

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
PUSLAIDININKIŲ FIZIKOS KATEDRA

Justina Jovaišaitė

Fluorescenciniai jutikliai azoto heterociklinių junginių pagrindu

Magistro studijų baigiamasis darbas

(studijų programa – OPTOELEKTRONIKOS MEDŽIAGOS IR TECHNOLOGIJOS)

Studentė

Justina Jovaišaitė

Darbo vadovas

Prof. habil. dr. Saulius Juršėnas

Recenzentas

Dr. Roland Tomašiūnas

Katedros vedėjas

Prof. habil. dr. Gintautas Tamulaitis

Vilnius 2016

TURINYS

| | |
|--|----|
| ĮVADAS | 2 |
| 1. LITERATŪROS APŽVALGA | 4 |
| 1.1 Azoto heterocikliniai junginiai: cheminės ir biologinės savybės | 4 |
| 1.2 Pirolo-pirimidino ir pirimidino junginiai: fotofizikinės savybės | 6 |
| 1.3 Fluorescenciniai metalų jonų jutikliai..... | 8 |
| 1.3.1 Pagrindinės molekulinų jutiklių savybės | 8 |
| 1.3.2 Fotoindukuota elektronų pernaša | 9 |
| 1.3.3 Vidinė krūvio pernaša | 12 |
| 2. TYRIMO METODIKOS | 19 |
| 2.1 Sugerties ir fluorescencijos spektrų matavimas; fluorescencijos kvantiniai našumai | 19 |
| 2.2 Fluorescencijos gesimo trukmių nustatymas | 20 |
| 2.3 <i>Job's Plot</i> metodas | 21 |
| 3. DARBE TIRTI AZOTO HETEROCIKLAI: PIRIMIDINO IR PIROLO-PIRIMIDINO JUNGINIAI | 23 |
| 4. METALŲ JONŲ ATPAŽINIMAS PIROLO-PIRIMIDINO IR PIRIMIDINO JUNGINIAIS | 25 |
| 4.1 Fluorescencinis metalų jonų jutimas..... | 25 |
| 4.2 Kolorimetrinis metalų jonų jutimas | 31 |
| 4.3 Fizikinis metalų jonų jutimo mechanizmo pagrindas | 35 |
| 4.4 Metalų jonų atpažinimas vandenyje | 41 |
| IŠVADOS | 46 |
| SUMMARY | 47 |
| LITERATŪROS SĄRAŠAS | 48 |

ĮVADAS

Elektroniniai prietaisai organinių medžiagų pagrindu užima vis svarbesnę dalį šviestukų [1], vaizduoklių, plonasluoksnių tranzistorių [2], fotovoltinių elementų [3] kūrimo ir gamybos srityse. Apskritai, organinė optoelektronika išsiskiria lengvai modifikuojamų organinių molekulių gausa, kurių fotofizikinės savybės gali būti valdomos keičiant molekulių geometriją, pakaitų poliškumą, jų jungimo vietas bei aplinkos parametrus. Dėl unikalių organinių molekulių optinių savybių kaitos [4] sudarant koordinacinius ryšius su įvairiais analitais, galima kurti platų spektrą organinių fluorescencinių, kolorimetrinių, elektrocheminių jutiklių [5], gebančių nustatyti aplinkos drėgmę [6], pH [7], atpažinti biologines molekules ar metalų jonus [8].

Žinoma, kad sunkieji metalai yra linkę sudaryti kompleksus su biologinių medžiagų ligandais, kurių sudėtyje yra azoto, deguonies ar sieros atomų [9]. Susidarius tokiems kompleksams, gali pakisti baltymų struktūra, nutrūkti vandeniliniai ryšiai ar susilpnėti fermentų veikla [10]. Vienas pavojingiausių ir didžiausių žalą organizmui galinčių padaryti elementų – gyvsidabris. Neorganiniai gyvsidabrio jonai vandeningoje aplinkoje bakterijų yra paverčiami į metil-gyvsidabrį (II) [11][12]. Ši organinė gyvsidabrio forma, net ir mažomis koncentracijomis patekusi į žmogaus organizmą, gali turėti neurotoksinę, kancerogeninę, mutageninę ir teratogeninę poveikį [13]. Užterštumas gyvsidabriu gali atsirasti natūraliai, pavyzdžiui, vulkanų išsiveržimo metu, arba dėl industrinių veiklų – aukso kasybos, kietųjų atliekų ir kuro deginimo bei kitų pramonės šakų [12]. Dėl šių priežasčių yra būtina kurti gyvsidabrio jonų jutiklius ir nuolat gerinti jų jautrumą bei selektyvumą [14].

Iki šiol rinkoje taikomi metalų atpažinimo būdai – atominės sugerties spektroskopija, masių spektrometrija ar potenciometriniai metodai [10][15] – reikalauja preciziško bandinių paruošimo [16]; aparatūra brangi ir gali būti sudėtingai instaliuojama [17]; be to, pasitelkiant minėtuosius metodus neįmanoma stebėti metalų jonų koncentracijos pavienėse ląstelėse [10]. Todėl naujos kartos organinės fluorescencinės detektavimo sistemos, kuriamos į molekulę arba molekulių sistemą integruojant analitą atpažįstantįjį elementą ir signalinę optinį atsaką rodantį fluoroforą [18][19], sulaukia daug dėmesio dėl galimybės lengvai, greitai ir patogiai aptikti [20] bei realiu laiku stebėti metalų jonų koncentraciją įvairiose sistemose [21].

