

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišni preddiplomski studij

Leo Dorogi

OPTIČKI SENZORI ZA ODREĐIVANJE IONA TEŠKIH
METALA TEMELJENI NA BENZIMIDAZOLU I
BENZTIAZOLU

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Svjetlana Krištafor

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Svjetlana Krištafor

dr. sc. Petar Kassal, poslijedoktorand

doc. dr. sc. Tatjana Gazivoda Kraljević

Zagreb, 2015.

Zahvaljujem svojoj mentorici dr. sc. Svjetlani Krištafor na vodstvu i odabiru teme završnog rada. Srdačno zahvaljujem mag. appl. chem. Emi Horak, na strpljenju i nesebičnoj pomoći, te brojnim uputama i savjetima prilikom pisanja i izrade završnog rada. Također, zahvaljujem i ostalim djelatnicima Zavoda za opću i anorgansku kemiju.

Osim toga, zahvaljujem svojim roditeljima i sestri, kolegama i prijateljima koji su bili iznimna podrška tijekom mog studija.

Sažetak

Optički kemijski senzori za određivanje iona teških metala vrlo su bitni i atraktivni za znanost i industriju. Mogućnost njihove jednostavne i brze upotrebe na terenu te visoka selektivnost i preciznost, osnovne su karakteristike takvih senzora.

Molekule temeljene na benzimidazolu i benzotiazolu često se koriste u optičkim sensorima kao kromofori i / ili receptori za teške metale, jer mnoge pokazuju optičku aktivnost, kao i specifično vezanje nekih iona. U ovom radu predstavljani su najznačajniji optički kemijski senzori za teške metale bazirani na benzimidazolu i benzotiazolu razvijeni u zadnjih par godina. Također je objašnjeno njihovo djelovanje te predložena sinteza novih derivata benzimidazola i benzotiazola za uporabu u optičkim kemijskim sensorima.

Ključne riječi:

Benzimidazol

Benzotiazol

Optički senzori

Teški metali

Summary

Optical sensors for heavy metal detection are interesting both for science and industry. The main advantages of such sensors are the possibility of their simple and rapid use on the field and their selectivity and precision.

Benzimidazole and benzothiazole based molecules are very interesting for optical sensor applications due to their optical activity and specific bonding with heavy metal ions. This work gives a preview of some of the discoveries made in the last few years. Also, basic principles of heavy metal sensors are explained and the synthesis of novel molecular sensor with benzothiazole core is proposed.

Keywords:

Benzimidazole

Benzothiazole

Optical sensors

Heavy metals

Sadržaj:

1. Uvod.....	1
2. Opći dio.....	3
2.1. Kemijski senzori	4
2.1.1. Podjela kemijskih senzora.....	5
2.2. Optički senzori	6
2.3. Teški metali.....	8
2.3.1. Optički kemijski senzori za određivanje metala	9
2.4. Benzazoli i njihovi derivati	10
2.4.1. Benzimidazol	10
2.4.2. Benzotiazol	11
3. Literaturni pregled	12
3.1. Optički kemijski senzori za određivanje teških metala temeljeni na benzimidazolu	13
3.1.1. Optički kemijski senzori za određivanje ione bakra temeljeni na benzimidazolu	13
3.1.2. Optički kemijski senzori za određivanje cinka temeljeni na benzimidazolu ..	17
3.1.3. Optički kemijski senzori za određivanje kroma temeljeni na benzimidazolu	19
3.1.4 Optički kemijski senzori za određivanje željeza temeljeni na benzimidazolu	22

3.2. Optički kemijski senzori za određivanje iona teških metala temeljeni na benzotiazolu	25
3.2.1. Optički kemijski senzori za određivanje iona bakra temeljeni na benzotiazolu	25
3.2.2. Optički kemijski senzori za određivanje iona žive temeljeni na benzotiazolu .	26
4. Rasprava.....	33
5. Zaključak.....	37
6. Literatura.....	39
ŽIVOTOPIS.....	43

1. Uvod

Optički kemijski senzori su uređaji čije se djelovanje temelji na mjerenju elektromagnetskog zračenja za dobivanje informacija o analitu. Optički senzori najčešće koriste svojstvo molekula da fluoresciraju određene valne duljine prilikom kompleksiranja tih molekula s analitom.

Derivati benzimidazola i benzotiazola imaju mogućnost da selektivno ili specifično kompleksiraju ione teških metala. Zbog izuzetno izraženih i zanimljivih optičkih svojstava, kompleksiranje metala dovodi do promjene apsorpcijskih ili fluorescencijskih svojstava spoja, što se često može uočiti i golim okom. Zbog toga su optički senzori temeljeni na benzimidazolu i benzotiazolu atraktivni za istraživanje mnogim istraživačima diljem svijeta.

U ovom radu predstavljani su derivati benzimidazola i benzotiazola kao optički senzori za određivanje teških metala. Predstavljen je literaturni pregled najznačajnijih istraživanja u području optičkih senzora temeljenih na benzimidazolu i benzotiazolu te je objašnjeno njihovo djelovanje. Na poslijetku, predloženi su novi derivati benzimidazola i benzotiazola kao potencijalni optički senzori za određivanje teških metala.

2. Opéi dio

2.1. Kemijski senzori

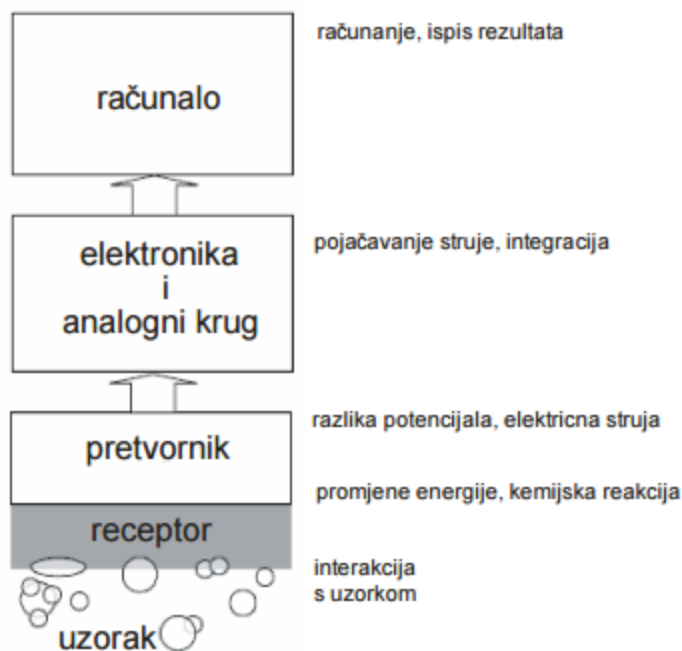
Senzori su uređaji koji pretvaraju neku fizičku veličinu u drugu veličinu koja se lako obrađuje (najčešće električni signal). **Kemijski senzori** su uređaji koji pretvaraju kemijski signal (npr. koncentraciju analita) u mjerljive fizičke signale, poput struje, apsorbancije, ili neke druge varijable [1].

Kemijski senzori moraju biti visoko selektivni, osjetljivi, reverzni, jeftini, moraju omogućavati kontinuirano mjerenje te moraju biti pouzdani bez obzira na uvjete u analiziranom sustavu [2]. Selektivni senzori su oni koji reagiraju na mali broj analita u uzorku, dok su osjetljivi senzori oni koji jače reagiraju na manju promjenu koncentracije.

Kemijski senzori u sebi sadrže aktivnu tvar (receptor), osjetljivu na određenu kemijsku vrstu, te pretvornik (transformator) signala, koji ima ulogu preoblikovanja signala u mjerljivi signal na instrumentu.

Prema mjerenom svojstvu receptore možemo podijeliti na:

- Receptore koji mjere fizikalna svojstva – adsorpciju, temperaturu, vodljivost, indeks loma.
- Receptore temeljene na kemijskim reakcijama – signal nastaje kao posljedica kemijske reakcije.
- Receptori koji se temelje na biokemijskim reakcijama – signal je izazvan biokemijskim reakcijama.



Slika 1. Shema senzorskog sustava

2.1.1. Podjela kemijskih senzora

Prema principu rada senzore možemo podijeliti na [3]:

1. **Elektrokemijske** – senzori koji se temelje na mjerenju promjene električnih svojstava koji su nastali kao posljedica elektrokemijske reakcije analita sa elektrodom.
2. **Električne** – senzori koji mjere promjene električnih svojstava koji nisu nastali kao posljedica kemijske reakcije analita sa elektrodom.
3. **Senzore osjetljive na promjenu mase** – senzori koji pretvaraju promjenu mase u signal koristeći na primjer piezoelektrični efekt.

4. Optičke senzore – senzori koji detektiraju promjenu optičkih svojstava kao posljedica interakcije s analitom.

5. Ostale senzore – senzori koji detektiraju promjenu temperature, x-zrake, zvučne valove i dr.

2.2. Optički senzori

Optički senzori su vrsta senzora koja koristi elektromagnetsko zračenje za detekciju analita u uzorku. Mogu se temeljiti na mjerenju apsorpcije, refrakcije, difrakcije, luminiscencije, fluorescencije, indeksa loma, intenziteta svjetlosti i slično.

Optički senzori su postali vrlo zanimljivi znanosti i industriji u zadnjih nekoliko godina. Prednost potencijalnih optičkih senzora jest ta da su malih dimenzija, pa se mogu koristiti "*in situ*", odnosno na licu mjesta, na terenu, a istovremeno su precizni, pouzdani i brzi. Osim toga optički senzori mogu mjeriti široki raspon elektromagnetskog zračenja, ovisno o konstrukciji.

Posebno zanimljiva skupina optičkih senzora su ion selektivni kemijski optički senzori (ion selektivne optode). Njihova najveća prednost je selektivnost prema određenoj kemijskoj vrsti koja se temelji na selektivnom kompleksiranju između ionofora i iona metala koji se određuje. Razvoj ion selektivnih optoda usko je povezan sa razvojem ion selektivnih polimernih membrana koje se koriste u ion selektivnim elektrodama [4].

Optičke senzore možemo podijeliti prema vrsti promatranih optičkih svojstava:

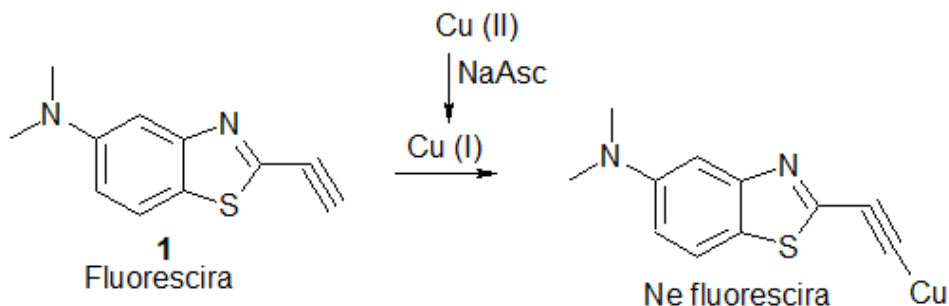
1. Fluorescencija – mjeri se promjena fluorescencije analita ili spoja analita sa senzornom molekulom.
2. Apsorpcija – mjeri se promjena apsorbancije uzorka.
3. Refraktometrija – mjeri se promjena indeksa loma sa promjenom koncentracije analita.
4. Refleksija – mjeri se intenzitet reflektirane svjetlosti.
5. Luminiscencija – mjeri se intenzitet svjetlosti nastale kemijskom reakcijom.
6. Fototermalni efekt – mjeri se promjena temperature nastale kao posljedica interakcije fotona sa analitom.

