

Fluorescencija čvrstog stanja heteroaromatskih kromofora u funkcionalnim materijalima

Šimanović, Aleksandra

Master's thesis / Diplomski 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:149:093227>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-30**



Repository / Repozitorij:

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



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

Aleksandra Šimanović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Aleksandra Šimanović

*Fluorescencija čvrstog stanja heteroaromatskih kromofora u funkcionalnim materijalima /
Solid-state fluorescence of heteroaromatic chromophores for use in functional materials*

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

- 1. izv. prof. dr. sc. Ivana Steinberg**
- 2. dr. sc. Nataša Perin, poslijedoktorand**
- 3. dr. sc. Ema Horak, poslijedoktorand**

Zagreb, srpanj 2018.

Ovaj rad izrađen je 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) na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, na Zavodu za opću kemiju pod mentorskim vodstvom izv. prof. dr. sc. Ivane Steinberg.

Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Steinberg na iskazanom povjerenju, predloženoj temi i omogućavanju izrade rada.

Zahvaljujem neposrednoj voditeljici rada, dr. sc. Emi Horak, na izuzetnoj pomoći i posvećenom vremenu, uloženom trudu te prijenosu znanja i iskustva.

Posebno zahvaljujem svojoj kćeri, suprugu i roditeljima na bezuvjetnoj podršci, poticaju i vjeri u moj uspjeh.

SAŽETAK RADA

Fluorescencija čvrstog stanja heteroaromatskih kromofora u funkcionalnim materijalima

U ovom radu je karakterizirano pet derivata benzimidazola s ciljem razvoja novih funkcionalnih materijala: 2-[(4-*N,N*-dimetilamino)benz-2-ilidenamino]-5(6)-cijanobenzimidazol (**1**), 2-[(4-*N,N*-dimetilamino)benz-2-ilidenamino]-5(6)-nitrobenzimidazol (**2**), 2-[(4-*N,N*-dietilamino-2-hidroksi)benz-2-ilidenamino]-5(6)-cijanobenzimidazol (**3**), 2-[(4-*N,N*-dietilamino-2-hidroksi)benz-2-ilidenamino]-5(6)-nitrobenzimidazol (**4**) i *E*-2-(2-benzimidazolil)-3-(4-*N,N*-dimetilaminofenil)akrilonitril (**5**). Spojevi su dizajnirani kao D- π -A kromofori s elektron donorskim *N,N*-dimetil ili *N,N*-dietil amino skupinama i jakim elektron akceptorskim skupinama -NO₂ ili -CN. Fotofizička svojstva spojeva **1-5** ispitana su UV-vidljivom apsorpcijskom i fluorescencijskom spektroskopijom u različitim otapalima, prilikom čega je uočeno stvaranje nanoagregata u vodi i stvaranje novog fluorescencijskog maksimuma pri višim valnim duljinama. Navedena pojava se može opisati kao emisija izazvana agregacijom (engl. *Aggregation induced emission*, AIE) te upravo ona pruža brojne potencijalne primjene. Fluorofori u čvrstom stanju (engl. *solid-state fluorophores*) temeljeni na AIE su jedan od široko primjenjivanih primjera funkcionalnih materijala. Iako su vrlo slabo fluorescentni u otopini, spojevi **1-5** pokazuju intenzivnu fluorescenciju u čvrstom stanju. Spektrofotometrijskim metodama je karakterizirana fluorescencija **1-5** u čvrstom stanju te je ispitan utjecaj vanjskih čimbenika na emisiju čvrstog stanja. Emisija spojeva **1-5** uočava se u širokom dijelu elektromagnetskog spektra te golim okom uočavamo fluorescenciju od žute do crvene boje. Crvena emisija spoja **4** je osobito atraktivna jer su crveni fluorofori u čvrstom stanju vrlo rijetki. Većina spojeva pokazuje djelomičnu promjenu fluorescencijskih karakteristika prilikom utjecaja vanjske mehaničke sile. Najizraženija promjena u fluorescencijskim karakteristikama se uočava za spoj **4** ($\Delta\lambda = 36$ nm) te ga možemo okarakterizirati kao reverzibilni mehanokromatski materijal. Spoj **4** je također pokazao najveću osjetljivost na mikrookolinu (atmosferu zasićenu parama organskih otapala) prilikom čega se uočava pad intenziteta fluorescencije s porastom polarnosti otapala.

Ključne riječi: Schiffove baze, benzimidazol, fluorescencija čvrstog stanja, AIE, mehanokromizam

SUMMARY

Solid-state fluorescence of heteroaromatic chromophores for use in functional materials

In this work five benzimidazole derivatives were characterised to develop novel functional materials: 2-[(4-*N,N*-dimethylamino)benz-2-ylideneamino]-5(6)-cyanobenzimidazole (**1**), 2-[(4-*N,N*-diethylamino)benz-2-ylideneamino]-5(6)-nitrobenzimidazole (**2**), 2-[(4-*N,N*-diethylamino-2-hydroxy)benz-2-ylideneamino]-5(6)-cyanobenzimidazole (**3**), 2-[(4-*N,N*-diethylamino-2-hydroxy)benz-2-ylideneamino]-5(6)-nitrobenzimidazole and *E*-2-(2-Benzimidazolyl)-3-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)acrylonitrile (**5**). Compounds are designed as D- π -A chromophores with electron-donating *N,N*-dimethyl or *N,N*-diethyl amino group and strong electron-withdrawing -NO₂ and -CN groups. The photophysical properties of compounds **1-5** were investigated by UV-visible absorption and fluorescence spectroscopy in various solvents; the formation of nanoaggregates in water and the creation of a new emission maximum at higher wavelengths was observed. This phenomenon can be described as aggregation induced emission (AIE) and it provides numerous potential applications. Solid-state fluorophores based on AIE are examples of widely used functional materials. Although poorly fluorescent in solution, compounds **1-5** show intense fluorescence in solid-state. Fluorescence of compounds **1-5** was characterised using spectrophotometric methods and the influence of external factors on solid-state was studied. The emission of compounds **1-5** is observed in a wide part of the electromagnetic spectrum and fluorescence from yellow to red is observed by naked eye. The red emission of compound **4** is particularly attractive because the red fluorophores in solid-state are very rare. Most of the compounds show a partial change in the emission characteristics when the external mechanical force is applied. The biggest change in emission characteristics is observed for compound **4** ($\Delta\lambda = 36$ nm) and it can be characterised as a reversible mechanochromic material. Compound **4** also exhibited the highest sensitivity to the microenvironment (a saturated atmosphere of organic solvents) showing a decrease in the fluorescence intensity with the increase of solvent polarity.

Keywords: Schiff bases, benzimidazole, solid-state fluorescence, AIE, mechanochromism

SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Opći dio	4
2.1. Fluorescencija.....	5
2.2. Fluorofori u čvrstom stanju	9
2.2.1. Mehanokromizam	11
2.2.2. Heteroaromatski fluorofori	12
2.3. Funkcionalni materijali temeljeni na čvrstofaznoj emisiji heteroaromatskih fluorofora	14
2.3.1. Papir s mogućnošću reverzibilnog pisanja i brisanja za privremenu sigurnosnu komunikaciju (13).....	15
2.3.2. Biosenzor za tirole (14).....	17
2.3.3. Detekcija eksploziva (15)	19
3. Eksperimentalni dio	21
3.1. Materijali	22
3.1.1. Pregled ispitivanih spojeva	22
3.1.2. Kemikalije.....	23
3.1.3. Instrumenti	24
3.2. Metode.....	24
3.2.1. Fotofizička svojstva ispitivanih spojeva	24
3.2.2. Fluorescencija čvrstog stanja	25
3.2.3. Utjecaj vanjskih podražaja na fluorescenciju čvrstog stanja	25
4. Rezultati i rasprava.....	27
4.1. Fotofizička svojstva ispitivanih spojeva.....	28
4.1.1. Apsorpcijski i fluorescencijski spektri u vodi i etanolu.....	28

4.1.2. UV-vidljivi apsorpcijski i fluorescencijski spektri u otapalima različite polarnosti	32
4.2. Fluorescencija čvrstog stanja.....	44
4.3. Ispitivanje utjecaja vanjskih podražaja na fluorescenciju čvrstog stanja	46
4.3.1. Mehanokromizam	46
4.3.2. Utjecaj para otapala.....	56
5. Zaključci.....	63
6. Literatura	66
7. Prilozi	69
8. Životopis	75

1. UVOD

Fluorescentni organski materijali posjeduju jedinstvena svojstva koja im omogućavaju potencijalnu primjenu u organskim svjetlosnim diodama (engl. *Organic light-emitting device*, OLED), solarnim ćelijama, označavanju stanica itd. Organski materijali, čija se specifična svojstva poput fluorescencije mogu kontrolirati vanjskim podražajima, intenzivno se istražuju i razvijaju zbog široke primjene u kemosenzorima i mehanosenzorima, pH indikatorskim sustavima, ekranima, memorijskim uređajima, kao sigurnosna tinta ili metoda optičke pohrane podataka (1, 2). Najčešće istraživani su materijali na čiju se fluorescenciju može utjecati primjenom vanjske mehaničke sile, odnosno mehanokromatski materijali. Mehanokromatski materijali imaju nekoliko prednosti naspram drugih fluorescentnih materijala osjetljivih na vanjske podražaje, poput visoke efikasnosti i jednostavnog rada. Razvoj novih mehanokromatskih materijala je vrlo izazovno područje istraživanja, stoga je i broj organskih molekula koje pokazuju svojstvo mehanokromizma relativno ograničen zbog pojave gašenja emisije uzrokovane agregacijom (engl. *Aggregation caused quenching*, ACQ) i nepostojanja jasnih mehanizama takvih molekula u pobuđenom stanju, odnosno racionalnog dizajna i potom same sinteze (2). Otkrićem suprotne pojave, emisije uzrokovane agregacijom (engl. *Aggregation induced emission*, AIE) (3), otkrivaju se i sintetiziraju mnogi spojevi s mehanokromatskim svojstvima te se intenzivno razvijaju novi fluorofori u čvrstom stanju kao i fluorescentni funkcionalni materijali temeljeni na AIE.

Heteroaromatske molekule su najčešća vrsta organskih molekula u senzorskoj kemiji, a sve se više primjenjuju i u kemiji materijala za dizajn i pripremu tzv. „pametnih“ materijala. Schiffove baze predstavljaju važnu skupinu organskih spojeva u medicini i farmaciji jer posjeduju širok spektar bioloških aktivnosti: antivirusnu, antikancerogenu, citotoksičnu, antimikrobnu, antibakterijsku itd. Osim navedenih bioloških aktivnosti, Schiffove baze posjeduju i zanimljiva optička svojstva što rezultira potencijalnom primjenom u širem području. Benzimidazoli su najvažnije gradivne jedinice mnogih biološki značajnih molekula. Primjenu su pronašli i u nekoliko drugih područja, poput optičkih lasera i polimernih boja u optoelektronici.

U ovom je radu okarakterizirana fluorescencija čvrstog stanja nekoliko derivata benzimidazola te je protumačeno podrijetlo fluorescencijskih signala. Raspravljena je razlika fluorescencijskih karakteristika u otopinama i u čvrstom stanju. Ispitan je utjecaj vanjskih

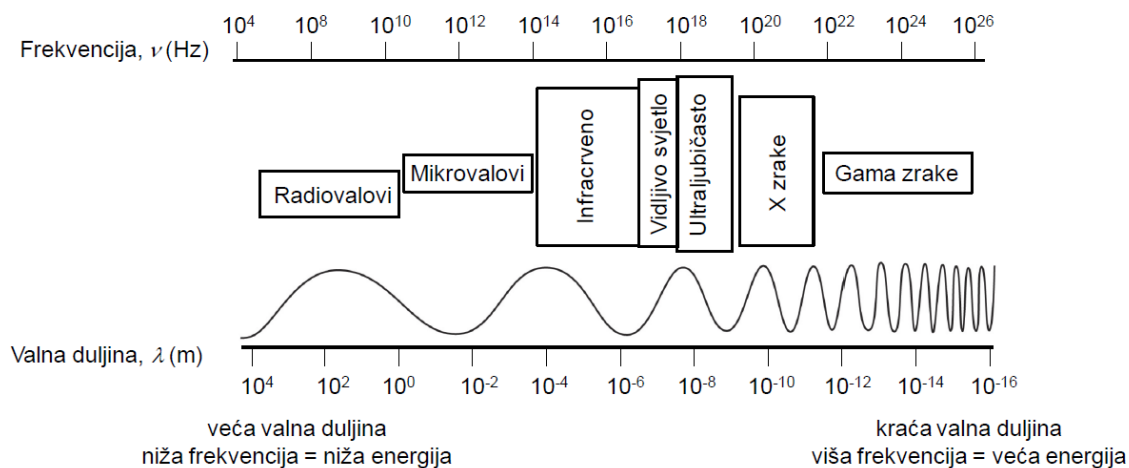
podražaja, poput mehaničke sile i prisutnosti para otapala, na čvrstofaznu emisiju Shiffovih baza s benzimidazolnom jezgrom s ciljem primjene u funkcionalnim materijalima (4).

2. OPĆI DIO

2.1. Fluorescencija

Luminiscencija (lat. *lumen*, 2. *luminis* - svjetlo) je emisija svjetlosti uzrokovana pobudom raznim oblicima energije. Postoji više vrsta luminiscencije koje se međusobno razlikuju prema izvoru energije koji pobuđuje emisiju. Kod fotoluminiscencije pobuda nastaje elektromagnetskim zračenjem (UV, Vis, IC), a jedna od najšire korištenih fotoluminiscentnih metoda je fluorescencija.

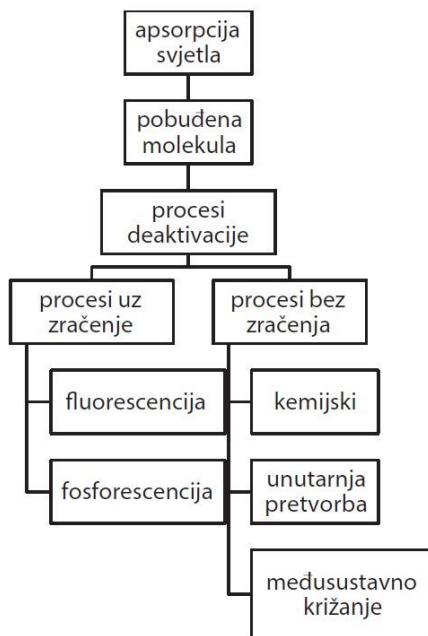
Interakcija materije i svjetlosti (UV, vidljivog i infracrvenog dijela elektromagnetskog spektra) je temelj istraživanja u mnogim granama znanosti. Spektar elektromagnetskog zračenja prikazan je na slici 1.



Slika 1. Spektar elektromagnetskog zračenja¹

Apsorpcija UV ili Vis zračenja uzrokuje prelazak elektrona iz popunjene orbitale niže energije (engl. *highest occupied molecular orbital*, *HOMO*) u nepopunjenu orbitalu više energije (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, *LUMO*). Do apsorpcije može doći samo ako se energija fotona podudara s energijskom razlikom između HOMO i LUMO orbitale. Apsorpcijom kvanta svjetlosti, fotona, molekula prelazi u pobuđeno stanje gdje se zadržava određeno vrijeme, a potom se vraća u osnovno stanje. Povratkom u osnovno stanje može i ne mora doći do emisije zračenja (fotofizikalni i fotokemijski proces deaktivacije molekule) (slika 2). Dio molekule odgovoran za apsorpciju naziva se kromofor (5).

¹ preuzeto iz (5)



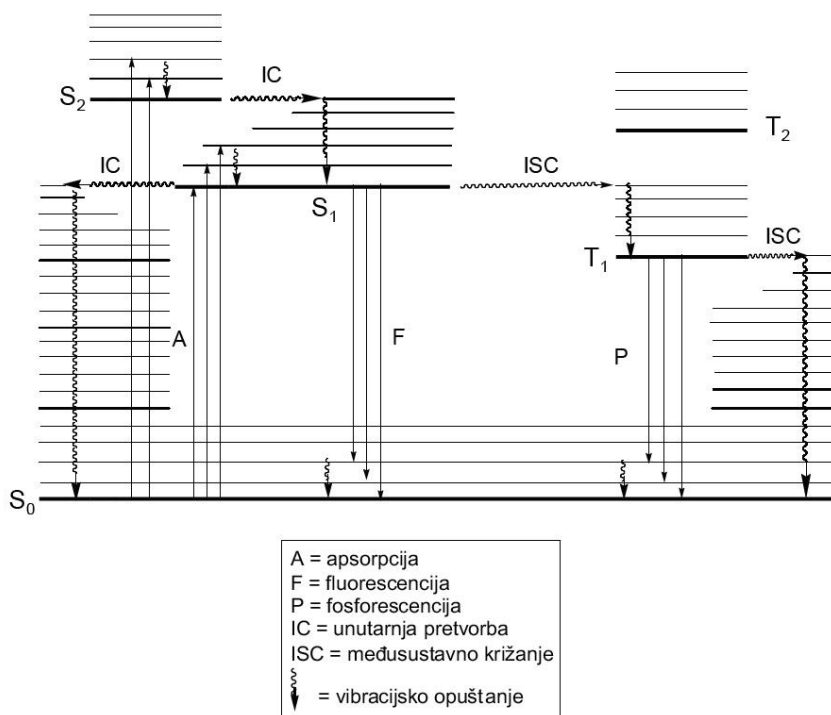
Slika 2. Procesi deaktivacije molekule uz zračenje i bez zračenja iz pobuđenog stanja²

Molekula apsorbira određeni dio spektra ovisno o energiji fotona i o energijskim razlikama između elektronskih stanja u molekuli. Intenzitet apsorpcije fotona na određenoj valnoj duljini opisuje se molarnim apsorpcijskim koeficijentom, ϵ . Njegove vrijednosti kreću se od 0 do 10^6 ; vrijednosti više od 10^4 ukazuju na visoku molarnu apsorbivnost molekule, a vrijednosti niže od 10^3 ukazuju na nisku apsorbivnost. Apsorpcijski spektar prikazuje ovisnost molarnog apsorpcijskog koeficijenta o valnoj duljini. Karakteriziraju ga dva parametra: valna duljina pri kojoj je intenzitet apsorpcije najveći te vrijednost molarnog apsorpcijskog koeficijenta na toj valnoj duljini. Količina apsorbiranog svjetla najčešće se izražava apsorbancijom koja predstavlja logaritamski omjer upadnog i propuštenog zračenja. Apsorpcijski spektar snima se na spektrofotometru koji mjeri neapsorbirano ili propušteno zračenje. Iz snimljenog apsorpcijskog spektra može se očitati na kojoj valnoj duljini molekula najbolje apsorbira.

Elektronska stanja molekule i prijelazi među njima prikazuju se dijagramom Jablonskog (slika 3). Deblje horizontalne linije predstavljaju singletna i tripletna stanja, a tanje horizontalne linije predstavljaju vibracijske razine. Stanje sa sparenim (antiparalelnim) spinovima zove se pobuđeno singletno stanje, a stanje s paralelnim spinovima zove se

² preuzeto iz (5)

pobuđeno tripletno stanje. Energija tripletnog stanja je niža jer su gibanja elektrona bolje usklađena kada se nalaze u paralelnoj orijentaciji što rezultira manjim međuelektronskim odbijanjima nego u odgovarajućem singletnom stanju. Ako prilikom povrata elektrona u osnovno stanje ne dolazi do emisije fotona, prijelaz se naziva neradijativnim i označava valovitom strelicom. Ukoliko pobuđena molekula emitira foton, takav se prijelaz naziva radijativnim i označava ravnom strelicom.



Slika 3. Dijagram Jablonskog³

Apsorpcijom fotona (A) molekula se pobuđuje; elektron prelazi iz osnovnog u pobuđeno vibracijsko stanje određenog elektronskog stanja. Višak vibracijske energije molekula prenosi na okolni medij u obliku topline te prelazi iz pobuđenog vibracijskog u osnovno vibracijsko stanje određenog elektronskog stanja. Proces se odvija u vremenu od 10^{-13} do 10^{-9} s i naziva se vibracijska relaksacija. Unutarnja pretvorba (engl. *internal conversion*, IC) je brzi horizontalni prijelaz između dva stanja iste multipletnosti. Međusustavno križanje (engl. *intersystem crossing*, ISC) je izoenergijski prijelaz između dva stanja različite multipletnosti, a odvija se u vremenu od 10^{-11} do 10^{-8} s.

³ preuzeto iz (5)

Ukoliko dođe do emisije elektromagnetskog zračenja (uglavnom vidljivog dijela spektra, ali i infracrvenog i ultraljubičastog) kao posljedice obasjavanja tvari svjetlošću svih valnih duljina, govori se o fotoluminiscenciji. Ako se luminiscencija pojavljuje za vrijeme trajanja pobude, riječ je o fluorescenciji, a ako se opaža i nakon što pobuda prestane, radi se o fosforescenciji. Fluorescencija je proces emisije fotona iz pobuđenog stanja osnovne vibracijske razine. Ne dolazi do promjene multipletnosti, a odvija se u vremenu od 10^{-12} do 10^{-6} s. Fosforescencija je proces emisije fotona iz pobuđenog tripletnog stanja pri čemu dolazi do promjene multipletnosti, a odvija se u vremenu od 10^{-3} do 10^{-2} s. Zbog promjene spina fosforescencija je sporiji proces te može trajati i nakon prestanka pobude molekule. Većina fotokemijskih i fotofizikalnih procesa se odvija iz najniže vibracijske razine pobuđenog singletnog i najniže vibracijske razine pobuđenog tripletnog stanja zbog izuzetno velikih brzina vibracijskih relaksacija i unutarnjih konverzija u usporedbi s brzinom emisije fotona.

Fluorescencijski se spektar snima spektrofluorimetrom, a prikazuje ovisnost intenziteta fluorescencije o valnoj duljini emitiranih fotona. Zajednička karakteristika fluorescencije i fosforescencije je emisija fotona veće valne duljine od valne duljine pobudnog fotona zbog gubitka dijela energije vibracijskim relaksacijama. Razlika između maksimuma apsorpcijskog i maksimuma fluorescencijskog spektra naziva se Stokesov pomak. Apsorpcijski spektar daje informacije o vibracijskoj strukturi pobuđenog (S_1) stanja, a fluorescencijski o vibracijskim strukturnim značajkama osnovnog (S_0) stanja.

Na fluorescenciju utječu vanjski čimbenici (temperatura, pH, viskoznost, polarnost, vodikove veze) te čimbenici vezani za molekulsku strukturu (priroda S_1 stanja, rigidnost molekule, učinak teškog atoma, utjecaj supstituenata).

- priroda S_1 stanja

Povećanje stupnja konjugacije pomiče apsorpciju i fluorescenciju prema većim valnim duljinama i povećava molarni apsorpcijski koeficijent. Uvođenjem heteroatoma međusustavno križanje postaje dominantniji proces od fluorescencije zbog povećanog sprežanja između S_1 i tripletnog stanja.

- rigidnost molekule

Veća rigidnost molekule smanjuje vibracije, a time i mogućnost prijelaza bez zračenja pa se fluorescencija povećava.

- učinak teškog atoma

Zbog veće vjerojatnosti međusustavnog križanja u prisutnosti teškog atoma dolazi do gašenja fluorescencije.

- utjecaj supstituenata

Prisutnost elektron donorskog supstituenta povećava molarni apsorpcijski koeficijent te pomiče apsorpciju i fluorescenciju prema većim valnim duljinama. Elektron akceptorski supstituenti u najvećem broju slučajeva smanjuju kvantni prinos fluorescencije.

Glavne značajke fluorofora su intenzitet emitiranih valnih duljina, sama valna duljina u spektru i vrijeme života. Svaki fluorofor ima vlastita svojstva tipična za taj fluorofor, a svojstva se mijenjaju ovisno o okolini. Zbog visoke osjetljivosti i selektivnosti fluorescencijska spektroskopija se naširoko primjenjuje u brojnim analitičkim mjerenjima, a korisna je metoda i u kemijskim, biološkim i medicinskim istraživačkim laboratorijima. Fluorofori koji se koriste u biološkim i medicinskim istraživanjima dizajnirani su tako da im se intenzitet fluorescencije (i/ili spektar) mijenja u ovisnosti o biokemijskoj okolini.

