

ISPITIVANJE SOLVATOHROMNIH I HEMOSENZORNIH SVOJSTVA NOVE AZO-AZOMETINSKE BOJE NA BAZI 4-(1H-BENZOIMIDAZOL-2-IL)ANILINA

STUDY OF SOLVATOCHROMIC AND CHEMOSENSOR PROPERTIES OF NOVEL AZO-AZOMETHINE DYE BASED ON 4-(1H-BENZOIMIDAZOL-2-YL)ANILINE CORE

Julijana TADIĆ^{1*}, Marija NEŠOVIĆ², Aleksandra MAŠULOVIĆ¹,
Luka MATOVIĆ¹, Jelena LAĐAREVIĆ², Dušan MIJIN²

¹ Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, Beograd, Srbija

² Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, Srbija

Azo boje predstavljaju najveću klasu industrijskih organskih boja. Zahvaljujući njihovim izuzetnim svojstvima, azo boje, imaju široku primenu u bojenju tekstilnih vlakana, laserima, izradi LCD ekrana, elektro-optičkim uređajima i ink-džet štampačima. Sa druge strane, poznato je da azo-azometinske boje, kao i njihovi metalni kompleksi, poseduju širok spektar bioloških aktivnosti kao što su antibakterijska, antifungalna, antikancerogena i antioksidativna aktivnost. Azo-azometinske boje mogu da formiraju različite tautomerne oblike. Određivanje dominantnog tautomernog oblika je značajno jer tautomeri poseduju različita svojstva i obojenost. U ovom radu je izvršena sinteza nove azo-azometinske boje na bazi 4-(1H-benzoimidazol-2-il)anilina. Tautomerija i solvatohromizam azo-azometinske boje proučavani su primenom UV-Vis spektroskopije. Hemosenzorna svojstva ispitana su u odnosu na sposobnost boje da gradi metalne komplekse sa katjonima Fe^{3+} , Co^{2+} i Cu^{2+} .

Ključne reči: Azo boje; Schiff-ova baza; tautomerija; metalni kompleksi

Azo dyes are the largest class of industrial organic dyes. Due to their extraordinary properties as colorants, they have a broad application in textile fiber dyeing, laser technology, liquid crystalline displays (LCD) fabrication, electro-optical devices and ink-jet printers. On the other hand, azo-azomethine dyes and their metal complexes are known as compounds with a wide range of biological activities such as antibacterial, antifungal, antitumor and antioxidant. Azo-azomethine dyes can appear in different tautomeric forms such as azo-enol, azo-keto or hydrazone. Determination of the dominant tautomeric form in a certain solvent, is important in term of coloristic and technological properties of dyes. In this study, novel azo-azomethine dye based on 4-(1H-benzoimidazol-2-yl)aniline core has been synthesized. Solvatochromism and tautomerism of the dye were studied using UV-Vis spectroscopy. Furthermore, chemosensor properties of novel azo-azomethine dye, regarding the ability to form metal complexes, with Fe^{3+} , Co^{2+} and Cu^{2+} cations, was examined.

Key words: Azo dyes, Schiff base, tautomerism, metal complexes

1. Uvod

Azo boje predstavljaju najveću i najznačajniju klasu organskih sintetskih boja. Preko 50% boja i pigmenata dostupnih na tržištu pripada azo jedinjenjima. Azo boje imaju jak intenzitet koji se ogleda u visokim ekstencionim koeficijentima, kao i dobru postojanost na svetlost i mokre obrade. Obuhvataju veliki broj nijansi, ali žuta, narandžasta i crvena su više zastupljene od plave i zelene, te su zbog toga komercijalno značajnije. Tradicionalno, azo boje se primenjuju u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji, a koriste se i kao pH indikatori. U tekstilnoj industriji se koriste za bojenje prirodnih i sintetičkih materijala, kao što su: pamuk, papir, svila, vuna i koža, poliamid, poliestar, akril, celulozno acetatno vlakno. U poslednje vreme, nalaze primenu u sintezi tečnih kristala koji se koriste u izradi u

* Corresponding author, e-mail: jtadic@tmf.bg.ac.rs

LCD ekrana [1]. Takođe, koriste se u optici, za optičko skladištenje podataka i u nelinearnim optičkim materijalima [2].

