potencijalnih pH ili metalnih senzora.

Zbog promjene spektrofotometrijskih svojstava pri različitim koncentracijama  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{H}^+$ , spojevi **2** i **3** pokazuju potencijalna senzorska svojstva za detekciju iona željeza i pH.

**Ključne riječi:** optički senzori, triazol, *click* kemija, fluorescencija, UV/Vis i fluorimetrijska spektroskopija

## SUMMARY

In the recent years, triazole structures have shown promising properties in the synthesis and design of novel chemosensors and pH sensors due to their nitrogen atoms which can be used as metal ion coordinating ligands and donors/acceptors of the hydrogen bond. Discovery of the copper(I) catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC), together with other reactions, simplified the synthesis of many triazole based chemosensing molecules. In this work, an overview of chemosensors for metal ions and pH based on the derivatives of triazole is given.

This work presents the spectroscopic characterization of a novel triazole derivatives as potential chemosensors. The changes of the compounds' (**1**, **2** and **3**) spectroscopic properties depending on the pH value and in presence of different metal ions, and also the effect of solvent polarity were studied by UV/Vis and fluorescence spectroscopy.

Due to the change in spectroscopic properties in the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{H}^+$  ions, compounds **2** and **3** exhibit potential iron and pH sensing properties.

**Keywords:** optical sensors, triazol, *click* chemistry, fluroescence, UV/Vis and fluorimetric spectroscopy

# 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	4
2.2. UV/Vis spektrofotometrija	5
2.2.1. Fluorescencijska spektrofotometrija	5
2.3. <i>Click</i> kemija	7
2.3.1. 1,3-dipolarna Huisgenova cikloadicija	8
2.3.2. Bakrom (I) katalizirana azid-alkin cikloadicija (CuAAC)	8
2.3.3. Triazoli	10
2.3.4. Kumarini	10
2.3.5. Derivati 1,2,3-triazola kao kemijski senzori	11
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	<b>17</b>
3.1. Instrumenti	18
3.2. Mjerenja	19
3.2.1. Utjecaj prisutnosti različitih metalnih iona	19
3.2.2. Titracije spojeva s metalnim ionima	19
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b>	<b>20</b>
4.1. Spektrofotometrijska karakterizacija ispitivanih spojeva u otopini	21
4.1.1. Fotofizička karakterizacija ispitanih spojeva	21
4.1.2. Utjecaj promjene pH vrijednosti	26
4.1.3. Otopine različitih metalnih iona	30
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	<b>36</b>
<b>6. LITERATURA</b>	<b>38</b>
<b>ŽIVOTOPIS</b>	<b>41</b>



# **1. UVOD**

Kemijski senzor je uređaj koji mjeri određenu fizikalnu veličinu te ju pretvara u signal pogodan za daljnju obradu. Velika selektivnost i osjetljivost te jednostavnost u usporedbi s klasičnim metodama detekcije kemijskih jedinki daje optičkim kemijskim senzorima sve veću prednost u odabiru odgovarajućeg uređaja za određivanje metalnih iona i pH.

Detekcija metalnih kationa, kako u okolišu, tako i u ljudskom organizmu, direktno je povezana s raznim bolestima i poremećajima, pogotovo u slučaju izloženosti teškim metalima (olovo, kadmij ili živa). Razni poremećaji koji su prouzrokovani izloženošću metalnim kationima dovode do potrebe za jednostavnim, osjetljivim i brzim metodama detekcije iona metala.

Uvođenjem principa "click" kemije dolazi do preporoda u dizajnu potencijalnih kemijskih senzora. Reakcije "click" kemije karakterizira stereospecifičnost, visok stupanj iskorištenja, blagi reakcijski uvjeti i jednostavna izvedba što ih čini veoma poželjnim prilikom sinteze potencijalnih senzorskih molekula. Bakrom (I) katalizirana azid-alkin cikloadicija (CuAAC), otkad je prvi put uvedena, rapidno postaje vjerojatno najpopularnija "click" reakcija. CuAAC reakcijom nastaje 1,4 disupstituirani 1,2,3-triazol koji postaje vrlo zanimljiva molekula u dizajnu kemijskih senzora jer ima ulogu i poveznice i u koordinaciji metalnih iona.

U ovome radu su ispitana spektrofotometrijska svojstva dušikovih heteroaromata, triju novih derivata 1,2,3-triazola, kod kojih je kumarin izabran kao fluorofor. Ispitivana je njihova potencijalna primjena kao senzora za ione metala i pH, korištenjem UV/Vis apsorpcijske i fluorescencijske spektroskopije.

## **2.OPĆI DIO**

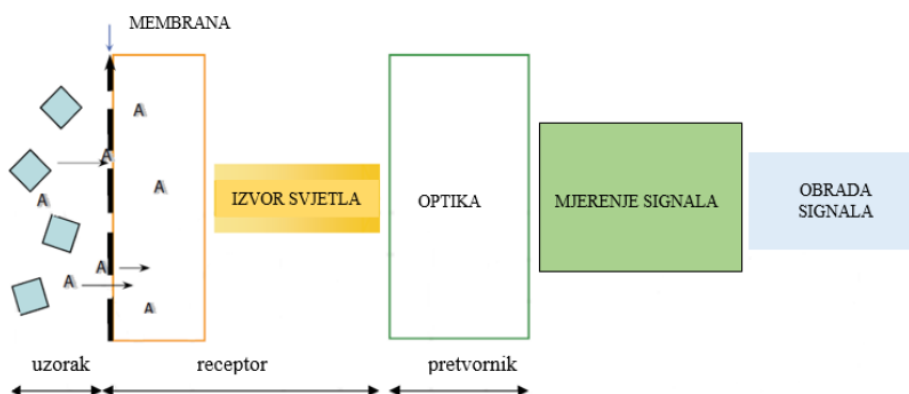
## 2.1 Kemijski senzori

Kemijski senzor je uređaj koji pretvara određenu kemijsku informaciju (npr. koncentraciju komponente u uzorku) u koristan analitički signal. Svaki kemijski senzor se uobičajeno sastoji od 2 osnovna dijela: receptora i pretvornika. Neki senzori također mogu sadržavati i membranu koja služi kao separator. Receptorski dio senzora pretvara kemijsku informaciju u oblik energije koji mjerni pretvornik može mjeriti. Pretvornik tada pretvara energiju (koja sa sobom nosi kemijsku informaciju) u koristan signal.

Općenito se kemijski senzori mogu podijeliti prema načinu rada pretvornika. Tako možemo govoriti o optičkim kemijskim sensorima, elektrokemijskim, električnim, magnetskim, termometrijskim ili sensorima osjetljivim na masu.<sup>1</sup>

### 2.1.1 Optički kemijski senzori

Optički kemijski senzori (optode) predstavljaju grupu kemijskih senzora u kojima elektromagnetsko zračenje generira analitički signal u pretvorniku. Interakcija zračenja s uzorkom rezultira promjenom određenog optičkog parametra koji je direktno proporcionalan koncentraciji analita.<sup>2</sup> Mogu se temeljiti na različitim optičkim pojavama (apsorpciji, refleksiji, polarizaciji svjetlosti, luminiscenciji), pokrivajući različita područja elektromagnetskog spektra (UV, vidljivi, infracrveni) te na mjerenju optičkih svojstava kao što su intenzitet svjetlosti, indeks refrakcije, difrakcije ili raspršenja.<sup>3</sup>



Slika 1. Shema aparature optičkog kemijskog senzora<sup>2</sup>

Optički kemijski senzori imaju mnogo prednosti u odnosu na konvencionalne električne senzore. Prije svega, to se odnosi na selektivnost, otpornost na elektromagnetske smetnje, ali i na rad s zapaljivim ili eksplozivnim spojevima. Također, moguće je obaviti više različitih analiza s istim mjernim instrumentom.<sup>4</sup>

S druge strane, optički kemijski senzori pokazuju i neke nedostatke. Na njihov rad može utjecati ambijentalno svjetlo, ograničene su stabilnosti zbog ispiranja i izbjeljivanja indikatora te je za njih poželjan dobar prijenos mase analita kako bi se dobio koristan analitički signal.<sup>5</sup>

Optički kemijski senzori daju mogućnost kontinuiranog praćenja kemijske jedinice te su stoga našli mnoge primjene u kemijskoj industriji, medicini, zaštiti okoliša, osobnoj zaštiti itd.<sup>2</sup>

## 2.2 UV/Vis spektrofotometrija

Potrebna energija za pobuđivanje elektrona iz njihovog osnovnog stanja u pobuđeno stanje dobiva se djelovanjem elektromagnetskog zračenja. U organskim molekulama, takve promjene nastaju pri ozračivanju ultraljubičastim (UV) svjetlom (od 200 do 400 nm) ili vidljivom svjetlošću (od 400 do 800 nm). To zračenje, bilo ono UV ili vidljivo, daje energiju potrebnu za pobuđivanje  $\pi$ -elektrona i neveznih elektrona.<sup>6</sup>

Prilikom prolaska svjetla kroz otopinu u kojoj se nalazi određena molekula, dio se apsorbira, a spektrofotometar mjeri neapsorbirano, tj. propušteno zračenje. Što je veći broj molekula koje apsorbiraju zračenje, to je veća apsorpcija. Iz navedene činjenice proizlazi Lambert – Beerov zakon (1):

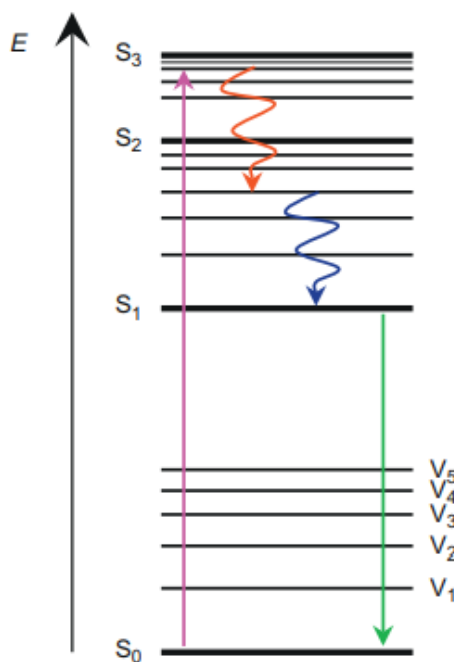
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

gdje je A apsorbanca na određenoj valnoj duljini, c je množinska koncentracija otopine, l je duljina ćelije, a  $\varepsilon$  je molarni apsorpcijski koeficijent.<sup>7</sup>

### 2.2.1 Fluorescencijska spektrofotometrija

Fluorescencija je pojava emisije svjetlosti od strane molekule ili materijala (fluorofor) nakon pobude elektrona procesom apsorpcije svjetlosti. Nakon apsorpcije svjetlosti i pobude, molekula neko vrijeme ostaje u tzv. *pobuđenom stanju* i njena emisija fluorescencije može se uočiti na nižoj energiji (većoj valnoj duljini) u odnosu na valnu

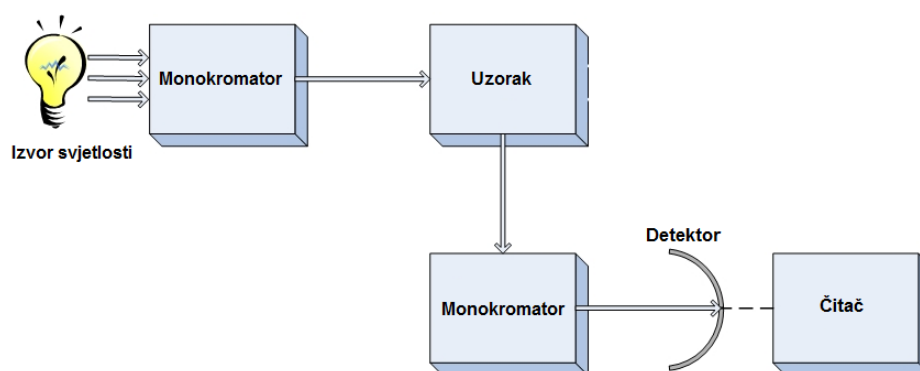
duljinu pobude. Promjenu u valnoj duljini emitirane svjetlosti u odnosu na početnu apsorbiranu svjetlost prvi je uočio irski znanstvenik George Stokes pa po njemu nosi ime Stokesov pomak. Vrijeme života fluorescencije ovisi o fluoroforu i njegovim interakcijama s okolinom.<sup>8</sup> Za prikaz odnosa između apsorpcije i emisije najprikladniji je Jablonski dijagram.