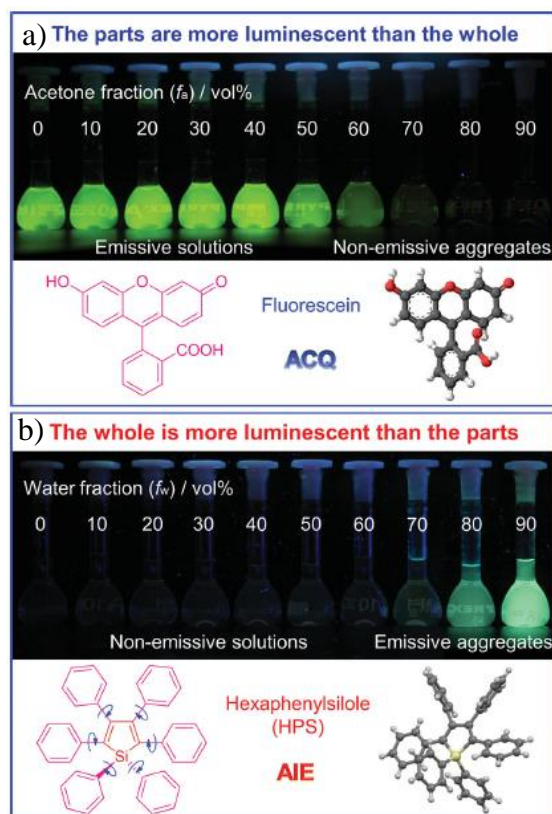
2.2. Fluorofori u čvrstom stanju

Fluorofori su molekule ili dijelovi molekule koje fluoresciraju, odnosno proizvode fluorescentni signal. Mnogi fluorofori pokazuju visoki intenzitet emisije u razrijeđenim otopinama, a mali intenzitet emisije ili ne emitiraju svjetlost pri visokim koncentracijama i u čvrstom stanju, čime je njihova primjena ograničena. Do gašenja emisije najčešće dolazi zbog formiranja agregata, a pojava se naziva gašenje fluorescencije izazvano agregacijom (engl. *Aggregation-caused quenching, ACQ*). Od otkrića suprotnog efekta 2001. godine (6), emisije izazvane agregacijom (engl. *Aggregation-induced emission, AIE*), ubrzano se sintetiziraju i razvijaju molekule koje nakon agregiranja pokazuju intenzivnu fluorescenciju. Fluorescencijska svojstva fluorofora u čvrstom stanju ovise o rasporedu molekula, konformacijskoj fleksibilnosti i intramolekularnim interakcijama u materijalu. Svaka promjena slaganja molekula ili konformacije utječe na HOMO-LUMO razine i mijenja fluorescencijska svojstva. Upravljanjem slaganja molekula postiže se dinamička kontrola

visoko efikasne i reverzibilne fluorescencije čvrstog stanja, atraktivna i u temeljnim istraživanjima i pronalasku praktične primjene (7).

Najčešći princip dizajna AIEgena, molekula koje pokazuju AIE pojavu, je prisutnost C-C, C-N ili N-N jednostrukih veza koje mogu rotirati. Zbog mogućnosti intramolekularnih rotacija i vibracija u otopinama ove molekule prelaze iz pobuđenog u osnovno stanje neradijativnim putem te dolazi do gašenja fluorescencije. Zbog steričkih smetnji u agregiranom i čvrstom stanju ograničavaju se rotacije i vibracije te se mehanizam relaksacije mijenja u radijativni. Nekoliko je mehanizama kojima se objašnjava AIE pojava: ograničavanje intramolekularnih rotacija (engl. *restriction of intramolecular rotation, RIR*), intramolekularni prijenos naboja (engl. *twisted intramolecular charge transfer, TICT*), intramolekularni prijenos protona u pobuđenom stanju (engl. *excited state intramolecular proton transfer, ESIPT*), formiranje J-agregata (engl. *J-aggregate formation, JAF*) i cis-trans izomerizacija (8).

Primjer molekule koja pokazuje ACQ pojavu je fluorescin. Topiv je u vodi, ali netopiv u većini organskih otapala. Fluorescin otopljen u vodi intenzivno fluorescira, a dodatkom acetona formiraju se agregati te se fluorescencija gasi (slika 4). Planarna policiklička aromatska struktura omogućava povezivanje molekula fluorescina π - π interakcijama čime nastaju agregati. Tipičan AIEgen je molekula heksafenilsilola (HPS). HPS je topiv u nepolarnim otapalima u kojima fenilne skupine mogu nesmetano rotirati. U polarnim otapalima formira agregate; intramolekularne rotacije su ograničene zbog steričkih smetnji čime se blokira neradijativni, a omogućuje radijativni način relaksacije (9).



Slika 4. a) Fotografije molekule fluorescina ($15 \mu\text{M}$) u smjesama vode i acetona s različitim udjelima acetona; b) fotografije molekule HPS ($20 \mu\text{M}$) u smjesama THF i vode s različitim udjelima vode⁴

2.2.1. Mehanokromizam

Mnogi fluorofori u čvrstom stanju pokazuju svojsvo mehanokromizma. Zbog vanjskog podražaja (električno polje, fotonsko zračenje, mehanička sila, polarnost otapala, temperatura, pare, pH i vrijeme) dolazi do promjene u pakiranju molekula što rezultira drugačijim fluorescencijskim svojstvima ispitivanog molekulskog sustava. Vanjski se podražaji mogu svrstati u jednu od dvije kategorije: fizička sila koja se koristi za promjenu molekularnih svojstava poput optičkih, električnih, magnetskih i termalnih, a druga kategorija su kemijski i biokemijski podražaji. Jednostavna, ali važna pobuda za kontroliranu promjenu svojstava materijala je mehanička sila. Materijali mogu reagirati na vanjske mehaničke podražaje poput

⁴ preuzeto iz (8)

struganja, mljevenja, trljanja, istezanja i savijanja. Mehanokromizam (piezokromizam ili tribokromizam) je opći pojam koji opisuje promjenu boje uzrokovanu nekim vanjskim podražajem i povratak originalne boje zagrijavanjem ili rekristalizacijom (7). Mehanofluorokromatski materijali mijenjaju svoj fluorescencijski spektar kada se primijeni određeni vanjski mehanički podražaj. Kao skupina pametnih materijala posjeduju mehanički odziv koji osigurava osnovu za fluorescentne sklopke, mehanosenzore, sigurnosne papire, memorijske čipove, optoelektroničke uređaje i pohranu podataka u različitim područjima (12). Mehanofluorokromatsko ponašanje općenito se može postići kemijskim ili fizikalnim promjenama strukture. Kemijska strukturna promjena provodi se kemijskim reakcijama, a uključuju pucanje ili formiranje veza unutar molekule. Fizikalna strukturna promjena uključuje fizikalne promjene u načinu pakiranja molekula, a lakše se primjenjuje zbog kontrole reverzibilne fluorescencije čvrstog stanja.

Mehanofluorokromatski materijali imaju nekoliko prednosti naspram drugih fluorescentnih materijala osjetljivih na vanjske podražaje, poput visoke efikasnosti i jednostavnog rada. Razvoj novih mehanokromatskih materijala je vrlo izazovno područje istraživanja, stoga je i broj organskih molekula koje pokazuju svojstvo mehanokromizma relativno ograničen zbog pojave gašenja emisije uzrokovane agregacijom (engl. *Aggregation caused quenching, ACQ*) i nepostojanja jasnih mehanizama takvih molekula u pobuđenom stanju, odnosno racionalnog dizajna i potom same sinteze. Otkrićem suprotne pojave, emisije uzrokovane agregacijom (engl. *Aggregation induced emission, AIE*), otkrivaju se i sintetiziraju mnogi spojevi s mehanokromatskim svojstvima te se intenzivno razvijaju novi fluorofori u čvrstom stanju kao i fluorescentni funkcionalni materijali temeljeni na AIE.

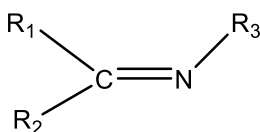
2.2.2. Heteroaromatski fluorofori

Heteroaromatski fluorofori jedni su od najčešće istraživanih skupina molekula u optičkoj senzorskoj kemiji ili optičkim materijalima zbog izraženih optičkih svojstava te sposobnosti detektiranja različitih analita. Benzimidazolna jezgra posebno privlači pažnju znanstvenika jer je terapijski aktivna te se uvelike koristi u razvoju lijekova i medicinskim istraživanjima, a njeni derivati su potencijalni kandidati za primjenu u optičkim sensorima. Schiffove su baze jedne od najčešće korištenih organskih spojeva; koriste se kao pigmenti i

boje, katalizatori, intermedijeri u organskoj sintezi te u raznim sensorima. Schiffove baze s benzimidazolnom jezgrom uspješno se koriste u optičkim sensorima (10), a pokazuju i svojstvo mehanokromizma koje ima važnu primjenu u razvoju pametnih materijala.

2.2.2.1. Schiffove baze

Schiffove baze su skupina organskih spojeva sa strukturom prikazanom na slici 5.



R_1, R_2 i/ili R_3 = alkil ili aril

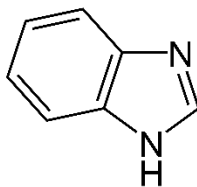
Slika 5. Općeniti prikaz strukture Schiffovih baza

Schiffove baze su imini (spojevi koji imaju dvostruku vezu ugljik-dušik) koji na dušikovu atomu imaju vezan ugljik; opća formula im je $R_1R_2C=N-R_3$). Nastaju kondenzacijom aldehida ili ketona s primarnim aminima. Većina Schiffovih baza je nestabilna i postoje samo kao reakcijski međuprodukti, ali one Schiffove baze kod kojih je R_2 aromatski sustav su stabilne, mogu se izolirati te ih je mnogo pripravljeno i proučeno. Osim širokog spektra biološke aktivnosti (antifungalna, antimikrobna, antimalarijska, antiproliferativna, protuupalna i antivirusna), često se primjenjuju kao katalizatori ili intermedijeri u organskim sintezama, kao inhibitori korozije, u optičkim kemijskim sensorima za detekciju metalnih iona te kao kemodozimetri (10).

2.2.2.2. Derivati benzimidazola

Derivati benzimidazola su strukturno slični nukleotidima, sastavnim dijelovima nukleinskih kiselina, što im omogućuju uporabu u biološki aktivnim organskim sintetskim spojevima. Zahvaljujući mnogim svojstvima koja proizlaze iz strukture poput elektron akceptorskih svojstava, π -interakcija, pH osjetljivosti te metal-ion kelatnih svojstava, derivati benzimidazola su multifunkcionalne jedinice u heteroaromatskim molekulskim sustavima za optoelektroniku i nelinearnu optiku, fotonaponske sustave, u sensorima i pri označavanju

stanice. Dizajn derivata benzimidazola uključuje elektron donorske i akceptorske jedinice smještene na suprotne krajeve molekule koje su odgovorne za fluorescencijski odgovor (11). Na slici 6 prikazana je struktura molekule benzimidazola.



Slika 6. Struktura molekule benzimidazola

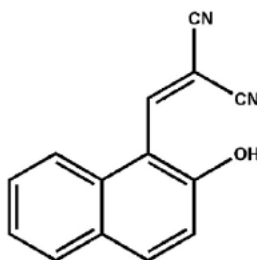
2.3. Funkcionalni materijali temeljeni na čvrstofaznoj emisiji heteroaromatskih fluorofora

"Pametni" materijali su materijali s jednim ili više svojstava koja se reverzibilno na kontrolirani način značajno mijenjaju vanjskim podražajima poput mehaničke sile, temperature, vlage, pH, električnog ili magnetskog polja. Smatraju se četvrtom generacijom materijala nakon prirodnih materijala, sintetskih polimernih materijala i umjetnih dizajniranih materijala. Razvoj i široka primjena ovih materijala mogla bi dovesti do velike revolucije u razvoju znanosti o materijalima (7). Funkcionalni materijali su vrlo široko područje, no u samoj suštini funkcija nekog materijala proizlazi upravo od same molekule. Stoga, fluorofori u čvrstoj fazi, prikladni za brojne primjene u senzorskoj kemiji, optoelektronici i slično, primjer su izvornog funkcionalnog materijala.

U nastavku su opisani primjeri funkcionalnih materijala temeljeni na čvrstofaznoj emisiji heteroaromatskih fluorofora. U nekoliko primjera prikazano je iskorištavanje pojave emisije izazvane agregacijom u razvoju novih materijala te su predstavljene potencijalne primjene tako pripremljenih materijala.

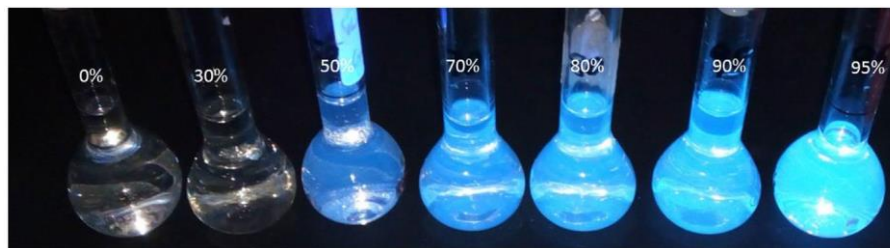
2.3.1. Papir s mogućnošću reverzibilnog pisanja i brisanja za privremenu sigurnosnu komunikaciju (13)

Knoevenagelovom kondenzacijom između 2-hidroksinaftaldehida i malonitrila sintetiziran je luminogen NBA (slika 7). Opisana su njegova fotoluminiscencijska svojstva koja proizlaze iz AIE pojave te se ispituje njegova potencijalna primjena kao fluorescentne papirne podloge za reverzibilno pisanje/brisanje s primjenom u sigurnosnom printanju i pohrani podataka, gdje je pisani tekst nevidljiv na dnevnom svjetlu. Papir s mogućnošću ponovnog pisanja i pisanje bez tinte su novi koncepti koji mogu smanjiti zagađenje okoliša povezano s korištenjem boja kao tinti i velikih količina papira i time spasiti milijune drveća.



Slika 7. Struktura spoja NBA

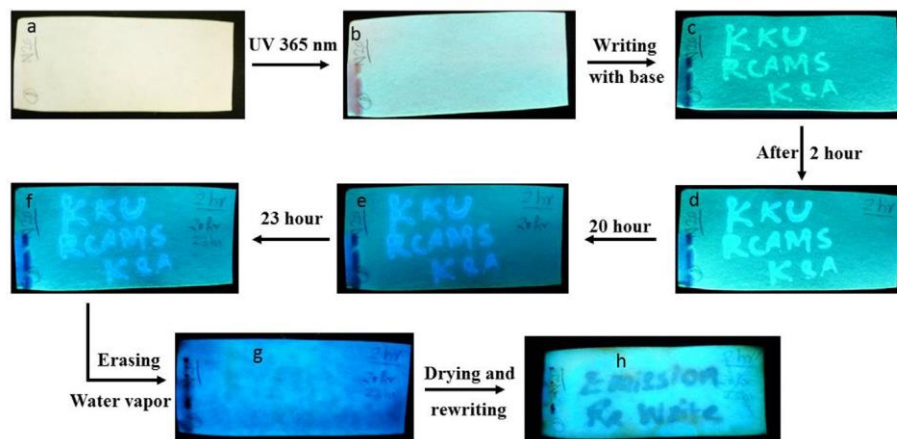
U agregiranom i čvrstom stanju NBA pokazuje intenzivnu fluorescenciju s velikim Stokesovim pomakom, a u čistim otapalima ne fluorescira. AIE svojstva ispitana su u smjesama dvaju otapala različitih polarnosti, DMSO i vode s različitim udjelima vode (od 0 do 98%). Otopina spoja u čistom DMSO ne fluorescira, a porastom udjela vode povećava se polarnost otopine te dolazi do formiranja samo-organizirajućih agregata i plave fluorescencije. Povećanjem polarnosti raste intenzitet fluorescencije i svoj maksimum dostiže pri udjelu vode od 95% (slika 8). Formiranje nanoagregata u vodenim otopinama onemogućava intramolekulske rotacije i izomerizaciju što rezultira blokiranjem neradijativnog puta relaksacije i omogućava radijativnu relaksaciju.



Slika 8. Spoj NBA u smjesama DMSO i vode s različitim udjelima vode, $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ ⁵

Ispitan je utjecaj vanjskih podražaja na luminogen na papirnom substratu kako bi se istražila potencijalna primjena. Filter papir je uronjen u otopinu luminogena u DMSO te potom osušen u vakuumu. Na dnevnom svjetlu papir ne pokazuje vidljive promjene boje, dok pod UV svjetlom pokazuje intenzivnu tirkiznu fluorescenciju. Nakon pisanja po papiru otopinom NaOH pod UV svjetlom vidljiva su tirkizna slova sa značajnim povećanjem emisije. Hidroksidna skupina NBA reagira s bazom čime nastaje deprotonirani oblik spoja, mijenja se slaganje molekula i blokira neradijativna relaksacija čime dolazi do povećanja intenziteta emisije slova. Također je ispitana stabilnost slova na papiru: slova su postojana nekoliko sati, nakon određenog vremena počinju blijediti, ali i dalje ostaju čitljiva. Postojeća slova na papiru su potpuno obrisana izlaganjem vodenoj pari 5-10 min čime dolazi do ponovnog protoniranja NBA te korištena za ponovno pisanje; time je demonstrirana reverzibilnost i ponovljivost (slika 9). Ovakvo se ponašanje spoja NBA može primijeniti u privremenoj sigurnosnoj komunikaciji.

⁵ preuzeto iz (13)



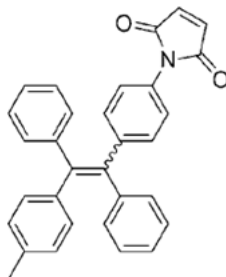
Slika 9. Fotografije koje prikazuju sposobnost pisanja, brisanja i ponovnog pisanja s NBA na filter papiru⁶

2.3.2. Biosenzor za tiole (14)

Sintetiziran je spoj koji je uspješno primijenjen kao biosenzor za tirole na TLC pločici. Stanični tioli su ključne komponente proteina i drugih biomolekula. Tioli su molekule odlučujuće za održavanje odgovarajuće ravnoteže oksidacije i redukcije proteina, stanica i organizama. Najzastupljeniji protein u stanici, glutation, strukture Gly-Cys-Glu, nalazi se u svakoj stanici tijela i bitan je za život; njegov nedostatak uzrokuje stanične disfunkcije koje su povezane s raznim bolestima poput Alzheimerove bolesti, oštećenja jetre, nedostatka leukocita, psorijaze, raka i AIDS-a. Iz navedenih razloga osjetljiva i selektivna analiza tiola ima veliko biološko značenje.

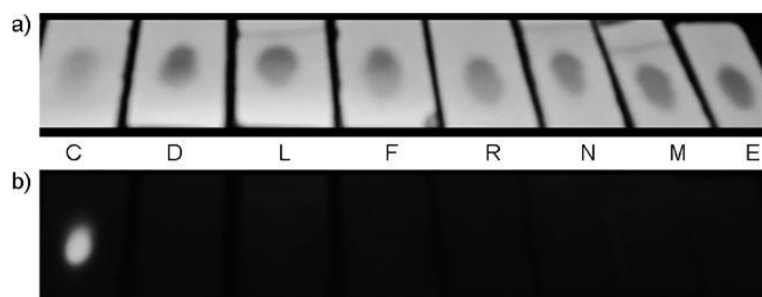
Tetrafeniletan (TPE) je funkcionaliziran maleimidnom skupinom (MI) (slika 10). TPE-MI ne fluorescira u otopini ni u čvrstom stanju. Klik reakcijom TPE-MI adukta s tiolom dobiven je fluorofor s AIE svojstvima.

⁶ preuzeto iz (13)



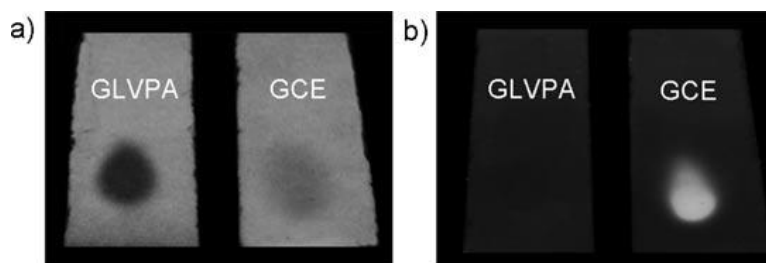
Slika 10. Struktura spoja TPE-MI

Klik reakcija i AIE svojstva omogućavaju spoju da funkcionira kao specifična bioproba za tiole. TLC pločice s nanesenim spojem uronjene su u otopine raznih aminokiselina i analizirane pod UV svjetlom (slika 11). Samo pločica uronjena u otopinu cisteina (aminokiselina s tiolnim skupinama) fluorescira plavo.

Slika 11. Selektivna detekcija L-cisteina (C)⁷

Ispitano je mogu li se na taj način detektirati proteini i mali oligopeptidi sa slobodnim tiolima (slika 12). Uranjanjem u otopinu glutaciona (koji sadrži aminokiselinu cistein) dolazi do pojave fluorescencije. Emisija je brza, intenzivna, vidljiva golim okom.

⁷ preuzeto iz (14)



Slika 12. Detekcija proteina koji sadrže slobodne tiolne skupine⁸

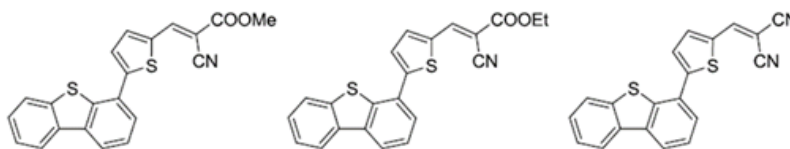
TPE-MI je iznimno selektivan i osjetljiv, reagira samo sa slobodnim tiolima. Istražene su mogućnosti korištenja TPE-MI kao bioprobe za snimanje stanica. Nanoagregati spoja lako ulaze u stanice i mogu prikazati distribuciju tiola u stanici i tako ukazati na zdravlje stanice.

2.3.3. Detekcija eksploziva (15)

Detekcija nitroaromatskih eksploziva predstavlja značajan problem u osiguravanju nacionalne sigurnosti i održavanju sigurnosti okoliša. Dostupne analitičke metode su efikasne u detekciji većine eksploziva koji u strukturi imaju nitroaromate s manjkom elektrona. Fluorescencijske metode bazirane na luminiscentnim materijalima imaju mnogo prednosti: brze su i osjetljive, čvrsti materijal se lakše sintetizira, u vodi dolazi do jake emisije, bolja topljivost, a za razliku od konjugiranih polimera definirana je struktura molekule,.

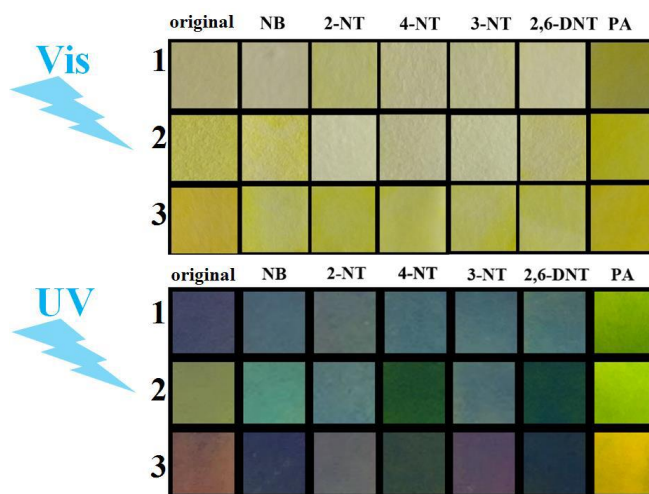
Dizajnirane su tri AIE molekule s istim dibenzo[b,d]tiofenskim kosturom, a različitim brojem cijano i esterskih skupina za detekciju eksploziva (slika 13). Strategija dizajna uključuje uvođenje dibenzotienilne i tienilne elektron donorske skupine za interakciju s nitroelektron akceptorskom skupinom. Knoevenagelovom kondenzacijom između 5-(dibenzo[b,d]tiofen-4-il)tiofen-2-karbaldehida i metilenskog spoja sintetizirani su dibenzotiofen derivati.

⁸ preuzeto iz (14)



Slika 13. Strukture triju spojeva dizajniranih za detekciju eksploziva

Dibenzotiofenski kompoziti bazirani na celulozi pripremljeni su metodom samoorganizacije kako bi se usporedila učinkovitost kemosenzora u detekciji eksploziva. Pamučne su maramice uronjene u otopine spojeva i osušene na sobnoj temperaturi u vakuumu. Dodatkom različitih molekula dolazi do očitih promjena boje kompozita što dokazuje da se mogu primijeniti u kvalitativnoj i semikvalitativnoj detekciji eksploziva (slika 14).