Azometinska jedinjenja, poznata kao *Schiff*-ove baze, predstavljaju značajne ligande u oblasti koordativne hemije jer formiraju veoma stabilne komplekse sa metalnim jonima. *Schiff*-ove baze i njihovi kompleksi sve više se koriste kao katalizatori u različitim biološkim sistemima, ali i u pripremi boja i polimera. Zahvaljujući njihovoj izuzetnoj selektivnosti i stabilnosti, azometinska jedinjenja se koriste kao ligandi u kompleksima sa metalima kao što su Ag(II), Al(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Gd(III), Hg(II), Ni(II), Pb(II), Y(III), Zn(II), a imaju primenu u izradi senzora. Studije koje se bave katalizom pokazale su da se azometinska jedinjenja mogu uspešno koristiti kao katalizatori za hidrogenovanje olefina, a još jedna od interesantnih primena ovih jedinjenja je mogućnost da se koriste kao inhibitori korozije [3].

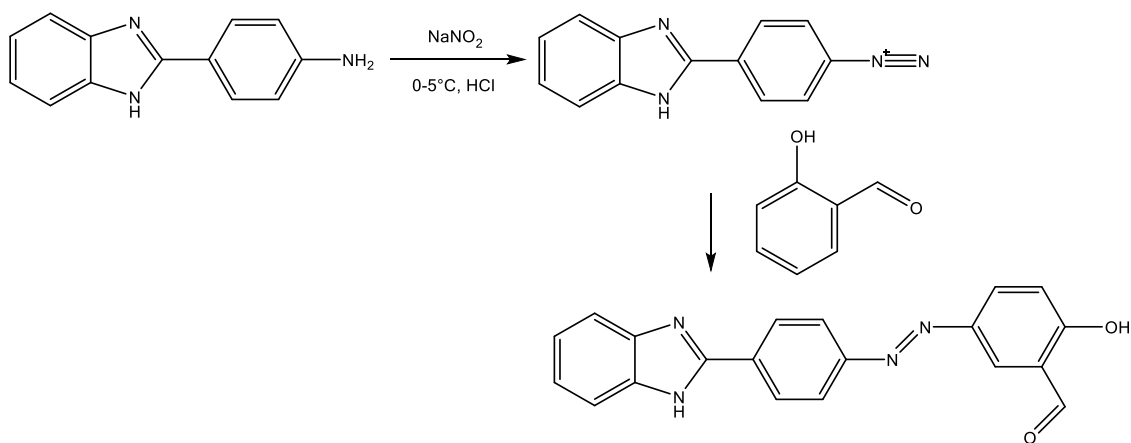
Azo-azometinske boje se mogu sintetisati iz različitih polaznih jedinjenja koja u svojoj strukturi, pored azo grupe, sadrže amino i karbonilnu grupu, koje reaguju pri čemu nastaje imino-veza. Azo-azometinska jedinjenja nalaze primenu u bojenju vunjenih tkanina, kože i sintetskih vlakana, u laserskim štampačima, fotonaponskim uređajima, među kojima su solarne ćelije, elektrooptičkim modulatorima i komponentama za optičke komunikacione sisteme, zatim u biološkim sistemima, kao i ligandi u metalnim kompleksima [4,5].

Azo-azometinske boje mogu da formiraju različite tautomerne oblike kao što su azo-enol, azo-keto ili hidrazon. Određivanje dominantnog tautomernog oblika, u određenom rastvaraču, veoma je važno jer tautomeri poseduju različita svojstva i obojenost [4].

U ovom radu je izvršena sinteza nove azo-azometinske boje, 4-{[4-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]diazetil}-2-{{(2-hidroksifenil)imino}metil}fenola. Tautomerija i solvatohromizam azo-azometinske boje proučavani su primenom UV-Vis spektroskopije. Hemosenzorna svojstva ispitana su u odnosu na sposobnost boje da gradi metalne komplekse sa katjonima Fe^{3+} , Co^{2+} i Cu^{2+} .