**Slika 2.** Jablonski dijagram<sup>9</sup>

Jablonski dijagram pokazuje kako se energija koju elektron ima u pobuđenom stanju može dispergirati nazad u osnovno stanje. To se može ostvariti na više različitih načina, ali najučestaliji su vibracijska relaksacija, interna konverzija ili fluorescencija. Na slici 2. ljubičastom linijom prikazan je skok elektrona iz osnovnog ( $S_0$ ) u pobuđeno stanje kao posljedica apsorpcije fotona svjetlosti. Crvenom i plavom bojom označeni su interna konverzija i vibracijska relaksacija. Sa slike je vidljivo da navedenim mehanizmima elektron dolazi na jedno od „nižih“ elektronskih stanja, ali ne do stanja  $S_0$ . Kada elektron prijeđe iz pobuđenog stanja nazad u osnovno stanje, emitira foton i dolazi do fluorescencije.<sup>9</sup>

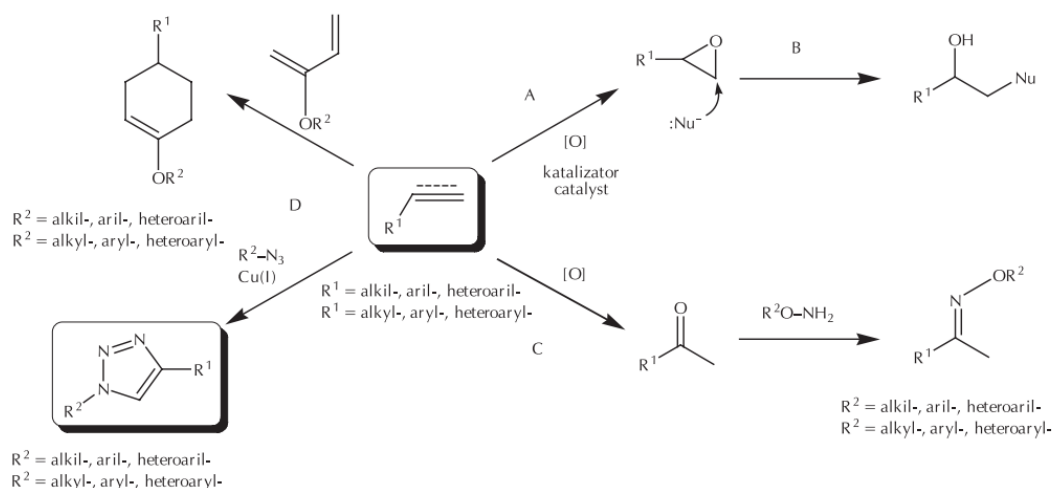
Prednost fluorescencijskih u odnosu na apsorpcijske senzore je njihova veća selektivnost, osjetljivost i veći broj mogućih mjernih tehnika kao što su mjerenje vremena života fluorescencije, transfera energije ili polarizacije. Uređaj koji se koristi za analizu fluorescencijskom spektroskopijom naziva se fluorimetar i sastoji se od monokromatora, izvora pobude, ćelije za uzorak i detektora fluorescencije.<sup>10</sup>



Slika 3. Blok shema fluorimetra

### 2.3 Click kemija

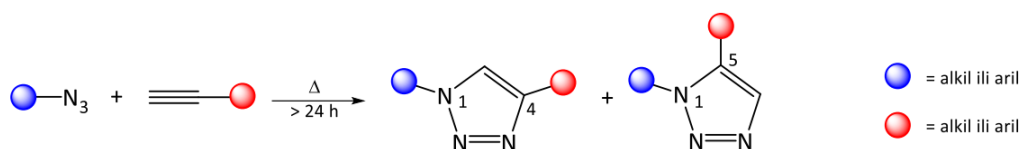
Pojam „click“ kemije podrazumijeva kemijske reakcije koje tvore željeni produkt na način da se manje jedinice spajaju u veću jedinicu. Sami kriteriji da određena reakcija dobije titulu „click“ reakcije su strogi. Reakcija mora biti stereospecifična, imati visok stupanj iskorištenja, jednostavnu izvedbu, blage reakcijske uvjete i davati samo sporedne produkte koji se mogu ukloniti nekromatografskim metodama. Polazni materijali za sintezu moraju biti lako dostupni, a otapala moraju biti neškodljiva ili lako uklonjiva.<sup>11</sup>

Shema 1. Primjeri „click“ reakcije<sup>12</sup>

Primjeri reakcija koje udovoljavaju kriterijima „click“ reakcije (Shema 1.): A) adicije na nezasićenu vezu ugljik-ugljik; B) reakcije nukleofilnog otvaranja prstena; C) karbonilna kemija nealdolnog tipa; D) cikloadicijske reakcije.<sup>12</sup> Između navedenih reakcija, najboljim primjerom „click“ reakcije smatra se 1,3-dipolarna Huisgenova cikloadicija gdje u reakciji terminalnog alkina i azida nastaje 1,2,3-triazolni produkt.<sup>13</sup>

### 2.3.1 1,3-dipolarna Huisgenova cikloadicija

Huisgenovom 1,3-dipolarna cikloadicija između terminalnog alkina i azida nastaje 1,2,3-triazolni produkt. Navedena reakcija se odvija bez katalizatora pri povišenoj temperaturi te daje smjesu regioizomera (1,4- i 1,5-disupstituiranih 1,2,3 triazola).<sup>14</sup>



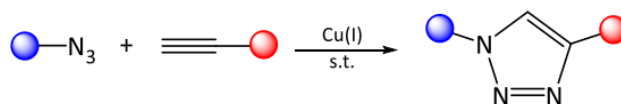
**Shema 2.** 1,3-dipolarna Huisgenova cikloadicija<sup>13</sup>

Huisgenovom 1,3-dipolarna cikloadicija više nema praktičnu primjenu zbog dugotrajnosti, nespecifičnosti i slabih iskorištenja.<sup>13</sup> Ipak, tijekom godina razvijena su dva katalizatora ove reakcije koji daju samo jedan regioizomer i znatno ubrzavaju reakciju. To su: bakrom (I) katalizirana azid-alkin cikloadicija (CuAAC) i rutenijem katalizirana azid-alkin cikloadicija (RuAAC).

### 2.3.2 Bakrom (I) katalizirana azid-alkin cikloadicija (CuAAC)

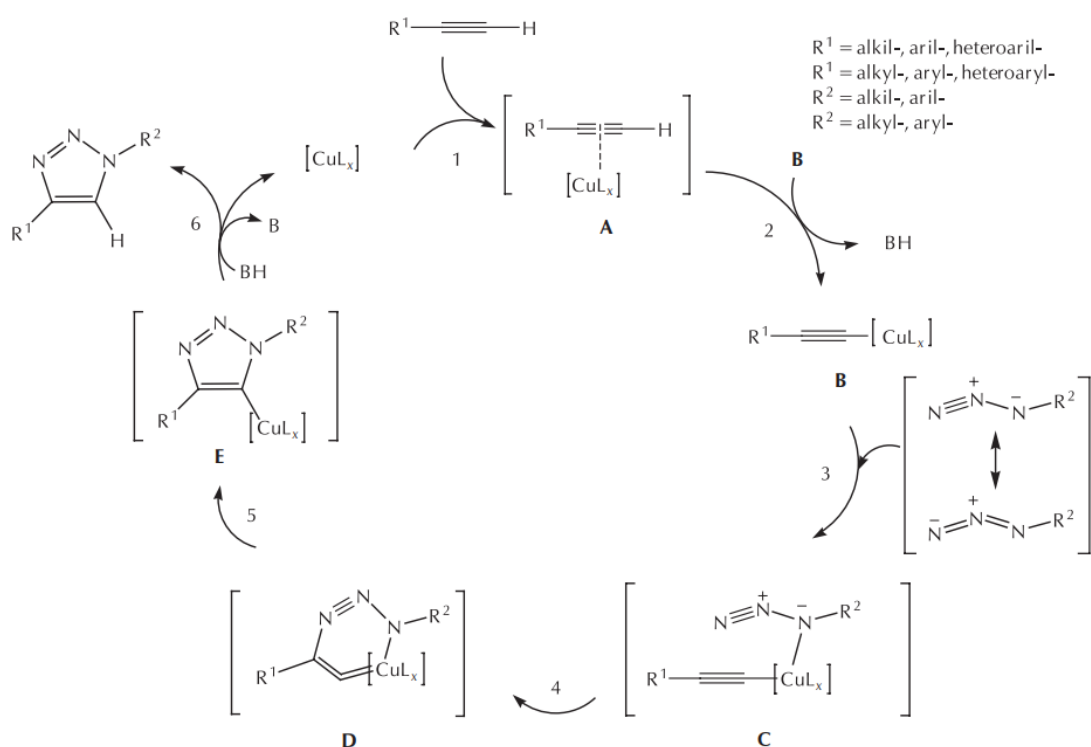
Bakrom (I) katalizirana azid-alkin cikloadicija (CuAAC) postala je veoma popularna „click“ reakcija još otkad su je prvi put 2002. godine proveli Tornøe i Meldal. Razlog uspjeha navedene reakcije je njena široka primjena i jednostavna izvedba. Provodi se pri sobnoj temperaturi, druge funkcionalne grupe ne utječu na reakciju, a može se provesti s puno različitih izvora Cu(I) katalizatora i u mnogo raznih otapala.<sup>14</sup>





**Shema 3.** Bakrom (I) katalizirana azid-alkin cikloadicija (CuAAC)<sup>13</sup>

Za primijetiti je da za razliku od Huisgenove 1,3-dipolarne cikloadicije u kojoj nastaje smjesa 1,4 i 1,5 disupstituiranih regioizomera, CuAAC reakcija terminalnih alkina je potpuno selektivna u nastajanju isključivo 1,4-disupstituiranog triazola (Slika 6). Cu(I) kao katalizator u potpunosti mijenja reakcijski mehanizam Huisgenove reakcije te smanjuje energiju aktivacije te konsekventno povećava brzinu reakcije za čak  $10^7$  u odnosu na nekataliziranu Huisgenovu reakciju.<sup>14,15</sup>



**Shema 4.** Mehanizam bakrom (I) katalizirane azid-alkin cikloadicije<sup>12</sup>

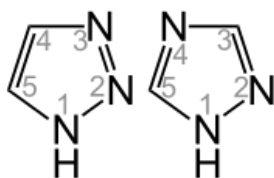
Shema 4. prikazuje mehanizam CuAAC reakcije. S [CuL] označen je bakrov katalizator koji sudjeluje u reakciji. Važna napomena za CuAAC reakciju jest da u njima može sudjelovati isključivo terminalni alkin. Na početku reakcije  $\text{Cu}^+$  koordinira  $\pi$ -elektrone upravo tog alkina gdje nastaje  $\pi$ -kompleks alkina i bakra (A). U sljedećem koraku omogućena je deprotonacija zbog koordinacije  $\text{Cu}^+$  na trostruku C-C vezu što vodi

nastanku bakrova acetilida (**B**) koji koordinira azid, pri čemu nastaje intermedijar (**C**). Pregradnjom intermedijara nastaje šesteročlani prsten u koji je uključen i bakar (**D**). Preuređenjem kompleksa (**D**) nastaje triazolil (**E**) čijim protoniranjem se oslobađa bakar i konačno dobivamo željeni 1,4-supstituirani 1,2,3-triazol.<sup>12</sup>

Širok raspon bakrovih katalizatora može se upotrijebiti za CuAAC reakciju pod uvjetom da nastaje  $\text{Cu}^{\text{I}}$  jedinka. Također, bitno je koncentraciju  $\text{Cu}^{\text{I}}$  držati na maksimalnoj mogućoj koncentraciji kako bi se reakcija mogla uspješno provesti.  $\text{Cu}^{\text{I}}$  se najčešće dobiva iz bakrova (II) sulfata ( $\text{CuSO}_4$ ) uz natrijev askorbat ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$ ) kao redukcijsko sredstvo ili iz  $\text{Cu}^0$  spoja (žica, prah ili nanočestice) gdje na površini nastaje tražena  $\text{Cu}^{\text{I}}$  jedinka.<sup>14, 16</sup>

### 2.3.3 Triazoli

Triazol je općeniti naziv za bilo koju heterocikličku molekulu, molekulske formule  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ , koju čini peteročlani prsten koji se sastoji od 2 atoma ugljika i 3 atoma dušika. Postoje dvije vrste izomera koje se razlikuju po položaju upravo ta tri atoma dušika. Tako možemo govoriti o 1,2,3-triazolima i 1,2,4-triazolima.