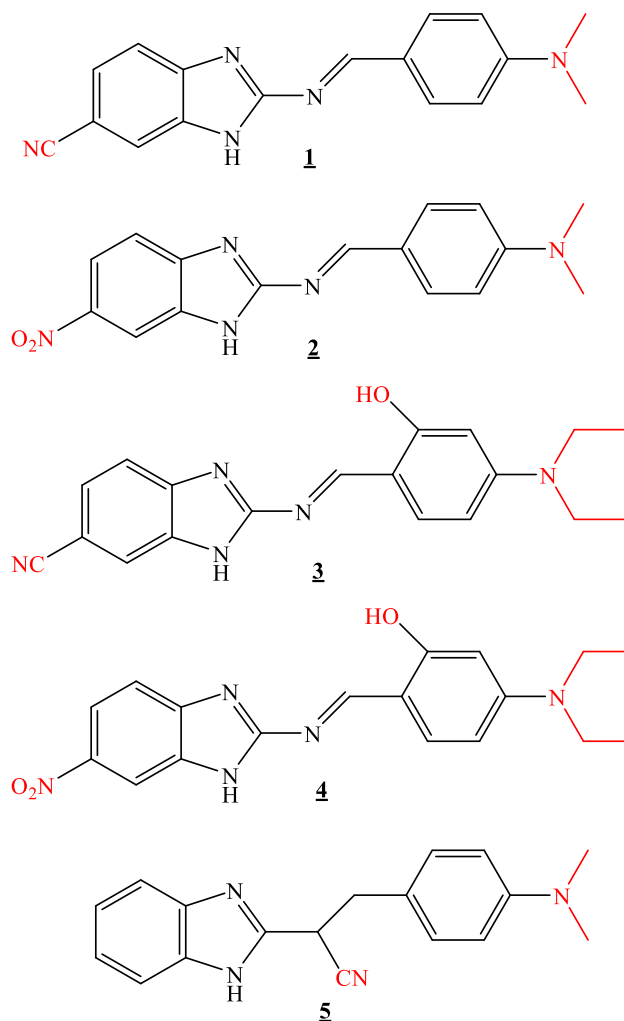
Slika 14. Usporedba triju dibenzotiofenskih kompozita prije i nakon dodavanja eksploziva⁹⁹ preuzeto iz (15)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Pregled ispitivanih spojeva

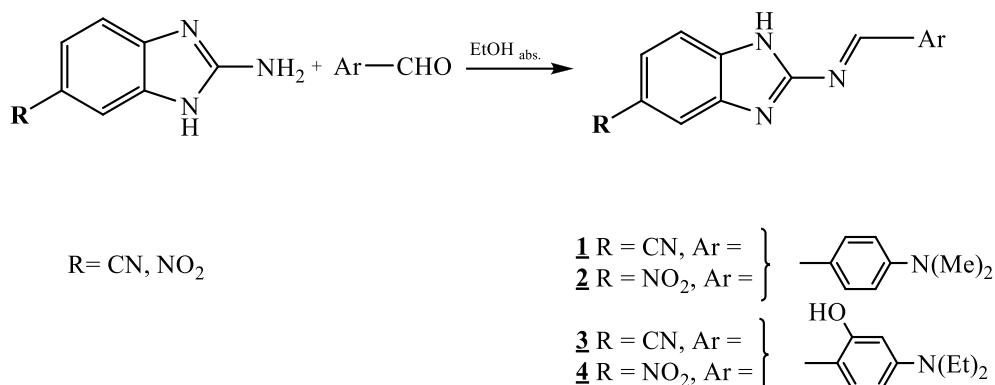
Spojevi ispitivani u ovom radu prikazani su na slici 15.



Slika 15. Strukture ispitivanih spojeva **1-5**

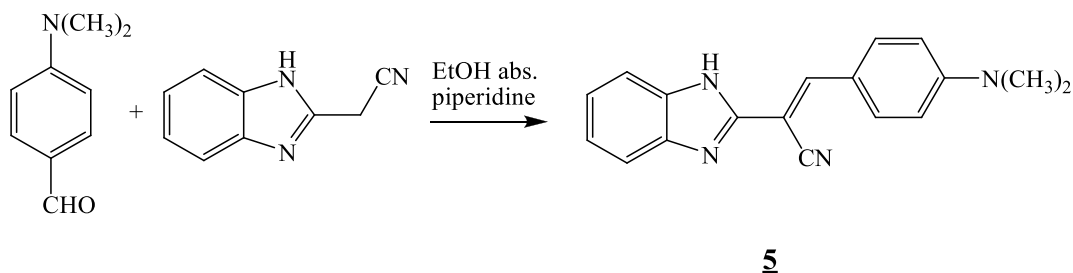
Spojevi 2-[(4-*N,N*-dimetilamino)benz-2-ilidenamino]-5(6)-cijanobenzimidazol (**1**), 2-[(4-*N,N*-dimetilamino)benz-2-ilidenamino]-5(6)-nitrobenzimidazol (**2**), 2-[(4-*N,N*-dietilamino-2-hidroksi)benz-2-ilidenamino]-5(6)-cijanobenzimidazol (**3**) i 2-[(4-*N,N*-dietilamino-2-hidroksi)benz-2-ilidenamino]-5(6)-nitrobenzimidazol (**4**) sintetizirani su metodama opisanima u radu prof. dr. sc. Hranjec i suradnika (4) i karakterizirani ¹H i ¹³C NMR spektroskopijom. Sintetski put ciljnih molekula **1-4** prikazan je na shemi 1. Reakcijom

cijano i nitro derivata 2-aminobenzimidazola s odgovarajućim aromatskim aldehydima u apsolutnom etanolu pripremljeni su ciljani spojevi **1-4** u vrlo dobrom iskorištenju.



Shema 1. Sinteza spojeva **1-4**

Sinteza spoja *E*-2-(2-benzimidazolil)-3-(4-*N,N*-dimetilaminofenil)akrilonitril (**5**) opisana je u radu prof. dr. sc. Hranjec i suradnika (16), a prikazana je na shemi 2. Reakcijom 4-*N,N*-dimetilaminobenzaldehida i 2-cijanometilbenzimidazola u apsolutnom etanolu i piperidinu dobiven je spoj **5** u vrlo dobrom iskorištenju (75%).



Shema 2. Sinteza spoja **5**

3.1.2. Kemikalije

Otapala korištena u ovom radu su dietileter ($E_T(30) = 34,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, Sigma Aldrich), THF ($E_T(30) = 37,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, Sigma Aldrich), etilacetat ($E_T(30) = 38,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, Sigma Aldrich), diklormetan ($E_T(30) = 40,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, Sigma Aldrich), aceton ($E_T(30) = 42,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, Sigma Aldrich), DMSO ($E_T(30) = 45,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, Sigma Aldrich), acetonitril ($E_T(30)$

= 45,6 kcal mol⁻¹, Sigma Aldrich), etanol ($E_T(30) = 51,9$ kcal mol⁻¹, Sigma Aldrich), metanol ($E_T(30) = 55,4$ kcal mol⁻¹, Sigma Aldrich) i voda ($E_T(30) = 63,1$ kcal mol⁻¹, Milli-Q).

3.1.3. Instrumenti

Apsorpcijski spektri snimljeni su na UV/vis spektrofotometru Varian 50 Scan. Fluorescencijski spektri tekućeg stanja snimljeni su na spektrofluorimetru Varian Cary Eclipse. Fluorescencijski spektri čvrstog stanja snimljeni su na spektrofluorimetru Varian Cary Eclipse pomoću nosača za praškaste uzorke. Na poseban se nastavak nanese mala količina čvrstog uzorka te umetne u nosač; na taj je način omogućeno mjerenje fluorescencije uzoraka u čvrstom stanju. Kut upadnog zračenja (kut između pobudnog zračenja određene valne duljine i nosača praškastog uzorka) iznosi 35°. Rendgenska difrakcija praha (XRD spektar) snimljena je na rendgenskom difraktometru XRD Shimadzu 6000. Spektri ¹H NMR snimljeni su na spektrometru Bruker 300 pri 600 MHz. Svi uzorci su otopljeni u DMSO-*d*₆ i mjereni pri 298 K. Kemijski pomaci (δ) izraženi su u ppm u odnosu prema signalu DMSO na $\delta 2.50$ ppm. Pojedine rezonancije su pridružene na temelju kemijskih pomaka, intenziteta signala, multipliciteta signala i H-H konstante sprege.

3.2. Metode

3.2.1. Fotofizička svojstva ispitivanih spojeva

Otapanjem oko 1 mg čvrstog spoja u 3 mL etanola pripravljene su temeljne otopine, a njihovim razrjeđivanjem pripravljene su otopine za analizu koncentracije $1 \cdot 10^{-5}$ M za spojeve **1**, **2** i **5** te $2 \cdot 10^{-6}$ M za spojeve **3** i **4**. Kako bi se iz spektra otopine mogao oduzeti signal otapala, snimljeni su apsorpcijski i fluorescencijski spektri čistih otapala („*baseline*”) u rasponu od 300 do 800 nm. Ekscitacijske valne duljine određene su iz apsorpcijskog maksimuma. Kiveta s određenim otapalom se postavi u spektrofotometar ili spektrofluorimetar i pokrene program nakon čega se na isti način snimi apsorpcijski i fluorescencijski spektar odgovarajuće mjerne otopine. Korištena otapala su dietileter, THF, etilacetat, diklormetan, aceton, DMSO, acetonitril, etanol, metanol i voda. U tablici 1

prikazani su uvjeti snimanja apsorpcijskih i fluorescencijskih spektara spojeva u etanolu i vodi.

Tablica 1. Prikaz koncentracije otopine za analizu, valne duljina pobude i slitova za apsorpcijske i fluorescencijske spektre u etanolu i vodi

	c / M	etanol		voda	
		λ_{exc} / nm	slitovi	λ_{exc} / nm	slitovi
spoj 1	$1 \cdot 10^{-5}$	408	10-10	360	10-10
spoj 2	$1 \cdot 10^{-5}$	423	10-10	391	10-10
spoj 3	$2 \cdot 10^{-6}$	425	5-10	364	5-10
spoj 4	$2 \cdot 10^{-6}$	433	5-10	391	5-10
spoj 5	$1 \cdot 10^{-5}$	425	10-10	358	10-10

3.2.2. Fluorescencija čvrstog stanja

Mala količina čvrstog uzorka se nanese na nastavak za praškaste uzorke te postavi u poseban nosač za praškaste uzorke u spektrofluorimetru. Snimi se fluorescencijski spektar čvrstog uzorka. U tablici 2 prikazane su ekscitacijske valne duljine i veličina slitova za pojedini spoj.

Tablica 2. Ekscitacijska valna duljina i veličina slitova za snimanje fluorescencijskih spektara čvrstog stanja

	λ_{exc} / nm	slitovi
spoj 1	408	5-10
spoj 2	419	10-10
spoj 3	425	5-10
spoj 4	433	5-10
spoj 5	425	5-5

3.2.3. Utjecaj vanjskih podražaja na fluorescenciju čvrstog stanja

Ispitan je utjecaj mehaničke sile i para otapala na emisiju čvrstog stanja spojeva 1-5.

3.2.3.1. Mehanokromizam

Kako bi se ispitala mehanokromatska svojstva spojeva, provedeno je nekoliko ciklusa koji se sastoje od mljevenja, napanjanja i sušenja uzorka. Praškasti uzorak pripremljen je mljevenjem kristaliničnog spoja određeno vrijeme u tarioniku s tučkom. Napareni uzorak dobiven je napanjanjem praškastog uzorka u parama etanola. Praškasti je uzorak nanesen na predmetno stakalce koje je potom postavljeno na satno stakalce u Petrijevoj zdjelici s etanolom. Sustav se zagrijava određeno vrijeme, a potom se uzorak osuši u sušioniku nakon čega se ponovno pristupa postupku mljevenja. Koraci mljevenja, napanjanja i potom sušenja ponavljani su nekoliko puta što je prikazano u tablici 3, a nakon svakog se koraka snimi fluorescencijski spektar.

Tablica 3. Trajanje pojedinih koraka ciklusa

	korak ciklusa	trajanje koraka				
	početni spoj	spoj 1	spoj 2	spoj 3	spoj 4	spoj 5
ciklus 1	mljevenje	20	15	5	5	5
	napanjanje	10	10	5	5	5
	sušenje	10	10	5	5	5
ciklus 2	mljevenje	20	15	5	5	5
	napanjanje	10	10	5	5	5
	sušenje	10	10	5	5	5
ciklus 3	mljevenje	-	15	5	5	-
	napanjanje	-	10	5	5	-
	sušenje	-	10	5	5	-

3.2.3.2. Utjecaj para otapala

Čvrsti uzorci spojeva ostavljeni su preko noći u Petrijevim zdjelicama u parama organskih otapala (tetrahidrofuran (THF), diklormetan (CH_2Cl_2), aceton, etanol i metanol) nakon čega su im snimljeni fluorescencijski spektri.

4. REZULTATI I RASPRAVA

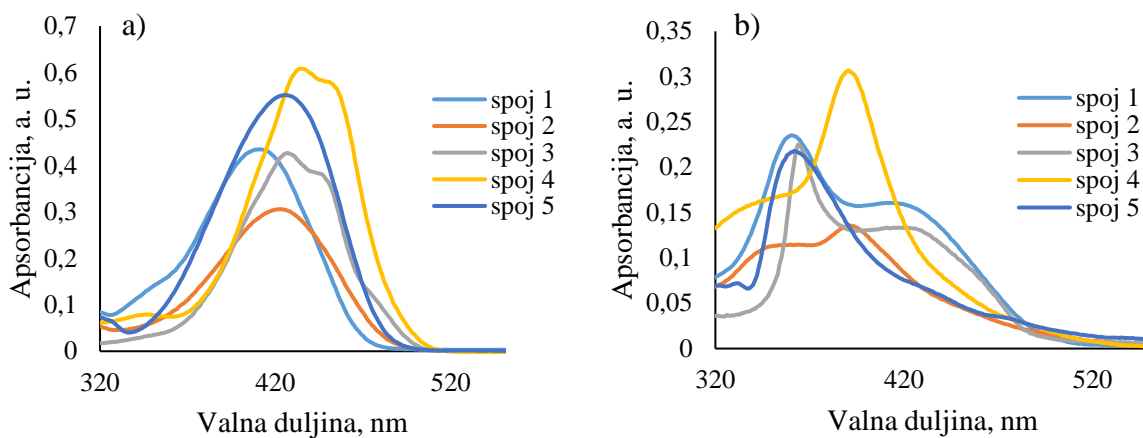
Provedena je spektralna karakterizacija pet derivata benzimidazola s ciljem razvoja novih funkcionalnih materijala: 2-[(4-*N,N*-dimetilamino)benz-2-ilidenamino]-5(6)-cijanobenzimidazola (1), 2-[(4-*N,N*-dimetilamino)benz-2-ilidenamino]-5(6)-nitrobenzimidazola (2), 2-[(4-*N,N*-dietilamino-2-hidroksi)benz-2-ilidenamino]-5(6)-cijanobenzimidazol (3), 2-[(4-*N,N*-dietilamino-2-hidroksi)benz-2-ilidenamino]-5(6)-nitrobenzimidazola (4) i *E*-2-(2-benzimidazolil)-3-(4-*N,N*-dimetilaminofenil)akrilonitrila (5) prikazanih na slici 15. UV-vidljivom apsorpcijskom i fluorescencijskom spektroskopijom istražena su osnovna fotofizička svojstva spojeva 1-5 u otopinama te fluorescencija u čvrstom stanju.

4.1. Fotofizička svojstva ispitivanih spojeva

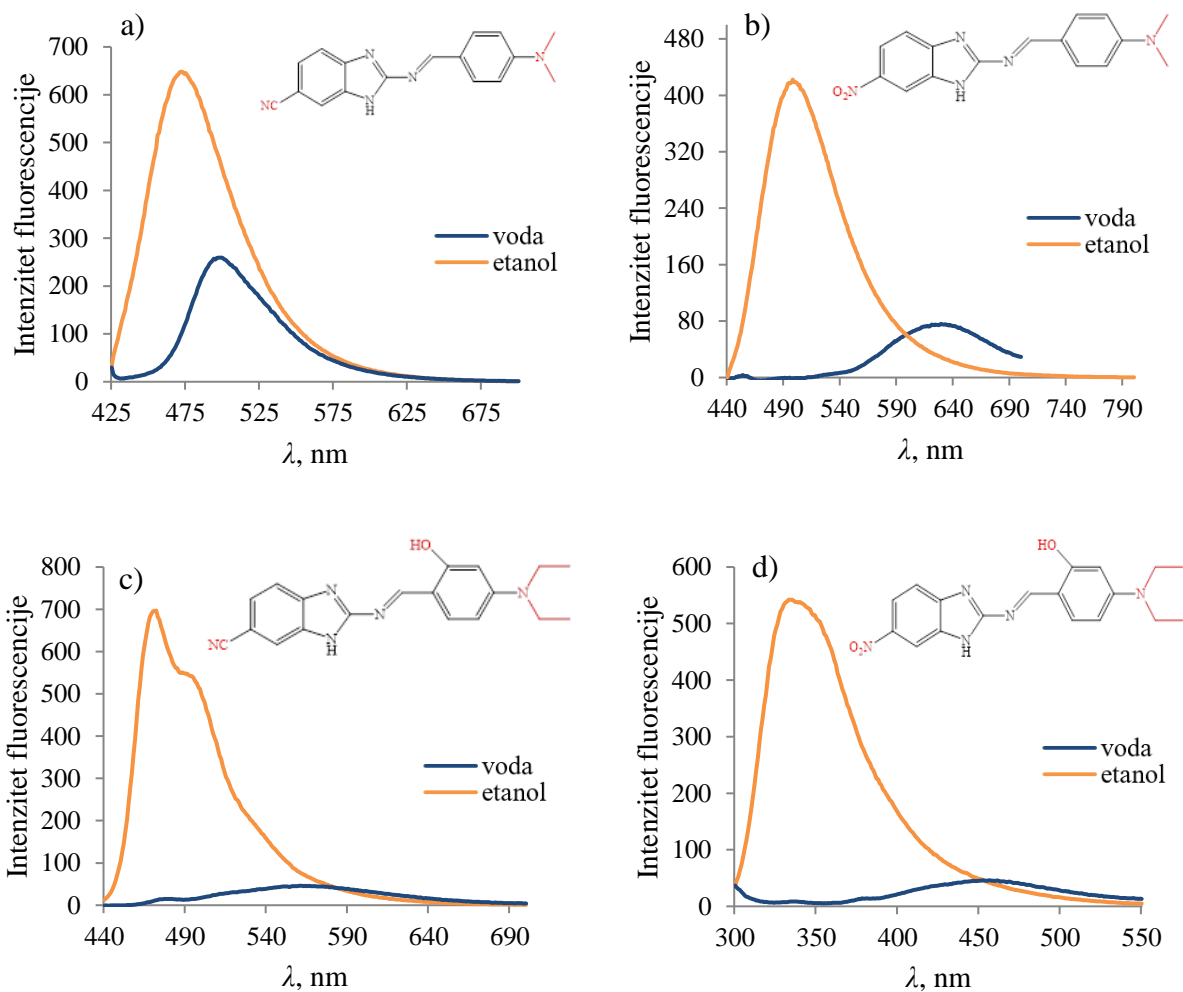
U svrhu dobivanja informacija o osnovnim spektralnim svojstvima istraživanih spojeva, provedena je fotofizička karakterizacija u različitim otapalima te su usporedbeno prikazana spektralna svojstva u vodi i etanolu.

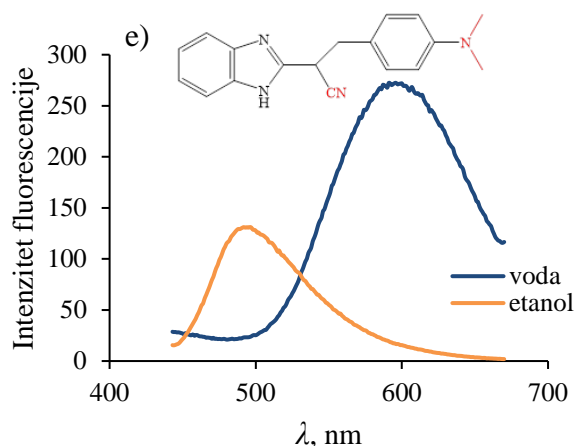
4.1.1. Apsorpcijski i fluorescencijski spektri u vodi i etanolu

Snimljeni su apsorpcijski i fluorescencijski spektri spojeva 1-5 u etanolu i vodi prema prethodno opisanom postupku te prikazani na slici 16. Usporedba spektralnih svojstava u vodi i etanolu je prikazana u tablici 4.



Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini svih pet ispitivanih spojeva u a) etanolu i b) vodi





Slika 17. Grafički prikaz ovisnosti intenziteta fluorescencije o valnoj duljini za: a) spoj **1**, $c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, slitovi 10-20, $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{abs}}$; b) spoj **2**, $c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, slitovi 10-20, $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{abs}}$; c) spoj **3**, $c = 2 \cdot 10^{-6}$ M, slitovi 5-10, $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{abs}}$; d) spoj **4**, $c = 2 \cdot 10^{-6}$ M, slitovi 10-10, $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{abs}}$ i e) spoj **5**, $c =$ koncentracije $1 \cdot 10^{-5}$ M slitovi 10-10, $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{abs}}$.

Tablica 5. Spektralna svojstva spojeva **1-5** u etanolu i vodi

	etanol				voda			
	$\epsilon \cdot 10^{-3} /$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{abs}} /$ nm	$\lambda_{\text{fluo}} /$ nm	Stokesov pomak / nm	$\epsilon \cdot 10^{-3} /$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{abs}} /$ nm	$\lambda_{\text{fluo}} /$ nm	Stokesov pomak / nm
spoj 1	44	411	481	70	24	360	497	137
spoj 2	31	423	501	78	15	391	631	240
spoj 3	43	427	467	40	23	364	478	114
spoj 4	61	433	495	62	31	390	500	110
spoj 5	55	425	498	73	22	358	596	238

Spojevi **1-5** ispitivani u ovom radu su organski spojevi topivi u organskim otapalima poput etanola, a manje topivi u vodi; voda je za ove spojeve loše otapalo (engl. *poor solvent*) te postoji mogućnost agregiranja spoja. Apsorpcijski spektri snimljeni u ova dva otapala pokazuju razlike u valnoj duljini maksimuma, intenzitetu maksimuma i samom obliku apsorpcijske i fluorescencijske krivulje za svaki spoj. Valna duljina maksimuma apsorpcije u etanolu pomaknuta je prema višim valnim duljinama u odnosu na vodu (batokromni pomak); spojevi otopljeni u etanolu apsorbiraju u ljubičastom dijelu spektra iz čega proizlaze žuta obojenja njihovih otopina, a otopine spojeva u vodi apsorbiraju u bliskom UV području spektra zbog čega su te otopine gotovo bezbojne. Intenzitet apsorpcije puno je veći u

otopinama etanola nego u vodi. Krivulje snimljene u vodi su oštrije. Molarni apsorpcijski koeficijenti veći su u etanolu nego u vodi. Najveći apsorpcijski molarni koeficijent i u etanolu i u vodi ima spoj **4** iz čega proizlazi da apsorbira najviše svjetlosti dok najmanje svjetlosti apsorbira spoj **2**. Iako se pri izvedbi eksperimenta golim okom ne uočava taloženje, a otopina spoja u vodi je prozirna i homogena, promjena valne duljine maksimuma, manji apsorpcijski intenzitet, oštiji oblik krivulje i manje vrijednosti molarnog apsorpcijskog koeficijenta ukazuju na formiranje agregata u vodi. Osim toga, apsorpcijski spektri u vodi se u crvenom dijelu spektra ne vraćaju do nule, što ukazuje na mogućnost raspršenja svjetlosti, odnosno stvaranja agregata. Najveću razliku u navedenim karakteristikama pokazuje spoj **5** koji se i strukturno razlikuje od prethodna četiri spoja.

Struktura molekula ima najveći utjecaj na njena spektralna svojstva. Spojevi **1-4** imaju isti molekulski kostur, a benzimidazolna jedinica je zajednička i spoju **5**. Najvažnija strukturna razlika između spojeva, koja najviše i doprinosi razlici spektralnih svojstava, su različiti supstituenti na osnovnom molekulskom kosturu. Elektron akceptorski supstituenti NO_2 i $-\text{CN}$ na benzimidazolnoj jezgri uzrokuju batokromni pomak u apsorpcijskom spektru, no spojevi **2** i **4** koji u svojoj strukturi imaju $-\text{NO}_2$ skupinu pokazuju veći pomak u odnosu na odgovarajuće spojeve **1** i **3** s $-\text{CN}$ skupinom iz čega proizlazi da je $-\text{NO}_2$ bolja elektron akceptorska skupina. S obzirom da spoj **4** u svojoj strukturi sadrži i elektron akceptorsku skupinu $-\text{OH}$, on apsorbira i emitira pri najvišim valnim duljinama.

Iz fluorescencijskih spektara (slika 17) vidljivo je da ispitivani spojevi slabo fluoresciraju u etanolu što je rezultat strukturnog rasporeda molekula; slobodna rotacija molekula oko jednostrukih veza potiče neradijativnu relaksaciju. Fluorescencija je slabo vidljiva golim okom, a fluorescencijski maksimumi se nalaze u zelenom dijelu elektromagnetskog spektra ($\lambda = 467 - 501 \text{ nm}$). Valne duljine maksimuma fluorescencije pokazuju crveni pomak u odnosu na valne duljine maksimuma apsorpcije zbog gubitka dijela energije na vibracijske relaksacije. Položaj fluorescencijskih maksimuma u etanolu i vodi jako se razlikuje; gotovo svi spojevi u vodi emitiraju pri višim valnim duljinama ($\lambda = 478 - 631 \text{ nm}$). Pretpostavlja se da novi fluorescencijski maksimum potječe od formiranih nanoagregata u vodi, a detaljnijom karakterizacijom ispitivanih sustava mogli bismo utvrditi veličinu nanoagregata u vodi, točan intenzitet fluorescencije u odnosu na etanol pri svim valnim duljinama pobude te naposljetku zaključili radi li se o emisiji izazvanoj agregacijom (AIE).