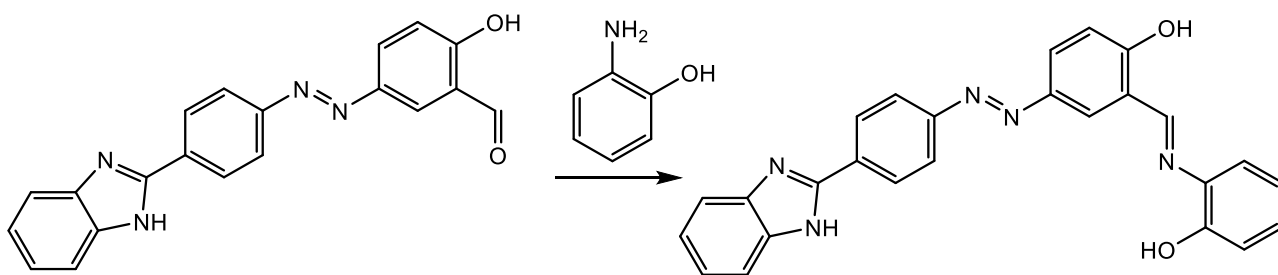
2. Eksperimentalni deo

Sinteza azo-azometinske boje, 4-{[4-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]diazetil}-2-{{(2-hidroksifenil)imino}metil}fenola, vrši se u dva koraka polazeći od komercijalno dostupnih materijala (Sigma Aldrich). U prvom koraku vrši se sinteza azo boje, klasičnim diazokuplovanjem, polazeći iz benzimidazolilanilina i salicilaldehida [6]. Sintetski put za dobijanje azo boje prikazan je slikom 1.



Slika 1. Sinteza azo boje

U drugom koraku iz dobijene azo boje i 2-aminofenola vrši se sinteza azo-azometinske boje (slika 2) [6]. Reakcija se odvija uz reflux pri ekvimolarnim količinama reaktanata, u prisustvu DMF-a i par kapi sirćetne kiseline. Po završetku reakcije proizvod se izdvaja pod sniženim pritiskom, u vidu crvene praškaste supstance: t.t. > 300°C; FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 1467 (N=N), 1588, 1610 (C=N), 3147 (N-H benzoimidazola), 3396 (N-H hidrazonskog oblika). Na osnovu ^1H NMR podataka dobijenim snimanjem azo-azometinske boje u deuterisanom DMSO, može se zaključiti da se ova boja nalazi u hidrazonskom obliku. Ovaj zaključak je donet na osnovu pika na 15,12 ppm koji odgovara hidrazonskom NH. UV-Vis spektri jedinjenja snimljeni su u DMF-u.

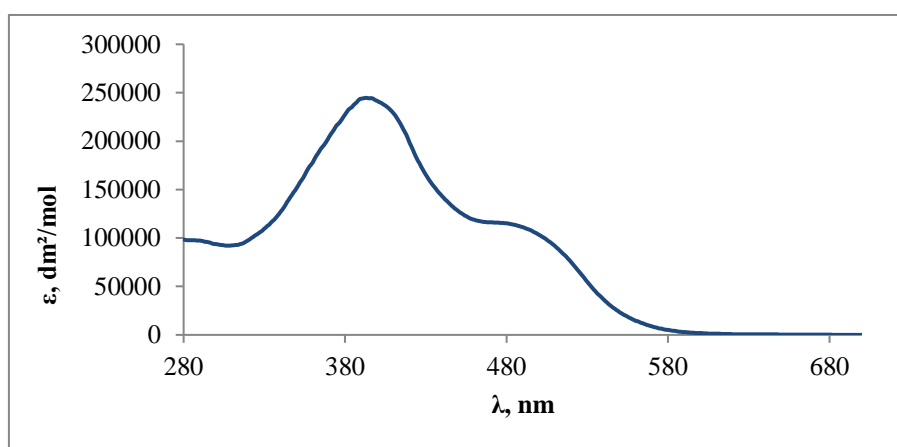


Slika 2. Sinteza azo-azometinske boje

3. Rezultati i diskusija

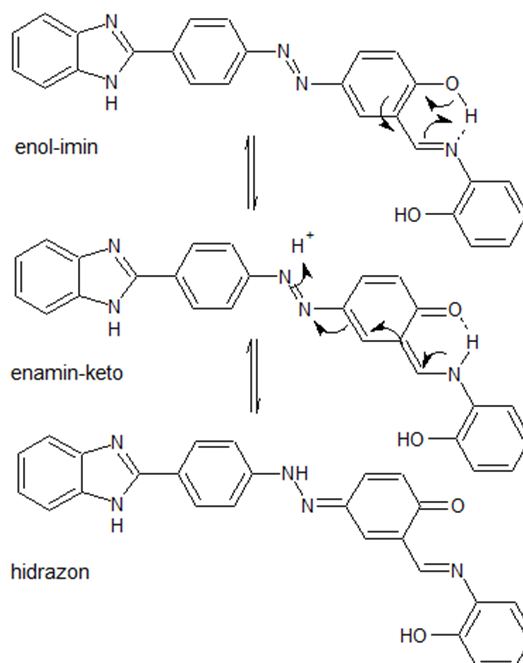
3.1. Ispitivanje tautomerije 4-[[4-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]diazetil]-2-[[2-(hidroksifenil)imino]metil]fenola