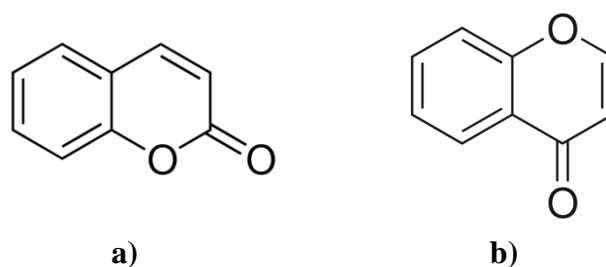


**Shema 5.** 1,2,3-triazol i 1,2,4-triazol

U usporedbi s aromatskim prstenovima koji sadrže isključivo ugljik, triazolni prsten sastoji se od tri dušikova atoma i stoga se može koristiti kao ligand koji koordinira ione metala ili kao donor/akceptor vodikove veze.<sup>17</sup>

### 2.3.4 Kumarini

Spajanjem benzenskog i pironskog prstena nastaje grupa heterocikličkih molekula znanih kao benzopironi, koji se dalje mogu podijeliti na benzo- $\alpha$ -pirone (poznati kao kumarini) i benzo- $\gamma$ -pirone (poznati kao kromoni) (**Slika 4**).<sup>18</sup>

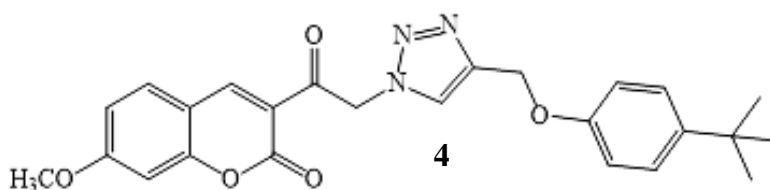


**Slika 4.** Kumarin (a) i kromon (b)

Kumarini su prirodni spojevi koje možemo pronaći u raznim biljkama, a koriste se u farmaceutskoj industriji, medicini, industriji boja i lakova te kozmetici.<sup>18</sup>

### 2.3.5 Derivati 1,2,3-triazola kao kemijski senzori

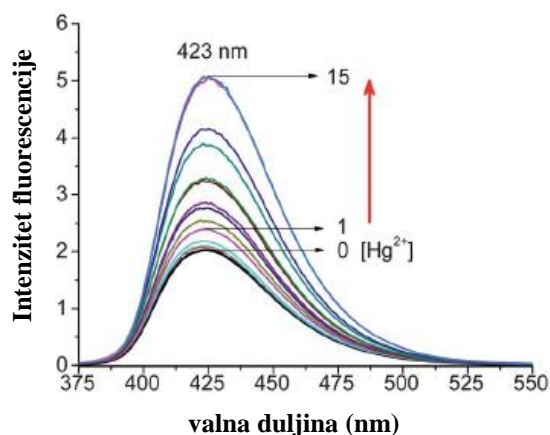
Istraživanje fluorescentnih molekula kao potencijalnih senzora za detekciju raznih analita postala je veoma popularna tema jer su fluorescentni kemosenzori vrlo važni u raznim granama analitičke kemije i biomedicinske znanosti.<sup>19</sup> Od kako click kemija dolazi na vidjelo u 2001. godini, 1,4-disupstituirani triazoli postaju sve učestaliji dijelovi kemijskih senzora. Prije svega to je zbog njihove izrazito jednostavne sinteze, ali također i svojstva da mogu pridonijeti vezanju ciljanog analita, te i sami biti dio konjugiranog fluorofora.<sup>20</sup> U nastavku je dan kratak pregled spojeva koji u svojoj strukturi sadrže 1,2,3-triazol i kumarin, a njihova svojstva su pokazala da se mogu iskoristiti kao kemijski senzori za ione metala. Važnost detekcije možemo pronaći u činjenici da su i male koncentracije određenih metala (npr.  $\text{Hg}^{2+}$ ) veoma toksične.



**Slika 5.** Derivat triazolil kumarina<sup>21</sup>

Ho i suradnici su 2012. godine sintetizirali i ispitivali svojstva spoja **4**, s acetilnom poveznicom između kumarina i triazolnog prstena. Navedeni spoj pokazao je pojačavanje

fluorescencije u prisustvu  $\text{Hg}^{2+}$  iona u otopini MeOH/ $\text{CHCl}_3$  (9:1). Štoviše, pri većim koncentracijama  $\text{Hg}^{2+}$  spoj **4** je na sebe vezao dva atoma Hg.

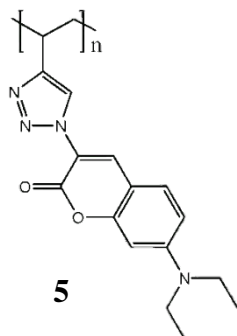


**Slika 6.** Promjene u fluorescencijskom spektru senzora dodatkom različitih količina  $\text{Hg}^{2+}$  iona<sup>21</sup>

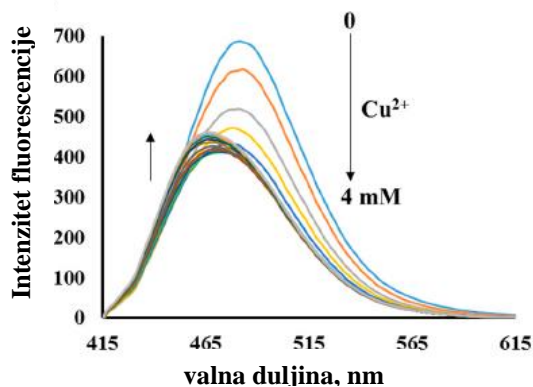
Dodatna ispitivanja navedenog spoja pokazala su da i acetilna i eterska grupa pomažu triazolnim atomima dušika spoja **4** u kompleksiranju ione žive te je to objašnjenje zašto nastaje 1:2 kompleks pri većim koncentracijama  $\text{Hg}^{2+}$  iona.<sup>21</sup>

Kumarin i triazol se također mogu naći kao dijelovi u strukturi polimera. Primjer takve strukture je spoj **5** u kojem je triazolni prsten s jedne strane povezan na kumarin, a s druge na polimerni lanac. (Slika 7.a) Takav spoj je selektivan prema ionima  $\text{Cu}^{2+}$  u acetonitrilu. Povećanje koncentracije  $\text{Cu}^{2+}$  iona smanjivalo je intenzitet fluorescencije mjereno pomoću fluorimetra, a nakon titracije primijećen je i plavi pomak (prema kraćim valnim duljinama). (Slika 7.b)<sup>22</sup>

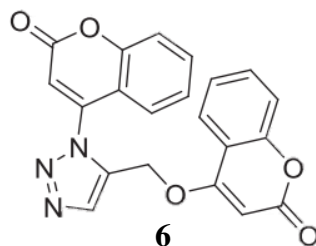
a)



b)

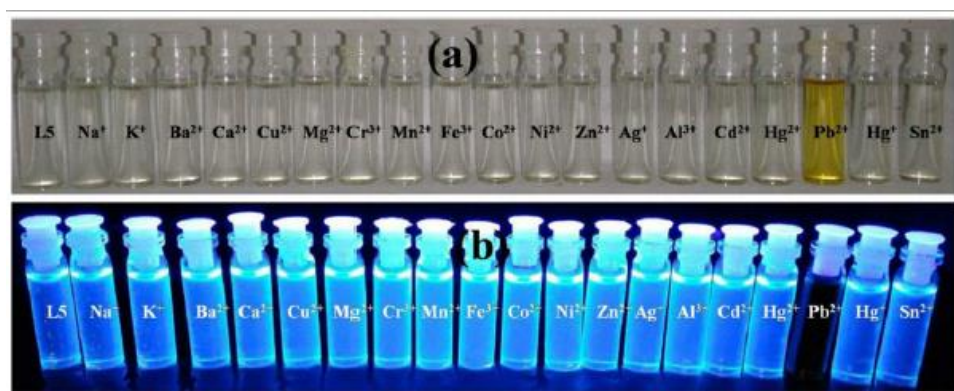


**Slika 7.** a) Struktura triazolil kumarinskog polimera; b) Promjene u fluorescencijskom spektru senzora dodatkom različitih količina  $\text{Cu}^{2+}$  iona<sup>22</sup>

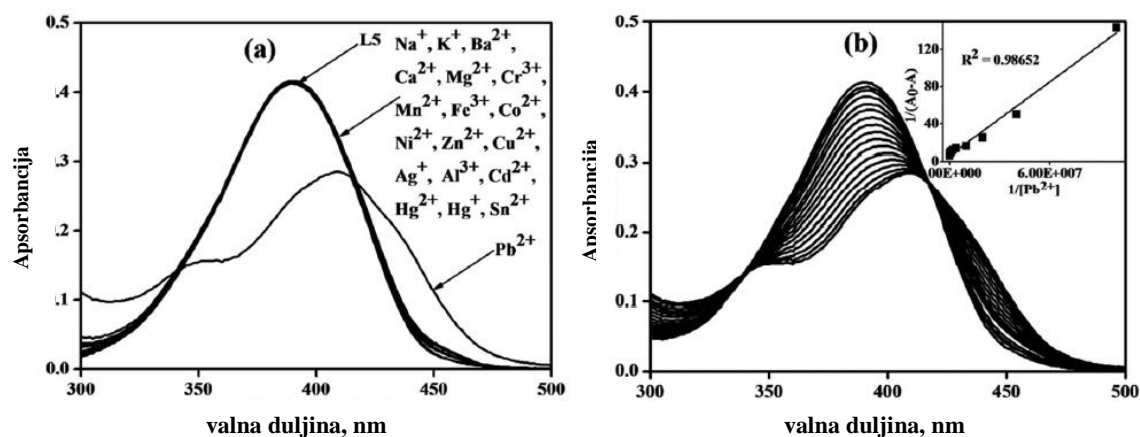


**Slika 8.** Struktura triazolil kumarinskog polimera<sup>23</sup>

2018. godine sintetiziran je triazolil kumarinski derivat (spoj **6**) koji u svojoj strukturi sadrži dvije kumarinske jezgre i triazolni prsten. Opisani spoj pokazuje selektivnost prema ionima  $Pb^{2+}$  u otopini fosfatnog pufera. Prisustvo iona olova smanjuje intenzitet fluorescencije kemosenzora **6**, a promjena boje iz bezbojne u žutu je vidljiva golim okom.

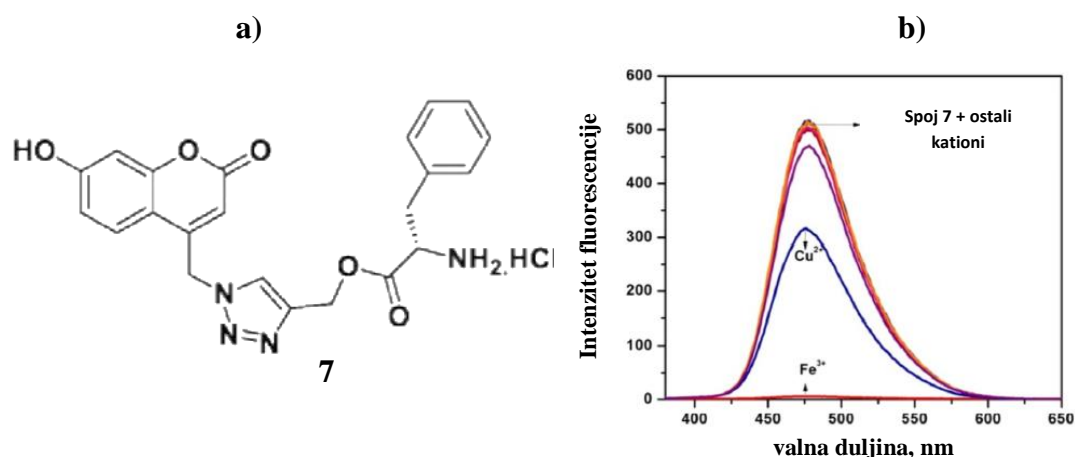


**Slika 9.**a) Kolorimetrijska i b) Fluorometrijska detekcija spoja 6 u prisustvu raznih metalnih iona u otopini fosfatnog pufera<sup>23</sup>



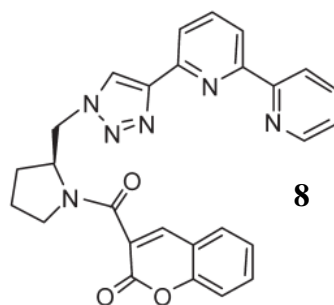
**Slika 10.** a) UV/Vis spektar spoja **6** u prisustvu raznih iona metala; b) UV/Vis spektar titracije spoja **6** ionima  $\text{Pb}^{2+}$ , koncentracije od 0 do  $20 \text{ eq.}^{23}$

Štoviše, osim veoma efektivne i selektivne detekcije iona  $\text{Pb}^{2+}$ , impregnacija kemosenzora **6** na TLC pločicu je vrlo jednostavna za provesti te je tako potvrđena praktična uloga ovog kemosenzora.<sup>23</sup>



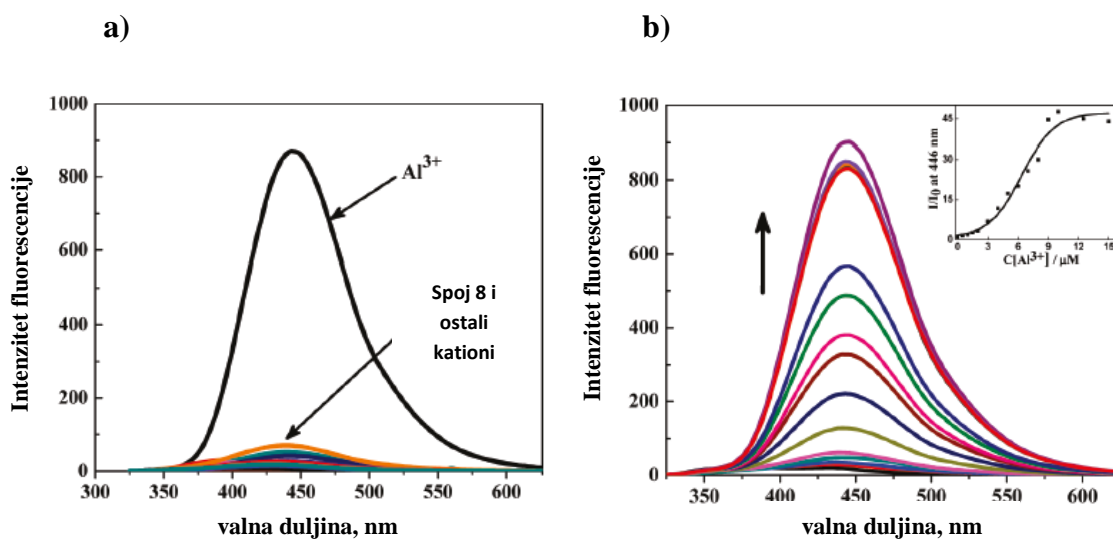
**Slika 11.** a) Struktura kemosenzora **7**; b) Promjene u fluorescencijskom spektru senzora dodatkom različitih metalnih kationa<sup>24</sup>