Najveći Stokesov pomak u vodi pokazuje spoj **2** čiji se apsorpcijski maksimum nalazi na 391 nm, a fluorescencijski na 631 nm što je značajna razlika od 240 nm i ukazuje na pojavu agregata u vodi.

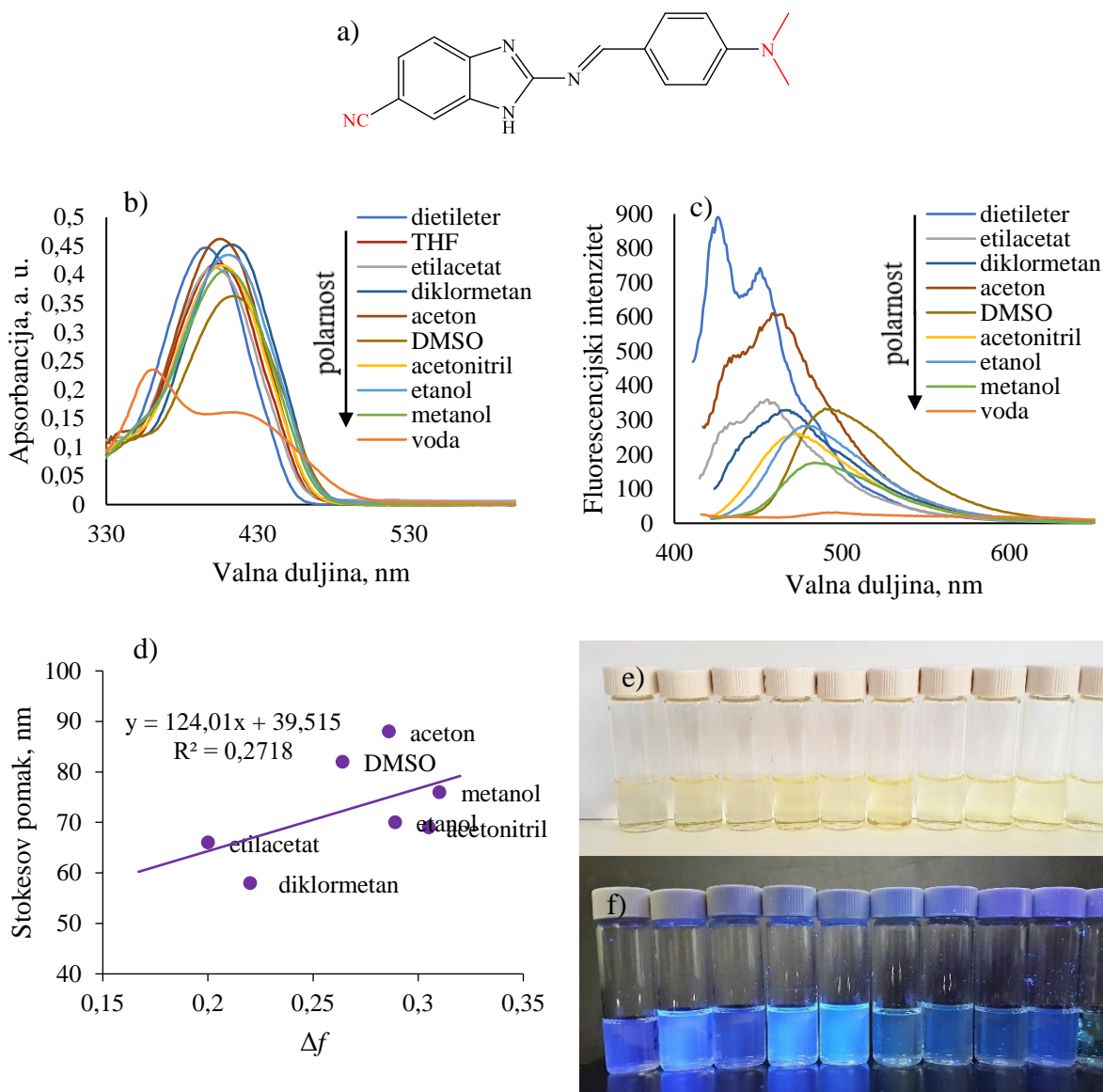
I u slučaju fluorescencije možemo zaključiti kako najveći utjecaj na spektralna svojstva ima upravo struktura spoja, odnosno supstituenti na osnovnom molekulskom kosturu. Osim činjenice da najjača elektron akceptorska skupina najviše pomiče spektar prema višim valnim duljinama, u obzir se moraju uzeti i potencijalni mehanizmi stvaranja i prijenosa signala u pojavi fluorescencije. Spojevi **3** i **4** posjeduju –OH skupinu koja u kombinaciji s imino dušikom omogućuje reakcije prijenosa protona u pobuđenom stanju (engl. *Excited state proton transfer*, ESIPT) i time definira molekulska emisijska svojstva. Uvjet nastanka ove pojave je intramolekularna vodikova veza koja omogućava da ESIPT bojilo postoji u keto i enolnom obliku koji međusobno rezoniraju te na taj način daju poseban energetski doprinos cijeloj molekuli. Ukoliko na samoj molekuli postoji hidroksidna grupa koja je u neposrednoj blizini imino veze, doći će do stvaranja intramolekularne vodikove veze, a samim time i do ESIPT pojave. Stoga je moguće da Schiffove baze **3** i **4** omogućuju ESIPT proces koji, uz AIE pojavu, daje svoj doprinos emisiji molekule.

ESIPT fluorofori su vrlo čest odabir u dizajnu i razvoju novih čvrstofaznih fluorofora, a u kombinaciji s AIE omogućeno je stvaranje različitih emitera široke primjene. Za primjenu u funkcionalnim materijalima posebno su atraktivni oni koji emitiraju u crvenom dijelu spektra, poput spoja **4**. Većina do danas istraženih ESIPT fluorofora su derivati benzimidazola, benzoksazola i benzotiazola.

4.1.2. UV-vidljivi apsorpcijski i fluorescencijski spektri u otapalima različite polarnosti

Detaljnija spektralna karakterizacija spojeva **1-5** provedena je UV-vidljivom apsorpcijskom i fluorescencijskom spektroskopijom u različitim nepolarnim, aprotičkim i protičkim otapalima.

4.1.2.1. Spoj 1



Slika 18. a) strukturni prikaz spoja **1**; a) apsorpcijski i b) fluorescencijski spektar spoja **1** u otapalima različite polarnosti, $c = 1 \times 10^{-5}$ M slitovi 10-10, $\lambda_{exc} = 413$ nm; c) Lippert-Mataga graf spoja **1**; otopine spoja **1** poredane po rastućoj polarnosti d) na danjem svjetlu i e) pod UV svjetlom ($\lambda_{exc} = 365$ nm)

Tablica 6. Spektralna svojstva spoja **1** u otapalima različite polarnosti, $c = 1 \times 10^{-5}$ M, slitovi 10-10, $\lambda_{\text{exc}} = 413$ nm

otapalo	$E_T(30) /$ (kcal mol ⁻¹)	spoj 1				
		$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3} /$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	$\lambda_{\text{fluo}} / \text{nm}$	Rel.fluo. int.	Stokesov pomak / nm
dietileter	34,5	396	45,00	506	102,85	110
THF	37,4	403	42,00	549	25,74	146
etilacetat	38,1	401	41,00	467	505,25	66
diklormetan	40,7	413	45,00	471	671,87	58
aceton	42,2	405	46,00	493	204,04	88
DMSO	45,1	413	36,00	495	871,05	82
acetonitril	45,6	407	42,00	476	684,98	69
etanol	51,9	411	44,00	481	741,52	70
metanol	55,4	409	41,00	485	458,00	76
voda	63,1	360	24,00	497	64,76	137

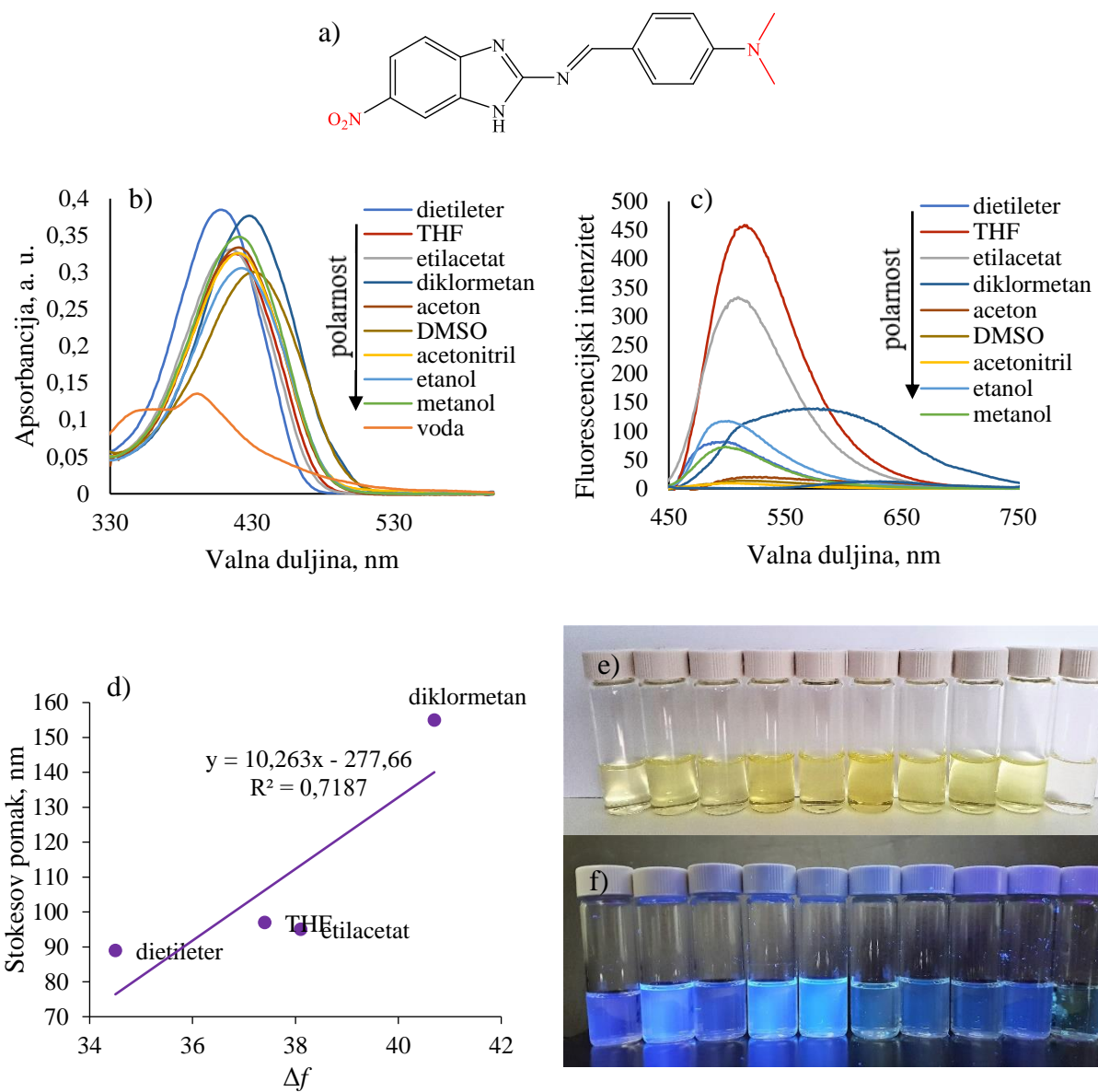
Ispitana su fotofizička svojstva spoja **1** u različitim organskim otapalima (slika 18). Snimljeni su apsorpcijski i fluorescencijski spektri u otapalima različite polarnosti: dietileter, THF, etilacetat, diklormetan, aceton, DMSO, acetonitril, etanol, metanol i voda. Na dnevnom svjetlu otopine spoja **1** su žućkaste, a fluoresciraju plavo. Prijenos naboja u kromoforu rezultira snažnom apsorpcijom u rasponu od 396 do 413 nm, a maksimum apsorpcije u vodi se ističe i nalazi na 360 nm. Molarni ekstinkcijski koeficijenti imaju vrijednosti od 36 000 do 46 000 M⁻¹ cm⁻¹, a molarni ekstinkcijski koeficijent spoja **1** u vodi je nešto niži i iznosi 24 000 M⁻¹ cm⁻¹. Apsorpcijski maksimum u vodi odstupa i po obliku krivulje i najnižem intenzitetu što ukazuje na velike promjene u pakiranju molekula u nepolarnim i polarnim otapalima. Porastom polarnosti dolazi do sve izraženije pojave formiranja nanoagregata. Apsorpcijski se maksimumi pomiču, a intenzitet apsorpcije se smanjuje.

Promjenom polarnosti otapala dolazi do promjena i u fluorescencijskom spektru. Povećanjem polarnosti fluorescencijski intenziteti se smanjuju i pomiču prema višim valnim duljinama. Ovo ponašanje se može pripisati tipičnom odzivu TICT fluorofora (*engl. Twisted intramolecular charge transfer*), prilikom čega dolazi do zakretanja ravnine bulk supstituenta (dietilamino supstituenta) obzirom na ravninu benzimidazolne jezgra. Zakretanje je u polarnim otapalima pod većom kontrolom otapala te su intenzivnije interakcije između

molekula i otapala, stoga se uočava pomak prema višim valnim duljinama. Spektralna svojstva spoja **1** u otapalima različite polarnosti prikazana su u tablici 6.

Pomoću podataka dobivenih spektralnom analizom, konstruiran je Lippert-Mataga graf (slika 18 d). Lippert-Mataga graf prikazuje ovisnost Stokesovog pomaka o polarizibilnosti otapala (Δf), a nagib pravca govori o polarnosti molekule. Iz grafa se ne uočava linearni odnos ($R^2 = 0,2718$), no nagib pravca ukazuje da je spoj **1** polarna molekula.

4.1.2.2. Spoj 2

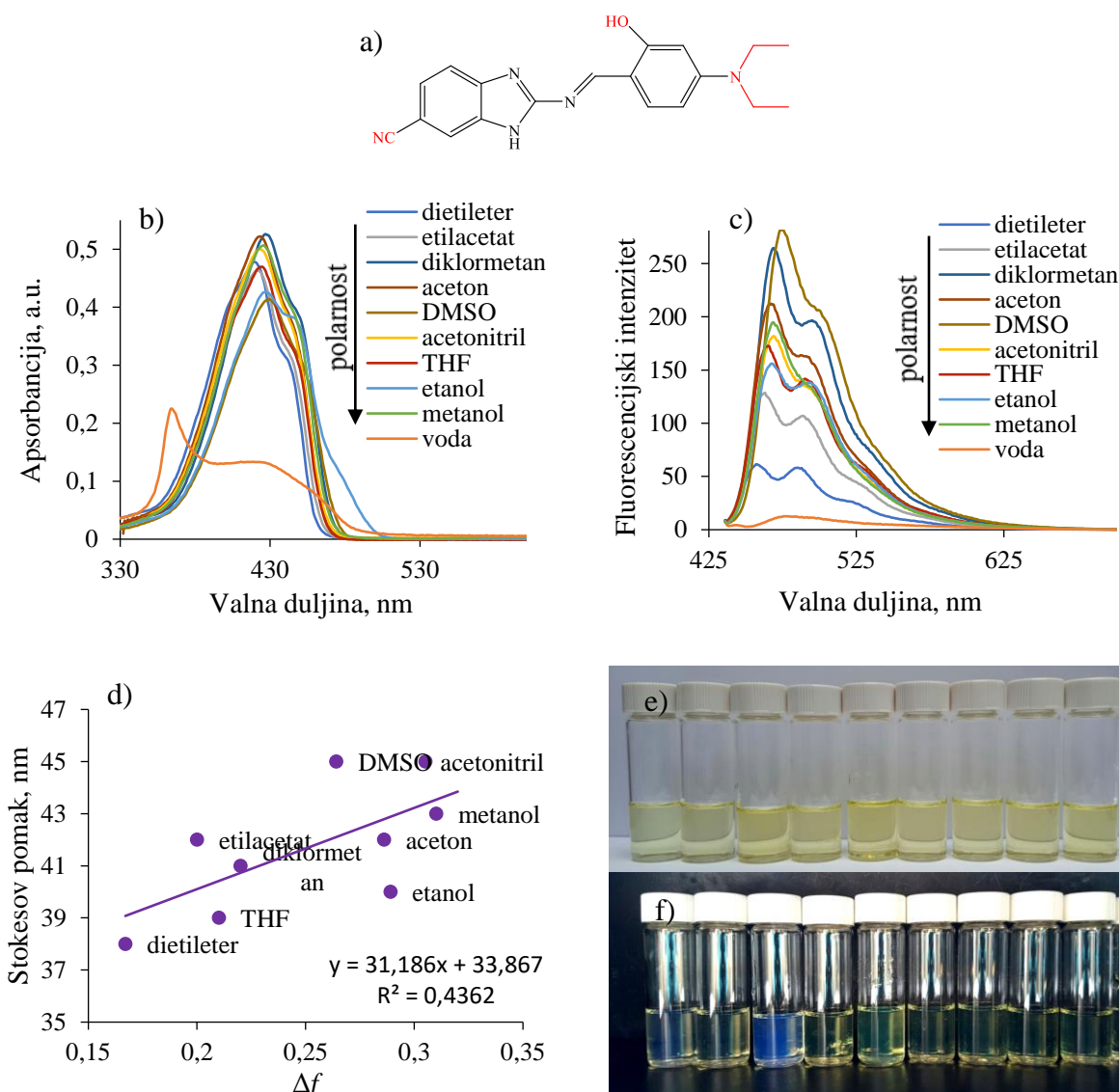


Slika 19. a) strukturni prikaz spoja **2**; b) UV-vidljivi i c) fluorescencijski spektar spoja **2** u otapalima različite polarnosti, $c = 1 \times 10^{-5}$ M, slitovi 10-10, $\lambda_{exc} = 423$ nm.; d) Lippert-Mataga graf spoja **2** u nepolarnim otapalima; otopine spoja **2** poredane po rastućoj polarnosti e) na danjem svjetlu i f) pod UV svjetlom

Tablica 7. Spektralna svojstva spoja **2** u otapalima različite polarnosti, $c = 1 \times 10^{-5}$ M, slitovi 10-10, $\lambda_{\text{exc}} = 423$ nm

otapalo	spoj 2				
	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3} / (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{fluor}} / \text{nm}$	Rel.fluo.int.	Stokesov pomak / nm
dietileter	408	39,00	497	81,7	89
THF	418	32,00	515	458,76	97
etilacetat	415	33,00	510	332,78	95
diklormetan	428	38,00	583	139,73	155
aceton	421	33,00	523	20,63	102
DMSO	430	30,00	511	14,02	81
acetonitril	421	33,00	500	9,64	79
etanol	423	31,00	501	117,77	78
metanol	421	35,00	499	73,14	78
voda	391	14,00	631	12,94	240

Na dnevnom svjetlu otopine spoja **2** su žućkaste, a fluoresciraju plavo (slika 19). Spoj **2** se u otapalima ponaša slično kao spoj **1**, ali u odnosu na spoj **1** u svojoj strukturi ima $-\text{NO}_2$ elektron akceptorsku skupinu što rezultira većim batokromnim pomacima. Spoj **2** apsorbira u području 408 do 430 nm, dok se apsorpcijski maksimum u vodi pojavljuje na 391 nm (tablica 7). Molarni ekstinkcijski koeficijenti imaju vrijednosti od 30 000 do 39 000 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ što je manje nego u slučaju spoja **1** (46 000 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Povećanjem polarnosti otapala valne duljine maksimuma apsorpcije i fluorescencije se pomiču prema višim valnim duljinama. Krivulje spoja **2** u vodi se ističu po položaju i intenzitetu apsorpcijskog i fluorescencijskog maksimuma, obliku krivulje te značajnijim Stokesovim pomakom od 240 nm što ukazuje na stvaranje agregata u ovom otapalu. Gotovo linearni odnos u polarnim otapalima ($R^2 = 0,7187$) i nagib pravca na prikazanom Lippert-Mataga grafu ukazuju na polarnost spoja **2**.

4.1.2.3. Spoj **3**¹⁰

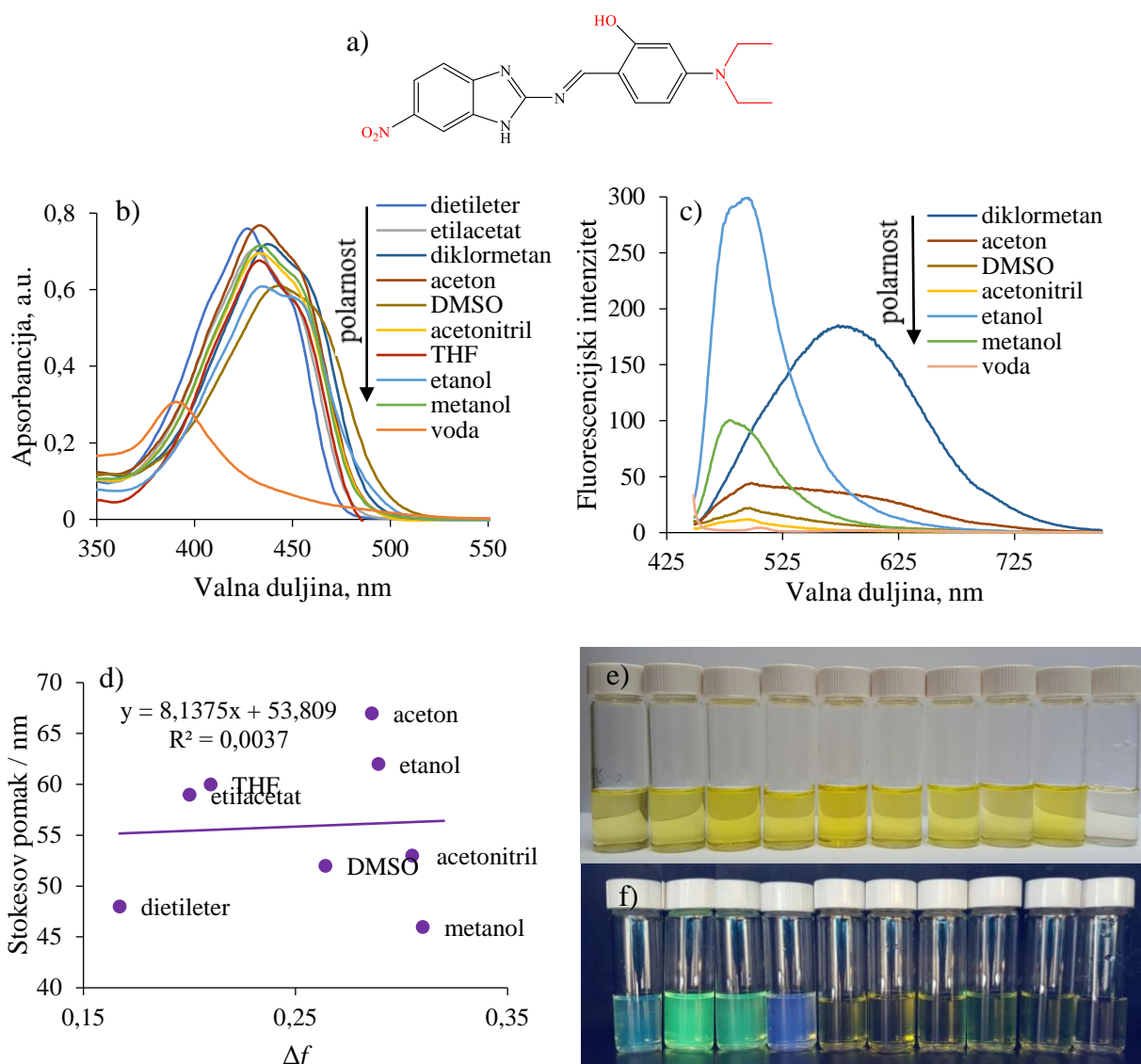
Slika 20. a) strukturni prikaz spoja **3**; b) UV-vidljivi i c) fluorescencijski spektar spoja **3** u otapalima različite polarnosti, $c = 2 \times 10^{-6}$ M, slitovi 5-10, $\lambda_{exc} = 423$ nm; d) Lippert-Mataga graf spoja **3**; d) otopine spoja **3** poredane po rastućoj polarnosti e) na danjem svjetlu i f) pod UV svjetlom

¹⁰ preuzeto iz [10]

Tablica 8. Spektralna svojstva spoja **3** u otapalima različite polarnosti, $c = 2 \times 10^{-6}$ M, slitovi 5-10, $\lambda_{\text{exc}} = 423$ nm

otapalo	spoj 3				
	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3} /$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{fluo}} / \text{nm}$	Rel.fluo.int.	Stokesov pomak / nm
dietileter	420	47,77	458	61,11	38
THF	425	46,25	464	171,5	39
etilacetat	421	41,33	463	128,59	42
diklormetan	427	52,6	468	263,61	41
aceton	423	52,19	465	205,22	42
DMSO	430	41,34	475	282,76	45
acetonitril	423	50	468	187,8	45
etanol	427	42,69	467	155,55	40
metanol	425	50,62	468	198,62	43
voda	364	22,51	478	12,63	114

Porastom polarnosti otapala ne mijenja se značajno položaj apsorpcijskog maksimuma. Spoj **3** apsorbira u području od 420 do 430 nm s vrijednostima molarnog apsorpcijskog koeficijenta od 41 330 do 52 600 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. U vodi spoj apsorbira pri valnoj duljini od 364 nm. Polarnost otapala značajnije utječe na položaj fluorescencijskog maksimuma (od 458 do 478 nm); porastom polarnosti otapala uočava se trend pomaka fluorescencijskog maksimuma prema višim valnim duljinama (tablica 8). Fluorescencijske se krivulje zapravo sastoje od dva maksimuma; drugi maksimum odgovara hidroksidnoj skupini -OH koja uzrokuje batokromni pomak. Stokesov pomak u vodi iznosi 114 nm što je otprilike 3 puta više nego u ostalim otapalima. Nagib pravca Lippert-Mataga grafa ukazuje na polarnost molekule. Na dnevnom svjetlu otopine spoja **3** su žućkaste, a fluoresciraju žuto-plavo (slika 20).