Mnogi optički kemijski senzori koriste optičke kablove da prenesu signal od receptora do pretvornika. Općenito ih možemo podijeliti na [5]:

Intrinzične – izravno mjere neka svojstva analita – primjerice fluorescenciju ili apsorpciju elektromagnetskog zračenja.

Ekstrinzične – mjerenje se odvija preko posrednika a signal je posljedica interakcije analita i posrednika. Ekstrinzični optički kemijski senzori su češći od intrinzičnih jer analit sam po sebi često ne pokazuje mjerljiva optička svojstva, a sam senzor (odnosno molekula receptora koja pokazuje mjerljiva optička svojstva) reagira sa analitom čime se mijenja jedno od optičkih svojstava koje se mjeri [5].

Primjer ekstrinzičnog senzora je senzor za Cu(I) ione temeljen na dimetilaminobenzotiazol alkinu (spoj **1**). Spoj **1** fluorescira, no u prisutnosti Cu(I) iona koji se na njega vežu fluorescencija se gasi [6].



Slika 2. Dimetilaminobenzotiazol alkin i gašenje fluorescencije nakon vezanja sa Cu(I) ionima [6].

2.3. Teški metali

Teški metali su metali čija gustoća prelazi 5 g/cm^3 pri standardnim uvjetima [7]. Među njih ubrajamo kadmij(Cd), krom(Cr), živu(Hg), arsen(As), bakar(Cu), olovo(Pb), cink(Zn), željezo(Fe), kositar(Sn) i mnoge druge.

Neki teški metali su esencijalni za normalno funkcioniranje organizma (primjerice bakar [6], željezo ili cink), ali u većim količinama mogu izazvati razne bolesti. Također, mnogi teški metali su izrazito toksični za organizme, primjerice živa, arsen, kadmij ili aluminij koji se povezuje sa Alzheimerovom bolesti [8]. Teški ioni predstavljaju problem u okolišu, gdje su se počeli nakupljati u većim količinama s razvojem industrije i prometa. Teški ioni imaju dugo vrijeme zadržavanja u okolišu – oko 100 godina u kori [7]. Zbog navedenih razloga ne začuđuje da je sve veća zainteresiranost za razvoj optičkih senzora za određivanje teških iona u zadnjih par godina.

2.3.1. Optički kemijski senzori za određivanje metala

Optički kemijski senzori za određivanje metala najčešće se temelje na svojstvu fluorescencije neke molekule. Spoj fluorescentne molekule sa ionom teškog metala može dovesti do gašenja fluorescencije [5] ili do jačanja intenziteta fluorescencije [9]. Senzori detektiraju tu promjenu u sustavu i pretvaraju ju u obradivi signal. Do promjene u fluorescenciji molekule može doći zbog izmjene elektrona (odnosno naboja) s metalom, zbog izmjene energije s metalom, ili zbog formiranja ili raspada ekscimera [8]. Ekscimeri su kratkoživuće, energetske bogate molekule u pobuđenom stanju. Njihovim raspadom oslobađa se energija u obliku elektromagnetskog zračenja koje se može detektirati. Metali također mogu prekinuti foto inducirani prijenos elektrona (engl. *Photo induced electron transfer* – PET) molekule zbog čega kompleks počinje fluorescirati [10]. Foto inducirani prijenos elektrona je proces pri kojem energija koju molekula primi od fotona prijeđe na elektron koji potom može prijeći u viši energetski nivo ili prijeći na drugu funkcionalnu skupinu unutar molekule ili na molekulu s kojom je spoj u kontaktu [11]. Osim PET procesa metali prilikom kompleksiranja s nekim spojevima mogu uzrokovati prekid unutar molekuskog prijenosa protona (engl. *Excited state intermolecular proton transfer* – ESIPT) čime prekidaju fluorescenciju [12]. ESIPT je proces kod kojeg se odvija prijenos protona unutar molekule uslijed apsorpcije zračenja određene valne duljine. Osim PET i ESIPT procesa metali mogu utjecati na fluorescenciju molekula koje fluoresciraju ICT i MICT mehanizmom. ICT mehanizam (engl. *Internal charge transfer mechanism*) podrazumijeva prijenos naboja unutar molekule prilikom čega se oslobađaju

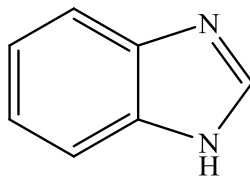
fotoni. MICT mehanizam (engl. *Metal induced charge transfer*) je mehanizam sličan PET mehanizmu, no nositelj energije za prijenos naboja je ion metala, a ne foton.

2.4. Benzazoli i njihovi derivati

Benzazoli su skupina heterocikličkih spojeva kod kojih je na benzensku jezgru spojen azolni prsten. U tu skupinu spadaju benzimidazol, benzoksazol i benzotiazol. Benzazoli imaju široko područje primjene, od farmacije, medicine, primjene u kemijskim senzorima i dr.

2.4.1. Benzimidazol

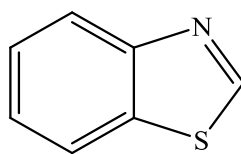
Benzimidazol je spoj koji spada u skupinu benzazola. To je heterociklička molekula sastavljena od benzenskog prstena spojenog sa imidazolnim prstenom. Benzimidazol ima velik značaj u farmaciji i medicinskoj kemiji jer je dobar ligand, osobito za ione kobalta. Zbog svoje sličnosti sa purinom derivati benzimidazola koriste se kao antibiotici [13]. Zbog toga i zbog drugih upotreba benzimidazolna skupina je jedna od najčešće sintetiziranih organskih skupina [14]. Supstitucijom elektron donorskih skupina poput amino skupine, hidroksilne skupine, ili razne -OR skupine, povećava se reaktivnost derivata benzimidazola [13]. Derivati benzimidazola koji sadrže π -konjugirane veze često pokazuju svojstvo fluorescencije.



Slika 3. Benzimidazol

2.4.2. Benzthiazol

Benzthiazol je spoj iz skupine benzazola. Molekula benzthiazola je fuzionirani spoj benzenske jezgre i thiazola. Molekula benzthiazola je neutralna molekula s delokaliziranim elektronima, a najveće vrijednosti naboja u molekuli se nalaze na atomima dušika i sumpora u molekuli. Derivati benzthiazola mogu se pripremiti zatvaranjem thiazolnog prstena iz nekog derivata benzena ili reakcijama na već postojećoj benzthiazolnoj jezgri [15]. Derivati benzthiazola se poput derivata benzimidazola koriste u farmaciji i medicini zbog svojeg antibiotskog, protuupalnog i analgetičkog djelovanja [16]. Azo derivati benzthiazola zanimljivi su kao bojila, osobito u tekstilnoj industriji.



Slika 4: Benzthiazol

3. Literaturni pregled

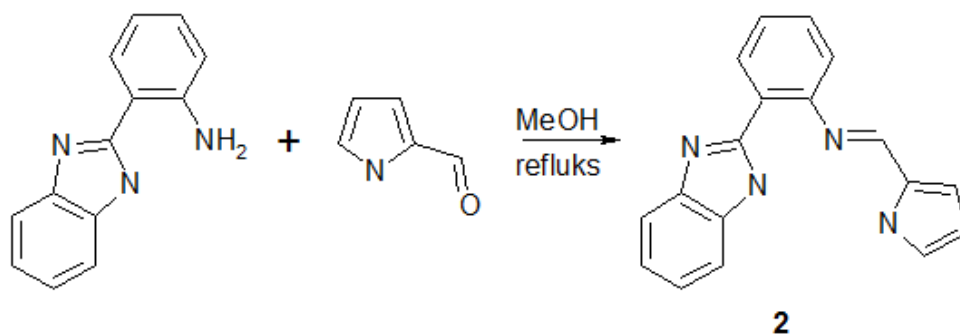
3.1. Optički kemijski senzori za određivanje teških metala temeljeni na benzimidazolu

Mnogi derivati benzimidazola pokazuju svojstvo fluorescencije, što se može iskoristiti kao temelj za razvoj optičkih kemijskih senzora. Ioni teških metala potom reagiraju s molekulom derivata benzimidazola, što se može detektirati kao promjena optičkih svojstava novonastalog kompleksa.

3.1.1. Optički kemijski senzori za određivanje ione bakra temeljeni na benzimidazolu

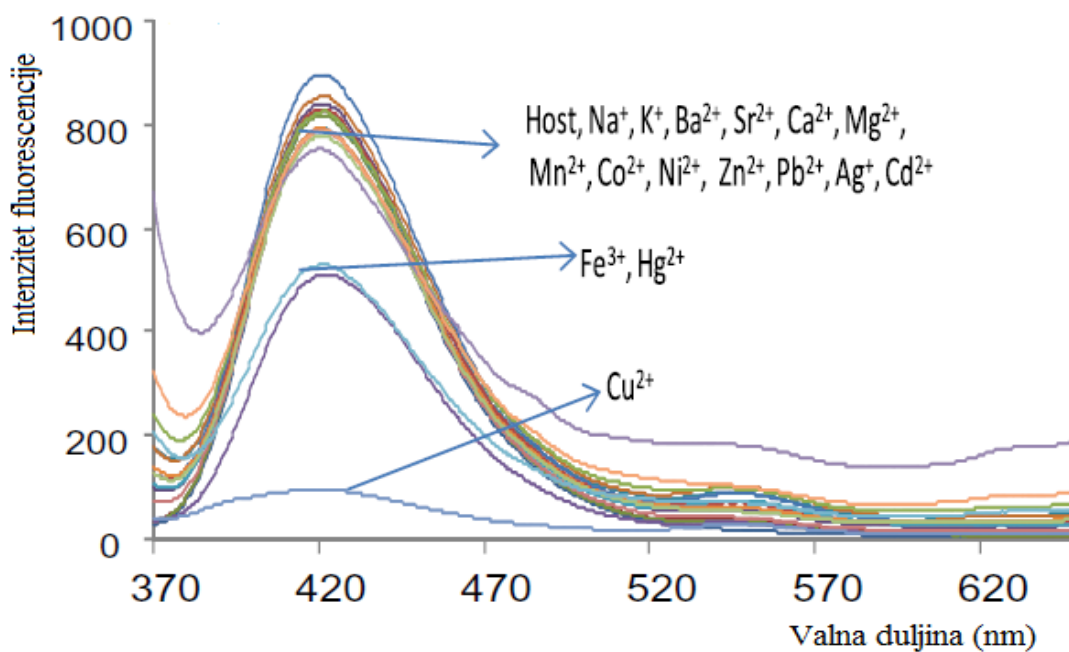
Bakar je jedan od esencijalnih elemenata u ljudskom organizmu. Aktivator je i sastavni dio mnogih enzima. Osim toga, bakar ima široku upotrebu u mnogim legurama, kao vodič električne energije, kao vodič topline i drugo.