Darbe tiriamos akceptorinės-donorinės pirolo-pirimidino ir pirimidino sistemos savo savybėmis atitinka jutikliams keliamus selektyvumo ir jautrumo reikalavimus. Apskritai, pirolo-pirimidinų ir pirimidinų junginiai yra suderinami su biologinėmis sistemomis ir literatūroje žinomi dėl savo panašumo į DNR bei RNR nukleobazes [22] bei daugelio gydomųjų savybių [23][24][25].

Įgalinus tokius darinius selektyviai prijungti metalų jonus dimetilamino pakaitu, atsiveria plačios galimybės kurti fluoroforo-receptoriaus pagrindu veikiančius metalų jonų atpažinimo prietaisus.

Darbo metu buvo analizuojamas keturių akceptorinių pirolo-pirimidino ir pirimidino darinių, turinčių stipriai donorinius dimetilamino fragmentus, fotofizikinių savybių atsakas į įvairius metalų jonus. Fluorescencijos bei sugerties spektrų intensyvumo ir padėties kaita rodo, kad visos darbe tiriamos molekulės formuoja kompleksus su gyvsidabrio ir geležies jonais, todėl darbo tikslas – išanalizuoti atsako į šių elementų jonus kaitą, galimą jutimo mechanizmą bei galimybę medžiagas taikyti selektyviam metalų jonų atpažinimui vandenyje.

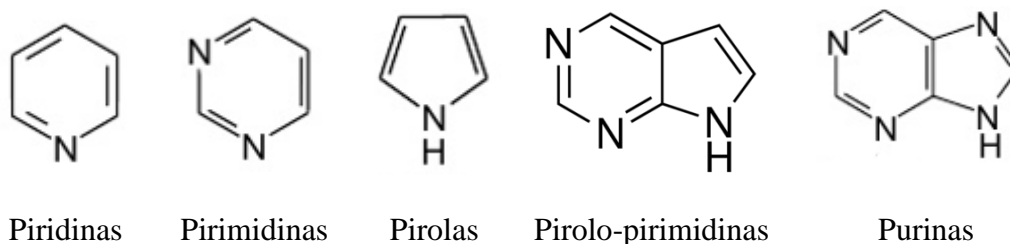
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Azoto heterocikliniai junginiai: cheminės ir biologinės savybės

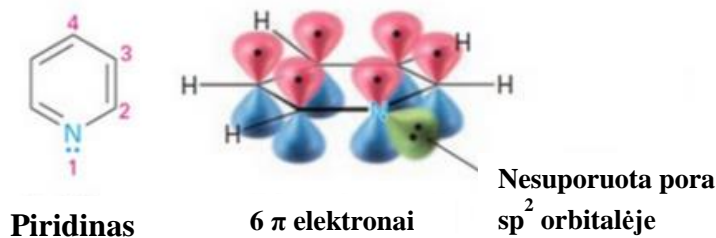
Heterocikliniais organiniais junginiais vadinami tokie cikliniai junginiai, kuriuose vienas ar keli anglies atomai yra pakeisti kitais atomais, vadinamais heteroatomais [26]. Heterociklai yra klasifikuojami pagal žiedo dydį (keturnarius žiedus turi azetidinas; penkianarius – pirolas). Gali būti aromatiniai (piridinas) ir alifatiniai (piperidinas) heterociklai [27]. Aromatinių heterociklinių junginių savybės yra panašios į benzeno. Konjuguoti cikliniai žiedai sudaryti iš šešių π elektronų – taip suformuojama konjuguota molekulinės orbitalės sistema, kuri termodinamiškai yra stabilesnė nei neciklinė konjuguotoji sistema [28].

Taip pat, heterociklinius junginius galima skirstyti pagal tai, koks yra heteroatomas. Pavyzdžiui, deguonį turintys heterociklai (furanas), azotą turintys heterociklai (piridinas) arba sieros heterociklai (tiofenas). Pastarieji – deguonies, azoto ir sieros – heteroatomai yra sutinkami dažniausiai [27]. Heteroatomai keičia geometrinę molekulių formą [29] ir lemia tokias jų savybės kaip: poliškumas, tirpumas [30], bazingumas ar rūgštingumas [31]. Nuo heteroatomo gali priklausyti heterociklinio junginio kovalentinio ryšio pobūdis bei elektroninės savybės – gebėjimas prisijungti ar atiduoti elektronus [29].

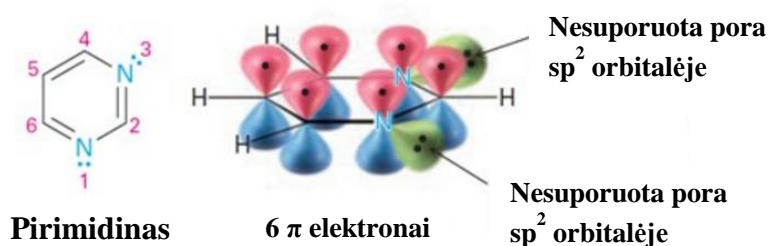
Vienas žinomiausių heterociklų – pirimidinas – tai šešianaris junginys, turintis du azoto atomus benzeno žiede (1-oje ir 3-čioje pozicijose), kartu su keletu kitų azoto heterociklų pavaizduotas 1.1 paveiksle. Pirimidinas savo struktūra ir savybėmis panašus į piridiną. Piridino azoto atomas yra sp^2 hibridinės formos. Dvi orbitalės panaudojamos σ -ryšiams sudaryti, o vieną $2p$ elektroną azotas atiduoda konjuguotajai šešių π elektronų sistemai sudaryti (1.2 pav.). Likusi viena sp^2 nepadalyta elektronų pora lemia bazinės piridino savybes [31]. Tuo tarpu pirimidino azoto atomai dalinasi po vieną elektroną su aromatine π konjuguota sistema ir turi dvi sp^2 elektronų poras, kurių orbitalės yra statmenos p orbitalei (žiūrėti 1.3 pav.). Laikoma, jog tiek piridinui, tiek pirimidinui būdinga π - π konjugacija [31].