Derivat **7** pokazao je osjetljivost na  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  ione u vodenoj otopini. Granica detekcije  $\text{Fe}^{3+}$  iona je čak  $143 \text{ nM}$ , dok je  $\text{Cu}^{2+}$  moguće detektirati u mikromolarnim koncentracijama.<sup>24</sup>



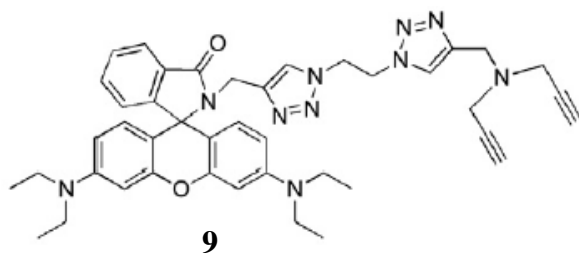
**Slika 12.** Kumarinsko-bipiridinski kemosenzor **8**

Click kemijom je također sintetiziran spoj koji sadržava bipiridin, kumarin i 1,2,3-triazol (**8**). Spoj u otopini  $\text{CH}_3\text{CN}$  pokazuje veoma jako pojačanje intenziteta fluorescencije pri 443 nm u slučaju dodatka  $\text{Al}^{3+}$  iona. Dodatnim istraživanjima utvrđeno je da triazolni prsten, zajedno s bipiridinskom strukturom igra ulogu ionofora na način da daje mjesto za koordinaciju kationa. Nažalost, svojstvo spoja **8** da detektira  $\text{Al}^{3+}$  ione je primjećeno isključivo u otopini  $\text{CH}_3\text{CN}$ .<sup>25</sup>



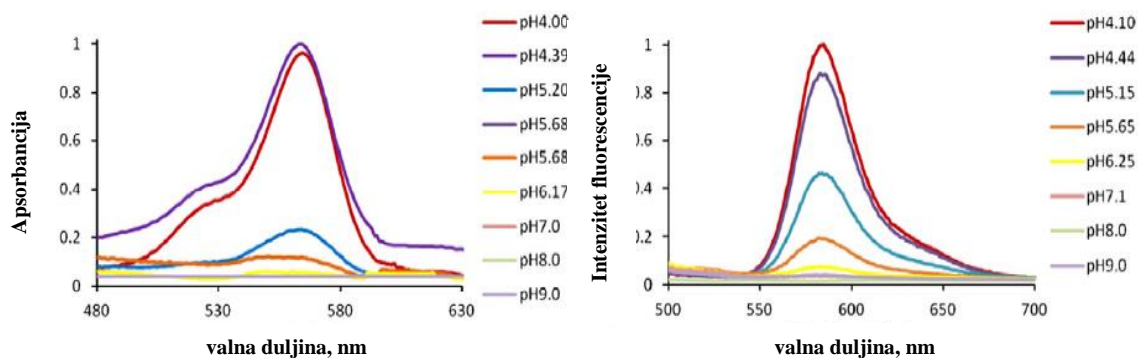
**Slika 13.a)** Fluorescencijski spektar spoja **8** u prisustvu raznih iona metala;

**b)** Fluorescencijski spektar titracije spoja **8** ionima  $\text{Al}^{3+}$  <sup>25</sup>



Slika 14. Struktura sintetiziranog rodaminskog pH senzora<sup>26</sup>

Yapici i suradnici su 2012. godine u svom radu pokazali kako se triazolna struktura može pronaći i u sensorima koji detektiraju koncentraciju  $H^+$  iona, tj. pH vrijednost. Spektroskopska istraživanja su pokazala kako spoj **9** povećava svoj intenzitet fluorescencije za čak 800 puta između pH vrijednosti 8.0 i 4.1. Daljnjim istraživanjem pokazalo se da spoj **9** pokazuje izvanrednu primjenu za mjerenje unutarstanične koncentracije  $H^+$  iona.<sup>26</sup>



Slika 14. Apsorpcijski i emisijski spektar spoja **9**<sup>26</sup>



### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

U ovom radu ispitani su novi dušikovi heteroaromati 4-metil-7-(4-(4-metoksifenil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)-2*H*-kromen-2-on (**1**), 4-metil-7-(4-(*p*-tolil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)-2*H*-kromen-2-on (**2**) i 4-(1-(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-il)-1*H*-1,2,3-triazol-4-il)benzaldehyd (**3**) kao potencijalne fluorescentne senzorske molekule za određivanje pH i metalnih iona.

Na **Slici 15.** prikazane su strukture ispitivanih spojeva.



**Slika 15.** Dušikovi heteroaromatski spojevi

### 3.1 Instrumenti

Pri provedbi eksperimenata korišteni su sljedeći instrumenti:

- UV-vidljivi spektrofotometar, *Cary 100 Scan*;
- UV-vidljivi spektrofluorimetar, *Cary Eclipse*.

## 3.2 Mjerenja

Spektroskopska karakterizacija spojeva provedena je UV-vidljivom apsorpcijskom i fluorescencijskom spektrofotometrijom. Snimljeni su apsorpcijski i emisijski spektri spojeva u univerzalnim puferima različitih vrijednosti pH, te u etanolu u prisutnosti metalnih kationa. Svi spektri su snimljeni pri koncentraciji spoja  $c = 1 \times 10^{-5}$  M dobivenoj razrijeđenjem matične otopine. Mjerne otopine pripravljene su u kvarčnoj kiveti optičkog puta 10 mm. Prije svakog snimanja spektra, snimljena je slijepa proba čistog otapala.

Pri snimanju emisijskih spektara, ovisno o intenzitetu fluorescencije, potrebno je odabrati određenu širinu otvora (engl. *slit width*) koja određuje rezoluciju spektra, odnosno veličinu ulaznog i izlaznog otvora, koji se označavaju s dva broja izražena u nanometrима. Širina otvora korištena pri snimanju emisijskih spektara razlikuju se ovisno o utjecaju koji se pratio. Prije snimanja svakog apsorpcijskog i emisijskog spektra otopina u kiveti je miješana 2 minute, a valna duljina pobude za emisijske spektre bila je valna duljina maksimuma apsorpcije.

### 3.2.1 Utjecaj prisutnosti različitih metalnih iona

Ispitivanje utjecaja različitih metalnih iona u interakciji sa spojevima provedeno je dodatkom određenog alikvota metalnih soli aluminijske, bakra, cinka, kalija, kobalta, litija, natrija, olova i željeza, pri koncentraciji spoja  $1 \times 10^{-5}$  M. U kvarcnu kivetu u kojoj se nalazilo 3,0 mL etanola dodan je odgovarajući alikvot otopine spoja te odgovarajući volumen otopine metalne soli.

### 3.2.2 Titracije spojeva s metalnim ionima

Titracije spojeva s metalnim solima koje su uzrokovale promjene u spektrima spojeva **2** i **3** provedene su pri koncentraciji spojeva  $1 \times 10^{-5}$  M, a koncentracija metalnih iona se postupno povećavala dodatkom novog alikvota otopine metalnog iona u kivetu (0 – 50 eq).

## **4.REZULTATI I RASPRAVA**

## 4.1 Spektrofotometrijska karakterizacija ispitivanih spojeva u otopini

### 4.1.1 Fotofizička karakterizacija ispitanih spojeva

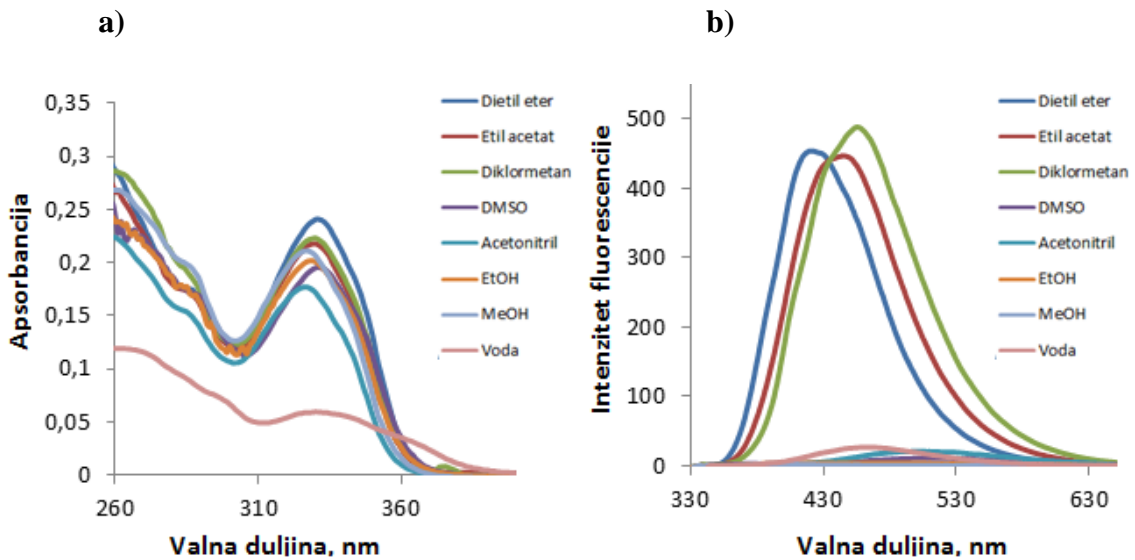
Ispitan je utjecaj otapala različite polarnosti na spektroskopska svojstva spojeva **1**, **2** i **3**. Polarnost otapala utječe na spektralna svojstva spojeva. Fizikalne intermolekularne interakcije između otapala i spoja koje mijenjaju energetska razliku između osnovnog i pobuđenog stanja apsorbirajućih vrsta uzrokuju promjene u apsorpcijskim spektrima snimljenim u različitim otapalima. Koeficijent polarnosti  $E_T(30)$  određuje polarnost nekog otapala koja je definirana kao energija prijelaza otopljenog betainskog bojila, odnosno standarda, koji ima sposobnost promjene boje ovisno o polarnosti. Otapala veće polarnosti imaju više vrijednosti  $E_T(30)$ . Iz toga proizlazi da je voda polarnija 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% polarnosti vode.<sup>27</sup>

**Tablica 1.** Odabrana otapala različite polarnosti

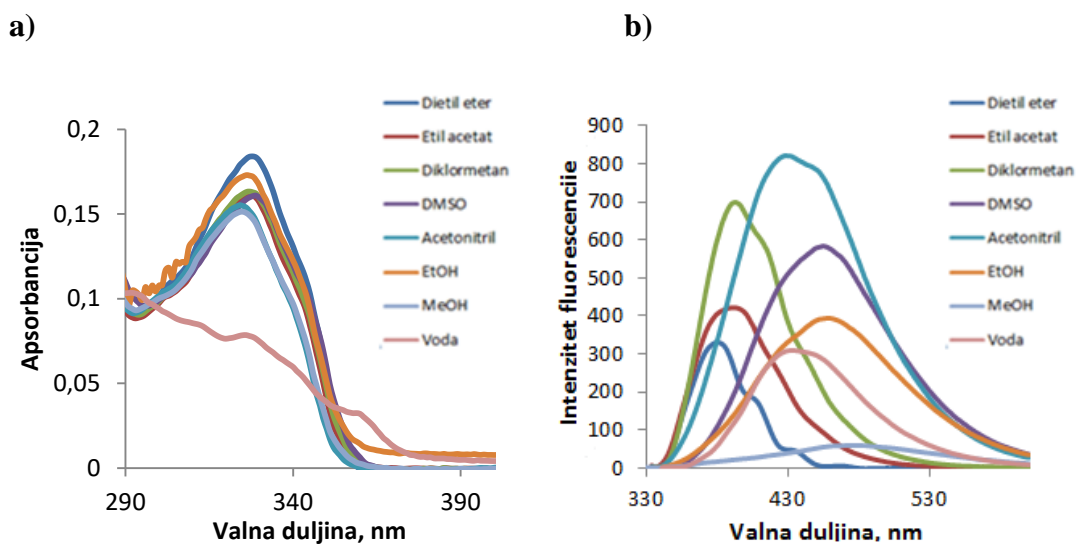
otapalo	Dietil eter	Etil acetat	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMSO	MeCN	EtOH	MeOH	H <sub>2</sub> O
$E_T(30)/$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	34,5	38,1	40,7	45,1	45,6	51,9	55,4	63,1
$E_T^N(30)$	0,117	0,228	0,309	0,444	0,460	0,654	0,760	1,000

Apsorpcijska i fluorescencijska svojstva heterocikličkih spojeva koji u strukturi sadrže atome dušika ovisna su o otapalu (eng. *solvent-dependent*) zbog mogućnosti stvaranja vodikovih veza između atoma dušika i molekula otapala. Polarna otapala mogu uzrokovati 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 apsorpcije, odnosno fluorescencije