Tautomerija sintetisane azo-azometinske boje proučavana je primenom UV-Vis spektroskopije. Dobijene apsorbance u funkciji od talasne dužine (λ), pretvorene su u ekstencione koeficijente (ϵ).



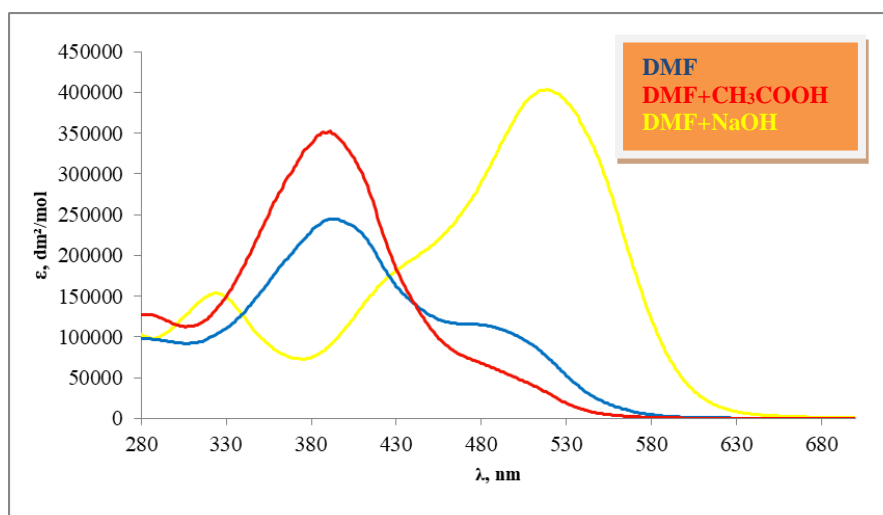
Slika 3. UV-Vis apsorpcioni spektar azo-azometinske boje u DMF-u

Apsorpcioni spektar azo-azometinske boje u DMF-u prikazan na slici 3, ima maksimum na 388 nm i rame na 471 nm talasne dužine, što ukazuje na prisustvo ravnoteže tautomernih oblika (slika 4).



Slika 4. Tautomerni oblici azo-azometinske boje

U cilju daljeg proučavanja tautomerije ispitan je uticaj kiseline i baze na tautomernu ravnotežu.

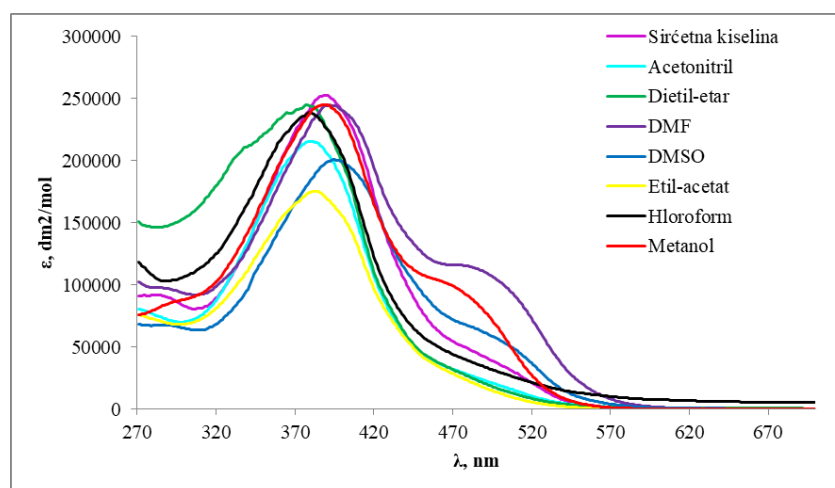


Slika 5. UV-Vis apsorpcioni spektri azo-azometinske boje u DMF-u sa dodatkom kiseline i baze

Na slici 5 dati su apsorpcioni spektri boje u DMF-u, DMF-u i sirćetnoj kiselini i DMF-u i natrijum-hidroksidu. Dodatkom kiseline u rastvor azo-azometinske boje favorizuje se hidrazonski oblik (385 nm), dok dodatak baze ukazuje na postojanje anjonskog i dianjonskog oblika (510 nm) [4]. Takođe, dodatak baze dovodi do značajne promene obojenosti rastvora iz bledo narandžaste u crvenkastu, dok dodatak kiseline rastvor dobija žuto obojenje, što ukazuje na strukturne promene.