1.1 pav. Azoto heterociklinių junginių struktūrinės formulės [31].

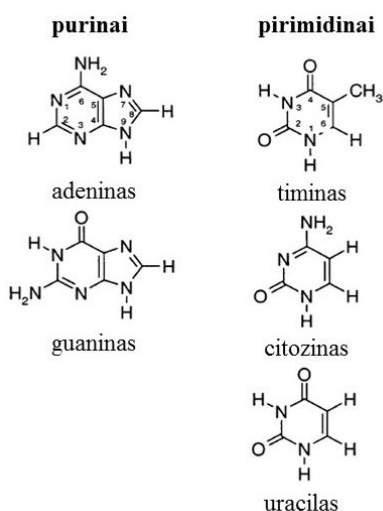


1.2 pav. Piridino molekulinė orbitinė struktūra, nurodanti, jog dviejų elektronų pora yra sp^2 orbitalėje, statmenoje p orbitalėms [32].



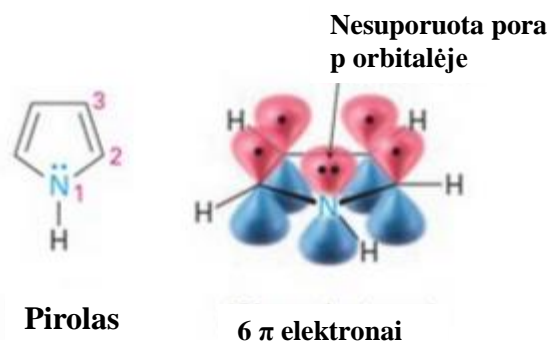
1.3 pav. Pirimidino molekulinė orbitinė struktūra. Dvi elektronų poros yra sp^2 orbitalėse, statmenose p orbitalėms [32].

Pirimidinai yra sintetiškai universalūs [33], todėl įeina į daugelio vaistų ir bioreguliatorių sudėtį. Pavyzdžiui, vitaminas B1 sudarytas iš pirimidino ir tiazolo fragmentų; plačiai praktikoje naudojami migdomieji – veronalis ir fenobarbitalis – taip pat sintetinami pirimidino pagrindu [31]. Bene svarbiausi pirimidino pagrindu egzistuojantys biologiniai dariniai – tai DNR ir RNR nukleobazės (1.4 pav.) [34].



1.4 pav. DNR ir RNR nukleobazės [34].

Pirolas, tuo tarpu, yra penkianaris heteroatomas, turintis vieną azoto atomą (1.1 pav.). Penkianariams ciklams dažniausiai būdinga p- π konjugacija [31]. Pirola azoto atomas taip pat yra sp^2 hibridizacijos [26], tačiau nehibridizuotoje p orbitalėje lieka du elektronai. Trys sp^2 orbitalės panaudojamos trimis σ -ryšiams sudaryti, o 2 elektronai 2p orbitalėje formuoja aromatinį sektetą ir π -ryšį, kaip parodyta 1.5 paveiksle. Pirola žiede yra didesnis elektronų tankis nei piridino, todėl jo bazinės savybės silpnos [31].



1.5 pav. Pirola orbitinė struktūra [32].

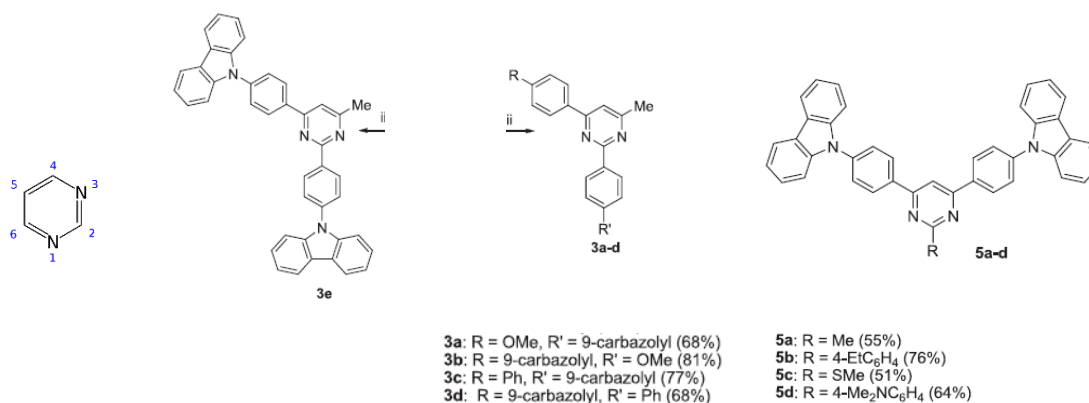
Pirola kamienas yra daugelio natūralių junginių sudedamoji dalis. Jo randama chlorofiluose, tulžies pigmente, forfirine, įvairiuose antibiotikuose. Kadangi visi anglies atomai pirola žiede yra nesotieji, pirolai gali būti naudojami ir kaip prekursoriai sintetinant kitus aromatinis heterociklinius junginius, ciklinius alkaloidus bei biologiškai aktyvias molekules [35].

Apskritai, didelė dalis azoto heterociklinių sistemų yra aptinkamos natūraliai ir yra būtinos gyvybinėms funkcijoms palaikyti: alkaloidai, antibiotikai, amino rūgštys, vitaminai, hemoglobinas, hormonai [28]. Taip pat, dėl savo biologinio aktyvumo, pirimidino, pirola-pirimidino ar pirola molekulės taikomas įvairiems vaistams kurti bei sintetinti [36]. Pavyzdžiui, molekulės gali būti taikomos kaip antivirusiniai preparatai gydyti herpeso virusą [37], literatūroje šie junginiai žinomi kaip potencialūs vaistai žmogaus papilomos, poliomos bei raupus sukeliančių virusų naikinimui [38]. Be to, minėti azoto heterociklai turi antivėžinių [39], antiuždegiminių [40] ir priešgrybelinių [41] savybių.