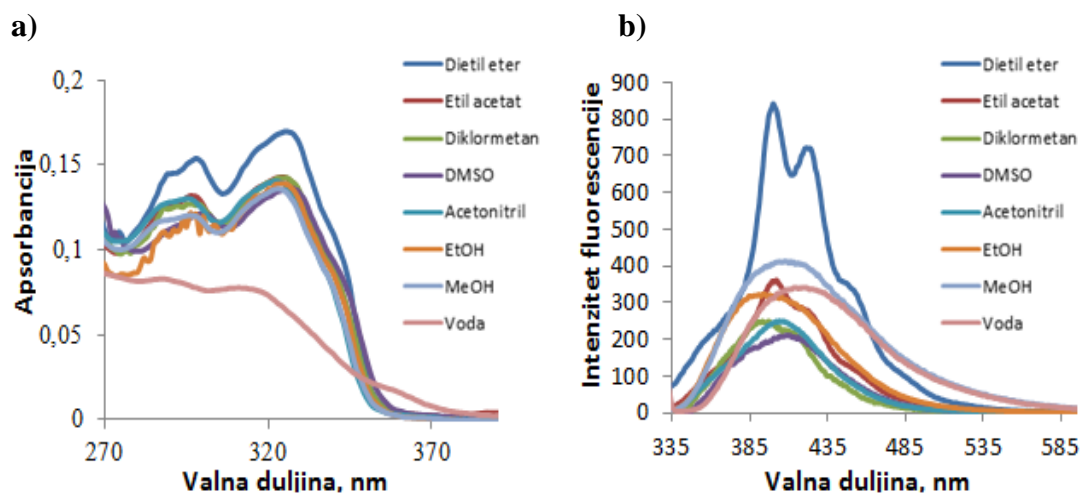
Kako bi se istražio utjecaj otapala na spektrofotometrijske karakteristike spojeva **1**, **2** i **3**, snimljeni su apsorpcijski i emisijski spektri u različitim otapalima pri koncentracijama spojeva  $1 \times 10^{-5}$  M, a rezultati su prikazani na **Slikama 16, 17. i 18.** Uzevši u obzir slabu topljivost spojeva, matične (*stock*) otopine pripravljene su u dimetil sulfoksidu (DMSO) kao otapalu.



Slika 16. a) Apсорpcijski spektar; b) emisijski spektar spoja **1** u različitim otapalima



Slika 17. a) Apсорpcijski spektar; b) emisijski spektar spoja **2** u različitim otapalima



**Slika 18.** a) Apsorpcijski spektar; b) emisijski spektar spoja **3** u različitim otapalima

Kako grafovi pokazuju, sva tri spoja u vodi slabo apsorbiraju svjetlost, dok u ostalim otapalima apsorbiraju s maksimumima apsorpcije pri valnim duljinama između 326-332 nm za spoj **1** i **2**, odnosno pri 326 nm za spoj **3**. Promjenom polarnosti otapala nisu uočene značajnije promjene u apsorpcijskim spektrima. U fluorescencijskim spektrima ispitivanih spojeva, promjenom polarnosti otapala dolazi do značajnijih promjena. Spoj **1** ne fluorescira u polarnim otapalima vodi, metanolu (MeOH), etanolu (EtOH), acetonitrilu i dimetilsulfoksidu (DMSO), dok najjači intenzitet fluorescencije pokazuje u nepolarnom dietil-eter i polarnim aprotičnim otapalima diklormetanu i etil acetatu. Spoj **2** pokazuje najveći intenzitet fluorescencije u acetonitrilu, a najslabiji u metanolu. U emisijskom spektru spoja **2** može se uočiti batokromni pomak emisijskog maksimuma povećanjem polarnosti. Kod spoja **3** vidljiva je izražena fluorescencija u dietil-eteru, a najslabija u dimetil sulfoksidu (DMSO). Iz dobivenih rezultata može se zaključiti kako je kod sva tri ispitana spoja uočen solvatokromizam, a polarnost medija značajnije utječe na maksimum fluorescencije, nego na apsorpcijski maksimum spojeva. U Tablicama 2, 3 i 4 sumarno su prikazana fotofizička svojstva spojeva: valne duljine maksimuma apsorpcije i emisije, molarni apsorpcijski koeficijent izračunat iz Lambert-Beerova zakona, te Stokesov pomak.

**Tablica 2.** Valna duljina maksimuma apsorpcije, molarni apsorpcijski koeficijent, Stokesov pomak, valna duljina maksimuma emisije, intenzitet fluorescencije spoja **1** u različitim otapalima

<b>Spoj 1</b>	$\lambda_{\text{abs}}$ , nm	Apsorbancija	$\lambda_{\text{emis}}$ , nm	Intenzitet fluorescencije	Stokesov pomak, nm	$\epsilon$ , $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
dietil eter	332	0,240	419	453	87	24000
etil acetat	330	0,217	443	445	113	21700
diklormetan	330	0,221	453	486	123	22100
DMSO	332	0,195	511	11	179	19500
acetonitril	327	0,177	502	21	175	17700
etanol	330	0,200	-	-	-	20000
metanol	327	0,211	-	-	-	21100
voda	-	-	460	27	-	-

**Tablica 3.** Valna duljina maksimuma apsorpcije, molarni apsorpcijski koeficijent, Stokesov pomak, valna duljina maksimuma emisije, intenzitet fluorescencije spoja **2** u različitim otapalima

<b>Spoj 2</b>	$\lambda_{\text{abs}}$ , nm	Apsorbancija	$\lambda_{\text{emis}}$ , nm	Intenzitet fluorescencije	Stokesov pomak, nm	$\epsilon$ , $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
dietil eter	329	0,183	378	328	49	18300
etil acetat	327	0,161	391	422	64	16100
diklormetan	327	0,163	391	697	64	16300
DMSO	330	0,160	453	582	123	16000
acetonitril	325	0,155	426	819	101	15500
etanol	327	0,173	456	393	131	17300
metanol	325	0,151	471	59	146	15100
voda	-	-	430	309	-	-

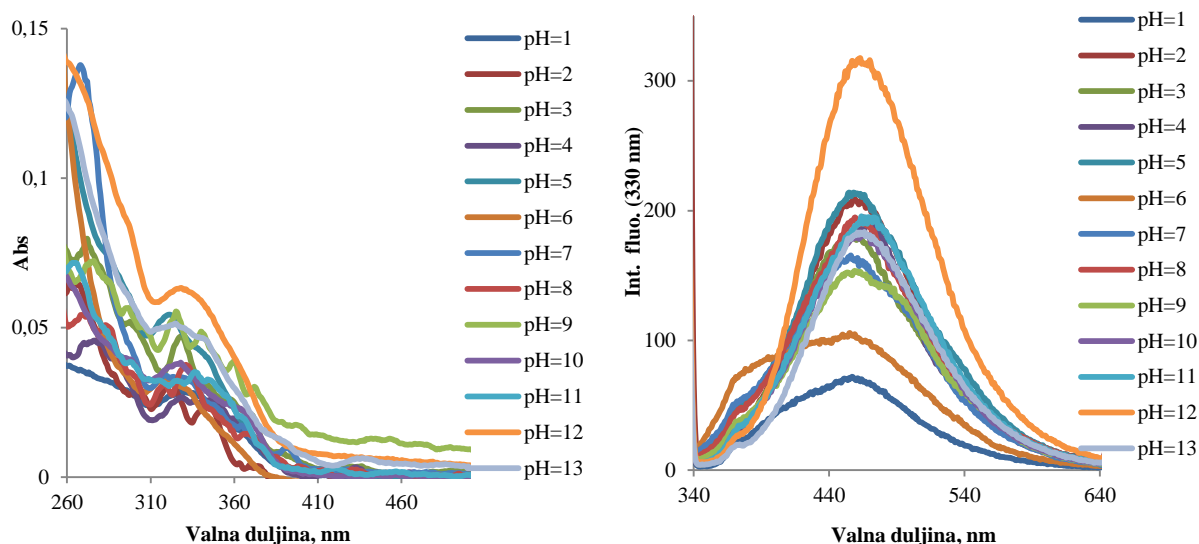


**Tablica 4.** Valna duljina maksimuma apsorpcije, molarni apsorpcijski koeficijent, Stokesov pomak, valna duljina maksimuma emisije, intenzitet fluorescencije spoja **3** u različitim otapalima

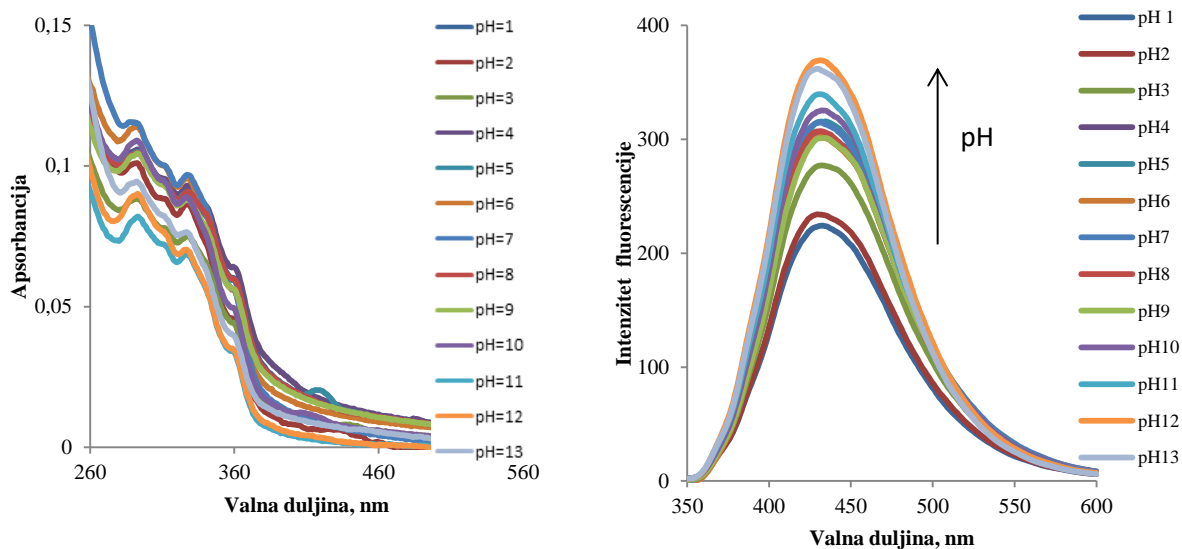
<b>Spoj 3</b>	$\lambda_{\text{abs}}$ , nm	Apsorbancija	$\lambda_{\text{emis}}$ , nm	Intenzitet fluorescencije	Stokesov pomak, nm	$\epsilon$ , $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
<b>dietil eter</b>	327	0,169	399	830	72	16900
<b>etil acetat</b>	326	0,142	399	357	73	14200
<b>diklormetan</b>	326	0,142	391	245	65	14200
<b>DMSO</b>	328	0,136	406	208	78	13600
<b>acetonitril</b>	323	0,140	403	247	80	14000
<b>etanol</b>	323	0,139	391	321	68	13900
<b>metanol</b>	322	0,138	405	410	83	13800
<b>voda</b>	-	-	417	340	-	-

### 4.1.2 Utjecaj promjene pH vrijednosti

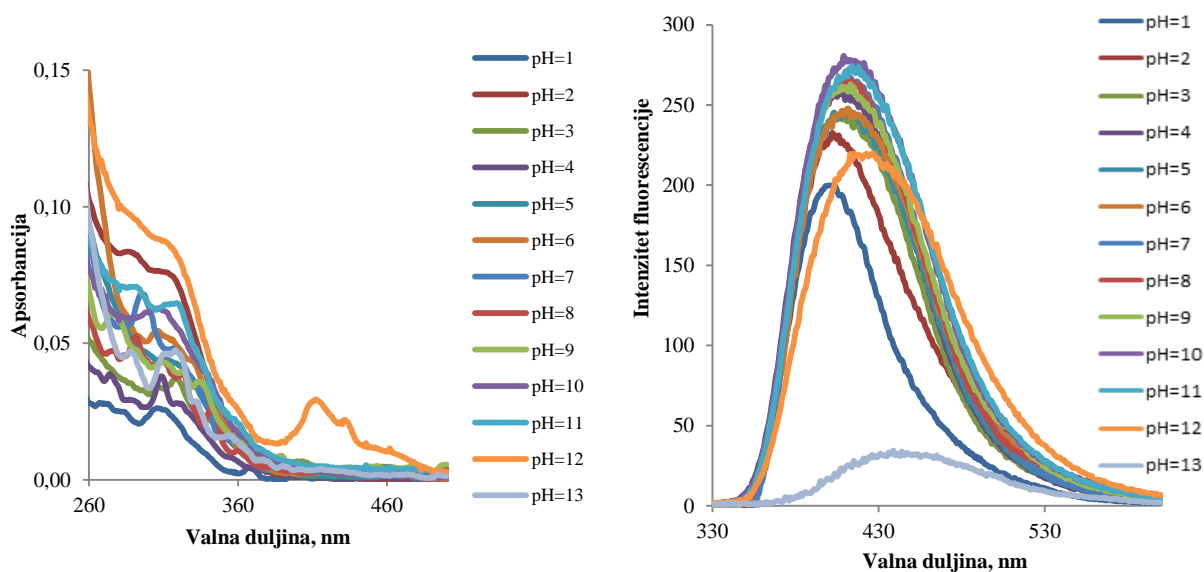
Promjena spektrofotometrijskih svojstava ispitivanih spojeva potaknuta promjenom pH vrijednosti ključno je svojstvo optičkih pH senzora. Kako bi se ispitala mogućnost primjene spojeva **1**, **2** i **3** kao optičkih pH senzora, ispitana je promjena njihovih spektroskopskih svojstava ovisno o vrijednosti pH otopine korištenjem UV/Vis i fluorimetrijske spektroskopije. Snimljeni su apsorpcijski i emisijski spektri ispitivanih spojeva u otopinama univerzalnog pufera različitih vrijednosti pH. Kiselo bazna svojstva spojeva u otopinama univerzalnog pufera različitih vrijednosti pH prikazana su na **Slikama 19.-21.**



**Slika 19.** a) Apsorpcijski i b) emisijski spektar spoja **1** u univerzalnim puferima različitih vrijednosti pH ( $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ ).