Pripravljene su neki fluorescentni spojevi koji pokazuju selektivno vezanje bakra uz gašenje fluorescencije. Spoj **2** pripremljen je reakcijom kondenzacije 2-(2-aminofenil)-benzimidazola i pirol-2-karbaldehida u metanolu (slika 5.) [10].



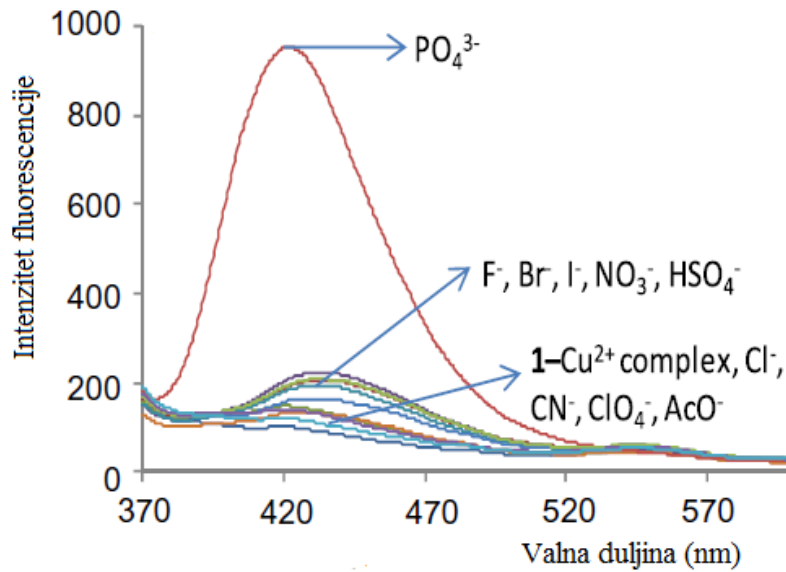
Slika 5. Sinteza spoja **2** [10].

Spoj **2** reagira sa mnogim ionima metala, no pokazuje najveće gašenje fluorescencije u otopini koja sadrži bakrove ione (slika 6.)

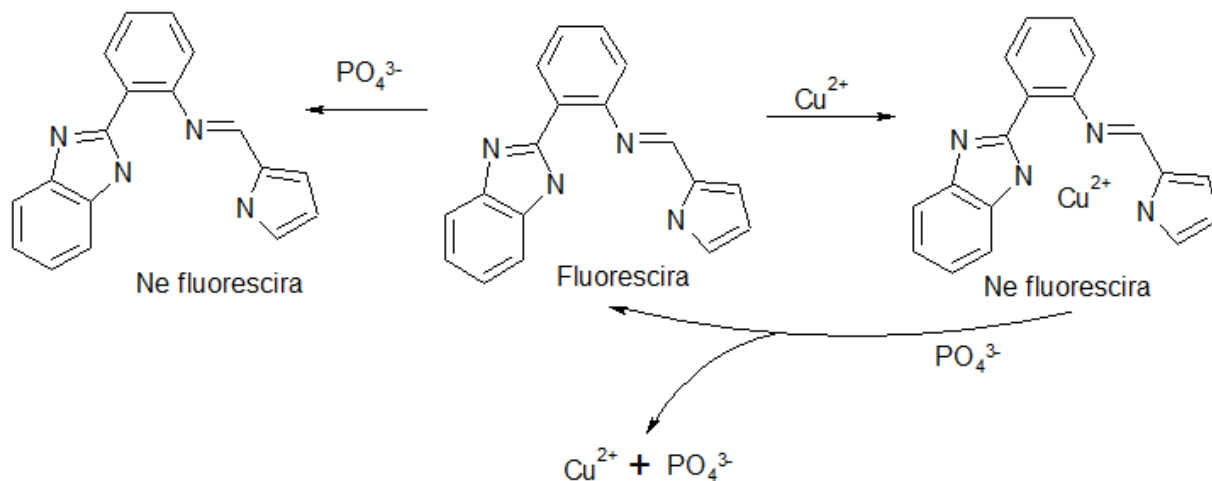


Slika 6. Prikaz gašenja fluorescencije spoja **2** u otopinama raznih iona, preuzeto iz [10].

Spoj **2** u smjesi s bakrom može se koristiti kao i senzor za fosfatne ione. Fosfatni ioni uzrokuju porast intenziteta fluorescencije iz smjese spoja **2** s bakrovim ionima. Pretpostavlja se da fosfatni ioni vežu na sebe prethodno vezane ione bakra čime ih uklanjaju iz kompleksa sa spojem **2** (slika 8.) [10].

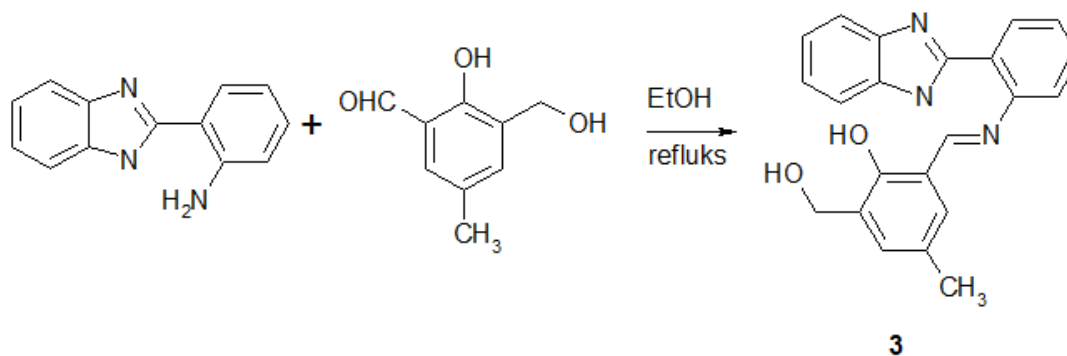


Slika 7. Porast fluorescencije nakon vezanja iona bakra na fosfatne ione, preuzeto iz [10].



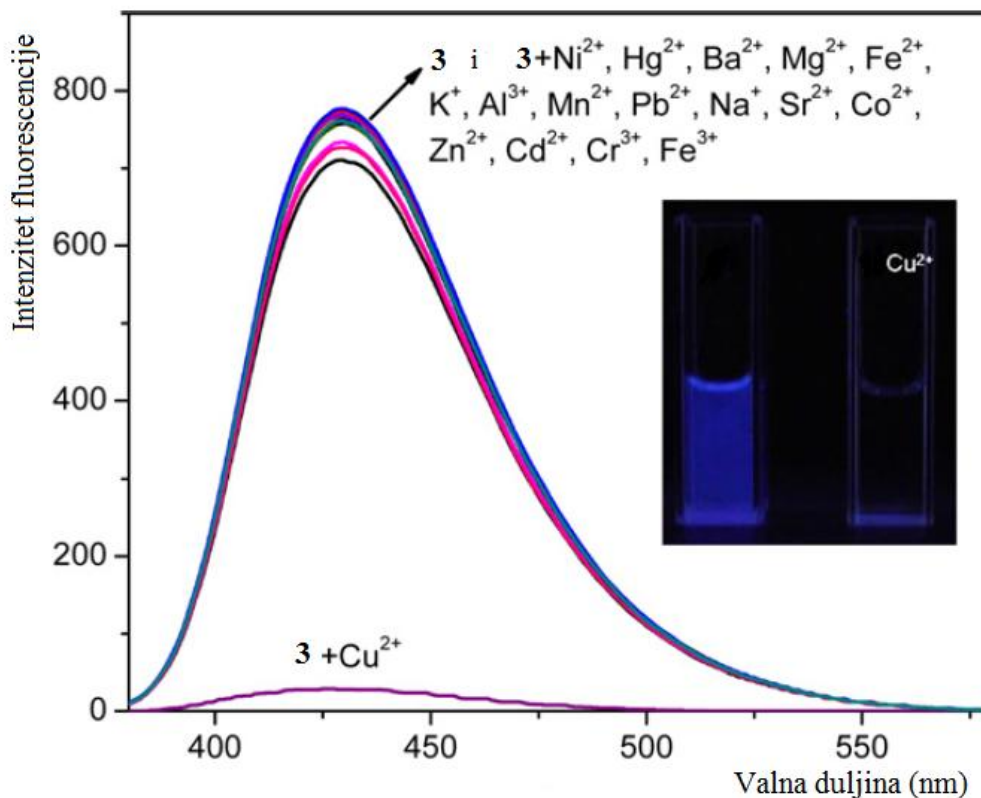
Slika 8. Predloženi mehanizam vezanja bakrovih(II) iona na spoj **2** i vraćanje fluorescencije nakon vezanja bakrovih iona na fosfatne ione [10].

Osim spoja **2** pripravljeni su i drugi spojevi (primjerice spoj **3**) koji također pokazuju selektivno vezanje za bakar. Spoj **3** je sintetiziran reakcijom 2 – (aminofenil) – benzimidazola i 2-hidroksi-3-(hidroksimetil)-5-metil-benzaldehida u etanolu (slika 9.) [17].



Slika 9.: Sinteza spoja **3** [17]

Spoj **3** reagira s bakrovim ionima te dolazi do gašenja fluorescencije (slika 10.)



Slika 10.: Gašenje fluorescencije spoja **3** u prisutnosti bakrovih iona, preuzeto iz [17].