4.1.2.4. Spoj 4¹¹

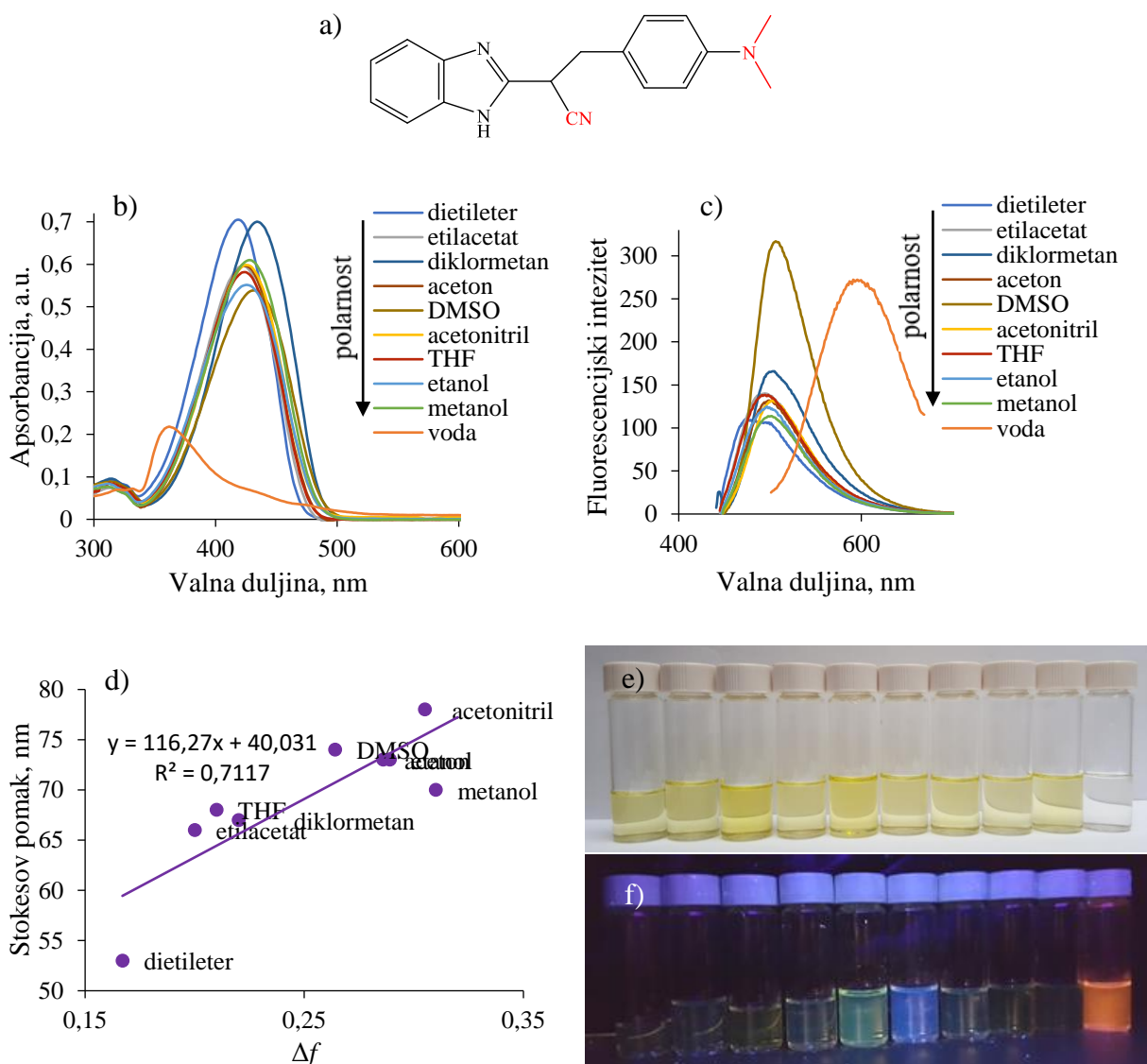
Slika 21. a) strukturni prikaz spoja **4**; b) UV-vidljivi i c) fluorescencijski spektar spoja **4** u otapalima različite polarnosti, $c = 2 \times 10^{-6}$ M, slitovi 5-10, $\lambda_{exc} = 433$ nm; d) Lippert-Mataga graf spoja **4**; otopine spoja **4** poredane po rastućoj polarnosti e) na danjem svjetlu i f) pod UV svjetlom ($\lambda_{exc} = 365$ nm)

¹¹ preuzeto iz [10]

Tablica 9. Spektralna svojstva spoja **4** u otapalima različite polarnosti, $c = 2 \times 10^{-6}$ M, slitovi 10-10, $\lambda_{\text{exc}} = 433$ nm

otapalo	spoj 4				
	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\varepsilon * 10^{-3} / (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{fluo}} / \text{nm}$	Rel.fluo.int.	Stokesov pomak / nm
dietileter	427	75,97	475	-	48
THF	433	67,62	493	-	60
etilacetat	431	70,38	490	-	59
diklormetan	438	71,86	576	185,28	138
acetone	434	76,74	501	44,23	67
DMSO	443	61,03	495	21,91	52
acetonitril	434	69,47	487	12,04	53
etanol	433	60,85	495	299,65	62
metanol	434	71,45	480	100,48	46
voda	390	31,16	500	33,30	110

Fotofizička svojstva spoja **4** prikazana su u tablici 9. Spoj **4** apsorbira u području od 427 nm do 443 nm s vrijednostima ekstinkcijskih molarnih koeficijenata od 61 030 do 76 740 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Apsorpcija spoja u vodi odvija se na značajno nižoj valnoj duljini od 390 nm, a molarni ekstinkcijski koeficijent iznosi 31 160 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Povećanjem polarnosti ne uočava se trend promjene valne duljine apsorpcijskog maksimuma ili molarnog ekstinkcijskog koeficijenta. Trend smanjenja ili povećanja valne duljine maksimuma i intenziteta ne uočava se ni na fluorescencijskom spektru. Fluorescencijski intenzitet poprima vrijednosti od 12,04 u acetonitrilu do 299,65 u etanolu, a najveća vrijednost Stokesovog pomaka uočava se u diklormetanu i iznosi 138 nm. Ovisnost Stokesovog pomaka o polarizibilnosti otapala (Δf) ne potvrđuje da je spoj **4** polaran. Otopine spoja **4** na dnevnom su svjetlu žute boje dok pod UV svjetlom pokazuju fluorescenciju od žućkaste do plavkaste boje (slika 21).

4.1.2.5. Spoj 5¹²

Slika 22. a) strukturni prikaz spoja **5**; b) UV-vidljivi i c) fluorescencijski spektar spoja **5** u otapalima različite polarnosti, $c = 1 \times 10^{-5}$ M, slitovi 5-10, $\lambda_{exc} = 425$ nm; d) Lippert-Mataga graf spoja **5**; otopine spoja **5** poredane po rastućoj polarnosti e) na danjem svjetlu i f) pod UV svjetlom ($\lambda_{exc} = 365$ nm)

¹²preuzeto iz [10]

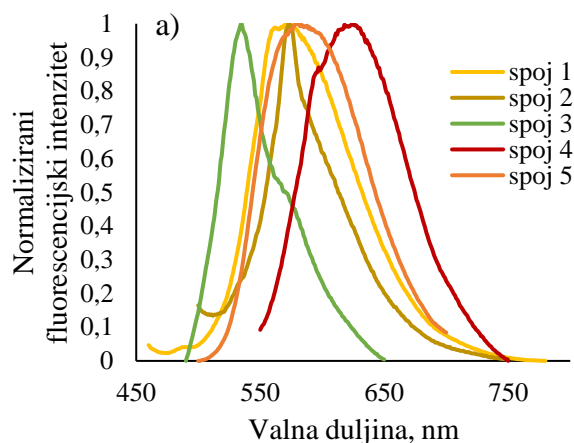
Tablica 10. Spektralna svojstva spoja **5** u otapalima različite polarnosti, $c = 1 \times 10^{-5}$ M, slitovi 5-10, $\lambda_{\text{exc}} = 425$ nm

otapalo	spoj 5				
	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3} / (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{fluor}} / \text{nm}$	Rel.fluo.int.	Stokesov pomak / nm
dietileter	418	70,48	471	107	53
THF	423	58,12	491	137	68
etilacetat	425	59,17	491	137	66
diklormetan	434	70,00	501	165	67
aceton	425	59,60	498	130	73
DMSO	432	53,90	506	316	74
acetonitril	425	59,84	503	130	78
etanol	425	55,14	498	123	73
metanol	428	60,99	498	113	70
voda	358	21,80	596	272	238

Fotofizička svojstva spoja **5** prikazana su u tablici 10. Apsorpcija se pojavljuje u području od 418 do 434 nm s visokim vrijednostima molarnog apsorpcijskog koeficijenta od 53 900 do 70 480 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. U vodi se apsorpcija odvija na 358 nm s molarnim apsorpcijskim koeficijentom od 21 800 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Stokesov je pomak najznačajniji u vodi i iznosi 238 nm. Fluorescencija se pojavljuje na vrijednostima valnih duljina od 471 do 506 nm s trendom pomaka udesno povećanjem polarnosti otapala; vrijednost u vodi iznosi 596 nm. Relativni fluorescencijski intenzitet najviši je u DMSO (316), a slijedi ga voda (272) što je razlika u odnosu na prethodne spojeve gdje je intenzitet u vodi bio gotovo uvijek najniži. Spoj **5** se strukturno razlikuje od spojeva **1-4** što rezultira razlikama i u fotofizičkim svojstvima. Na dnevnom svjetlu otopine spoja **5** u različitim otapalima su žute boje, dok pod UV lampom fluoresciraju od plave preko zelene i žute do narančaste boje (slika 22). Iz linearnosti odnosa Stokesovog pomaka i polarizibilnosti otapala te nagiba pravca uočava se da je spoj **5** polarna molekula.

4.2. Fluorescencija čvrstog stanja

Iako vrlo slabo fluorescentni u otopini, spojevi **1-5** pokazuju svojstvo intenzivne emisije u čvrstom stanju. Kako bi se istražila svojstva čvrstofazne emisije, snimljeni su fluorescencijski spektri čvrstih fluorofora prema prethodno opisanom postupku.



Slika 23. a) Normalizirani fluorescencijski spektar ispitivanih čvrstih fluorofora **1-5**; b) spojevi **1-5** promatrani pod UV svjetlosti ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$)

Tablica 11. Spektralne karakteristike spojeva **1-5** u etanolu, vodi i čvrstom stanju

	etanol				voda				čvrsto stanje
	$\epsilon \cdot 10^{-3} / (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	$\lambda_{fluo} / \text{nm}$	Stokesov pomak / nm	$\epsilon \cdot 10^{-3} / (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	$\lambda_{fluo} / \text{nm}$	Stokesov pomak / nm	
spoj 1	44	411	481	70	24	360	497	137	571
spoj 2	31	423	501	78	15	391	631	240	573
spoj 3	43	427	467	40	23	364	478	114	535
spoj 4	61	433	495	62	31	390	500	110	625
spoj 5	55	425	498	73	22	358	596	238	580

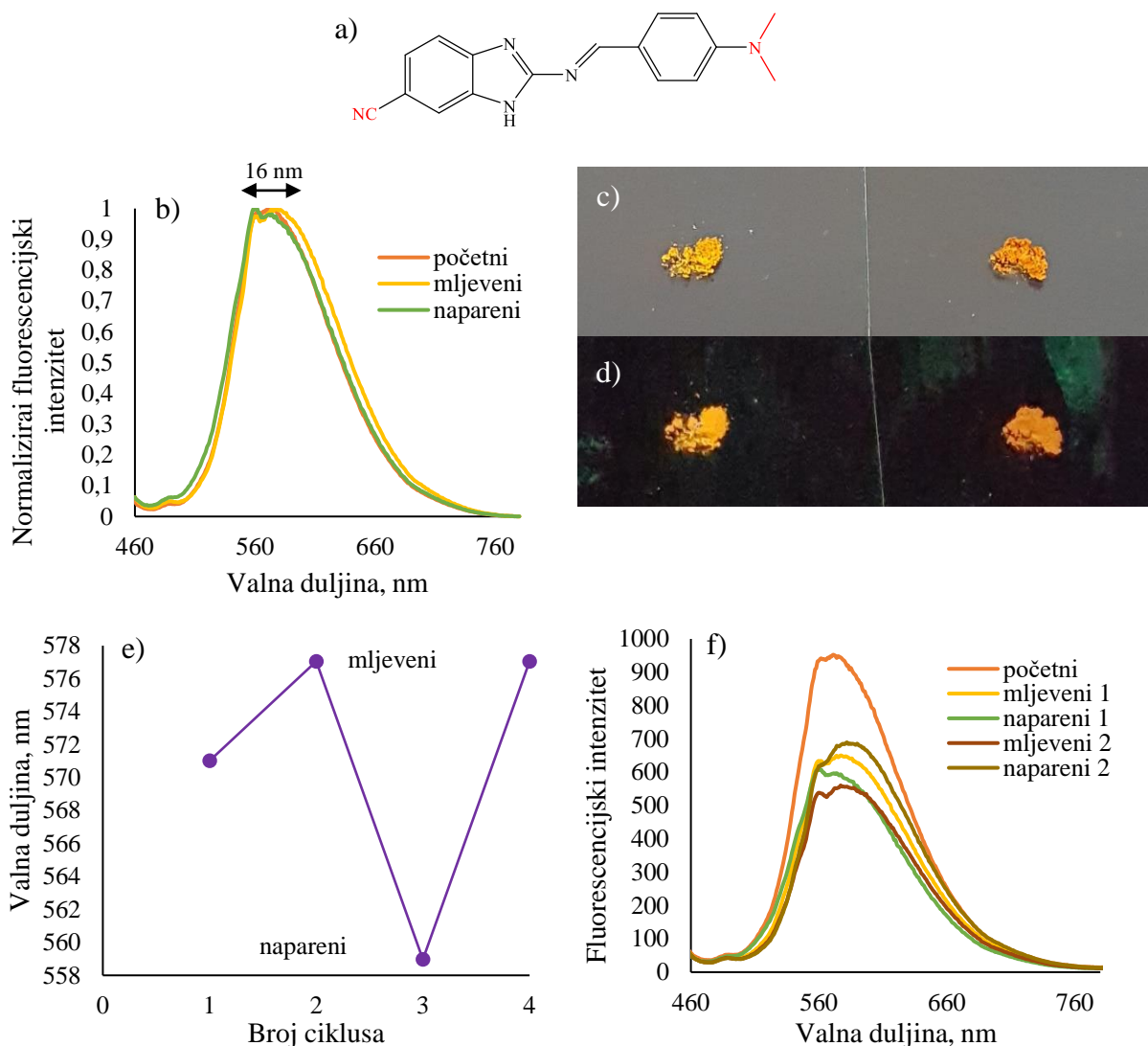
Fluorescencijski spektri spojeva **1-5** u čvrstom stanju prikazani su na slici 23. Čvrstofazna fluorescencija, za razliku od vrlo slabe fluorescencije u organskim otapalima, djelomično se može pripisati i AIE pojavi. Struktura molekula ima najveći utjecaj na njena spektralna svojstva. Spojevi **1-5** sadrže jednostruke veze koje u otopinama mogu rotirati. Zbog steričkih smetnji u agregiranom i čvrstom stanju ograničavaju se rotacije i vibracije te se mehanizam relaksacije mijenja iz neradijativnog u radijativni. Jedan od mehanizama kojima se objašnjava AIE pojava je ESIPT. Riječ je o vrlo brzom fotoinduciranom prijenosu protona u kojem sudjeluje intramolekularna vodikova veza. Spojevi **3** i **4** posjeduju –OH skupinu koja u kombinaciji s imino dušikom omogućuje prijenos protona u pobuđenom stanju i time definira molekulska emisijska svojstva. Spojevi **1-4** imaju isti molekulski kostur, a razlikuju se po različitim supstituentima na tom kosturu. Benzimidazolna jezgra je zajednička i spoju **5**. Prisutnost elektron donorskog supstituenta povećava molarni apsorpcijski koeficijent te pomiče apsorpciju i fluorescenciju prema većim valnim duljinama. Elektron akceptorski supstituenti –NO₂ i –CN na benzimidazolnoj jezgri uzrokuju batokromni pomak, ali je taj pomak veći za spojeve **2** i **4** koji u svojoj strukturi imaju –NO₂ skupinu u odnosu na odgovarajuće spojeve **1** i **3** s –CN skupinom iz čega proizlazi da je –NO₂ bolja elektron akceptorska skupina. S obzirom da spoj **4** u svojoj strukturi sadrži i elektron akceptorsku skupinu –OH, on apsorbira i emitira pri najvišim valnim duljinama i crvene je boje ($\lambda = 625$ nm) te je zbog toga posebno atraktivan za primjenu u funkcionalnim materijalima. Spoj **3** emitira pri najnižoj valnoj duljini ($\lambda = 535$ nm) što odgovara njegovoj žuto-zelenoj boji. Valne duljine fluorescencijskih maksimuma u čvrstom stanju bliske su valnim duljinama maksimuma u vodi zbog sličnosti u slaganju molekula u agregiranom i čvrstom stanju (tablica 11). Razlika ipak postoji jer emisijska svojstva dolaze od specifičnog načina pakiranja molekula u agregat što ovisi o nizu faktora. Bitno je napomenuti da se uočava manja razlika u spektralnim svojstvima početnih spojeva u čvrstom stanju nakon same sinteze ovisno o procesu pripreme, taloženja, prekristalizacije i sušenja spoja. Međutim, uočeni trend i generalne karakteristike za ispitivane spojeve se ne mijenjaju.

4.3. Ispitivanje utjecaja vanjskih podražaja na fluorescenciju čvrstog stanja

4.3.1. Mehanokromizam

Mehanokromatska svojstva spojeva **1-5** ispitana su ciklusima mljevenja, napanjanja i sušenja uzorka, a nakon pojedinog koraka mljevenja i napanjanja snimani su fluorescencijski spektri. Spojevi pokazuju promjene boje i valnih duljina fluorescencijskih maksimuma. Snimljeni su i ^1H NMR spektri početnog i mljevenog oblika spoja (u prilogu) čime je potvrđeno da primjenom mehaničke sile ne dolazi do kemijske promjene.

4.3.1.1. Spoj 1

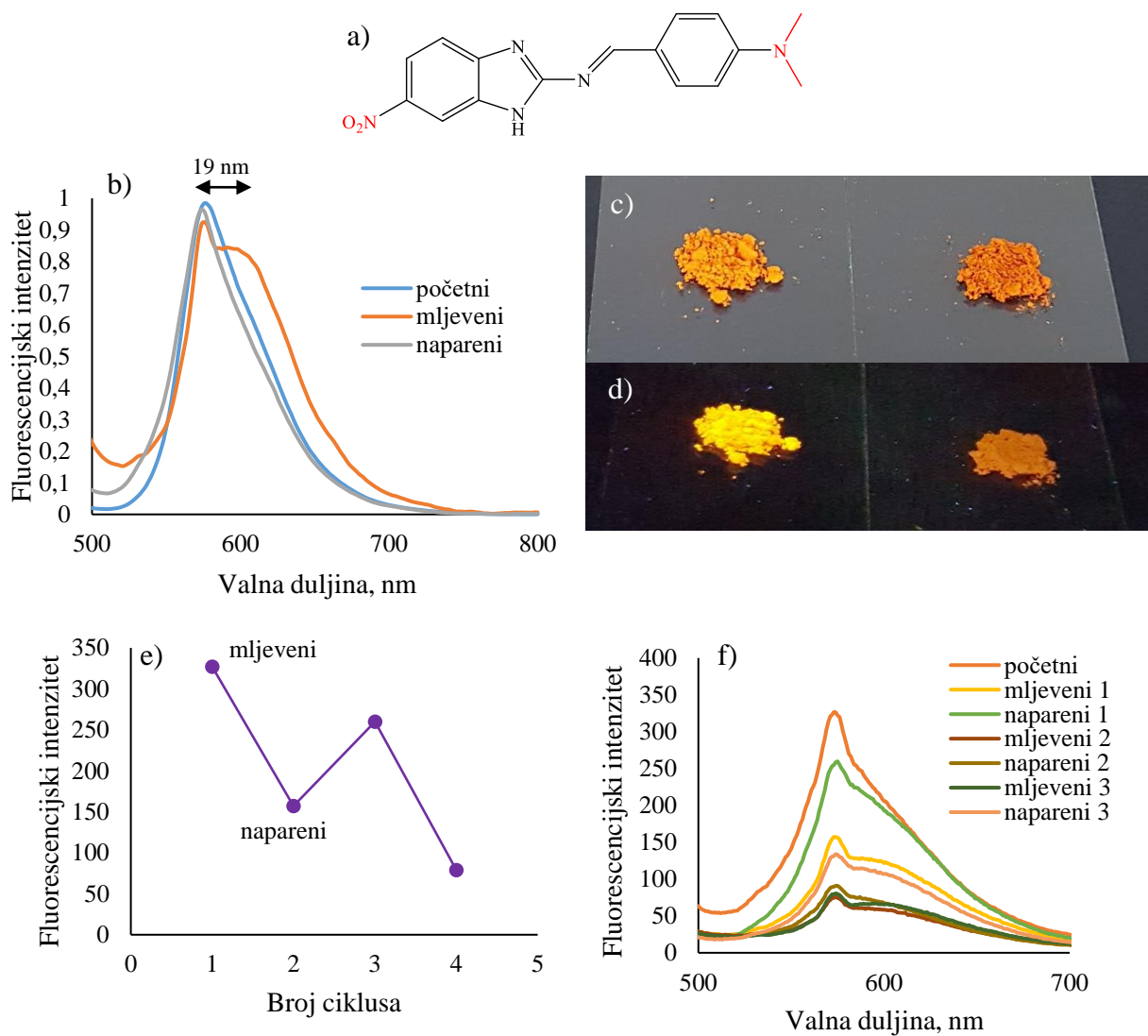


Slika 24. a) strukturni prikaz spoja **1**; b) normalizirani fluorescencijski spektar za početni, mljeveni i napareni oblik spoja **1** ($\lambda_{exc} = 408$ nm, slitovi 5-10); početni i mljeveni oblik spoja **1** c) na danjem svjetlu i d) pod UV lampom ($\lambda_{exc} = 365$ nm); e) promjena valne duljine pri kojoj je postignut fluorescencijski maksimum kroz korake ciklusa mljevenja i naparavanja; f) fluorescencijski spektar za pojedine korake mljevenja i naparavanja

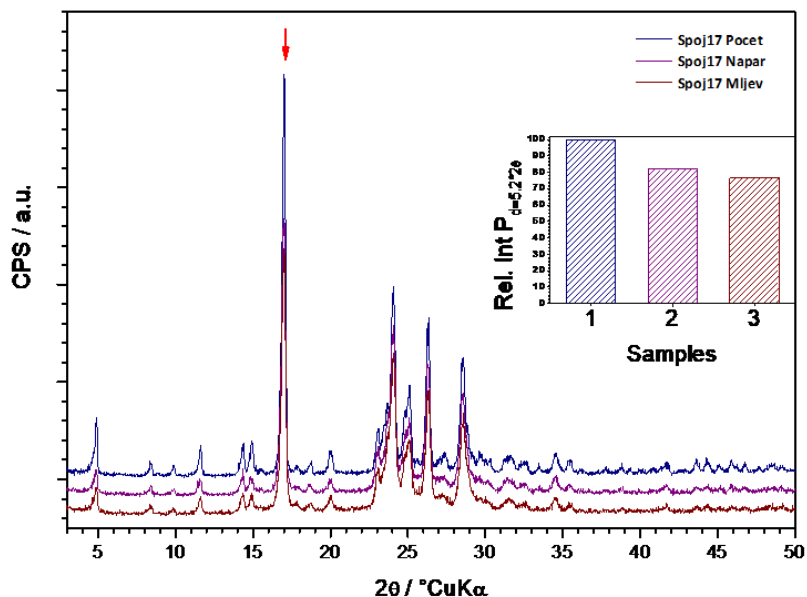
Spoj **1** u čvrstom stanju ima maksimum emisije na 571 nm što se golim okom pod UV lampom uočava kao žuto-zelena boja. Mljevenjem spoja **1** određeno vrijeme u tarioniku valna duljina fluorescencijskog maksimuma se pomiče prema višim valnim duljinama za 16 nm te se boja spoja pod UV lampom mijenja u narančastu. Ova mehanokromatska promjena je

reverzibilna jer naparavanjem spoja pomoću para etanola dolazi do vraćanja maksimuma fluorescencije na približno početnu vrijednost. Spektri spoja **1** u čvrstom stanju prilikom utjecaja vanjske mehaničke sile prikazani su na slici 24 b, dok je na slici 24 c i d prikazana fotografija početnog i naparenog uzorka pod dnevnim svjetlom i pod UV lampom. Razlika emisije početnog i mljevenog spoja nije velika, stoga ne možemo govoriti o samoj molekuli kao primjenjivom mehanokromatskom materijalu, no spoj **1** svakako ima potencijal za daljnja istraživanja. Reverzibilnost ovog procesa je prikazana kroz 4 ciklusa na slici 24 d. Intenzitet fluorescencije se smanjuje kroz korake ciklusa, što je prikazano na slici 24 e. Mljevenjem spoja **1** ne dolazi do kemijske promjene, što je dokazano NMR spektroskopijom (prilog 1). Stoga, razlika u emisiji početnog, mljevenog i naparenog uzorka spoja **1** se može pripisati samo morfološkim promjenama, odnosno pakiranju molekula u više ili manje kristaliničnu strukturu. Sama emisija spoja **1** u čvrstom stanju ostvarena je slaganjem molekula u strukture koje omogućuju radijativni mehanizam relaksacije iz pobuđenog stanja te pojavom emisije izazvane agregacijom (AIE). Vanjskim utjecajem na slaganje molekula u agregate direktno se utječe na emisijska svojstva spoja pa tako i mljevenje samog spoja uzrokuje gašenje fluorescencije zbog narušavanja strukture emitirajućih agregata. U isto vrijeme, pomak valne duljine emisije prema višim valnim duljinama uočava se zbog mogućeg stvaranja novih struktura koje imaju bolje slaganje u smislu jačih π - π interakcija. Ponovnim naparavanjem mljevenog spoja **1** uočava se pomak valne duljine na početnu vrijednost, što možemo povezati s ponovnim stvaranjem kristaliničnih struktura.