**Slika 20.** a) Apsorpcijski i b) emisijski spektar spoja **2** u univerzalnim puferima različitih vrijednosti pH (valna duljina pobude je 327 nm).



**Slika 21.** a) Apsorpcijski i b) emisijski spektar spoja **3** u univerzalnim puferima različitih vrijednosti pH (valna duljina pobude je 315 nm).

Iz dobivenih rezultata može se uočiti promjena spektroskopskih svojstava ispitivanih spojeva kod različitih vrijednosti pH. Iz fluorescencijskih spektara spojeva vidljivo je da spoj 1 slabo fluorescira u kiselom mediju, porastom pH otopine dolazi do povećanja intenziteta fluorescencije. Kod spoja **3** porast pH vrijednosti otopine od 1 do 4 uzrokuje porast intenziteta

fluorescencije i pomak maksimuma intenziteta fluorescencije prema većim valnim duljinama (batokromni pomak). Daljnje povećanje (osim batokromnog pomaka) nema značajnijeg utjecaja na porast ili gašenje fluorescencije sve do vrijednosti pH=10. Pri vrijednosti pH=10 možemo vidjeti maksimalnu vrijednosti fluorescencije nakon čega dolazi do značajnog gašenja fluorescencije prema pH=13.

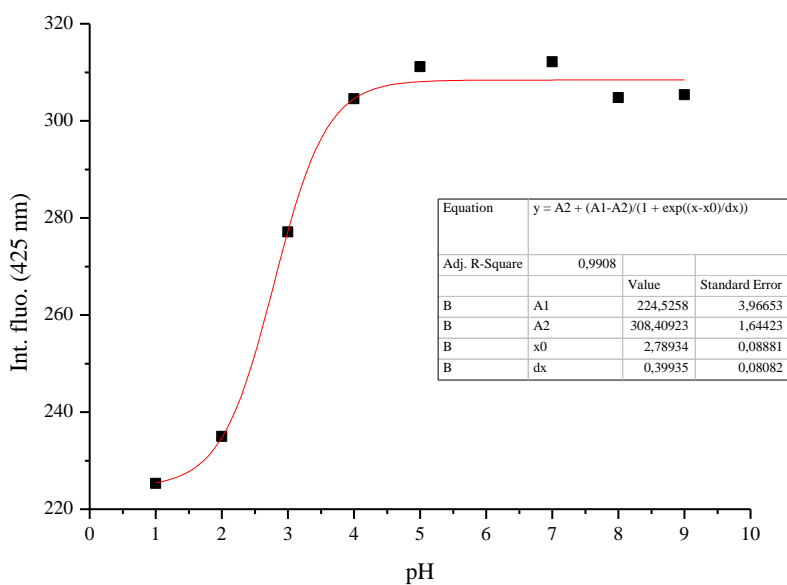
Za optičke kemijske senzore za pH veoma je važna konstanta disocijacije  $K_a$ , koja govori o ravnotežnim koncentracijama iona u otopini. Senzori za pH su karakterizirani  $pK_a$  vrijednosti, koja predstavlja pH pri kojem optički senzor postiže ravnotežu (jednaku koncentraciju) disociranog i nedisociranog oblika u otopini. U blizini  $pK_a$  najveća je osjetljivost optičkog senzora na promjenu pH otopine.  $pK_a$  se grafički može odrediti iz titracijske krivulje (takozvane „S krivulje“) koja prikazuje ovisnost pH o mjerenom svojstvu (volumenu dodane baze, apsorpcije ili emisije elektromagnetskog zračenja i sl.), i to, praćenjem promjene pH u ovisnosti o promjeni mjenenog svojstva (prva derivacija krivulje).

Za izračunavanje  $pK_a$ , korištena je Boltzmanova funkcija (2) koja opisuje sigmoidalnu ovisnost apsorpcije ili emisije na jednoj valnoj duljini o vrijednosti pH.

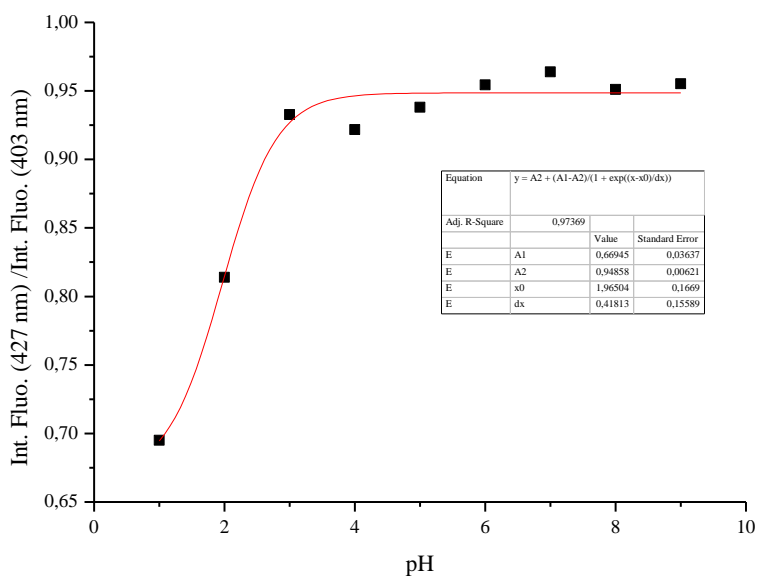
$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x - x_0)/dx}} + A_2 \quad (2)$$

Iz dobivene sigmoidalne funkcije, izračunata je točka infleksije,  $x_0$ , koja odgovara uvjetnoj  $pK_a$  vrijednosti u uvjetima u kojima je izveden eksperiment. Za račun su uzete vrijednosti na valnim duljinama na kojima su izražene spektralne promjene. Dobivene sigmoidalne krivulje za spojeve **2** i **3** prikazane su na **Slici 22.** i **23.** **Slika 22.** pokazuje promjenu intenziteta fluorescencije spoja **2** pri 327 nm o pH, dok je za spoj **3** kao ovisnost o pH uzete vrijednosti omjera intenziteta fluorescencije spoja pri 427 i 403 nm.

Uvjetna  $pK_a$  vrijednost izračunata iz fluorescencijskih mjerenja za spoj **2** iznosi  $pK_a = 2,78$ , a za spoj **3**  $pK_a = 1,96$ . Dinamičko područje rada pH senzora je obično ograničeno na  $pK_a \pm 1,5$ , a dobiveni rezultati ukazuju na mogućnost primjene spojeva kao optičkih pH senzora u kiselom mediju.



**Slika 22.** Promjena intenziteta fluorescencije spoja **2** pri 425 nm.

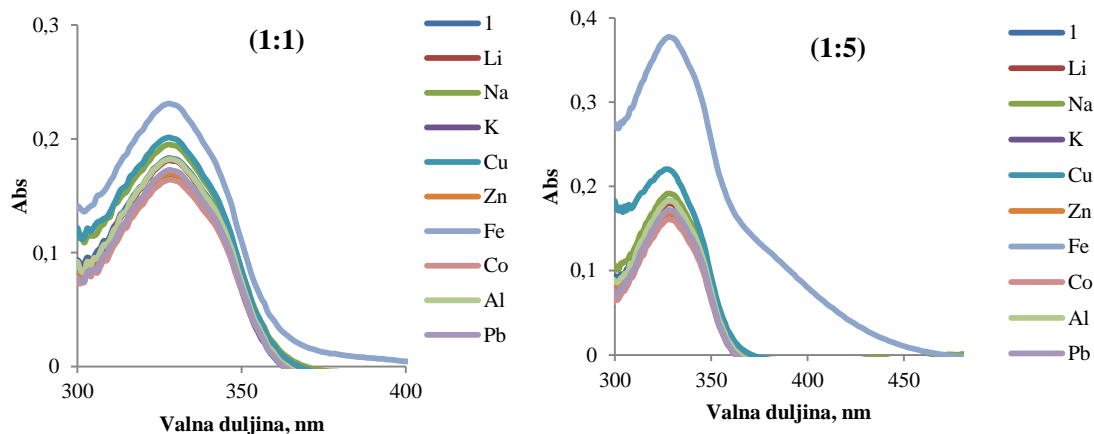


**Slika 23.** Omjer intenziteta fluorescencije spoja **3** pri 427 nm i 403 nm u rasponu pH=1-9.

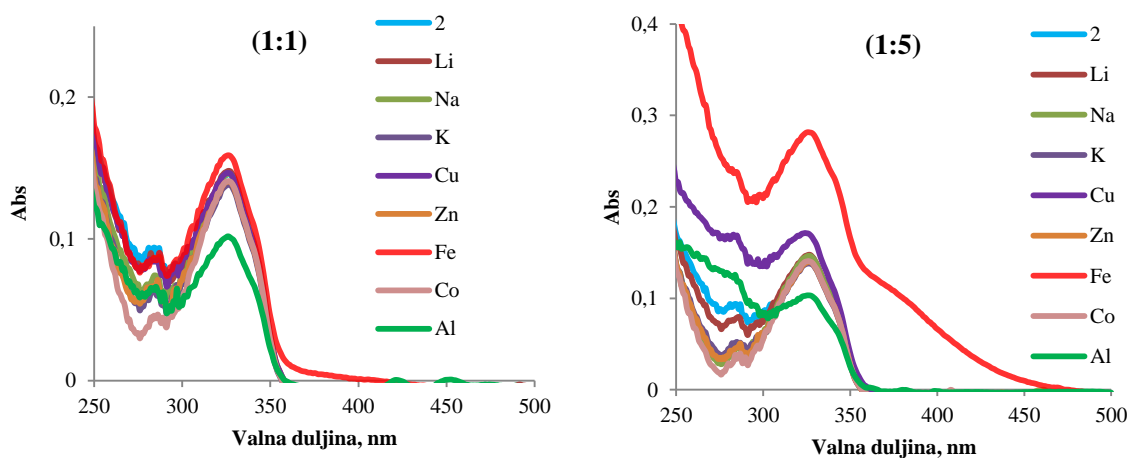
### 4.1.3 Otopine različitih metalnih iona

Za spojeve **1**, **2** i **3** je ispitana mogućnost kompleksiranja iona litija, kalija, natrija, kobalta(II), bakra(II), željeza(III), aluminijska i olova(II). Na sljedećim slikama prikazani su apsorpcijski i emisijski spektri za spojeve **1**, **2** i **3** u prisutnosti raznih metalnih iona i to dodatkom 1,0 i 5,0 ekvivalenata metalnog kationa.

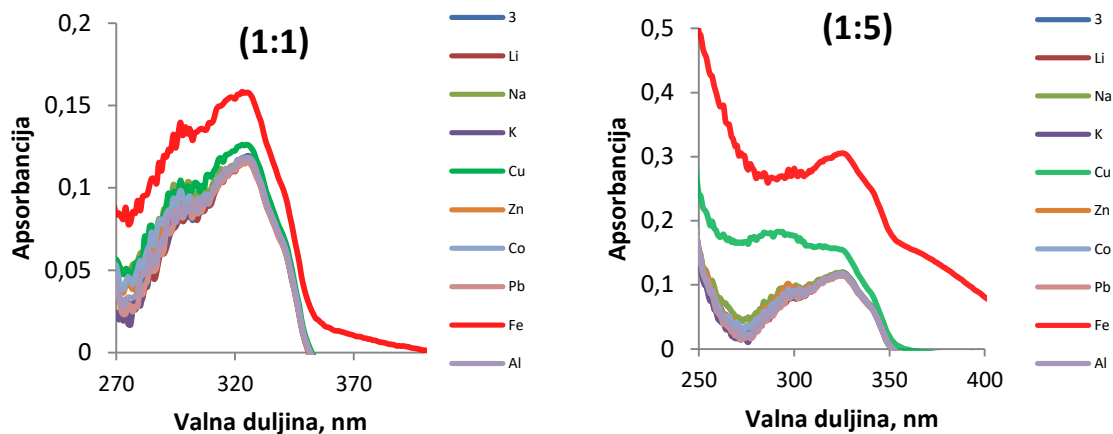
Na Slikama 24.-26 prikazani su apsorpcijski spektri spojeva **1**, **2** i **3** u prisutnosti metalnih kationa. Dodatkom  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  iona u otopinu spojeva **1**, **2** i **3** dolazi do porasta apsorpcije spoja. Na **Slici 25.** vidljivo je kako prisutnost  $\text{Al}^{3+}$  iona uzrokuje smanjenje apsorpcijskog maksimuma spoja **2**. Ostali ispitivani ioni ne uzrokuju značajnije promjene u apsorpcijskim spektrima.