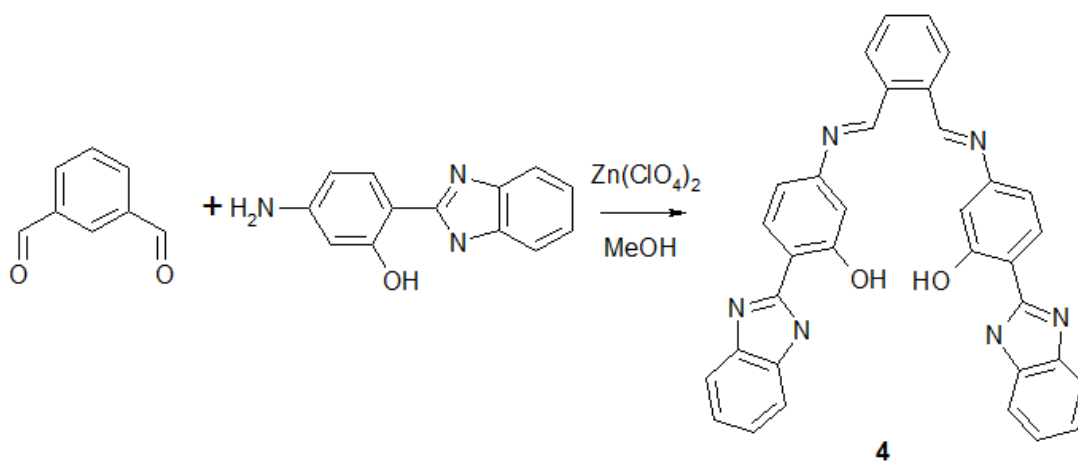
Spoj **3** je zanimljiv jer se u smjesi sa bakrovim ionima može koristiti i kao senzor za cijanidne ione. Cijanidni ioni vežu na sebe bakrove ione uklanjajući ih iz kompleksa čime se vraća fluorescencija spoja **3** [17].

3.1.2. Optički kemijski senzori za određivanje cinka temeljeni na benzimidazolu

Cink je iznimno važan metal za normalno funkcioniranje viših organizama. Sudjeluje u sintezi DNA i RNA, regulira rast stanica i zarastanje rana te je povezan s

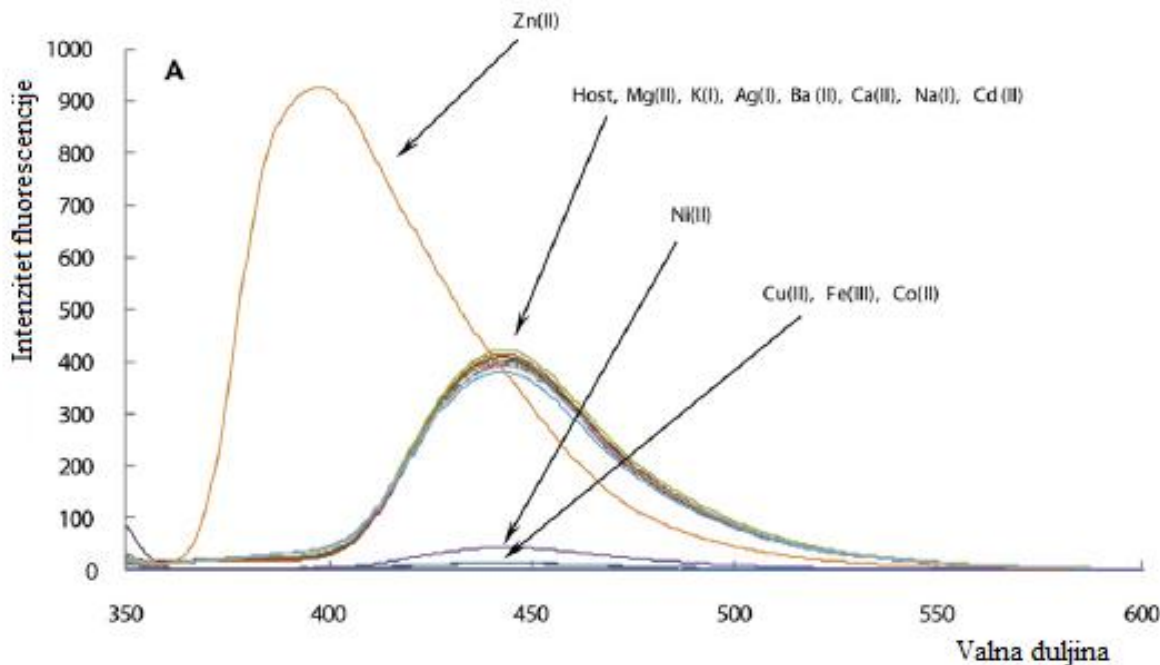
raznim neurološkim poremećajima, poput Alzheimerove bolesti i epilepsije. Unatoč korisnosti cinka, njegove visoke koncentracije u organizmu mogu dovesti do dijabetesa, bolesti kože i karcinoma [18]. Cink se također koristi za katodnu zaštitu željeza, u legurama i za proizvodnju baterija.

Sintetizirani spoj **4** je selektivan prema cinkovim ionima. Spoj **4** pokazuje fluorescenciju pri 443 nm. Nakon reakcije sa ionima cinka maksimum fluorescencije se pomiče na 397 nm, uz znatno povećanje intenziteta fluorescencije [18].



Slika 11. Sinteza spoja **4**

Spoj **4** također reagira na prisutnost iona nikla, bakra i kobalta koji gase njegovu fluorescenciju (slika 12.) no ne može se koristiti kao senzor za te ione jer nije selektivan prema njima.



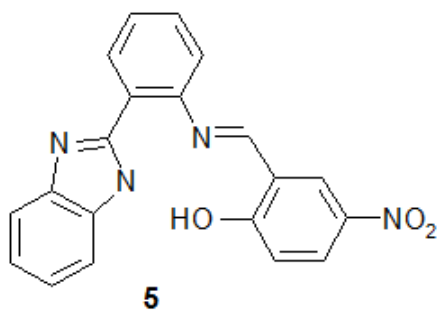
Slika 12. Optička svojstva spoja 4 u otopinama raznih iona, preuzeto iz [18].

Spoj 4 je osobito zanimljiv jer se može koristiti u fiziološkim uvjetima, primjerice u citosolu nekih bakterija za određivanje cinka [18].

3.1.3. Optički kemijski senzori za određivanje kroma temeljeni na benzimidazolu

Krom je važan u organizmu jer povećava osjetljivost stanica na inzulin. Nedostatak kroma u organizmu čovjeka može dovesti do razvoja dijabetesa tipa 2 [19].

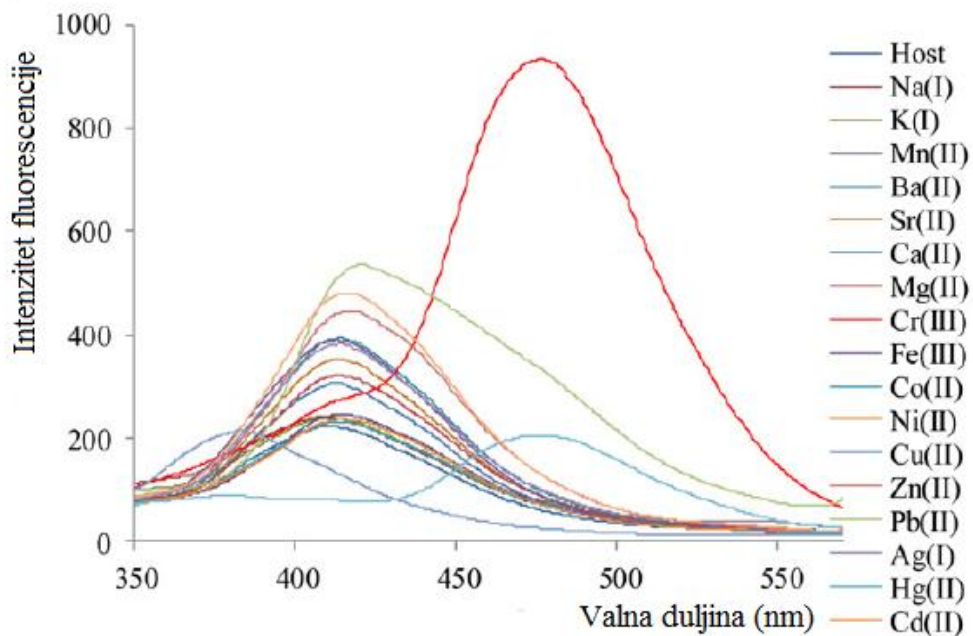
Spoj 5 je pripravljen jednostavnom reakcijom kondenzacije između 2-(2-aminofenil)-benzimidazola i 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehida. Ideja za sintezu spoja 5 proizašla je iz promatranja dva spoja sličnih optičkih svojstava koji nisu bili selektivni niti za jedan metalni ion [19].



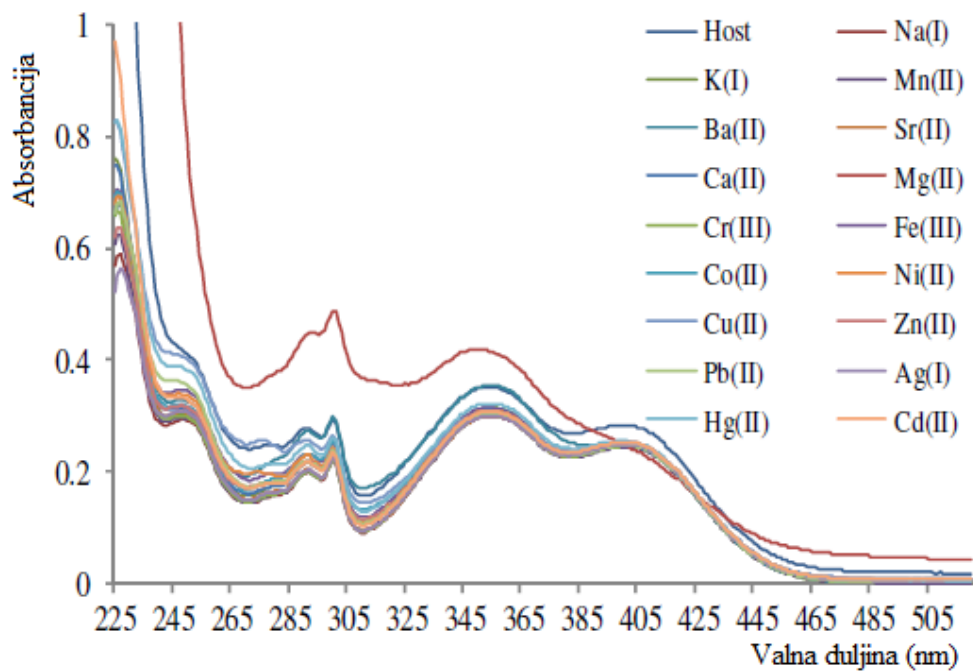
Slika 13. Spoj **5** [19].

U kompleksu sa ionima kroma spoj **5** pokazuje pomak maksimuma fluorescencije valne duljine 415 nm na 475 nm uz povećanje intenziteta fluorescencije (slika 14.).

Spoj **5** je osobito zanimljiv jer se može koristiti i kao kemosenzor za ione magnezija. U kompleksu sa ionima magnezija spoj **5** pokazuje povećanje apsorpcije svjetlosti pri 350 nm (slika 15.). Spoj **5** je primjenjiv u biološkim sustavima [19].



Slika 14. Povećanje intenziteta fluorescencije spoja **5** u kompleksu sa kromom, preuzeto iz [19].