4.3.1.2. Spoj 2



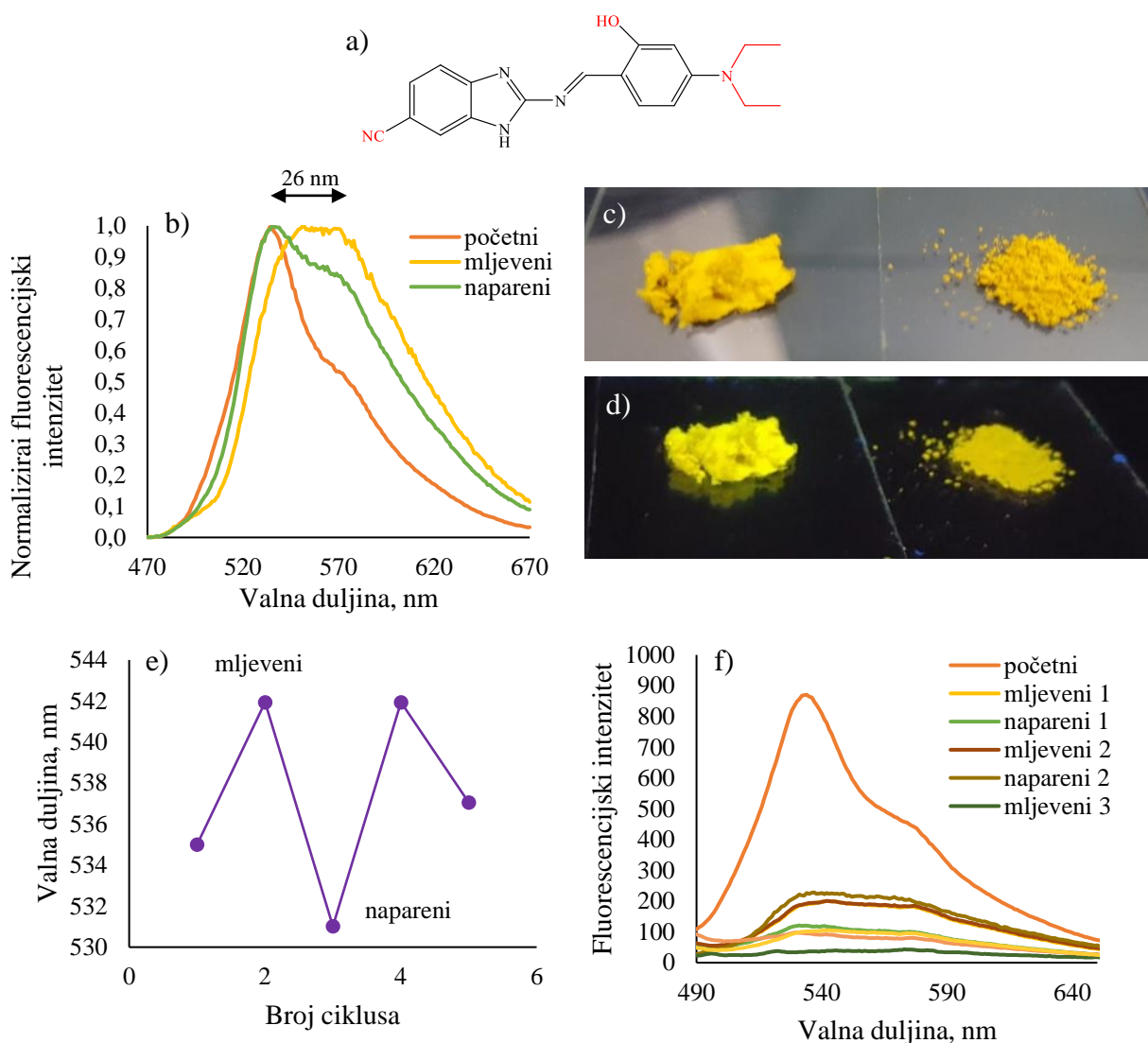
Slika 25. a) strukturni prikaz spoja **2**; b) normalizirani fluorescencijski spektar za početni oblik spoja **2** te njegov maksimalno dobiveni mljeveni i napareni oblik ($\lambda_{exc} = 419$ nm, slitovi 10-10); početni i mljeveni oblik spoja **2** c) na danjem svjetlu i d) pod UV lampom ($\lambda_{exc} = 365$ nm); e) promjena maksimuma fluorescencijskog intenziteta kroz korake ciklusa mljevenja i napanavanja; f) fluorescencijski spektar za pojedine korake mljevenja i napanavanja



Slika 26. Rendgenski spektar početnog, mljevenog i naparenog uzorka spoja **2**

Primjenom mehaničke sile na spoj **2** dolazi do promjene u valnoj duljini maksimuma fluorescencije za 19 nm (slika 25). Naparavanjem spoja pomoću para etanola dolazi do vraćanja maksimuma fluorescencije na približno početnu vrijednost. Početni spoj ima najviši intenzitet fluorescencije; kroz korake ciklusa dolazi do smanjenja intenziteta, ali se ipak može uočiti reverzibilnost intenziteta nakon mljevenja i naparavanja. Iako je promjena boje iz žućkaste u narančastu vidljiva i na dnevnom svjetlu, pod UV svjetlom ta razlika postaje puno uočljivija. Razlika od 19 nm ukazuje na potencijal za daljna istraživanja. ^1H NMR spektar (prilog 2) potvrđuje da mljevenjem uzorka ne dolazi do promjena strukture same molekule. Razlike u emisiji rezultat su drugačijeg slaganja molekula spoja **2** u početnom, mljevenom i naparenom uzorku. Početni i napareni uzorak fluoresciraju višim intenzitetom zbog pojave emisije izazvane agregacijom, a koja se mljevenjem uzorka narušava i time smanjuje intenzitet fluorescencije. Rendgenskom difrakcijom praha (XRD) potvrđeno je da do promjene fluorescencijskih spektara dolazi isključivo zbog morfoloških promjena (slika 26). Spoju **2** snimljen je XRD spektar koji pokazuje da se početni spoj nalazi u kristaliničnom stanju, dok mljevenjem dolazi do djelomične amorfizacije. Na spektru su uočljive naznake vraćanja spoja u kristalinično stanje nakon vremena provedenog u parama etanola.

4.3.1.3. Spoj 3

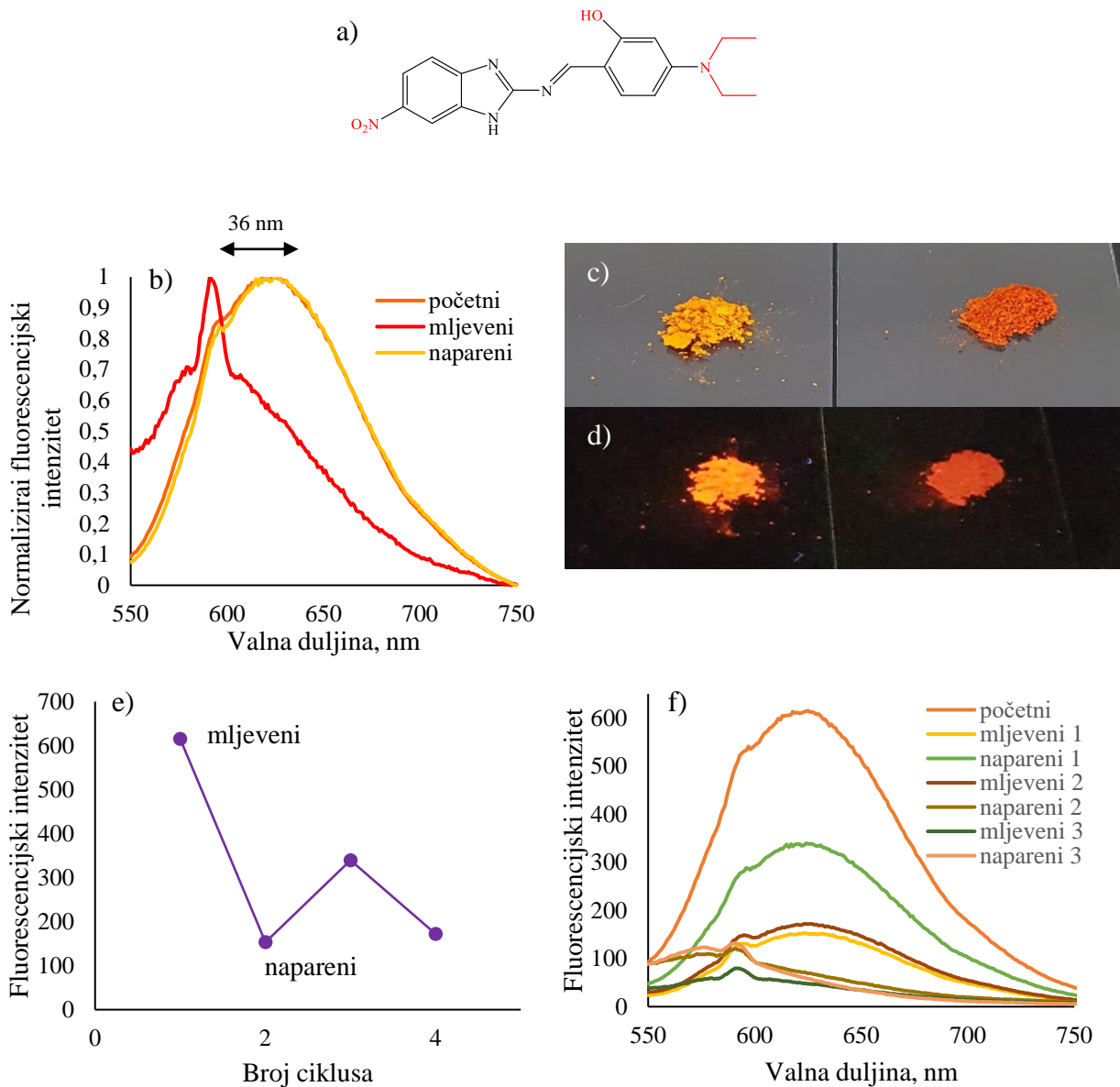


Slika 27. a) strukturni prikaz spoja **3**; b) normalizirani fluorescencijski spektar za početni, oblik spoja **3** te njegov maksimalno dobiveni mljeveni i napareni oblik ($\lambda_{exc} = 425$ nm, slitovi 5-10); početni i mljeveni oblik spoja **3** c) na danjem svjetlu i d) pod UV lampom ($\lambda_{exc} = 365$ nm); e) promjena valne duljine pri kojoj je postignut fluorescencijski maksimum kroz prvih pet koraka ciklusa mljevenja i paravanja; f) fluorescencijski spektar za pojedine korake mljevenja i napanavanja

Nakon mljevenja spoj **3** pokazuje povećanje valne duljine fluorescencijskog maksimuma za 26 nm, a ona se nakon vremena provedenog u atmosferi etanola vraća na početnu pri čemu se žuta boja spoja značajno ne mijenja (slika 27). Povrat je reverzibilan kroz

nekoliko koraka ciklusa. Intenzitet se ovim postupkom smanjuje te mljeveni oblik spoja u trećem ciklusu ima najmanji intenzitet. NMR spektroskopijom dokazano je da primjena mehaničke sile na spoj **3** ne uzrokuje kemijske promjene (prilog 3). Do razlika u fluorescenciji početnog, mljevenog i naparenog uzorka dolazi zbog jačih ili slabijih π - π interakcija između molekula spoja. Mljevenjem spoja narušava se kristalinična struktura i oslobađa prostor neradijativnom mehanizmu relaksacije iz pobuđenog stanja, a njegovim napanjanjem dolazi do povrata u početno kristalinično stanje i radijativnog mehanizma relaksacije.

4.3.1.4. Spoj 4

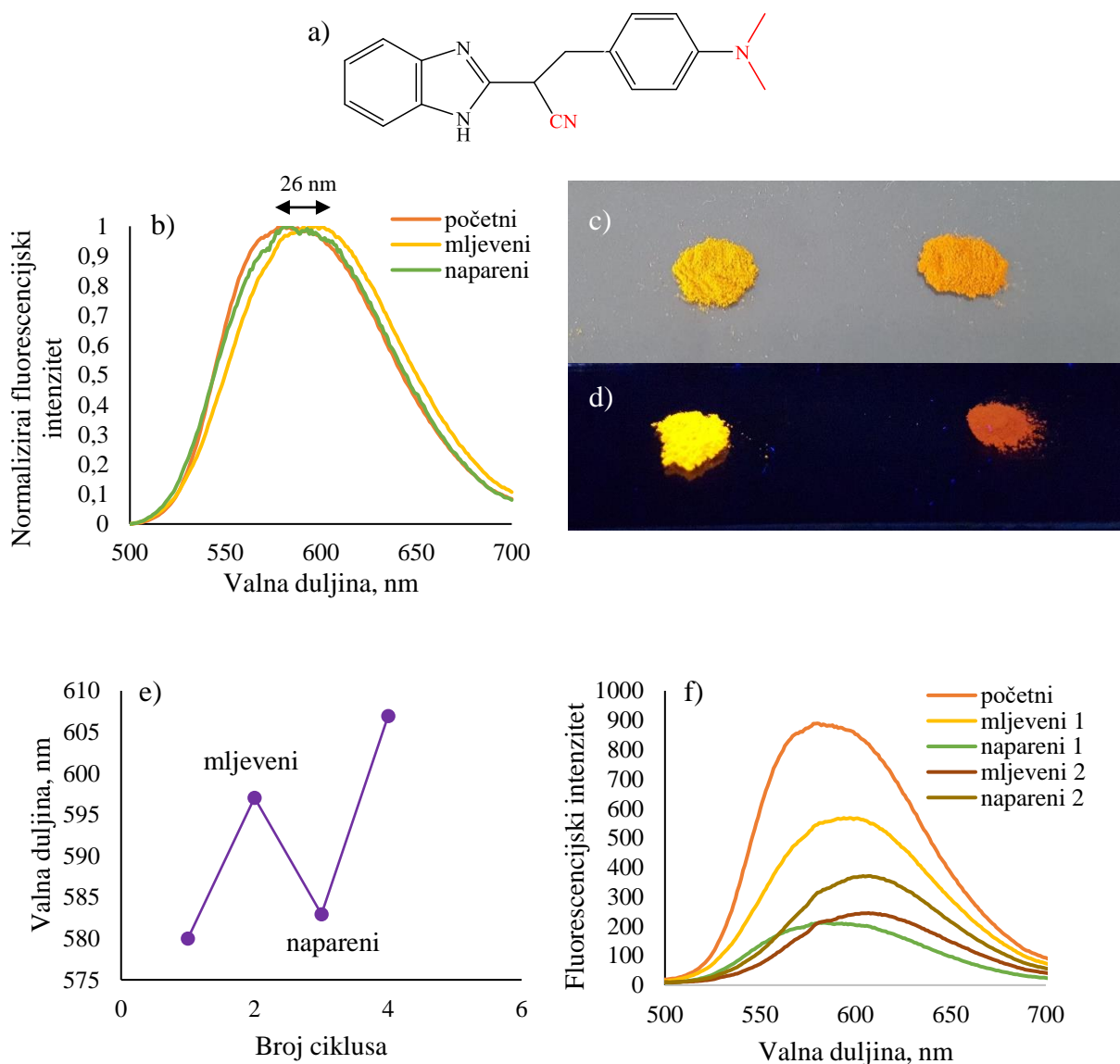


Slika 28. a) strukturni prikaz spoja **4**; b) normalizirani fluorescencijski spektar za početni oblik spoja **4** te njegov maksimalno dobiveni mljeveni i napareni oblik ($\lambda_{exc} = 433$ nm, slitovi 5-10); početni i mljeveni oblik spoja **4** c) na danjem svjetlu i d) pod UV lampom ($\lambda_{exc} = 365$ nm); e) promjena maksimuma fluorescencijskog intenziteta kroz prvih četiri koraka ciklusa; f) fluorescencijski spektar za pojedine korake mljevenja i naparavanja

Spoj **4** u čvrstom stanju ima maksimum emisije na 625 nm što odgovara crvenoj boji. Mljevenjem spoja **4** u tarioniku valna duljina fluorescencijskog maksimuma se, za razliku od

ostalnih ispitivanih spojeva, pomiče prema nižim valnim duljinama, a boja spoja nakon prvog mljevenja ostaje crvena. Početni spoj ima slične karakteristike kao mljeveni oblik. Naparavanjem spoja valna duljina fluorescencijskog maksimuma se pomiče natrag prema višim valnim duljinama te dolazi do promjene boje spoja u žutu, a ta promjena nakon prvog ciklusa postaje reverzibilna što je vidljivo na dnevnom svjetlu i pod UV lampom (slika 28). Razlika fluorescencijskog maksimuma mljevenog i naparenog oblika iznosi 36 nm. Intenzitet fluorescencije se smanjuje gledajući sve cikluse pri čemu se u pojedinom ciklusu mljevenjem smanjuje, a naparavanjem raste. Iz ^1H NMR spektra vidljivo je da mljevenjem uzorka ne dolazi do strukturnih promjena molekule (prilog 4). Promjene valne duljine i intenziteta fluorescencijskog maksimuma posljedica su pakiranja molekula u više ili manje kristaliničnu ili amorfnu strukturu. Zbog velikih promjena u fluorescencijskim karakteristikama spoj **4** se može okarakterizirati kao reverzibilni mehanokromatski materijal.

4.3.1.5. Spoj 5



Slika 29. a) strukturni prikaz spoja **5**; b) normalizirani fluorescencijski spektar za početni, mljeveni i napareni oblik spoja **5** ($\lambda_{exc} = 425$ nm, slitovi 5-5); početni i mljeveni oblik spoja **5** c) na danjem svjetlu i d) pod UV lampom ($\lambda_{exc} = 365$ nm); e) promjena valne duljine pri kojoj je postignut fluorescencijski maksimum kroz prvih četiri koraka ciklusa; f) fluorescencijski spektar za pojedine korake mljevenja i naparavanja

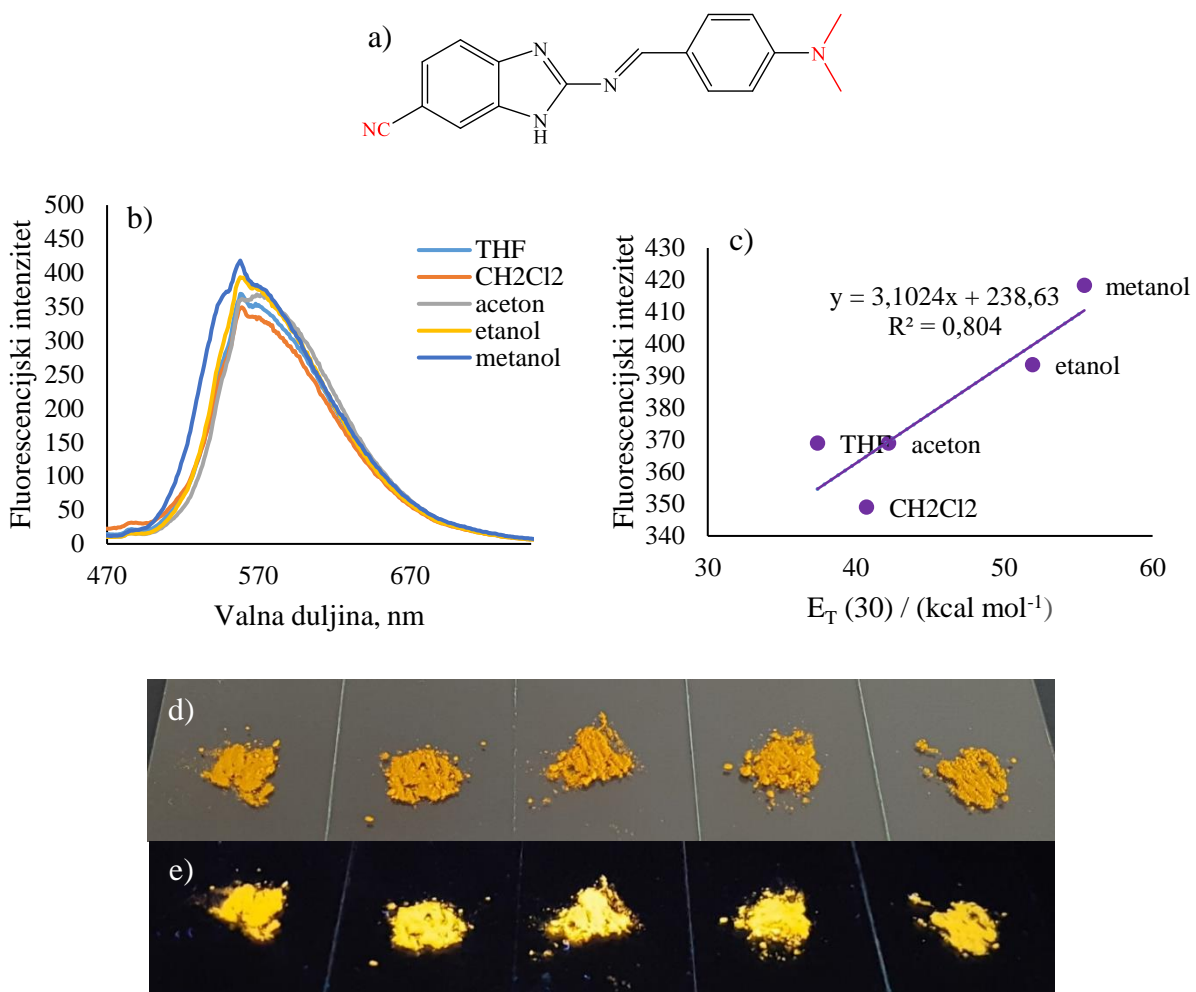
Razlika valne duljine fluorescencijskog maksimuma između početnog uzorka i onog dobivenog mljevenjem iznosi 26 nm (slika 29 b) što je povod za daljna ispitivanja spoja **5**. Kroz pojedine korake ciklusa fluorescencijski intenzitet opada. Promjena boje na dnevnom

svjetlu nije toliko značajna, dok se pod UV svjetlom uočava puno veća razlika između žute boje početnog spoja i crvene boje njegovog mljevenog oblika. Primjenom mehaničke sile dolazi do razaranja π - π interakcija između molekula čime se napušta uređeno kristalinično stanje i prelazi u amorfno. U atmosferi para etanola dolazi do ponovnog uspostavljanja π - π interakcija i povrata u početno kristalinično stanje. Povrat je reverzibilan kroz nekoliko koraka (slika 29 e), a ^1H NMR spektar potvrđuje da se struktura same molekule početnog i mljevenog oblika ne mijenja (prilog 5).