1.2 Pirola-pirimidino ir pirimidino junginiai: fotofizikinės savybės

Pirimidinai ir purinai, nepaisant pakankamai stiprios sugerties ultravioletinėje – mėlynojoje spektro dalyje, pasižymi labai silpna fluorescencija [42][43]. Pavyzdžiui, DNR nukelobazių fluorescencijos kvantiniai našumai kinta nuo 3×10^{-5} uracilui iki $2,6 \times 10^{-4}$ timinui [44]. Tuo tarpu

pirimidino ar pirolo-pirimidino pagrindu kuriamuose donoriniuose-akceptoriniuose junginiuose fluorescencijos kvantiniai našumai gali išaugti net iki 90 procentų [45]. Tokiose sistemose pirolo-pirimidino ir pirimidino žiedai dažniausiai elgiasi kaip elektronų akceptoriai. Be to, verta paminėti, jog pirolo-pirimidino ir pirimidino junginių fotofizikinės savybės gali būti valdomos keičiant aplinkos ar pakaitų poliškumą, jų jungimo poziciją [46][47][48].



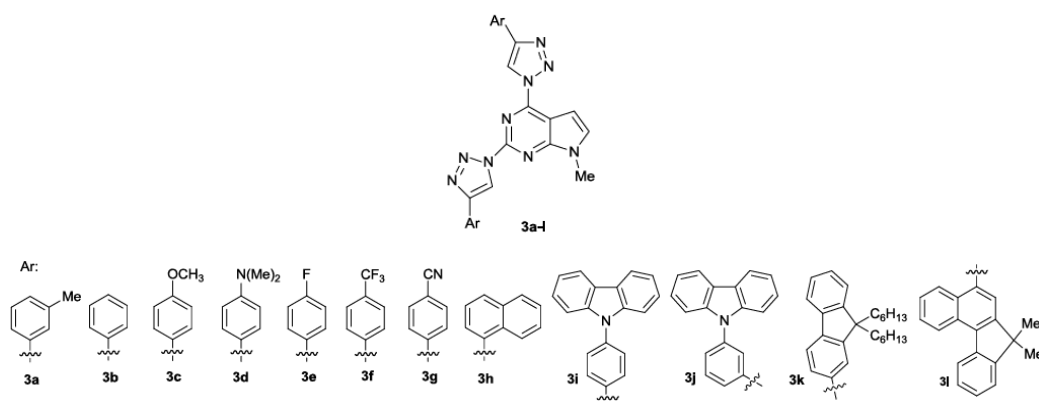
1.6 pav. Pirimidino donorinių-akceptorinių darinių struktūrinės formulės [49].

Ankstesniuose Organinės optoelektronikos (VU TMI) grupės darbuose parodyta, kad pirimidino junginiai su donoriniais karbazolo-fenilo šoniniais fragmentais (1.6 pav.) pasižymi vidine krūvio pernašos (ICT) būseną tarp donorinio pakaito ir pirimidino žiedo [49].

1.6 paveiksle pavaizduotų straipsnyje aptariamų junginių fotofizikinės savybės stipriai priklauso nuo pakaitų jungimo vietos: fluorescencijos kvantinis našumas išauga apie du kartus, jei karbazolo-fenilo fragmentas yra jungiamas ne 2-oje pirimidino žiedo pozicijoje, o 4-toje. Dar svarbesni pokyčiai matomi, kai į pirimidino 2-ąją poziciją įvedamas stipriai donorinis dimetilamino pakaitas (1.6 pav., **5d** molekulė): dar labiau sustiprėja krūvio pernašos būseną ir fluorescencija užgesta iki kelių procentų [49].

Keičiant aplinkos terpės parametrus, pavyzdžiui, tirpiklio poliškumą, taip pat galima valdyti molekulių optines savybes nulemiančius, tarpusavyje konkuruojančius mechanizmus – vidinę krūvio pernašą bei interkombinacinę konversiją [49].

Tiriant pakaitų ir aplinkos poliškumo įtaką pirolo[2,3-*d*]pirimidino junginių, turinčių triazolo šoninius fragmentus, fotofizikinėms savybėms, buvo stebėti panašūs rezultatai. Junginių fluorescencijos kvantiniai našumai padidėjo beveik 1,7 karto, lyginant kvantinių našumų vertes, gautas mažai poliniame chloroformo tirpiklyje su vertėmis poliškesniuose tetrahidrofurano (THF) ir dimetilformamido (DMF) tirpikliuose. Didžiausias kvantinis našumas (iki 73%) buvo nustatytas pirolo-pirimidino su metilo grupe junginiui THF tirpiklyje (1.7 pav., **3b** molekulė) [50].



1.7 pav. Pirolo[2,3-*d*]pirimidino dariniai su triazolo šoniniais fragmentais [50].

Šiuo atveju stiprus donorinis dimetilamino pakaitas (1.7 pav., **3d** molekulė) taip pat sustiprina krūvio pernašą: Stokso poslinkis išauga net iki 279 nm, fluorescencija užgęsta (DMF tirpiklyje kvantinis našumas nukrenta iki 4%). Taigi, pakaito dydis, aplinkos ir pakaito poliškumas bei geometrijos kaita leidžia valdyti krūvio pernašą pirolo-pirimidino bei pirimidino junginiuose [50].