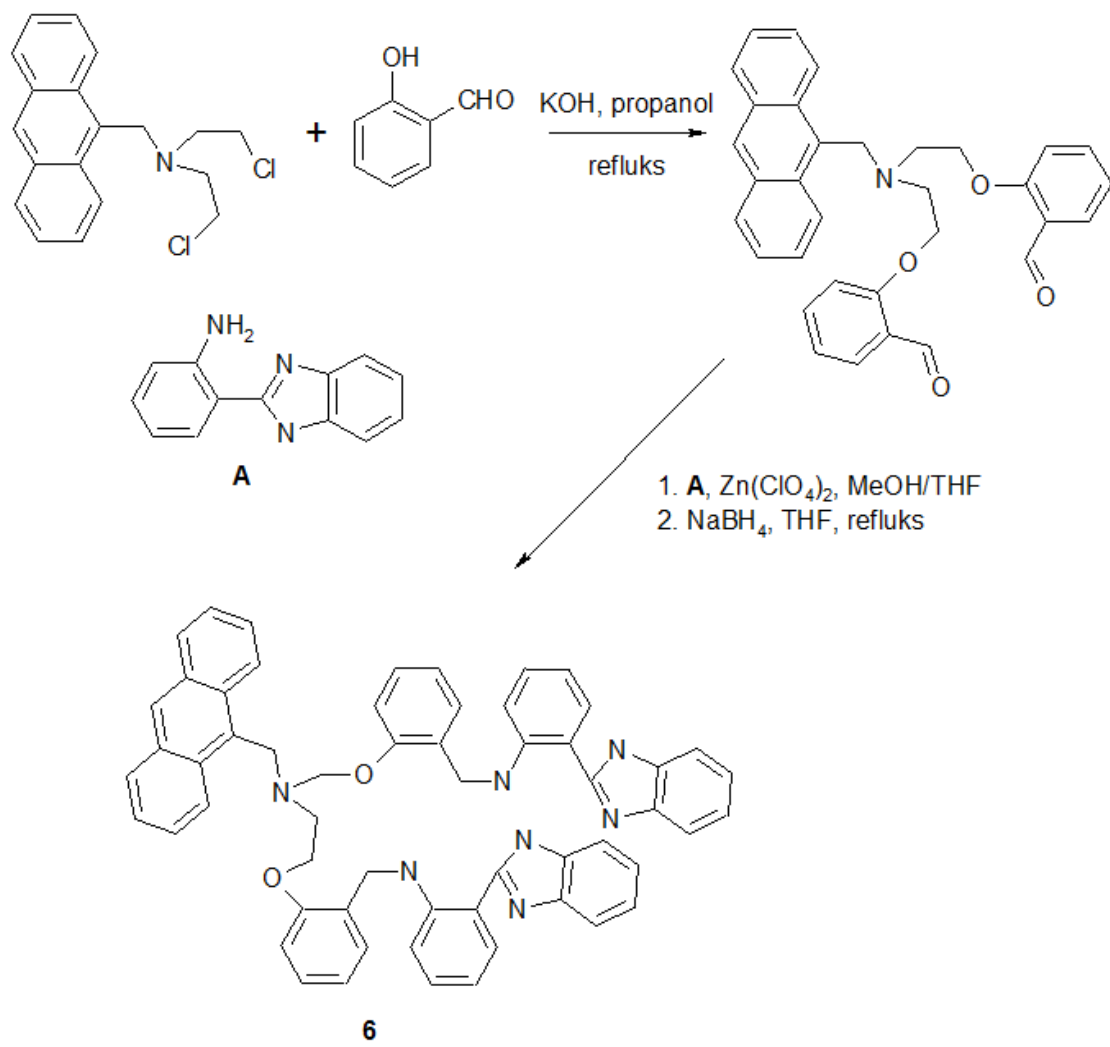


Slika 15.: Ponašanje spoja **5** u kompleksu sa ionima magnezija, preuzeto iz [19].

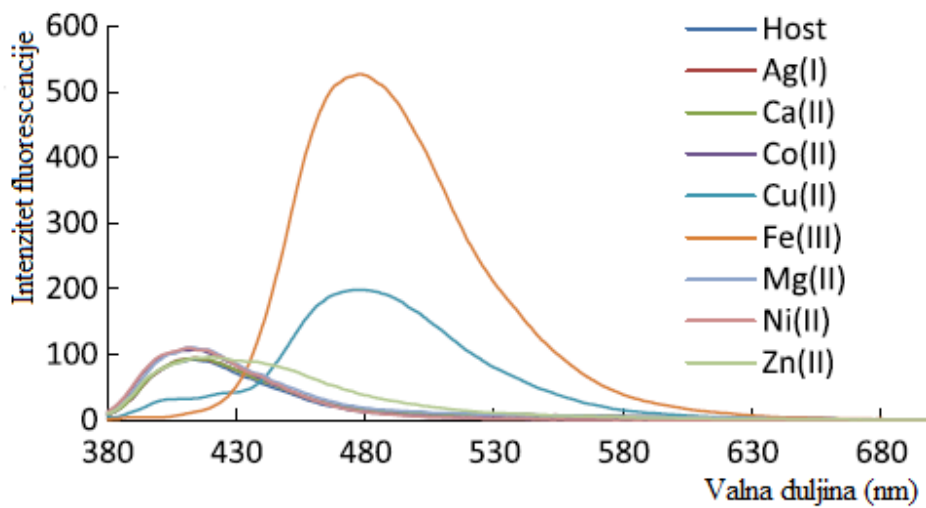
3.1.4 Optički kemijski senzori za određivanje željeza temeljeni na benzimidazolu

Željezo je najvažniji tehnički metal. Ima široku primjenu, najčešće u obliku legura čelika kojih ima jako puno. Željezo je iznimno važno u organizmu čovjeka jer je sastavni dio hema i koordinativno prenosi kisik u krvi.

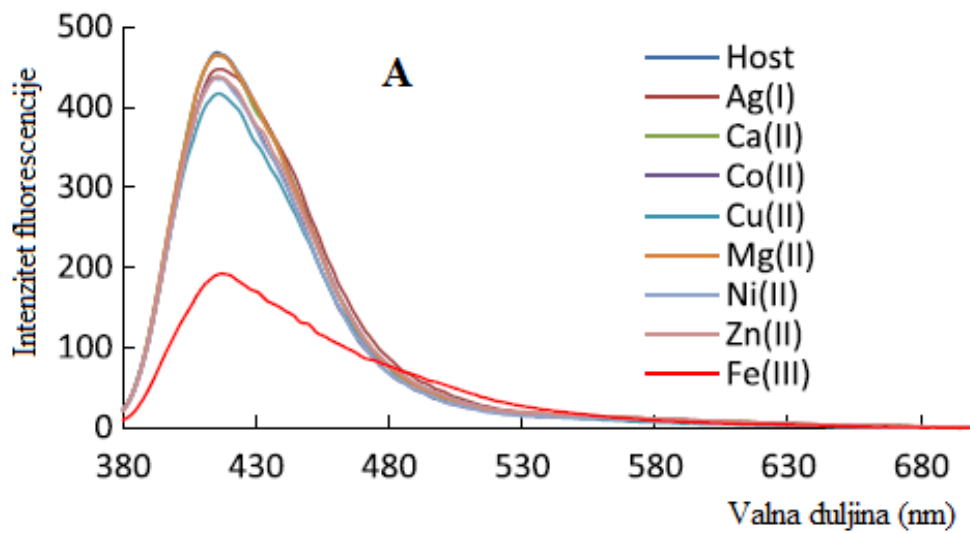
Spoj **6** je spoj koji selektivno veže željezo. Shema pripreme spoja **6** prikazana je na slici 16. Spoj **6** u kompleksu sa željezom pokazuje povećanje intenziteta fluorescencije na $\lambda = 480$ nm u acetonitrilu (CH_3CN), no u toj otopini spoj **6** nije selektivan jer veže i ione bakra. U smjesi otapala DMSO/ CH_3CN (3:8) kompleks spoja **6** i željeza pokazuje smanjenje intenziteta fluorescencije, a u smjesi otapala $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) pokazuje pomak maksimuma intenziteta fluorescencije prema višim valnim duljinama [20].

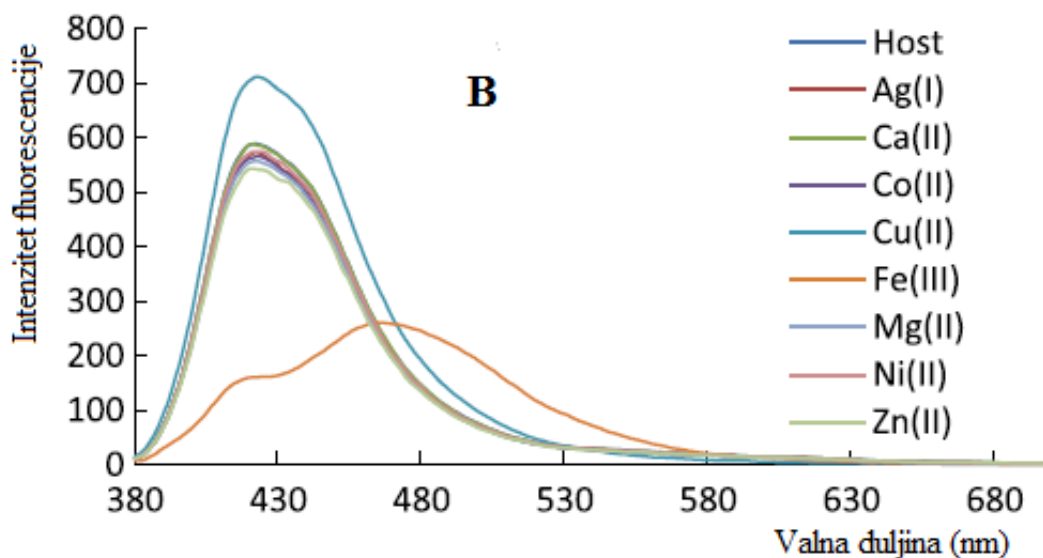


Slika 16.: Sinteza spoja **6** [20].



Slika 17.: Emisijski spektri spoja **6** u prisutnosti metalnih iona u acetonitrilu, preuzeto iz [20].