Slika 24. Apсорpcijski spektri spoja **1** u prisutnosti različitih metalnih iona

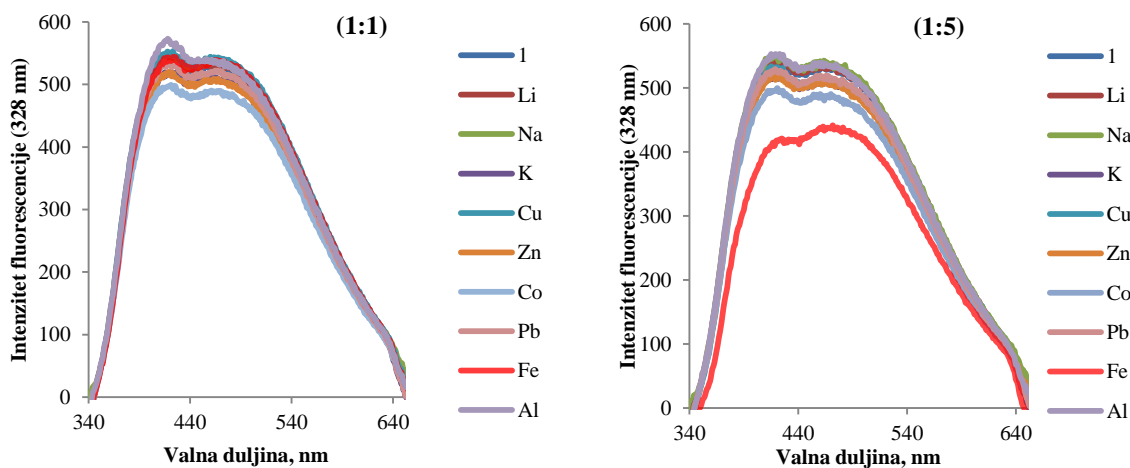


Slika 25. Apсорpcijski spektri spoja **2** dodatkom različitih iona metala



Slika 26. Apsorpcijski spektri spoja **3** u prisutnosti različitih metalnih iona

Na **Slikama 27.-29.** prikazani su emisijski spektri spojeva **1**, **2** i **3** u prisutnosti metalnih kationa. Kod spoja **1** može se uočiti gašenje fluorescencije dodatkom  $\text{Fe}^{3+}$  iona, dok  $\text{Cu}^{2+}$  i ostali ispitivani ioni ne utječu znatno na emisijske spektre.

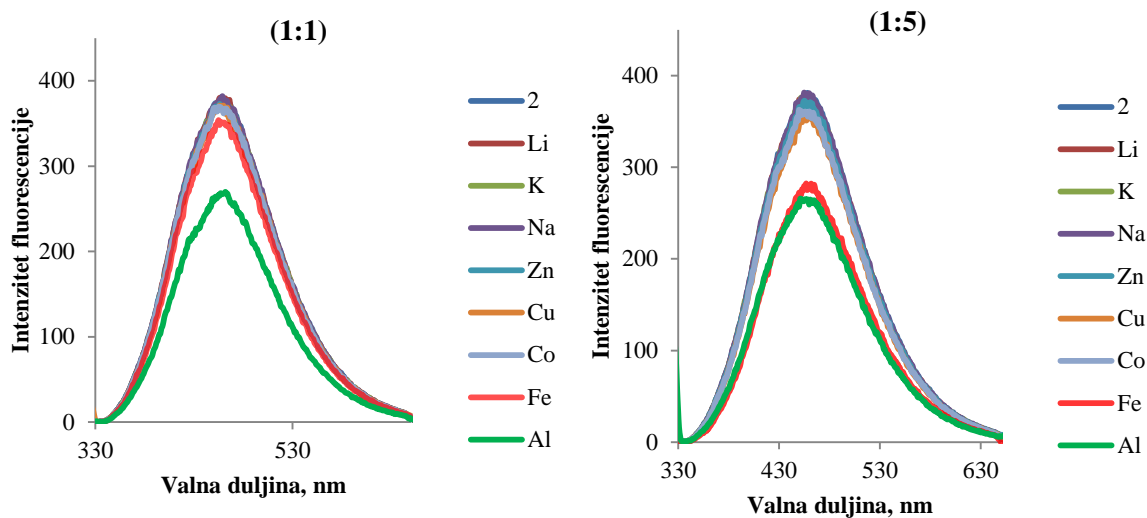


Slika 27. Emisijski spektri različitih metalnih iona sa spojem **1** u omjerima

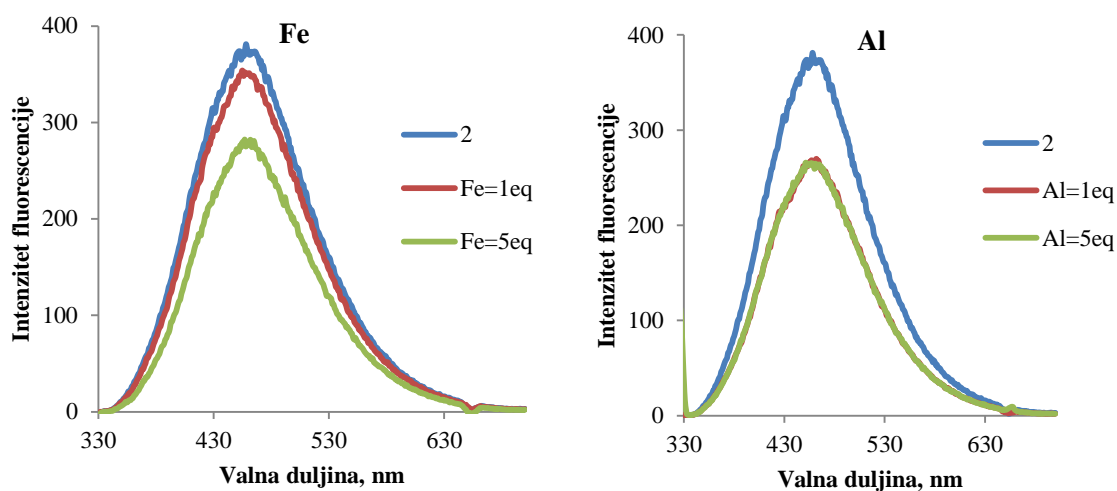
1:1 i 1:5

**Slika 28.** prikazuje emisijske spektre spoja **2** s različitim metalnim ionima u omjerima 1:1 i 1:5. Može se primijetiti da u prisustvu iona  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  dolazi do gašenja fluorescencije, što je prikazano i usporedno na **Slici 28.b)**. Povećanjem koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona postepeno se smanjuje intenzitet fluorescencije (hipokromni pomak), dok u slučaju  $\text{Al}^{3+}$  iona, nakon inicijalnog gašenja fluorescencije, daljnji dodatak  $\text{Al}^{3+}$  iona ne utječe na fluorescenciju. U prisutnosti ostalih ispitivanih metalnih iona nisu uočene značajne promjene u emisijskom spektru.

a)



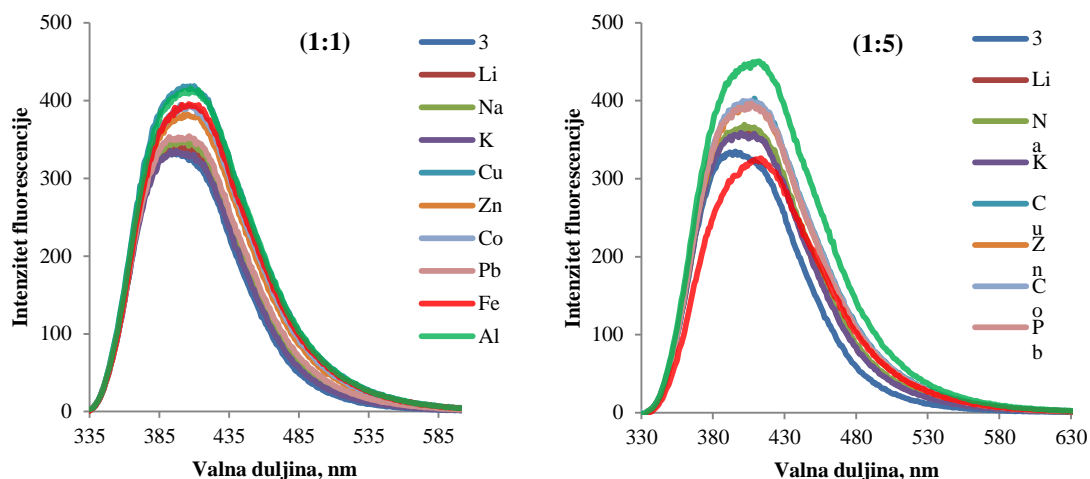
b)



**Slika 28.** Emisijski spektri različitih metalnih iona sa spojem **2** u omjerima 1:1 i 1:5



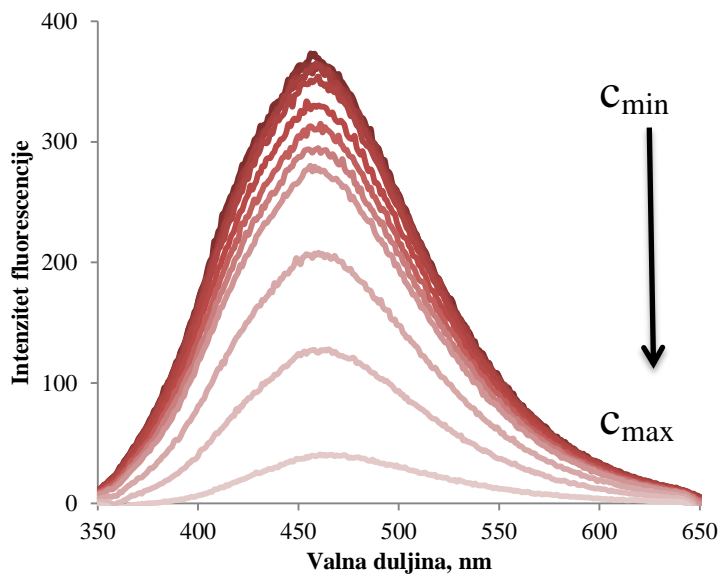
**Slika 29.** prikazuje apsorpcijske i emisijske spektre dodatkom različitih otopina metala u otopinu spoja **3**. Dodatkom 1,0 eq iona  $\text{Fe}^{3+}$  dolazi do povećanja intenziteta fluorescencije i blagog batokromnog pomaka. 5,0 ekvivalenata  $\text{Fe}^{3+}$  iona, s druge strane, smanjuju intenzitet fluorescencije, uz već spomenuti batokromni pomak. U nastavku se nalaze grafički prikazi titracija spoja **2** i **3** ionima  $\text{Fe}^{3+}$ .



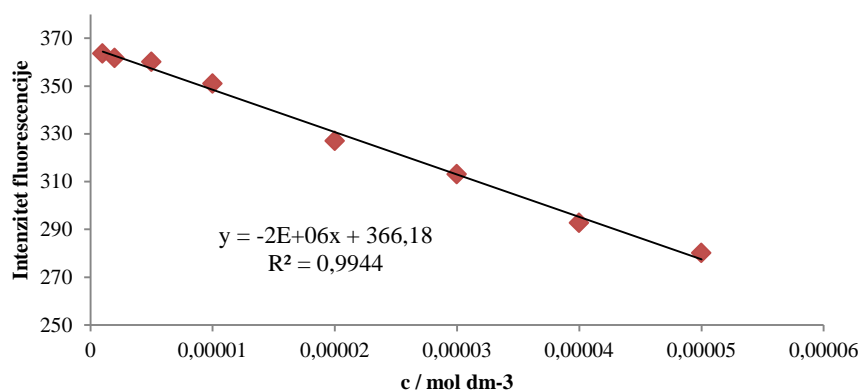
**Slika 29. a)** Apсорpcijski i **b)** emisijski spektri različitih metalnih iona sa spojem **3** u omjerima 1:1 i 1:5

S obzirom da je dodatak  $\text{Fe(III)}$  iona u koncentracijama  $1,0 \times 10^{-5}$  M i  $5,0 \times 10^{-5}$  M uzrokovao vidljive promjene u emisijskim spektrima ispitivanih derivata, provedena je spektroskopska titracija spojeva dodatkom metalnih soli (0,1-50,0 eq) u etanolu pri koncentraciji spoja  $1,0 \times 10^{-5}$  M.

Emisijski spektar titracije **2** sa  $\text{Fe(III)}$  prikazan je na **Slici 30**. Rezultati su pokazali da do značajnog smanjenja intenziteta fluorescencije spoja **2** dolazi dodatkom 50,0 eq Fe, odnosno pri koncentraciji  $\text{Fe(III)}$   $5,0 \times 10^{-4}$  M. Prema tome, na **Slici 31**, prikazana je ovisnost intenziteta fluorescencije na 454 nm o povećanju koncentracije  $\text{Fe(III)}$  iona. Spoj **2** pokazao je linearnu ovisnost intenziteta o koncentraciji u rasponu koncentracija željezovih(III) iona od  $1,0 \times 10^{-6}$  do  $5,0 \times 10^{-4}$  M.