1.3 Fluorescenciniai metalų jonų jutikliai

1.3.1 Pagrindinės molekulinio jutiklių savybės

Selektyvus metalų jonų jutimas bei jų stebėjimas svarbus pramonėje, aplinkosaugoje, medicinoje ir kt. dėl jų gebėjimo dalyvauti cheminiuose ir biologiniuose procesuose. Nepaisant rinkoje egzistuojančių ir komerciškai taikomų metalų jonų aptikimo metodų – tokių kaip atominės sugerties ar fluorescencijos spektroskopija, masių spektrometrija – mokslininkų dėmesys krypta siekiant ištobulinti molekulinės metalų jonų jutimo sistemas. Pastarosios sistemos leistų atpiginti laboratorinę tyrimų departamentų įrangą, sutaupyti laiko bandinių paruošimui [51].

Spektroskopiniai metodai, skirti molekulių fotofizikinėms savybėms tirti, leidžia pasiūlyti tokius molekulinio jutiklių privalumus kaip jautrumas, selektyvumas, patogumas, galimybė vykdyti tyrimus realiu laiku [51].

Pagrindiniai molekuliniai fluorescenciniai jutikliai keliami reikalavimai yra metalo jonus gebanti prisijungti arba formuoti kompleksus molekulinės dalis ir bent vienas fluoroforas, galintis sugerti ir emituoti šviesą [52]. Koordinuojančioji aktyvioji sritis dažniausiai yra poliaminai, polieteriai, polisulfidai, karboksilinės rūgštys, hidroksamo rūgštys [53].

Kad molekulė veiktų kaip jutiklis, prijungtas metalas turėtų keisti elektroninę arba molekulinę struktūrą. Pokyčiai elektroninėje molekulės struktūroje gali lemti kintantį sugertos ar išspinduliuotos šviesos intensyvumą bei bangos ilgį. Geometriniais molekulės struktūros pokyčiais, tuo tarpu, valdomas atstumas tarp donorinės-akceptorinės molekulės dalių, dėl kurio taip pat gali pasikeisti krūvio pasiskirstymas molekulėje [52].

Žemiau pateikiama glausta dažniausiai literatūroje sutinkamų molekulių koordinacinių metalų jonų jutimo mechanizmų. Taip pat, pateikiami pavyzdžiai, kokį vaidmenį viename ar kitame mechanizmo įgyvendinime atlieka azoto heterociklinės molekulės.

1.3.2 Fotoindukuota elektronų pernaša

Fotoindukuota elektronų pernaša, sutrumpintai vadinama PET, yra gerai žinomas fluorescencijos gesinimo mechanizmas, dalyvaujantis įvairiose cheminėse – biologinėse reakcijose, tokiose kaip fotosintezė [54]. PET yra vienas plačiausiai taikomų procesų, kuriant fluorescenciją įjungiančius (*OFF-ON*) cheminius jutiklius, kurie emituoja šviesą tik sudarius koordinacinius ryšius su tiriamuoju analitu (metalo ar vandenilio jonai) [55]. Šiuo fenomenu pagrįsti jutikliai yra sudaryti iš fluoroforo, jungties bei receptoriaus, gebančio prisijungti analizą (žr. 1.8 pav.) [56].



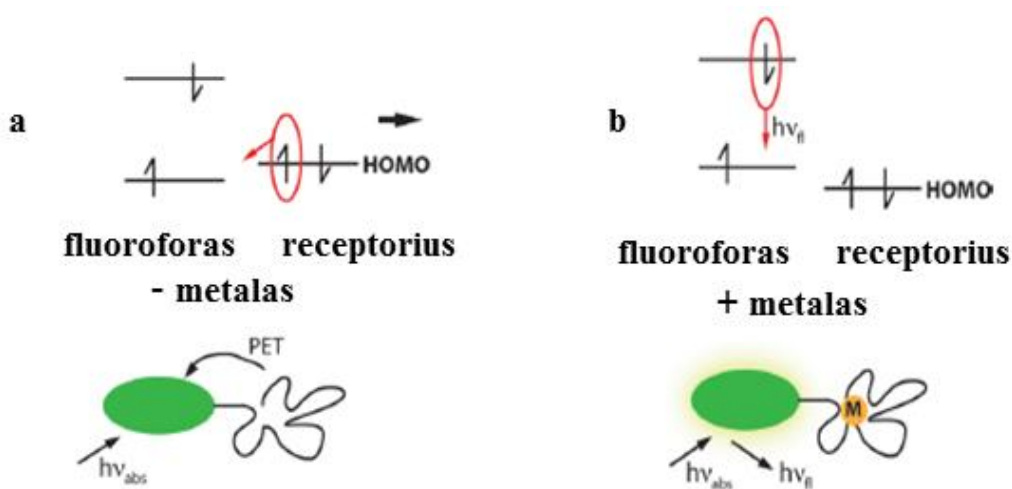
1.8 pav. Schematinė PET jutiklio sandara [56].

PET proceso metu vyksta redukcijos-oksidacijos reakcijos tarp šviesa sužadintojo fluoroforo ir kitos molekulės dalies, kuri geba atiduoti arba prisijungti elektronus. Kuri molekulės dalis prisijungs arba atiduos elektroną, priklauso nuo oksidacijos-redukcijos potencialų [57]. Šiuo atveju nagrinėsime sistemas, kai fluoroforas yra elektronų akceptorius, o receptorius – elektronų donoras. Dažniausiai, fluorescuojančiuose metalų jutikliuose, PET vyksta iš koordinuojančių atomų (N, O, S, P) į sužadintojo fluoroforo HOMO lygmenį [57].