3.2. Ispitivanje solvatohromnih svojstava 4-[[4-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]diazetil]-2-[[2-(2-hidroksifenil)imino]metil]fenola

Solvatohromizam azo-azometinske boje ispitan je u osam rastvarača različite polarnosti poredjenjem UV-Vis apsorpcionih spektara.

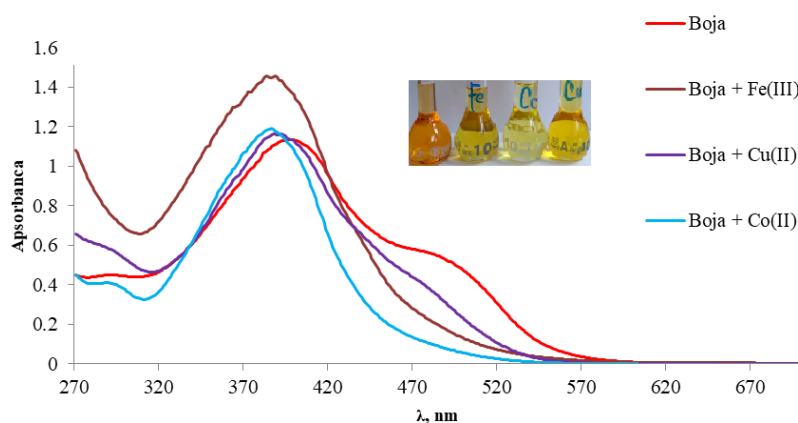


Slika 6. UV-Vis apsorpcioni spektri azo-azometinske boje u 8 rastvarača

Sa slike 6 se može uočiti da sa povećanjem polarnosti rastvarača dolazi do batohromnog pomeranja apsorpcionih maksimuma azo-azometinske boje. Takođe, smatra se da apsorpcioni maksimumi na oko 377 nm u svim rastvaračima, potiču od dominantnog hidrazonskog tautomernog oblika. Spektari snimljeni u DMSO-u, metanolu i DMF-u ukazuju na pomeranje ravnoteže ka drugom tautomeru na oko 475 nm, najverovatnije enol-iminskom obliku.

3.3. Ispitivanje hemosenzornih svojstava 4-[[4-(1H-benimidazol-2-il)fenil]diazetil]-2-[[2-(hidroksifenil)imino]metil]fenola

Hemosenzori se definišu kao molekuli koji mogu da selektivno i reverzibilno vežu analit od interesa uz istovremenu promenu jednog ili više parametara sistema, kao što su redoks potencijal i apsorpcioni spektar [7]. U ovom radu izvršena su hemosenzorna ispitivanja azo-azometinske boje za tri katjona Fe^{3+} , Co^{2+} i Cu^{2+} , kolorimetrijskim eksperimentima golim okom i poređenjem UV-Vis apsorpcionih spektara boje sa spektrima boja+katjon. Za analizu su korišćeni hloridi ispitivanih metala koji su dodavani u rastvor azo-azometinske boje (DMSO/Voda 9:1) [8]. Apсорpcioni UV-Vis spektri prikazani su na slici 7.



Slika 7. UV-Vis apsorpcioni spektri azo-azometinska boja+katjoni

Sa slike 7 se može uočiti da apsorpcioni spektar rastvora boje ima maksimum na 391 nm i rame u opsegu 460-525 nm. Dodatkom hlorida Fe^{3+} , Co^{2+} i Cu^{2+} u rastvor boje dolazi do blagog pomeranja apsorpcionog maksimuma ka nižim talasnim dužinama i nestajanja ramena, naročito kod sistema boja+ Co^{2+} gde rame potpuno iščezava. Takođe, golim okom jasno se vidi promena obojenosti rastvora boje dodatkom katjona, a naročito kod sistema boja+ Co^{2+} , koji iz narandžaste prelazi u svetlo žutu. Prema literaturnim navodima [6,8], kompleks između azo-azometinske boje i jona metala nastaje tako što se kompleksiraju dva molekula azo-azometinske boje u enol-iminskom obliku sa jonom metala. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da azo-azometinska boja poseduje svojstva hemosenzora za ispitane katjone.