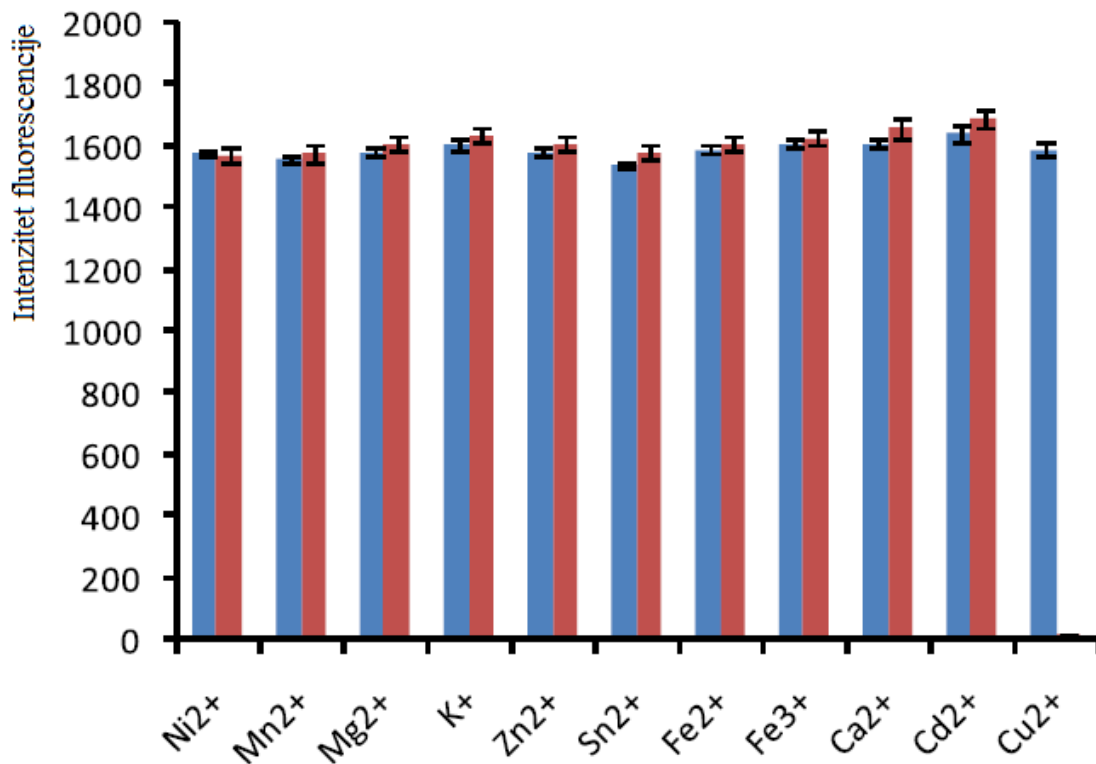
Slika 18.: Emisijski spektri spoja **6** u prisutnosti metalnih iona u smjesi otapala DMSO/CH₃CN (3:8) (**A**) i u smjesi otapala CH₃CN/H₂O (1:1) (**B**), preuzeto iz [20].

3.2. Optički kemijski senzori za određivanje iona teških metala temeljeni na benzotiazolu

3.2.1. Optički kemijski senzori za određivanje iona bakra temeljeni na benzotiazolu

Primjer primjene derivata benzotiazola u optičkim kemijskim sensorima za određivanje iona bakra je već prikazan spoj **1**. Spoj **1** pokazuje svojstvo selektivnog vezanja bakrovih(I) iona, pri čemu su gasi njegova fluorescencija. Kako bi se odredila ukupna koncentracija bakrovih iona u otopini pomoću spoja **1** potrebno je prevesti bakrove(II) ione u bakrove(I) ione pomoću primjerice natrijevog askorbata [6].

Spoj 1 ima potencijalnu biološku primjenu za određivanje iona bakra u stanicama jer pokazuje svojstvo fluorescencije u fiziološkim uvjetima. Slika 2. na stranici 8. prikazuje spoj 1 i gašenje fluorescencije vezanjem bakrovih iona na spoj.

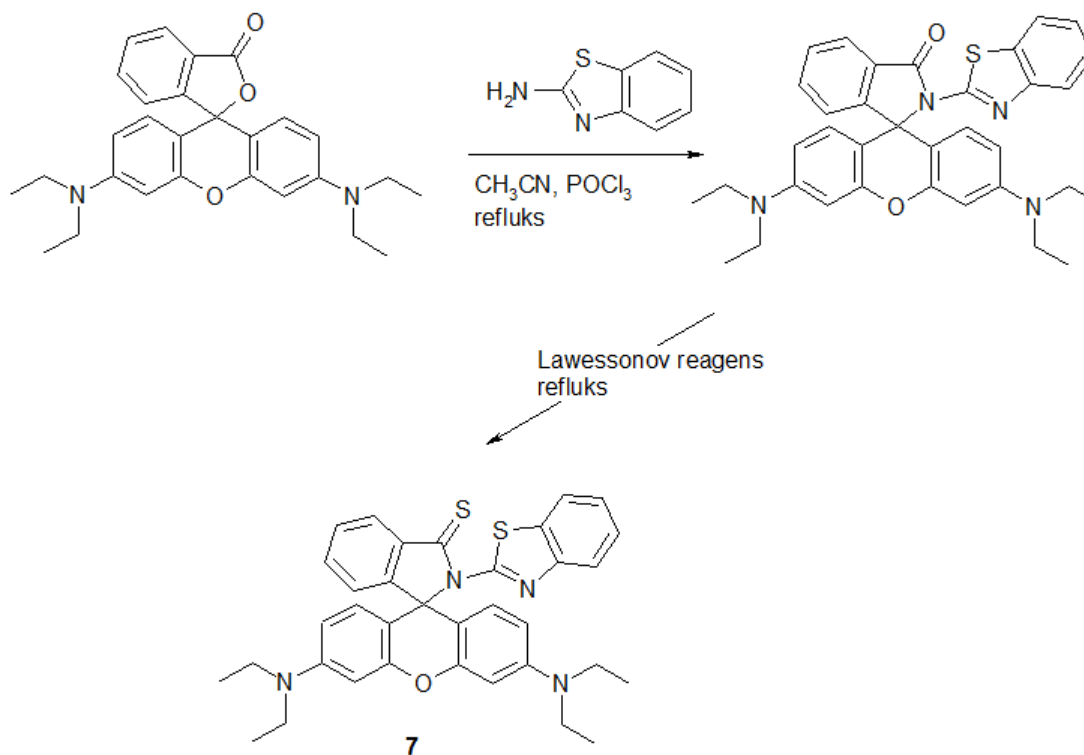


Slika 20. Intenzitet fluorescencije spoja 1 u prisutnosti natrijeva askorbata (crveno) i bez prisutnosti natrijeva askorbata (plavo), preuzeto iz [6]

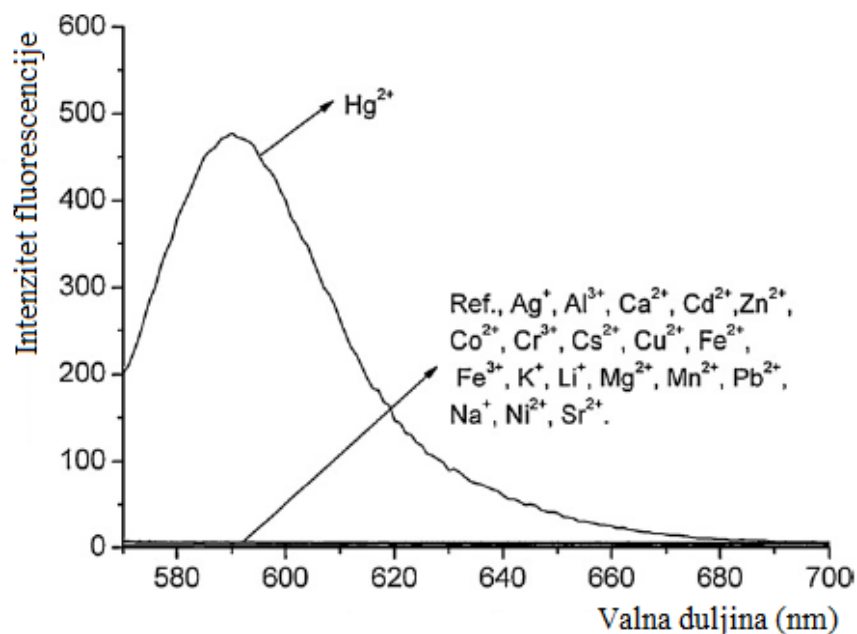
3.2.2. Optički kemijski senzori za određivanje iona žive temeljeni na benzotiazolu

Živa je teški metal koji je veoma toksičan za ljude i okoliš. Živa se akumulira u organizmima te je stoga važno odrediti koncentraciju u raznim sustavima poput okoliša ili u organizmima.

Sintetizirani spoj **7**, derivat rodamina koji sadrži benzotiazolnu jezgru pokazuje svojstvo selektivnog vezanja kationa žive pri čemu nastali kompleks fluorescira [21].

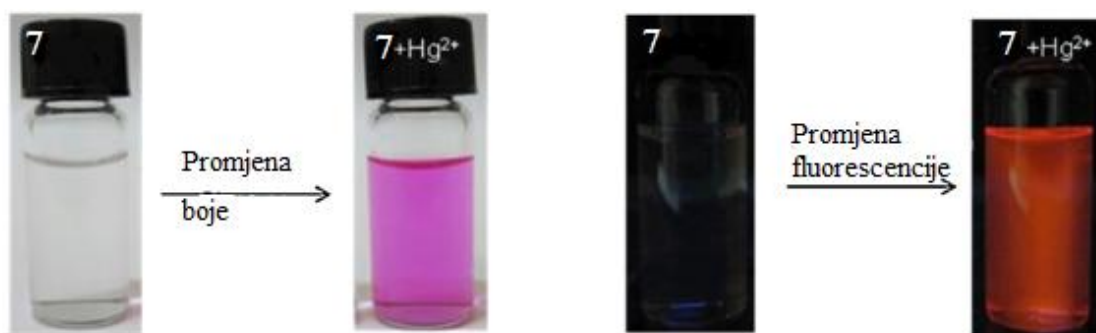


Slika 21. Sinteza spoja **7** [21].



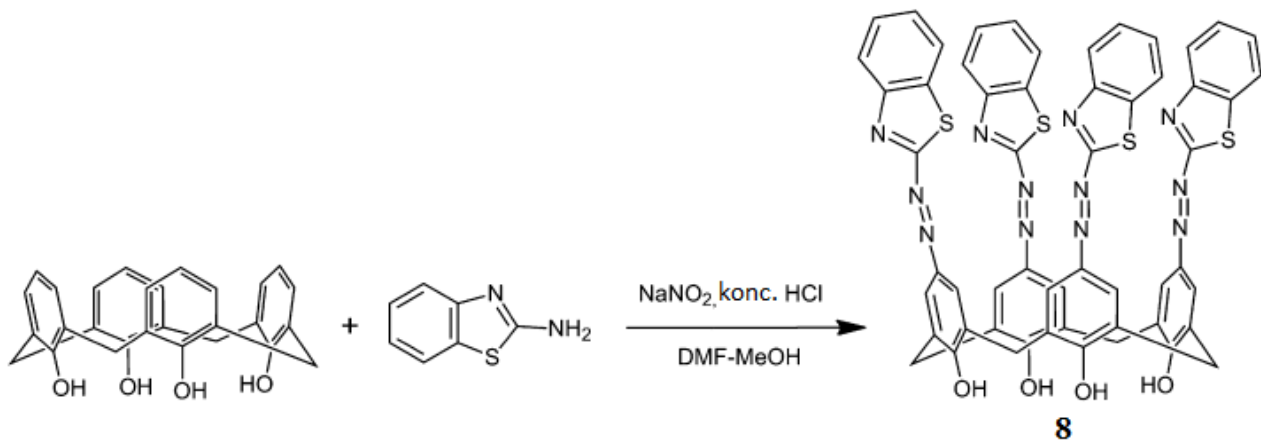
Slika 22.: Intenzitet fluorescencije spoja **7** u kompleksima s metalnim ionima, preuzeto iz [21].