Aprašomą mechanizmą puikiai iliustruoja molekulinė energetinių lygmenų schema, pateikta 1.9 pav. Kai sistemoje nėra analito (t.y. metalų ar vandenilio jonų), receptoriaus (elektronų donoro) HOMO lygmuo energetiškai yra aukščiau nei fluoroforo (šiuo atveju elektronų akceptoriaus).

Sužadinus fluoroforą, elektronas perkeliamas į LUMO lygmenį. Dėl oksidacijos-redukcijos reakcijų, kurios yra stipresnės, lyginant su nesužadintomis molekulių būsenomis, elektronas iš donorinio receptoriaus HOMO lygmens yra pernešamas į fluoroforo HOMO lygmenį. Todėl elektronui, esančiam fluoroforo LUMO lygmenyje energetiškai yra patogiau relaksuoti į receptoriaus HOMO lygmenį [55]. Vyksta nespindulinė relaksacija – tokia sužadinta molekulė šviečia labai silpnai arba nešviečia (1.9 pav., a) [52][55].

Kai receptorius prisijungia analitą, jo HOMO lygmens energija gali sumažėti. Dėl mažesnės energijos elektrono šuolis iš donoro HOMO lygmens į akceptorius HOMO lygmenį tampa draustas, todėl užkertamas kelias fotoindukuotai elektronų pernašai [55]. Tokiu atveju, stebimas įsijungiantis fluorescencinis atsakas į prijungtą analitą (1.9 pav., b) [58].

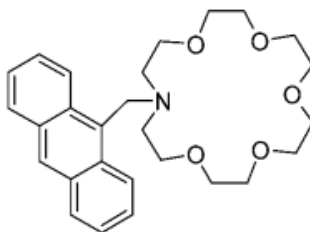


1.9 pav. Fotoindukuotą elektronų pernašą iliustruojanti molekulių energetinių lygmenų schema: a) vyksta elektrono pernaša – molekulė nešviečia; b) sistemai prisijungus analitą, fotoindukuota elektronų pernaša tampa draudžiama – stebimas fluorescencijos išaugimas [52].

Žinoma, kad PET labai stipriai priklauso nuo tirpiklio poliškumo, kuris lemia koordinuojančių atomų oksidacijos potencialą. Poliškesnis tirpiklis leidžia lengviau pernešti elektroną, todėl aprašomas efektas vyksta daug greičiau poliškesnėje aplinkoje [58]. PET fluorescencinis atsakas dažniausiai stebimas toje pačioje fluorescencijos spektro vietoje – t.y. dėl kompleksacijos su metalais, spektroskopinio poslinkio nėra [57][59].

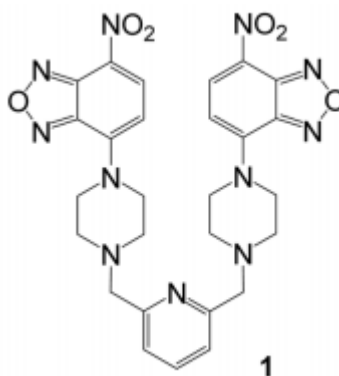
Literatūroje yra gausu molekulių pavyzdžių, veikiančių PET principu. Vienos žinomiausių ir plačiausiai aprašytų – aza-karūną turinčių molekulių, kurių klasikinės molekulinės struktūros pavyzdys pateikiamas 1.20 paveiksle [60]. Antracenas šiuo atveju veikia kaip fluoroforas, kurio fluorescencija išauga, kai metalų (ličio, natrio ar kalio) jonai suformuoja kompleksą su aza-karūna

[61]. Rečiau, tačiau literatūroje aprašomos ir azoto heterociklinių darinių sistemos, kurios gali būti panaudojamos ir kaip fluoroforas, prisijungiantis elektronus, ir kaip receptorių, atiduodantis elektronus.



1.20 pav. PET veikimu pagrįstas antraceniil-metil-aza-karūnos darinys, juntantis ličio, natrio ir kalio jonus [60].

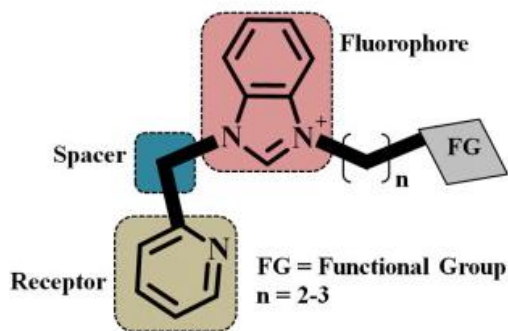
Vienas pavyzdžių, kai azoto heterocikliniai dariniai įkomponuojami kartu su 7-Azoto benzeno-2-oksia-1,3-diazolo dariniais (sutrumpintai dar vadinami NBD), pateikiamas 1.21 pav. Šiuo atveju NBD veikia kaip fluoroforas, o piridilo pakaitai – kaip receptorių. Ši sistema sugeba selektyviai jausti gyvsidabrio jonus, kurie sistemoje fluorescencijos atsaką padidina iki 29 kartų, kai, tuo tarpu, sugerties spektro forma ir intensyvumas nepriklauso nuo sistemoje esančių metalų jonų. Toks molekulinis atsakas į metalo jonus aiškinamas PET proceso iš amino azoto atomo į NDB fluoroforą apribojimu, susiformuojant molekulinės kompleksams su metalų jonais [62].



1.21 pav. NDB molekulinės struktūra su piridilo pakaitais gyvsidabrio jonų jutimui [62].

Apskritai, 7-Azoto benzeno-2-oksia-1,3-diazolo dariniai (sutrumpintai dar vadinami NBD) yra patrauklūs supermolekulinių sistemų, galinčių atpažinti cheminius ir biologinius analitus, pavyzdžiui, divalenčius nikelio, vario, gyvsidabrio, chromo jonus ir vandenilio peroksidus kūrimui [11] [63].