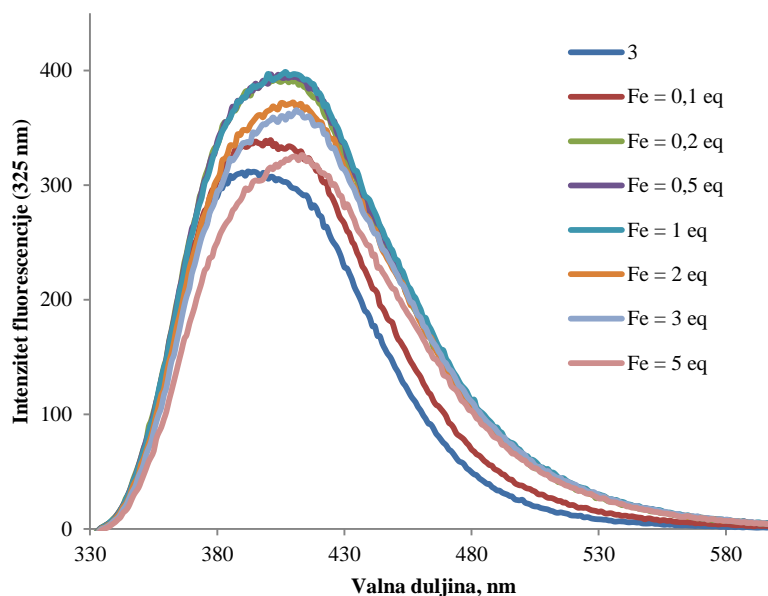


**Slika 30.** Emisijski spektar titracije spoja **2** ionima  $\text{Fe}^{3+}$

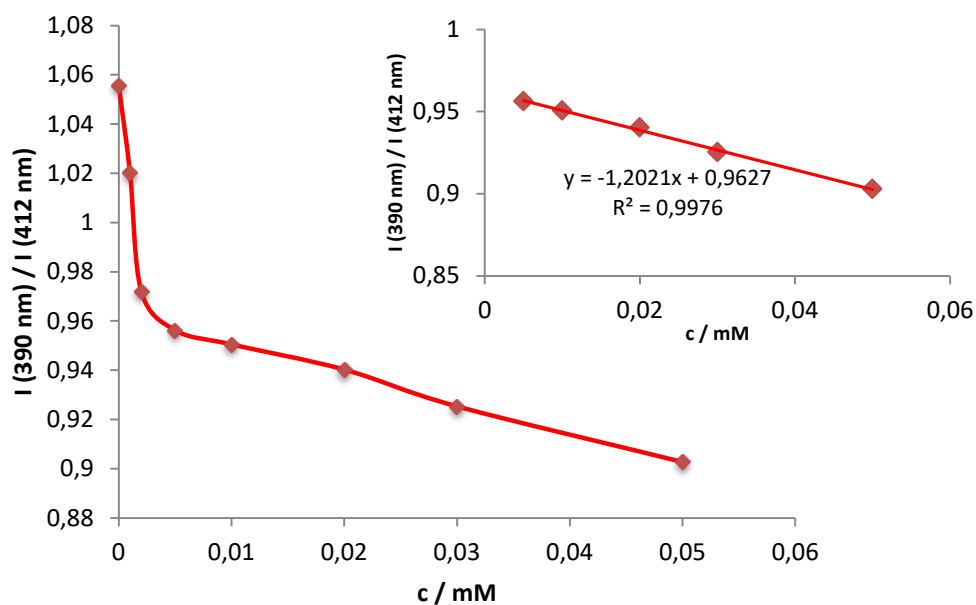


**Slika 31.** Ovisnost intenziteta fluorescencije o koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  za spoj **2**,  $\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$

Emisijski spektar titracije **3** sa  $\text{Fe(III)}$  prikazan je na **Slici 32**. Dodatkom  $\text{Fe}^{3+}$  iona uočen je hiperkromni i batokromni pomak maksimuma emisije s  $390 \text{ nm}$  prema  $405 \text{ nm}$ . Dodatkom  $2 \text{ eq Fe}^{3+}$  iona, fluorescencija se gasi, uz pomak prema još većim valnim duljinama (do  $412 \text{ nm}$ ). **Slika 33** prikazuje ovisnost intenziteta fluorescencije o koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  za spoj **3**. U području od  $0,005 \text{ mM}$  pa do  $0,05 \text{ mM}$  možemo linearizirati ovisnost intenziteta fluorescencije o koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  iona u otopini. Iz toga se može zaključiti kako spoj **3** pokazuje potencijalna senzorska svojstva na području od  $0,005$  do  $0,05 \text{ mM Fe}^{3+}$ .



**Slika 32.** Emisijski spektar titracije spoja **3** ionima  $\text{Fe}^{3+}$



**Slika 33.** Ovisnost intenziteta fluorescencije o koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  za spoj **3**,  $\lambda_{ex} = 325 \text{ nm}$

Spojevi **2** i **3** su pokazali zanimljive spektralne promjene u prisutnosti  $\text{Fe(III)}$  iona. Da bi se ispitala mogućnost njihova korištenja kao senzora za  $\text{Fe(III)}$  ione, potrebno je provesti dodatna detaljnija ispitivanja.

## **5. ZAKLJUČAK**

- Ispitana je potencijalna primjena novih dušikovih heteroaromata, 4-metil-7-(4-(4-metoksifenil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)-2*H*-kromen-2-ona **1**, 4-metil-7-(4-(*p*-tolil)-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)-2*H*-kromen-2-ona **2** i 4-(1-(4-metil-2-okso-2*H*-kromen-7-il)-1*H*-1,2,3-triazol-4-il)benzaldehyda **3** kao potencijalnih fluorescentnih senzorskih molekula za određivanje pH i metalnih iona.
- Ispitan je utjecaj različitih otapala na spektroskopska svojstva novopripremljenih spojeva te je etanol odabran kao otapalo za sva daljnja ispitivanja.
- Kako bi se ispitala mogućnost primjene spojeva **1**, **2** i **3** kao optičkih pH senzora, ispitana je promjena njihovih spektroskopskih svojstava ovisno o vrijednosti pH otopine korištenjem UV/Vis i fluorescencijske spektrofotometrije pri koncentraciji spojeva  $1,0 \times 10^{-5}$  M.
- Promjene fluorescencije s porastom pH vrijednosti kod spojeva **2** i **3** ukazuju na njihovu potencijalnu primjenu kao pH senzora u kiselom području.
- Za spojeve **1**, **2** i **3** ispitana je mogućnost kompleksiranja iona litija, kalija, natrija, kobalta(II), bakra(II), željeza(III), aluminijskih i olova(II) pomoću jednog, odnosno pet ekvivalenata navedenih kationa.
- Dodatak željezovih (III) i aluminijskih kationa u otopinu spoja **2** uzrokuje gašenje fluorescencije.
- Titracijom spoja **2** i **3** Fe(III) ionima utvrđena je linearna ovisnost koncentracije Fe(III) iona i intenziteta fluorescencije spoja **2** u rasponu koncentracija Fe(III) od 0,001 mM do 0,5 mM, odnosno kod spoja **3** u rasponu koncentracija 0,005 do 0,05 mM.
- Spojevi **2** i **3** pokazuju potencijalna senzorska svojstva na ione Fe<sup>3+</sup>, no potrebno je provesti dodatna ispitivanja novopripremljenih spojeva.

## **6. LITERATURA**

1. Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F., CHEMICAL SENSORS DEFINITIONS AND CLASSIFICATION. *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63 (9), 1247-1250.
2. Lobnik, A., Turel, M., Urek, Š. K., Optical Chemical Sensors: Design and Applications. Wang, W., *Advances in Chemical Sensors, Rijeka, InTech* **2012**, 4-6.
3. Jeronimo, P. C. A.; Araujo, A. N.; Montenegro, M., Optical sensors and biosensors based on sol-gel films. *Talanta* **2007**, 72 (1), 13-27.
4. Lukowiak, A.; Streck, W., Sensing abilities of materials prepared by sol-gel technology. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, 50 (2), 201-215.
5. Seitz, W. R., CHEMICAL SENSORS BASED ON IMMOBILIZED INDICATORS AND FIBER OPTICS. *Crc Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1988**, 19 (2), 135-173.
6. Pine, S. H., Ultraljubičasta i vidljiva spektroskopija. In *Organska kemija*, McGraw-Hill, Inc.: 1994.; Vol. 5, pp 1113-1114.
7. Škorić, I., Molekulska spektroskopija (interna skripta), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2013., str. 28-29.
8. Demchenko, A. P., Introduction to fluorescence sensing. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009.**, 395, 1195-1196.
9. Godbey, W. T., *An Introduction to Biotechnology*. Academic Press: 2014; p 436.
10. Hisamoto, H., Ion-selective optodes: current developments and future prospects. *Trac-Trends Anal. Chem.* **1999**, 18 (8), 513-524.
11. Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B., Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, 40 (11), 2004-+.
12. Saftić, D., Krstulović, L., Bajić M., Žinić, B., 1,3-Dipolarna cikloadicija (I. dio): Dobivanje 1,2,3-triazolnih derivata unukleozidnoj kemiji. *Kem. Ind.* 64 (9-10) **2015**, 481-498.
13. Tir, N., Bioortogonalne klik-reakcije, Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. **2017**, 4-5.
14. Liang, L. Y.; Astruc, D., The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) "click" reaction and its applications. An overview. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (23-24), 2933-2945.
15. Ahlquist, M.; Fokin, V. V., Enhanced reactivity of dinuclear Copper(I) acetylides in dipolar cycloadditions. *Organometallics* **2007**, 26 (18), 4389-4391.

16. Haldon, E.; Nicasio, M. C.; Perez, P. J., Copper-catalysed azide-alkyne cycloadditions (CuAAC): an update. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13* (37), 9528-9550.
17. Juricek, M.; Kouwer, P. H. J.; Rowan, A. E., Triazole: a unique building block for the construction of functional materials. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (31), 8740-8749.
18. Li, H. Q.; Cai, L.; Chen, Z., *Coumarin-Derived Fluorescent Chemosensors*. Intech Europe: Rijeka, 2011; p 121-150.
19. Song, Y. X.; Chen, Z.; Li, H. Q., Advances in Coumarin-Derived Fluorescent Chemosensors for Metal Ions. *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16* (22), 2690-2707.
20. Lau, Y. H.; Rutledge, P. J.; Watkinson, M.; Todd, M. H., Chemical sensors that incorporate click-derived triazoles. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2848-2866.
21. Ho, I. T.; Lai, T. L.; Wu, R. T.; Tsai, M. T.; Wu, C. M.; Lee, G. H.; Chung, W. S., Design and synthesis of triazolyl coumarins as Hg<sup>2+</sup> selective fluorescent chemosensors. *Analyst* **2012**, *137* (24), 5770-5776.
22. Ngororabanga, J. M. V.; Du Plessis, J.; Mama, N., Fluorescent Polymer Incorporating Triazolyl Coumarin Units for Cu<sup>2+</sup> Detection via Planarization of Ict-Based Fluorophore. *Sensors* **2017**, *17* (9), 13.
23. Shaily; Kumar, A.; Parveen, I.; Ahmed, N., Highly selective and sensitive coumarin-triazole-based fluorometric "turn-off" sensor for detection of Pb<sup>2+</sup> ions. *Luminescence* **2018**, *33* (4), 713-721.
24. Joshi, S.; Kumari, S.; Sarmah, A.; Sakhuja, R.; Pant, D. D., Solvatochromic shift and estimation of dipole moment of synthesized coumarin derivative: Application as sensor for fluorogenic recognition of Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions in aqueous solution. *J. Mol. Liq.* **2016**, *222*, 253-262.
25. Maity, D.; Govindaraju, T., Conformationally Constrained (Coumarin-Triazolyl-Bipyridyl) Click Fluoroionophore as a Selective Al<sup>3+</sup> Sensor. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (16), 7229-7231.
26. Yapici, N. B.; Mandalapu, S. R.; Chew, T. L.; Khuon, S.; Bi, L. R., Determination of intracellular pH using sensitive, clickable fluorescent probes. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22* (7), 2440-2443.
27. 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.



## ŽIVOTOPIS

Dominik Varga [REDACTED] Osnovnoškolsko obrazovanje stekao je pohađajući III. Osnovnu školu u Bjelovaru, a 2010. godine upisuje Gimnaziju Bjelovar.

Po završetku srednje škole, upisuje 2014. godine preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Kao student preddiplomskog studija obavlja ulogu demonstratora na kolegijima Opća kemija, Opća i anorganska kemija, Fizikalna kemija, Fizikalna kemija I i Fizikalna kemija II. Akademske godine 2016./2017. obnaša dužnost studentskog pravobranitelja, a godinu dana kasnije dužnost predsjednika Studentskog zbora Fakulteta te tajnika „Sportske udruge Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije – Tigrovi“.

2018. godine bio je glavni organizator Znanstveno – sportskog natjecanja tehnoloških fakulteta, „Tehnologijada“, a od prve godine na studiju član je stolnoteniske ekipe Fakulteta s kojom je osvojio naslov prvaka Sveučilišta u Zagrebu.