4.3.2. Utjecaj para otapala

Fluorescencija fluorofora u čvrstoj fazi ispitana je pod utjecajem mikrookoline. Spojevi **1-5** ostavljeni su tijekom 24 h u atmosferi para pet otapala: THF, diklormetana, acetona, etanola i metanola. Nakon 24 sata snimljeni su fluorescencijski spektri. Zbog promjena u prijelazima uključenima u ESIPT proces, na emisiju značajno utječe mikrookolina što dovodi do promjene fluorescencijskih svojstava.

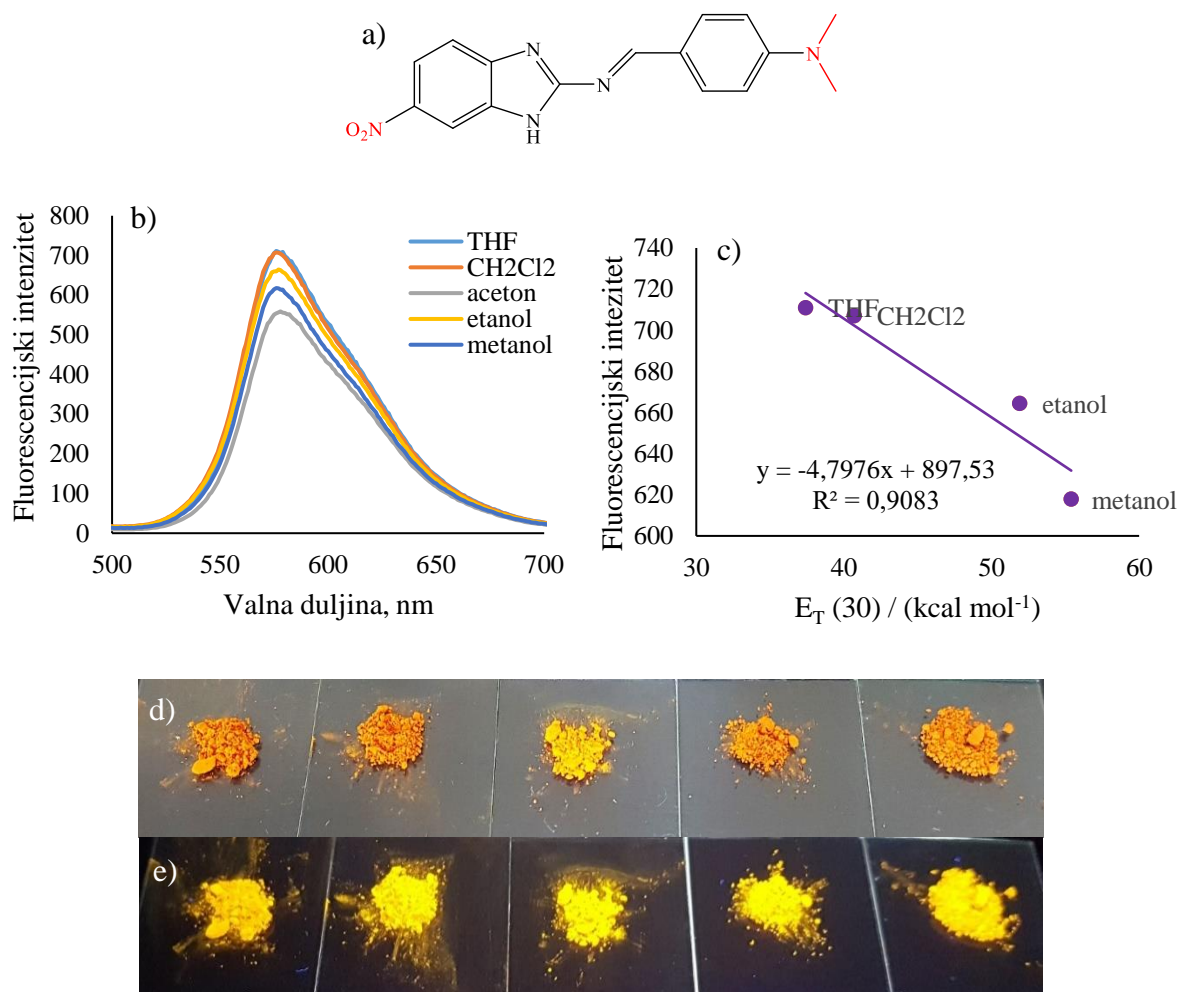
4.3.2.1. Spoj 1



Slika 30. a) strukturni prikaz spoja **1**; b) fluorescencijski spektar spoja **1** pri $\lambda_{exc} = 408$ nm i slitovima 5-10 nakon 24 h u atmosferi para organskih otapala; c) ovisnost maksimuma fluorescencijskog intenziteta o polarnosti otapala; spoj **1** nakon 24 h u atmosferi para organskih otapala poredano po rastućoj polarnosti otapala (THF, CH_2Cl_2 , aceton, etanol, metanol) d) na danjem svjetlu i e) pod UV svjetlom ($\lambda_{exc} = 365$ nm)

Nakon provedena 24 sata u parama različitih otapala, spoj **1** pokazuje povećanje fluorescencijskog intenziteta porastom polarnosti otapala. Promjena emisijskog intenziteta je linearna ($R^2 = 0,809$) (slika 30 c), što dovodi do zaključka da polarnost otapala direktno utječe na slaganje molekula, odnosno emisiju koja potiče formiranje agregata. Nema vidljivih promjena boje spoja na dnevnom ni pod UV svjetlom (slika 29 e).

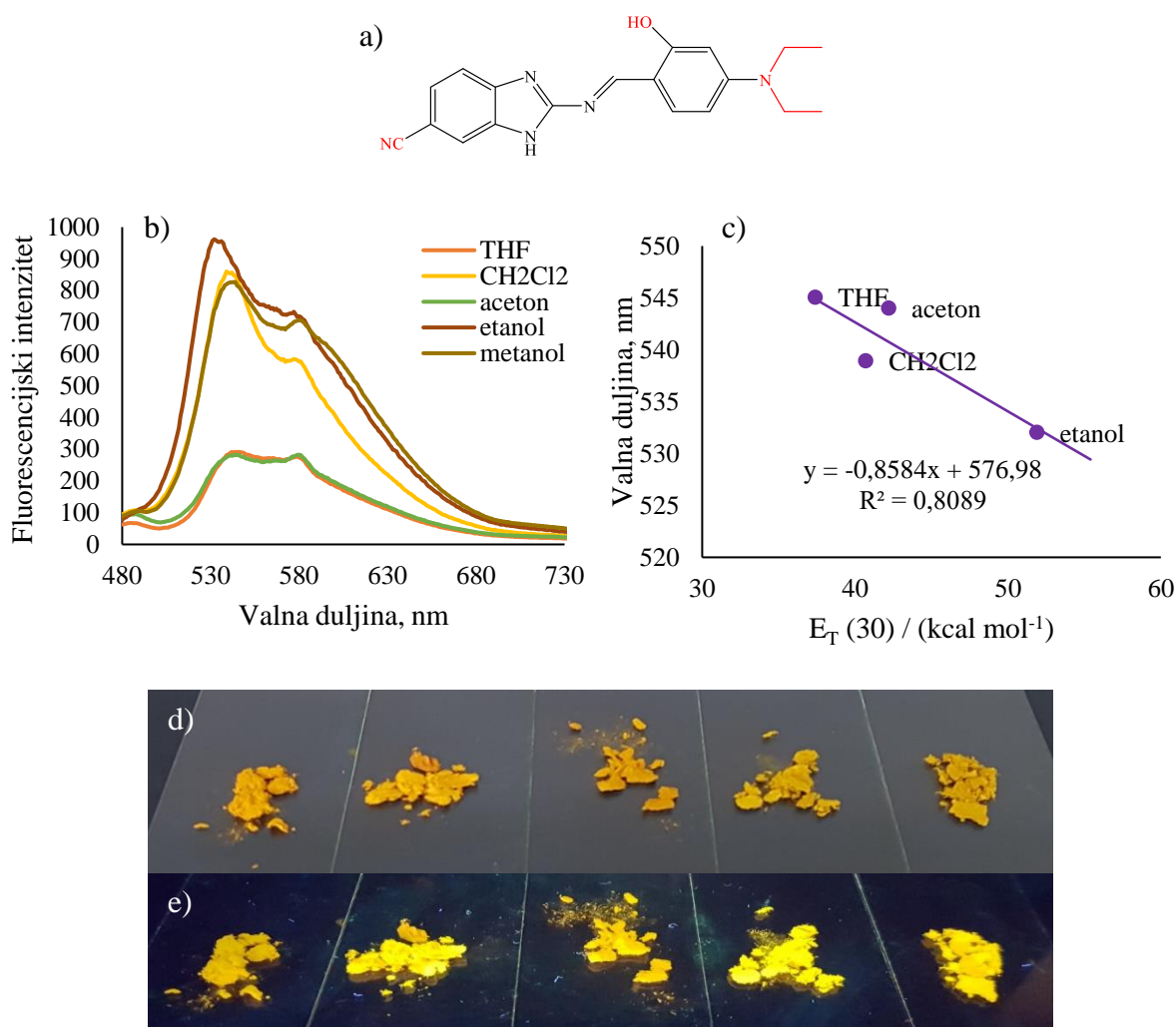
4.3.2.2. Spoj 2



Slika 31. a) strukturni prikaz spoja **2**; b) fluorescencijski spektar spoja **2** pri $\lambda_{exc} = 419$ nm i slitovima 10-10 nakon 24 h u atmosferi para organskih otapala; c) ovisnost maksimuma fluorescencijskog intenziteta o polarnosti otapala; spoj **2** naparen različitim otapalima nakon 24 h u atmosferi para organskih otapala poredano po rastućoj polarnosti otapala (THF, CH_2Cl_2 , acetone, etanol, metanol) d) na danjem svjetlu i e) pod UV svjetlom ($\lambda_{exc} = 365$ nm)

Fluorescencijski spektar spoja **2** mijenja se nakon naparavanja u parama organskih otapala; intenzitet se porastom polarnosti otapala linearno smanjuje ($R^2 = 0,9083$). Iznimka je acetone koji je izuzet iz prikaza rezultata jer je tijekom noći ispario što je vidljivo i na svjetlijoj boji uzorka. Ostali uzorci se ne razlikuju značajno u boji (slika 31).

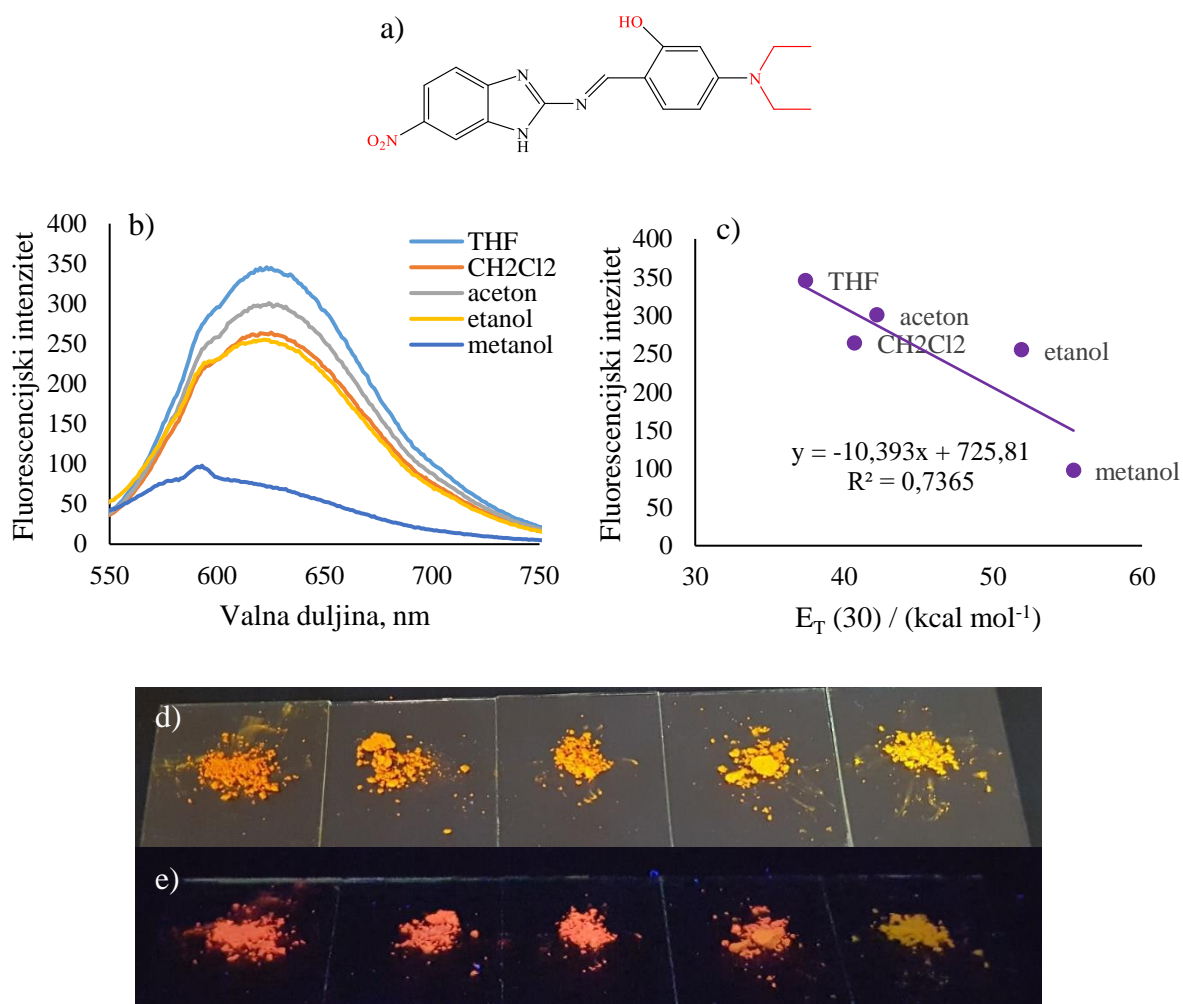
4.3.2.3. Spoj 3



Slika 32. a) strukturni prikaz spoja **3**; b) fluorescencijski spektar spoja **3** pri $\lambda_{exc} = 425$ nm i slitovima 5-10 nakon 24 h u atmosferi para organskih otapala; c) ovisnost maksimuma fluorescencijskog intenziteta o polarnosti otapala; spoj **3** nakon 24 h u atmosferi para organskih otapala poredano po rastućoj polarnosti otapala (THF, CH_2Cl_2 , acetone, etanol, metanol) d) na danjem svjetlu i e) pod UV svjetlom ($\lambda_{exc} = 365$ nm)

Valna duljina fluorescencijskog maksimuma i fluorescencijski intenzitet spoja **3** se smanjuju porastom polarnosti otapala nakon provedena 24 h u parama tih otapala ($R^2 = 0,8089$). Nema značajnijih promjena boje na dnevnom ni pod UV svjetlom (slika 32).

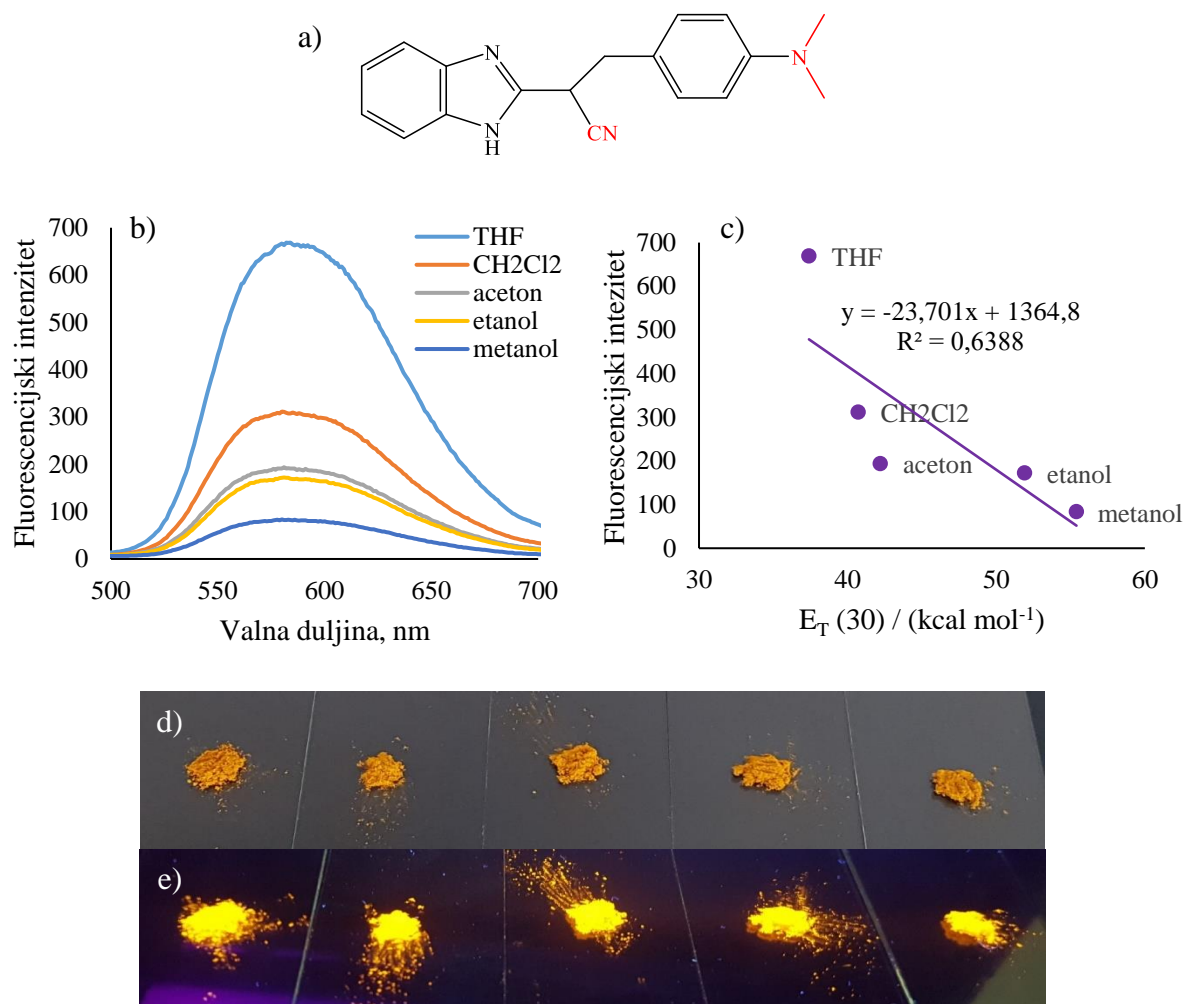
4.3.2.4. Spoj 4



Slika 33. a) strukturni prikaz spoja **4**; b) fluorescencijski spektar spoja **4** pri $\lambda_{exc} = 433$ nm i slitovima 5-10 nakon 24 h u atmosferi para organskih otapala; c) ovisnost maksimuma fluorescencijskog intenziteta o polarnosti otapala; spoj **4** nakon 24 h u atmosferi para organskih otapala poredano po rastućoj polarnosti otapala (THF, CH_2Cl_2 , aceton, etanol, metanol) d) na danjem svjetlu i e) pod UV svjetlom ($\lambda_{exc} = 365$ nm)

Spoj **4** pokazuje pravilno smanjenje fluorescencijskog intenziteta porastom polarnosti otapala ($R^2 = 0,7365$). Valna duljina fluorescencijskog maksimuma se pomiče prema kraćim valnim duljina zbog čega se mijenja i boja spoja; od crvene preko narančaste do žute porastom polarnosti otapala. Ta je promjena boje vidljiva i na dnevnom i pod UV svjetlom (slika 33).

4.3.2.5. Spoj 5



Slika 34. a) strukturni prikaz spoja **5**; b) fluorescencijski spektar spoja **5** naparenog različitim otapalima pri $\lambda_{exc} = 425$ nm i slitovima 5-5; c) ovisnost maksimuma fluorescencijskog intenziteta o polarnosti otapala; spoj **5** naparen različitim otapalima poredano po rastućoj polarnosti otapala (THF, CH_2Cl_2 , acetone, etanol, metanol) d) na danjem svjetlu i e) pod UV svjetlom ($\lambda_{exc} = 365$ nm)

Spoj **5** također pokazuje pad fluorescencijskog intenziteta porastom polarnosti otapala (slika 34 c), ali nema značajnijih promjena boje uzoraka spoja ($R^2 = 0,6388$) (slika 34 d i e). Pod utjecajem vanjske sile dolazi do promjena u intramolekulskim interakcijama te narušavanja kristalne strukture. Iz ^1H NMR spektra prije i nakon mljevenja uzorka vidljivo je da ne dolazi do kemijskih promjena.

Emisija izazvana agregacijom vrlo se često koristi u dizajnu novih funkcionalnih materijala, a osobito u kombinaciji s ESIPT fluoroforima. Stoga, provedeno istraživanje i prikazani rezultati imaju širok potencijal za daljnji razvoj funkcionalnih materijala temeljenih na spojevima **1-5**. Primjerice, mehanokromatska svojstva spoja **4** bi se mogla iskoristiti u razvoju novih pametnih ploča, papira za reverzibilno pisanje/brisanje i slično.

5. ZAKLJUČCI

Karakterizirane su Shiffove baze **1-4** i akrilonitrilni derivat **5** temeljeni na molekuli benzimidazola, dizajnirani kao D- π -A kromofori s elektron donorskim *N,N*-dimetil ili *N,N*-dietil amino skupinama i jakim elektron akceptorskim skupinama -NO₂ ili -CN. Elektron donorskim i akceptorskim skupinama na suprotnim stranama π -konjugiranog molekulskog kostura osiguran je prijenos naboja i spektralna svojstva molekula u vidljivom dijelu spektra. Spektralna svojstva izravno ovise o mikrookolini, stoga se na spektrima u različitim otapalima uočava razlika valnih duljina i intenziteta apsorpcije i fluorescencije.

Spojevi vrlo slabo fluoresciraju u otopini, no u čvrstom stanju intenzivno fluoresciraju u širokom dijelu elektromagnetskog spektra. Čvrstofazna emisija istraživanih spojeva potječe od onemogućavanja intramolekulskih gibanja i specifičnog pakiranja molekula u agregate.

Valne duljine apsorpcijskih maksimuma i molarni ekstinkcijski koeficijenti pokazuju ovisnost o polarnosti otapala. Povećanjem polarnosti dolazi do batokromnog pomaka u apsorpcijskim i fluorescencijskim spektrima spojeva. Fluorescencijski intenzitet se značajnije mijenja promjenom otapala. Najveće se razlike opažaju u vodi, a spektralno ponašanje spojeva u vodi odgovara pojavi nanoagregata.

Spoj **4** emitira crvenu svjetlost, što je neobično i atraktivno jer su crveni fluorofori u čvrstom stanju rijetki. Spojevi posjeduju mehanokromatska svojstva, reverzibilna kroz nekoliko koraka ciklusa. Uočena je promjena valne duljine fluorescencije od 16 do 36 nm prilikom utjecaja vanjskom mehaničkom silom. ¹H NMR spektroskopijom dokazano je da ne dolazi do kemijske promjene, već do mehanokromatske pojave dolazi zbog promjena u intramolekulskim π - π interakcijama i potom drugačijem slaganju molekula. XRD spektar pokazao je da mljevenjem dolazi do narušavanja kristalinične strukture i djelomične amorfizacije, a napanjanjem uzorka do povrata u početno stanje. Osim mehaničke sile, fluorescencija čvrstih fluorofora **1-5** također ovisi i o atmosferi u kojoj se nalaze. U atmosferi različitih para otapala čvrstofazna fluorescencija mijenja svoja svojstva zbog različitog slaganja molekula u agregate.