1.22 paveikslėlyje vaizduojamas PET procesu pagrįstas benzimidazolio junginys, kuriame azoto heterociklai panaudojami ir kaip fluoroforas (benzimidazolis), ir kaip receptorius (piridinas). PET šiuo atveju vyksta pernešant elektroną iš azoto atomo į benzimidazolio žiedą. Tokiai molekulei prisijungus Fe^{3+} jonus, priklausomai nuo funkcinės grupės, galimas tiek fluorescencijos stiprinimas, tiek gesinimas. Bandymai buvo atlikti vandeningoje aplinkoje [64].



1.22 pav. Molekulinė benzimidazolio struktūra, kuriai būdingas PET [64].

1.3.3 Vidinė krūvio pernaša

Molekulinės elektrono pernašos reakcijos yra dažniausiai pasitaikančių pirminių fotocheminių reakcijų procesų, kurių produktas vadinamas krūvio pernašos (CT) būseną. Šviesos inicijuoti elektrono pernašos procesai ir CT būseną atlieka fundamentinį vaidmenį augalų fotosintezėje, molekuliniuose prietaisuose [65].

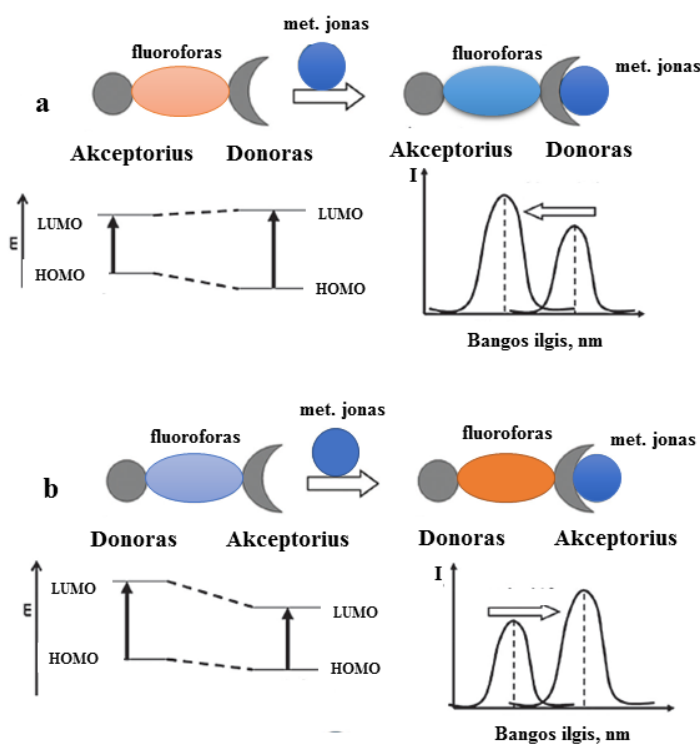
Sužadinus molekulę ir elektronui pereinant iš HOMO į LUMO lygmenį, sistemos energija gali sumažėti. Taip susiformuoja donorinis-akceptorinis kompleksas, kuriame elektronas yra pilnai pernešamas nuo donorinės molekulės dalies į akceptorinę [66].

Sužadinus molekulę, kai kurie fluoroforai gali emituoti prieš arba po krūvio atskyrimo. Dažnai šis reiškinys priklauso nuo tirpiklio poliškumo. Būdamas nepoliniame tirpiklyje, fluoroforas gali emituoti lokaliai sužadintoje (LE) būsenoje, kuriai būdingas fluorescencijos spektras stebimas [58][58][58][58] trumpesnių bangos ilgių srityje, o Stokso poslinkis nėra didelis. Didinant tirpiklio poliškumą, gali susiformuoti nauja juosta raudonesnėje spektro dalyje. Dažniausiai šios juostos atsiradimas priskiriamas vidinei krūvio pernašai, kuri įvyksta labai greitai, sužadinus molekulę. Nors CT būseną dažniau stebima poliniuose tirpikliuose, labiausiai CT atsiradimą sąlygoja elektronų donorinės ir akceptorinės molekulės savybės. Pasitaiko atveju, kai tirpiklio poliškumas nulemia visiškai naujos juostos susiformavimą ir LE būsenos išnykimą, kai stebima ne dviguba fluorescencija, o didelis Stokso poslinkis [58].

Apskritai, vidinei krūvio pernašai gali būti priskiriami keturi modeliai – pakrypusi krūvio pernaša (angl. *Wagging* - WICT), kuomet krūvis yra atskiriamas dėl amino azoto deformacijos iš planarinės sp^2 hibridizacijos į piramidinę sp^3 hibridizaciją; ciano grupės sukelta rehibridizacija (RICT); plokščioji vidinė krūvio pernaša (PICT), kurios viena daromų prielaidų – ICT būsenoje molekulinės sistemos planarizavimas dėl elektronų poravimosi tarp donoro ir akceptoriaus grupių; bei susisukusi vidumolekulinė krūvio pernaša (TICT), kuomet krūvis yra atskiriamas dėl donoro ir akceptoriaus pasisukimo vienas kito atžvilgiu [67][68]. Pastarąjį – TICT – modelį panagrinėsime plačiau 1.3.4 skyriuje dėl TICT sistemoms būdingų ir darbe tiriamų molekulių panašumų.