4. Zaključak

U ovom radu je sintetisana azo-azometinska boja, 4-[[4-(1H-benimidazol-2-il)fenil]diazetil]-2-[[2-(hidroksifenil)imino]metil]fenol, polazeći iz azo boje na bazi 4-(1H-benzoimidazol-2-il)anilina i 2-aminofenola. Tautomerija dobijene *Schiff*-ove baze proučavana je UV-Vis spektroskopijom u DMF-u. Spektralnom analizom zapaženo je da se boja nalazi se u ravnoteži tautomernih oblika, hidrazonskom, anjonskom i dianjonskom, kao posledica kiselo-bazne ravnoteže, što je zaključeno dodatkom kiseline i baze u rastvor boje. U kiseloj sredini dominantno je prisutan hidrazonski oblik dok se dodatkom baze ravnoteža pomera ka anjonskom i dianjonskom obliku. UV-Vis spektri azo-azometinske boje u osam rastvarača ukazuju na pozitivan solvatohromizam sa povećanjem polarnosti rastvarača. U svim rastvaračima dominantan je hidrazonski tautomerni oblik, a rastvaranjem boje u DMSO-u, metanolu i DMF-u dolazi do sve većeg pomeranja ravnoteže ka drugom tautomernom obliku, najverovatnije enol-imino. Na osnovu izvršenih hemosenzornih ispitivanja azo-azometinske boje ustanovljeno je da dolazi do značajnijih promena UV-Vis spektara sistema boja+katjon u odnosu na spektar same boje, te se izvodi zaključak da se data boja može koristiti kao hemosenzor za ispitane katjone.

Zahvalnica

Istraživanja u ovom radu izvršena su u okviru aktivnosti na projektu OI 172013 i TR 34009, koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

5. Literatura

- [1] **Mirković, J.**, *Strukturne i solvatohromne karakteristike 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-1-supstituisanih-2-piridona: eksperimentalna i kvantno-hemijska proučavanja*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, TMF, Beograd, Srbija, 2015.
- [2] **Geng, Y., D. Gu, F. Gan**, Application of novel azo metal thin film in optical recording, *Opt. Mater.* 27 (2004), pp. 193-197.
- [3] **Brodowska, K., E. Łodyga-Chruścińska**, Schiff bases – interesting range of applications in various fields of science, *Chemik* 68 (2014), pp. 129–134.
- [4] **Geng, J., D. Xu, F.F. Chang, T. Tao, W. Huang**, From heterocyclic hydrazone to hydrazone-azomethine dyes: Solvent and pH induced hydrazone and azo-keto transformation for a family of pyrazolone-based heterocyclic dyes, *Dyes Pigm* 137 (2017), pp. 101-110.
- [5] **Odabasoglu, M., C. Albayrak, R. Ozkanca, F.Z. Aykan, P. Lonecke**, Some polyhydroxy azo-azomethine derivatives of salicylaldehyde: Synthesis, characterization, spectroscopic, molecular structure and antimicrobial activity studies, *J. Mol. Struct.* 840 (2007), pp. 71-89.
- [6] **Mobinikhaledi, A., M. Zendehtdel, P. Safari**, Preparation and characterization of a novel host (zeolite NaY)/guest (copper(II) complex of a new bidentate Schiff base ligand) nanocomposite material (HGNM): a comparison between catalytic reactivity of free and encapsulated complexes in oxidation of benzyl alcohol and aldol condensation, *J. Porous. Mater.* 21 (2014), pp. 565–577.
- [7] **Singh, T.S., P. C. Paul, H.A.R. Pramanik**, Fluorescent chemosensor based on sensitive Schiff base for selective detection of Zn²⁺, *Spectrochimica Acta* 121 (2014), pp. 520–526.
- [8] **Orojloo, M., S. Amani**, Synthesis and studies of selective chemosensor for naked-eye detection of anions and cations on a new Schiff-base derivative, *Talanta* 159 (2016), pp. 292-299.