Kompleks spoja **7** sa živom može se uočiti preko promjene boje koja je vidljiva i golim okom te je stoga spoj **7** zanimljiv i za kvalitativno i brzo dokazivanje prisutnosti iona žive u vodenim medijima [21].

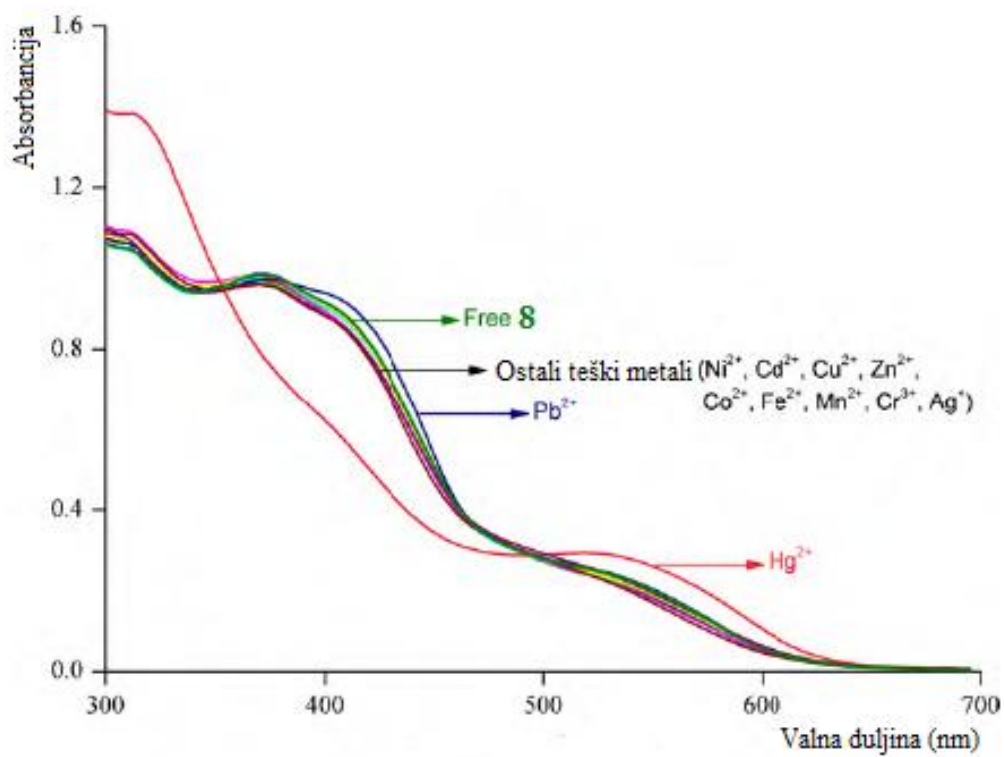


Slika 23. Promjena boje spoja **7** u kompleksu sa živom, preuzeto iz [21].

Spoj **8** također pokazuje selektivnost prema ionima žive. Sintetiziran je reakcijom iz kaliksarena i azo derivata benzotiazola. Kaliksareni se dugo upotrebljavaju kao baze za selektivne kompleksatore za metalne ione i često se njihovi kompleksi mogu koristiti za detekciju raznih metalnih iona u vodenim otopinama [22].

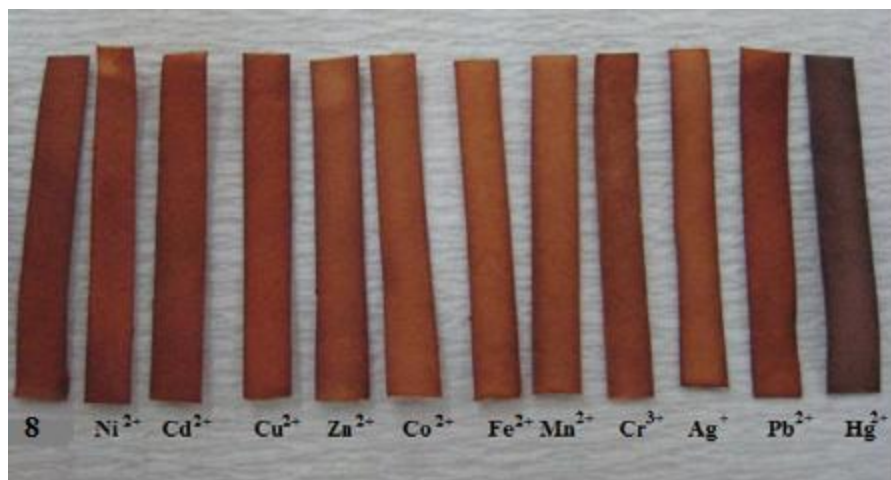


Slika 24. Sinteza spoja **8**, preuzeto iz [22]



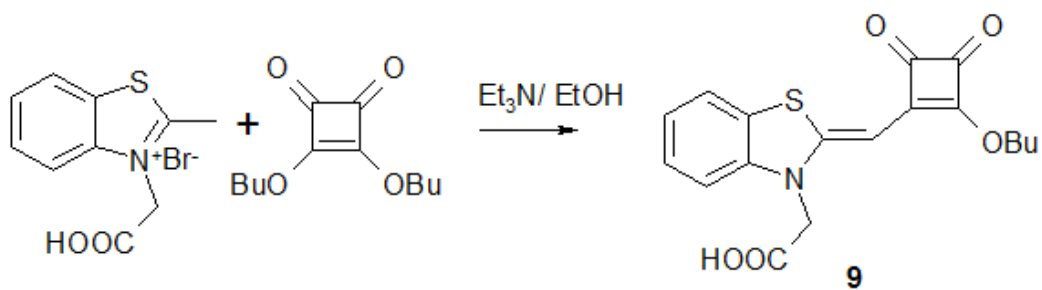
Slika 25. Emisijski spektar kompleksa spoja **8** s ionima metala, preuzeto iz [22].

Spoj **8** je također imobiliziran u obliku indikator papira za dokazivanje prisutstva iona žive u vodenim medijima.

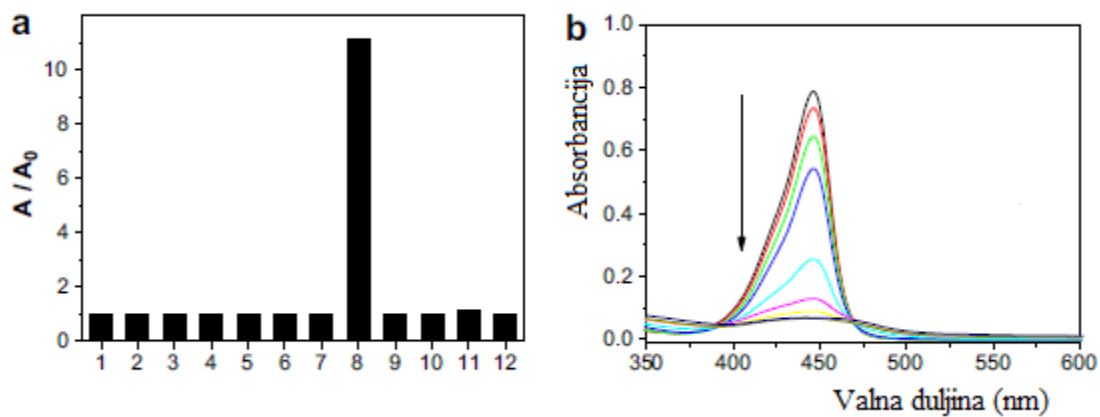


Slika 26. Spoj **8** u indikator papiru i promjena boje u prisutstvu iona žive, preuzeto iz [22].

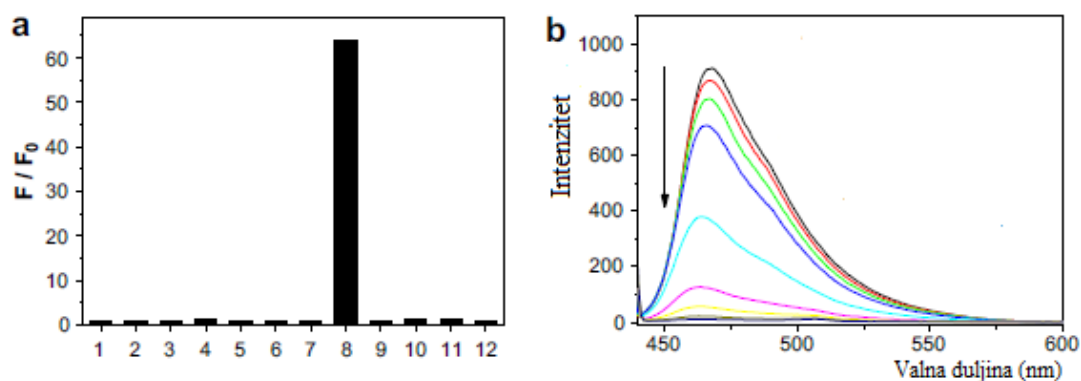
Spoj **9** također pokazuje selektivno vezanje za ione žive u vodenom mediju [23].



Slika 27. Sinteza spoja **9** [23].



Slika 28. Apsorpcija svjetlosti na 450 nm za kompleks spoja **9** sa živom i ostalim ionima teških metala (a) i apsorpcija svjetlosti u odnosu na koncentraciju žive u otopini, preuzeto iz [23].



Slika 29.: Pojave fluorescencije spoja **9** u kompleksu sa živom i u prisutnosti ostalih metala (a) i smanjenje intenziteta fluorescencije sa smanjenjem koncentracije žive (b), preuzeto iz [23].

4. Rasprava

Kemijski optički senzori su molekule koje pokazuju neka mjerljiva optička svojstva, primjerice fluorescenciju, te su sposobne selektivno vezati na sebe ione ili druge molekule, čime dolazi do promjene u njihovim optičkim svojstvima. Osobito su atraktivne molekule koje specifično vežu na sebe određene metalne ione čime omogućuju njihovo brzo i jednostavno određivanje.