Emisija izazvana agregacijom vrlo se često koristi u dizajnu novih funkcionalnih materijala, a osobito u kombinaciji s ESIPT fluoroforima. Mnogi radovi ukazuju kako ESIPT proces pokazuju Schiffove baze, a ukoliko u svojoj strukturi sadrže jednostruke veze, dolazi do AIE pojave u agregiranom ili čvrstom obliku. Stoga, provedeno istraživanje i prikazani

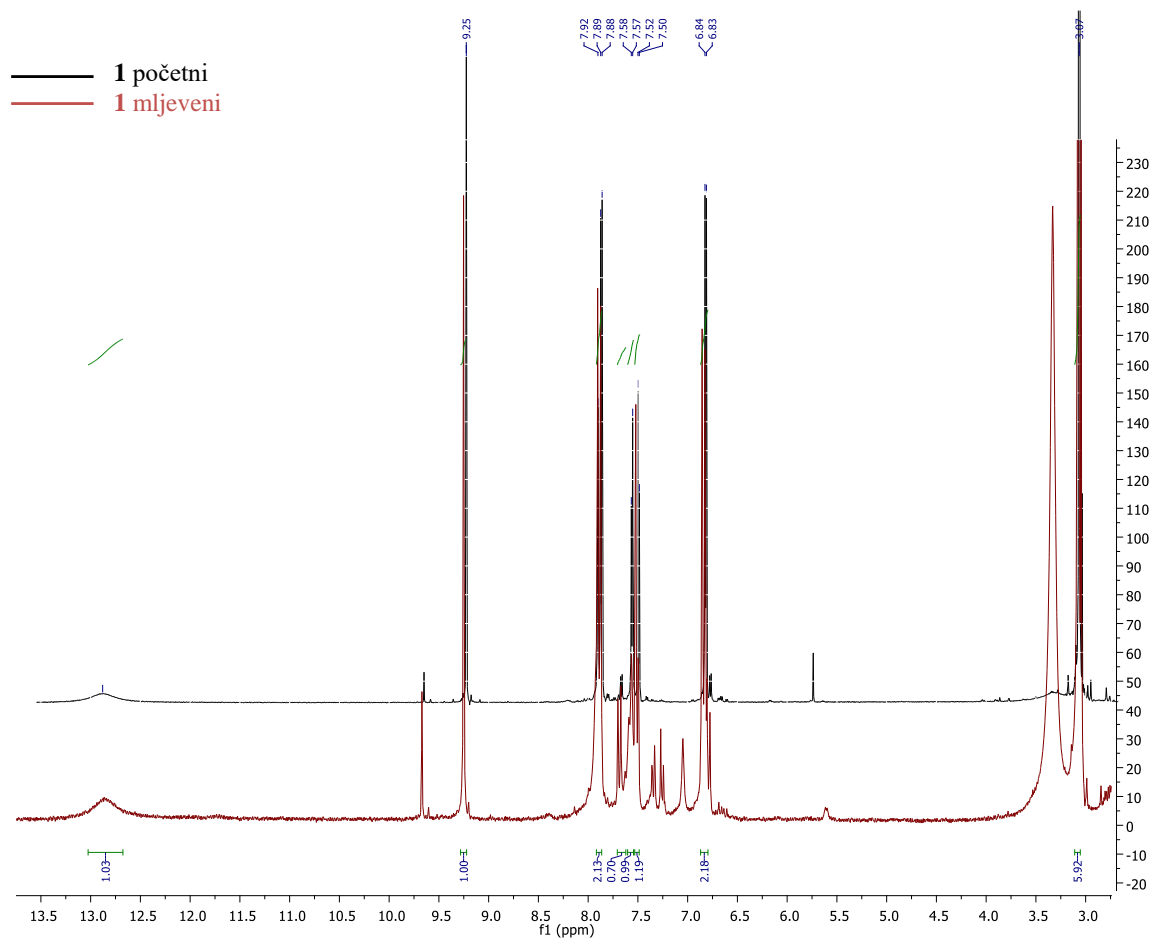
rezultati imaju širok potencijal za daljnje planiranje i razvoj funkcionalnih materijala temeljenih na spojevima **1-5**.

6. LITERATURA

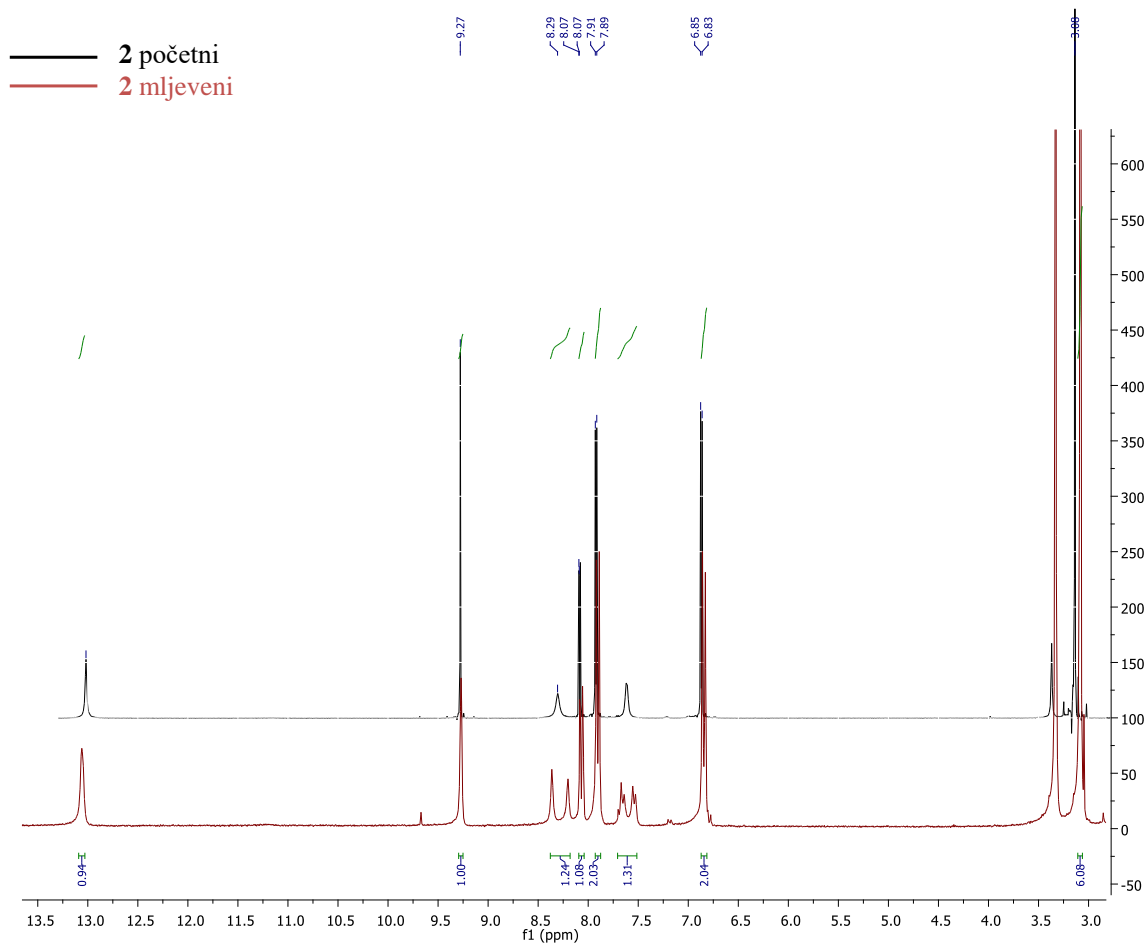
1. Zhao JY, Sun JB, Simalou O, Wang HR, Peng J, Zhai L, et al. Multi-stimuli-responsive fluorescent aminostyrylquinoxalines: Synthesis, solvatochromism, mechanofluorochromism and acidochromism. *Dyes and Pigments*. 2018;151:296-302.
2. Zhu HC, Huang JY, Kong L, Tian YP, Yang JX. Branched triphenylamine luminophores: Aggregation-induced fluorescence emission, and tunable near-infrared solid-state fluorescence characteristics via external mechanical stimuli. *Dyes and Pigments*. 2018;151:140-8.
3. Tang KC, Chang MJ, Lin TY, Pan HA, Fang TC, Chen KY, et al. Fine Tuning the Energetics of Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT): White Light Generation in A Single ESIPT System. *Journal of the American Chemical Society*. 2011;133(44):17738-45.
4. Hranjec M, Starcevic K, Pavelic SK, Lucin P, Pavelic K, Karminski Zamola G. Synthesis, spectroscopic characterization and antiproliferative evaluation in vitro of novel Schiff bases related to benzimidazoles. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2011;46(6):2274-9.
5. Odak I, Škorić, I. *Organska fotokemija: principi i primjena*. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2017. 127 p.
6. Luo JD, Xie ZL, Lam JWY, Cheng L, Chen HY, Qiu CF, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chemical Communications*. 2001(18):1740-1.
7. Xu JR, Chi ZG. Mechanofluorochromism: An Overview. In: Xu J, Chi Z, editors. *Mechanochromic Fluorescent Materials: Phenomena, Materials and Applications*. RSC Smart Materials 2014. p. 1-6.
8. Mei J, Leung NLC, Kwok RTK, Lam JWY, Tang BZ. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chemical Reviews*. 2015;115:11718-940.
9. Mei J, Hong YN, Lam JWY, Qin AJ, Tang YH, Tang BZ. Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts. *Advanced Materials*. 2014;26(10):5429-79.
10. Horak E, Kassal P, Hranjec M, Steinberg IM. Benzimidazole functionalised bases: Novel pH sensitive fluorescence turn-on chromoionophores for ion-selective optodes. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2018;258:415-23.

11. Horak E, Kassal P, Murković Steinberg I. Benzimidazole as a structural unit in fluorescent chemical sensors: the hidden properties of a multifunctional heterocyclic scaffold. *Supramolecular Chemistry*. 2017;1-20.
12. Chi ZG, Zhang XQ, Xu BJ, Zhou X, Ma CP, Zhang Y, et al. Recent advances in organic mechanofluorochromic materials. *Chemical Society Reviews*. 2012;41(10)(10):3878-96.
13. Pannipara M, Al-Sehemi AG, Kalam A, Asiri AM. Naphthalene based AIE active stimuli-responsive material as rewritable media for temporary communication. *Optical Materials*. 2017;72:442-6.
14. Liu Y, Yu Y, Lam JWY, Hong YN, Faisal M, Yuan WZ, et al. Simple Biosensor with High Selectivity and Sensitivity: Thiol-Specific Biomolecular Probing and Intracellular Imaging by AIE Fluorogen on a TLC Plate through a Thiol-Ene Click Mechanism. *Chemistry-a European Journal*. 2010;16(28):8433-8.
15. Tao T, Gan YT, Yu JH, Huang W. Tuning aggregation-induced emission properties with the number of cyano and ester groups in the same dibenzo b,d thiophene skeleton for effective detection of explosives. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2018;257:303-11.
16. Hranjec M, Pavlovic G, Karminski-Zamola G. Spectroscopic characterization, crystal structure determination and interaction with DNA of novel cyano substituted benzimidazole derivative. *Structural Chemistry*. 2007;18(6):943-9.

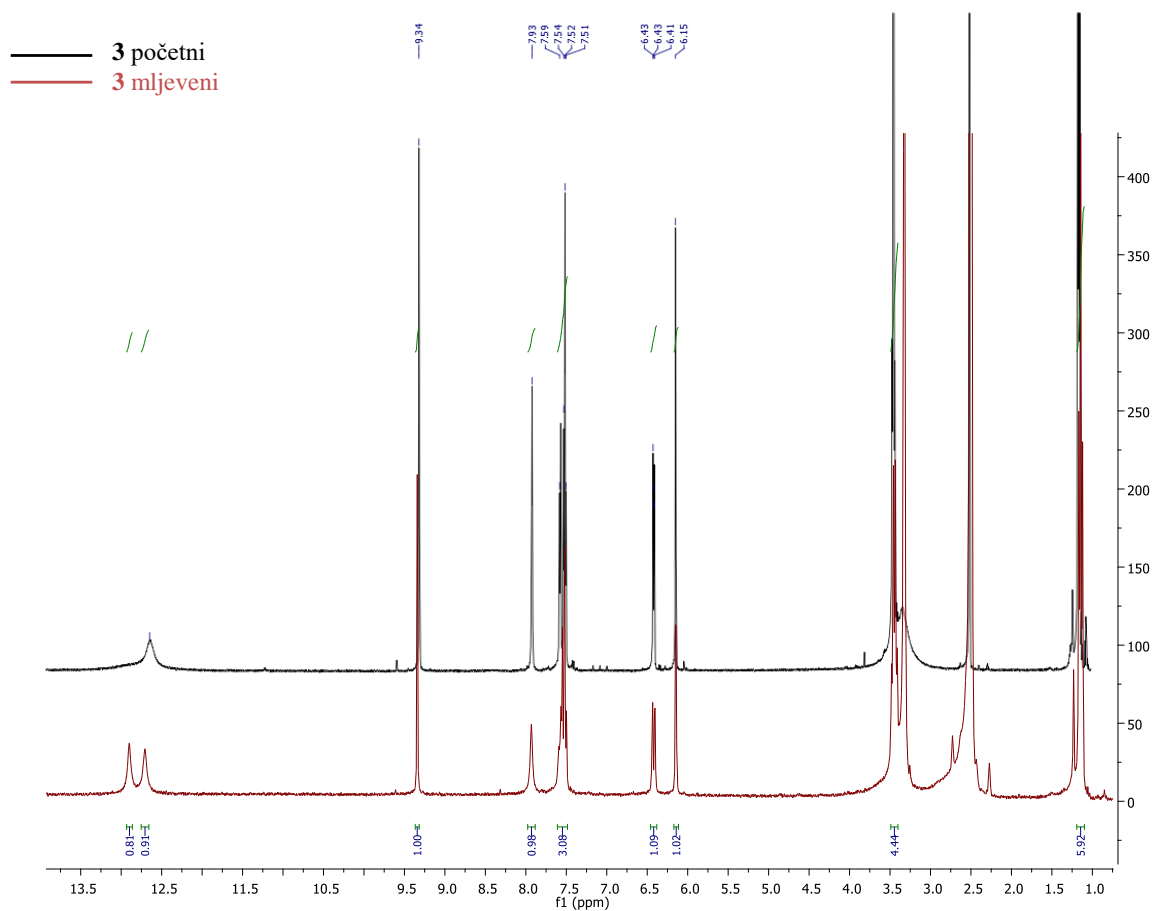
7. PRILOZI

Prilog 1. ^1H NMR spektar spoja **1** prije i nakon mljevenja uzorka

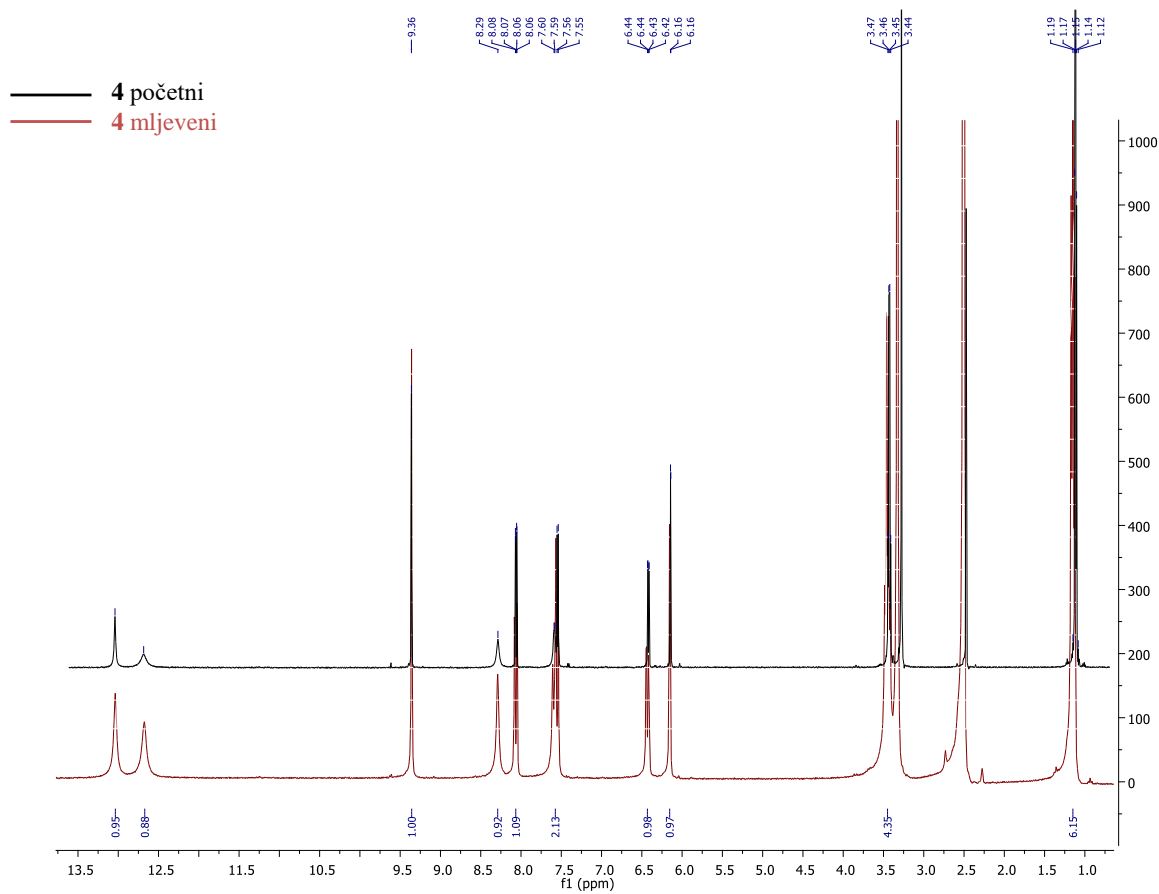
^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ /ppm = 12.91 (s, 1H, $\text{NH}_{\text{benzimidazol}}$), 9.25 (s, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.92 (s, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.88 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.57 (d, 1H, $J = 8.22$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.50 (d, 1H, $J = 8.22$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.83 (d, 2H, $J = 8.76$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 3.07 (s, 6H, CH_3)

Prilog 2. ^1H NMR spektar spoja **2** prije i nakon mljevenja uzorka

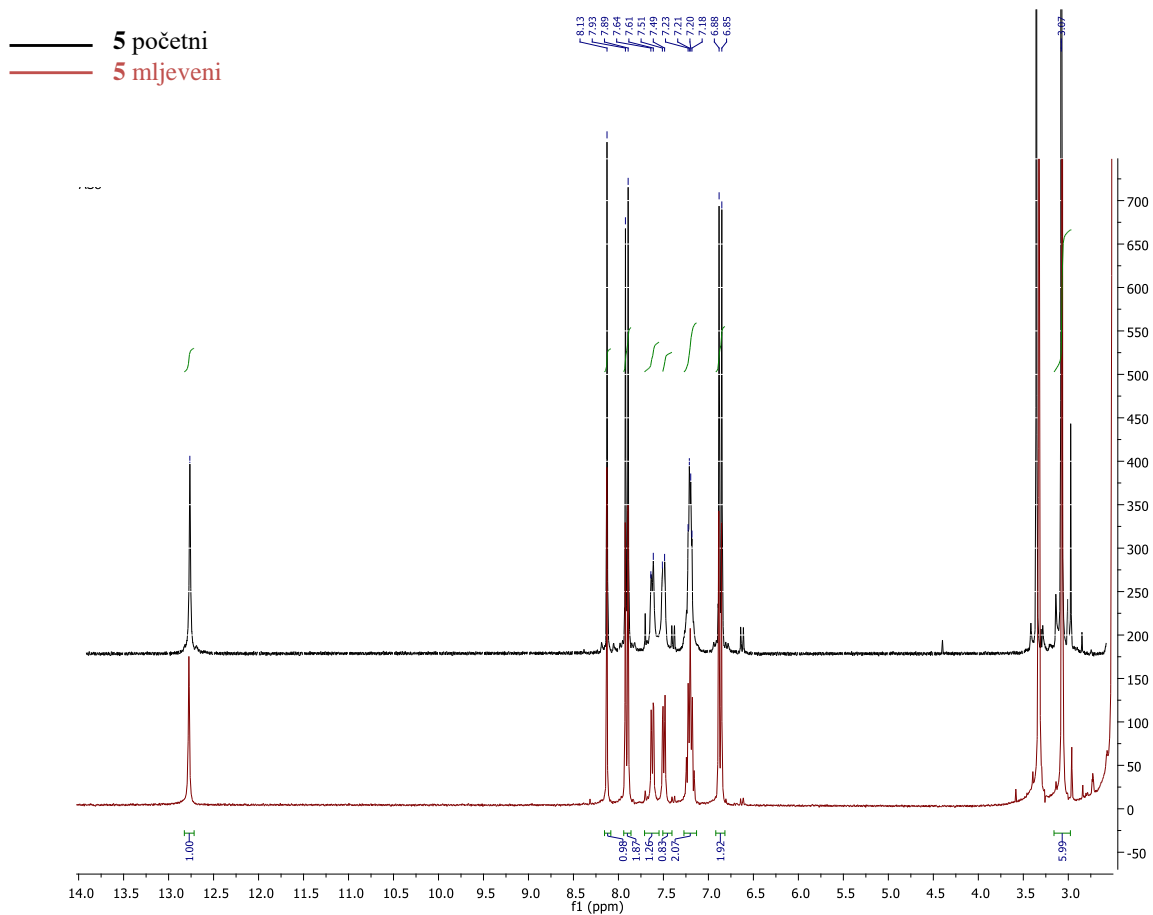
^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ /ppm = 13.04 (s, 1H, $\text{NH}_{\text{benzimidazol}}$), 9.26 (s, 1H $\text{H}_{\text{arom.}}$), 8.28 (s, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 8.05 (dd, 1H, $J_1 = 8.82$ Hz, $J_2 = 2.28$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.89 (d, 2H, $J = 8.88$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.61 (d, 1H, $J = 8.80$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.83 (d, 2H, $J = 8.88$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 3.07 (s, 6H, CH_3)

Prilog 3. ^1H NMR spektar spoja **3** prije i nakon mljevenja uzorka

^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ /ppm = 12.67 (s, 1H, $\text{NH}_{\text{benzimidazol}}$), 9.34 (s, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.94 (s, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.58 (d, 1H, $J = 8.22$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.53 (d, 1H, $J = 8.66$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.51 (d, 1H, $J = 8.42$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.42 (d, 1H, $J = 8.20$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.15 (s, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 3.80 (bs, 1H, OH), 3.47 (m, 4H, CH_2), 1.15 (t, 6H, $J = 7.11$ Hz, CH_3)

Prilog 4. ^1H NMR spektar spoja **4** prije i nakon mljevenja uzorka

^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): $d/\text{ppm} = 13.04$ (s, 1H, $\text{NH}_{\text{benzimidazol}}$), 12.66 (bs, 1H, OH), 9.36 (s, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 8.29 (s, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 8.06 (dd, 1H, $J_1 = 8.76$ Hz, $J_2 = 2.28$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.60 (d, 1H, $J = 8.78$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.55 (d, 1H, $J = 8.80$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.43 (dd, 1H, $J_1 = 8.90$ Hz, $J_2 = 2.34$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.16 (d, 1H, $J = 2.28$ Hz, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 3.47 (m, 4H, CH_2), 1.14 (t, 6H, $J = 7.06$ Hz, CH_3)

Prilog 5. ^1H NMR spektar spoja **5** prije i nakon mljevenja uzorka

^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 12.44$ (s, NH , 1H), 8.12 (s, 1H), 7.85 (d, $J=8.88$ Hz, H_{arom} , 2H), 7.60 (d, $J = 7.18$ Hz, H_{arom} , 1H), 7.45 (d, $J = 7.16$ Hz, H_{arom} , 1H), 7.20-7.17 (m, H_{arom} , 2H), 6.82 (d, $J = 8.96$ Hz, H_{arom} , 2H), 3.03 (s, 2CH_3 , 6H)

8. ŽIVOTOPIS

Zovem se Aleksandra Šimanović, r. Kavgić. [REDACTED]

[REDACTED] Nakon osnovnog obrazovanja upisala sam Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga, smjer prirodoslovna gimnazija. Sudjelovala sam na brojnim natjecanjima od kojih se ističe Državno natjecanje u poznavanju hrvatskoga jezika 2006. godine i Državno natjecanje iz kemije 2007. godine. Maturirala sam 2008. godine te upisala Pravni fakultet u Zagrebu, a 2013. godine upisala sam preddiplomski studij Primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Kao student istraživač sudjelovala sam na znanstvenom projektu prof. dr. sc. Silvane Raić-Malić *Sinteza i citostatska ispitivanja biblioteke novih dušikovih heterocikla (SCIENCENTRY)* te sam pod njenim vodstvom izradila završni rad naziva *Sinteza i antioksidativna svojstva L-askorbinske kiseline i njezinih derivata*. Preddiplomski studij završila sam u srpnju 2016. godine te sam iste godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije upisala diplomski studij.

Popis priopćenja:

- A. Kavgić, A. Meščić, V. Stepanić, S. Raić-Malić, *Sinteza i antioksidativna svojstva L-askorbinske kiseline i njezinih derivata* // 25. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, 18. – 19.02.2016 (poster).