Molekule koje su pogodne za kemijske optičke senzore su π -konjugirani sustavi, koji pokazuju svojstvo fluorescencije. Fluorescencija molekula je osobito zanimljiva jer intenzitet fluorescencije izravno ovisi o količini, odnosno koncentraciji molekula koje fluoresciraju. Osim optičkih svojstava molekula mora na sebe vezati ione koji se određuju, dakle mora imati sposobnost vezanja iona u svoju strukturu bilo kao ligand ili kao dio molekule. Molekule koje su sposobne vezati metalne ione u svoju strukturu su molekule sa slobodnim elektronskim parom koji se najčešće nalazi na heteroatomu unutar strukture molekule. Najbolji heteroatomi za takvo vezivanje su atomi kisika, dušika i sumpora. Benzimidazol i benzotiazol su molekule koje u spoju sa π -konjugiranim sustavima pokazuju oba navedena svojstva.

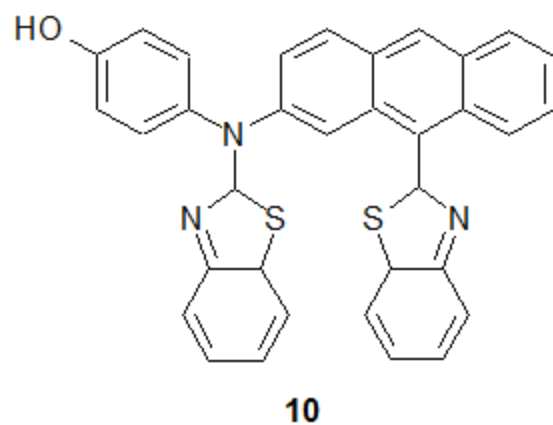
Razvijeni su mnogi kemijski optički senzori koji u svojoj strukturi sadrže benzimidazol ili benzotiazol. U prethodnim poglavljima opisani su neki od njih. Opisani kemijski optički senzori pokazuju svojstva vezanja za primjerice ione bakra, cinka, žive, željeza ili kroma. Neke od opisanih molekula mogu se koristiti u živim stanicama, što nam je osobito atraktivno za određivanje iona važnih za funkcioniranje organizma, primjerice bakra, cinka ili željeza. Neke od opisanih molekula mogu se koristiti za određivanje koncentracije liganada koje vežu na sebe metalne ione nakon što se oni vežu na molekule senzora, a neke opisane molekule pokazuju promjenu boje u vidljivom

spektru zbog čega su atraktivne za kvalitativno dokazivanje, i mogu se koristiti primjerice na terenu.

Uz sve te molekule koje se mogu koristiti za kemijske optičke senzore zanimljivo nam je pitanje mehanizma, odnosno na koji način dolazi do promjene optičkih svojstava nakon što dođe do interakcije metala i molekule. Najčešći mehanizam u opisanim slučajevima je PET mehanizam. PET mehanizam podrazumijeva prijenos naboja izazvan udarom fotona u molekulu. Ion metala koji je vezan na molekulu senzora može prekinuti prijenos naboja i izazvati gašenje fluorescencije. Metalni ioni mogu prekinuti i unutar molekulski prijenos protona (ESIPT mehanizam) čime također utječu na fluorescenciju molekule senzora. Vjerojatno najpoznatiji mehanizam kojim metalni ioni utječu na fluorescenciju molekule senzora je MICT mehanizam. Metalni ioni aktiviraju molekulu senzora čime dolazi do promjene optičkih svojstava molekule i do promjene valne duljine ili intenziteta fluorescencije. Još jedan od mehanizama koji je veoma značajan za fluorescenciju je i ICT mehanizam. Metalni ioni mogu prekinuti unutar molekulski prijenos naboja zbog čega dolazi do promjene optičkih svojstava molekule.

Optički kemijski senzori vrlo su atraktivni zbog jednostavne upotrebe i istovremene pouzdanosti u određivanju metalnih iona. Njihova upotreba je raširena u svim područjima industrije, očuvanja okoliša i u mnogim područjima zdravstva.

Uzevši u obzir sve gore navedeno predlažem spoj **10** kao potencijalni kemijski optički senzor. Spoj **10** bi pokazivao svojstvo fluorescencije zbog proširenog π -konjugiranog sustava. Osim svojstva fluorescencije spoj **10** ima potencijalni položaj za koji bi se mogao vezati metalni ion koji bi mogao dovesti do promjene optičkih svojstava spoja **10**.



Slika 30.: Predloženi spoj **10**.

Predloženi spoj **10** je prošireni π -konjugirani sustav antracena koji pokazuje svojstvo fluorescencije. Osim toga spoj **10** sadrži dvije benzotiazolne molekule koje mogu reagirati sa metalnim ionom, vežući ga u strukturu spoja **10**.

5. Zaključak

Razvoj optičkih senzora za određivanje iona teških metala temeljen na benzimidazolu i benzotiazolu je posljednjih godina osobito ubrzan zbog povećane svijesti o važnosti tih metala za normalno funkcioniranje organizma, a osobito o njihovoj štetnosti po okoliš i ljudsko zdravlje.

U ovom radu napravljen je pregled nekih od novijih kemijskih optičkih senzora koji se temelje na benzimidazolu i benzotiazolu. Sintetizirane molekule koje su obrađene u pregledu pokazale su specifičnost prema ionima bakra, željeza, cinka, žive, magnezija i kroma. Pojedine molekule koje su obrađene pokazuju potencijal za upotrebu u biološkim sustavima, osobito za cink i bakar.

Pokazalo se da mnogi metalni ioni prekidaju prijenos naboja (protona i elektrona) u molekulama koji uzrokuje fluorescenciju, zbog čega se te molekule mogu koristiti za kvantitativno i kvalitativno određivanje tih iona.

6. Literatura

1. Bai, H. i Gaoquan S., Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors*, **7** (2007.) 267-307.
2. Bingol, H., Kocabas, E., Zor, E., Coskun, A., A novel benzothiazole based azocalix[4]arene as a highly selective chromogenic chemosensor for Hg²⁺ ion: A rapid test application in aqueous environment, *Talanta*, **82** (2010) 1538-1542.
3. Adam, H., Stanisław, G., Folke, I., Chemical sensors definitions and classification. *Pure Applied Chem*, **63** (1991.) 1250 - 1247.
4. Hideaki Hisamoto, Koji Suzuki, Ion-selective optodes: current developments and future prospects, *Trends in analytical chemistry*, **18** (1999.) 513 - 524.
5. Qazi, H., Mohammad, A., Akram, M., Recent Progress in Optical Chemical Sensors, *Sensors*, **12**(2012.) 16522-16556.
6. Qi, J., Han, M.S. , Tung, C.-H., A benzothiazole alkyne fluorescent sensor for Cu detection in living cell, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **22** (2012.) 1747-1749.
7. Mudrovčić, S., Toksičnost metalnih iona prisutnih na tekstilu, *International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty of Textile Technology*, **4** (2014.) 54-65.
8. Bernard Valeur, Isabelle Leray, Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition, *Coordination Chemistry Reviews*, **205** (2000.) 3-40.
9. Bianchi, A., Delegado-Pinar, E., García-España, E., Giorgi, C., Pina, F., Highlights of metal ion-based photochemical switches, *Coordination Chemistry Reviews*, **260** (2014.) 156-215.

10. Saluja, P., Kaur, N., Singh, N., Jang, D. O., A benzimidazole-based fluorescent sensor for Cu²⁺ and its complex with a phosphate anion formed through a Cu²⁺ displacement approach, *Tetrahedron Letters*, **53** (2012.) 3292-3295.
11. Prodi, L., Bolletta, F., Montalti, M., Zaccheroni, N., Luminescent chemosensors for transition metal ions, *Coordination Chemistry Reviews*, **205** (2000.) 59-83.
12. Zhang, X.-B., Cheng, G., Zhang, W.-L., Shen, G.-L., Yu, R.-Q., A fluorescent chemical sensor for Fe³⁺ based on blocking of intramolecular proton transfer of a quinazolinone derivative, *Talanta*, **71** (2007.) 171-177.
13. Ramanpreet Walia, Hedaitullah, M., Syeda Farha Naaz, Khalid Iqbal, Lamba, HS., Benzimidazole derivatives - an overview, *International journal of research in pharmacy and chemistry*, **1** (2011.) 565 - 574.
14. Stolić, I., Bajić, M., Sinteza diarilamidina, *Kemija u industriji*, **60** (2011.) 511-560.
15. I. Čaleta, Karminski-Zamola, G., Sinteza i biološko djelovanje supstituiranih derivata benzotiazola, *Kemija u industriji*, **57** (2008.) 307-319.
16. Deshmukh R., Thakur, AS., Jha AK., Deshmukh R., Synthesis and biological evaluation of some 1, 3-benzthiazoles derivatives, *International journal of research in pharmacy and chemistry*, **1** (2011.) 329 - 333.
17. Tang, L., Cai, M., A highly selective and sensitive fluorescent sensor for Cu²⁺ and its complex for successive sensing of cyanide via Cu²⁺ displacement approach, *Sensors and Actuators*, **173** (2012.) 862-867.

18. Ming-Joung, K., Kamalpreet, K., Singh, N., Jang D. O., Benzimidazole-based receptor for Zn²⁺ recognition in a biological system: a chemosensor operated by retarding the excited state proton transfer, *Tetrahedron*, **68** (2012.) 5429-5433.
19. Saluja, P., Sharma, H., Navneet, K., Singh, N., Jang, D. O., Benzimidazole-based imine-linked chemosensor: chromogenic sensor for Mg²⁺ and fluorescent sensor for Cr³⁺, *Tetrahedron*, **68** (2012.) 2289-2293.
20. Lee, D.Y., N. Singh, Jang, D.O., Fine tuning of a solvatochromic fluorophore for selective determination of Fe³⁺: a new type of benzimidazole-based anthracene-coupled receptor, *Tetrahedron Letters*, **52** (2011.) 1368-1371.
21. Wang, F., Nam, S-W., Guo, Z., Park, S., Yoon, J., A new rhodamine derivative bearing benzothiazole and thiocarbonyl moieties as a highly selective fluorescent and colorimetric chemodosimeter for Hg²⁺, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **161** (2012.) 948-953.
22. Bingol, H., Kocabas, E., Zor, E., Coskun, A., A novel benzothiazole based azocalix 4 arene as a highly selective chromogenic chemosensor for Hg²⁺ ion: A rapid test application in aqueous environment, *Talanta*, **82** (2010.) 1538-1542.
23. Bae, J.S., Son, Y.A., Kim, S.H., Benzothiazole-based semisquaraine as colorimetric chemosensor for Hg²⁺, *Fibers and Polymers*, **10** (2009.) 403-405.

ŽIVOTOPIS

Rođen sam 1992. godine u Koprivnici. Pohađao sam osnovnu školu "Kloštar Podravski" u Kloštru Podravskom, a zatim maturirao sa odličnim uspjehom u Gimnaziji Petra Preradovića u Virovitici. Godine 2010. upisao sam Farmaceutsko – biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, a 2012. godine upisao sam Fakultet kemijskog inženjerstva Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odradio sam u Koprivničkim vodama u Koprivnici.