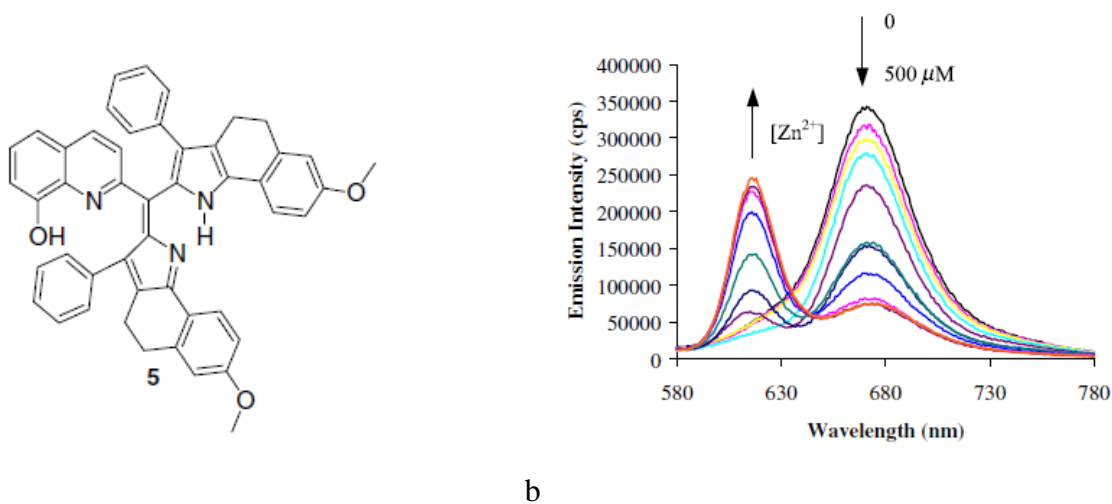
Krūvio pernaša pagrįstuose jautikliuose, dar vadinamose PCT (fotoindukuota krūvio pernaša), priešingai nei PET pagrindu veikiančiose molekulinėse sistemose, receptorius ir fluoroforas nėra atskirti jungtimi, tačiau gali būti integruoti vienas su kitu. Kompleksacija su metalų jonais gali lemti fluorescencijos intensyvumo išaugimą ir sumažėjimą. Taip pat, gali kisti sugerties ir fluorescencijos spektrų bangos ilgiai [57]. Tokie vyksmai leidžia kurti ratiometrinius metalų jonų detektorius.

Kaip parodyta 1.23 a paveiksle, vykstant metalo koordinacijai su ICT fluoroforo donoru, sumažėja HOMO lygmens energija ir stebimas hipochrominis sugerties arba fluorescencijos intensyviausios vertės poslinkis. Jeigu metalas sudaro ryšius su akceptoriumi (1.23 pav., b) – bus stebimi bathochrominiai poslinkiai [53].



1.23 pav. Vidinės krūvio pernašos fluorescencinių jautiklių veikimo schema [53].

Apžvelgsime keletą literatūroje pateikiamų ICT pagrindu veikiančių molekulių jutimo sistemų. Pavyzdžiui, tiriant chemosensoriaus savybes, turinčio dipirino donorinę ir hidroksichinolino akceptorinę grupę (1.24 pav., a), buvo stebimi fotofizikinių savybių pokyčiai, priklausantys nuo cinko jonų koncentracijos acetonitrilo tirpiklyje. Fluorescencijoje raudonoji spektro juosta geso, kai tuo tarpu susiformavusi mėlynesnė fluorescencijos juosta augo, didinant cinko koncentraciją (1.24 pav., b) [69].

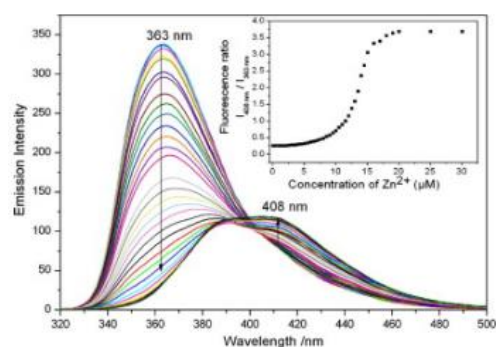
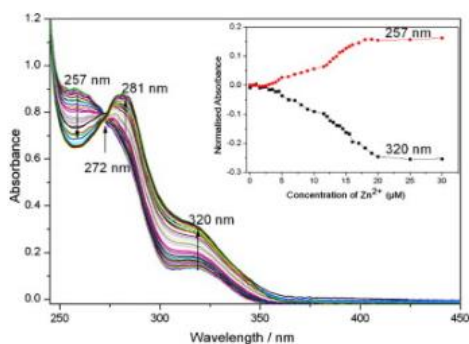


1.24 pav. Dipirino ir hidroksinichinolino pagrindo chemosensoriaus struktūrinė formulė (a) ir būdinga fluorescencijos spektro kaita acetonitrilo tirpiklyje, keičiant cinko jonų koncentraciją (b) [69].

Priešingas jutimo efektu pasižymėjo 1.25 paveiksle pavaizduota kaliks[4]-areno molekulė su dviem bipiridino pakaitais, kurie sudaro koordinacinius ryšius su cinko jonais. Šiems metalų jonams patekus į bendrą sistemą, keičiasi sugerties spektro forma – juostų ties 281 nm ir 320 nm intensyvumas išauga, mažėjant juostos ties 267 nm intensyvumui (1.26 pav., a). Fluorescencijos spektre susiformuoja nauja juosta raudonesnėje spektro pusėje (1.26 pav., b) [70].



1.25 pav. Kaliks[4]-areno molekulės su dviem bipiridino pakaitais struktūrinė formulė ir kompleksacijos su cinko jonais schema [70].

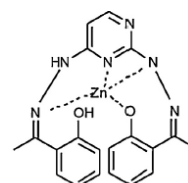
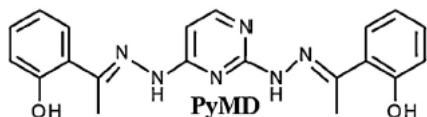


a

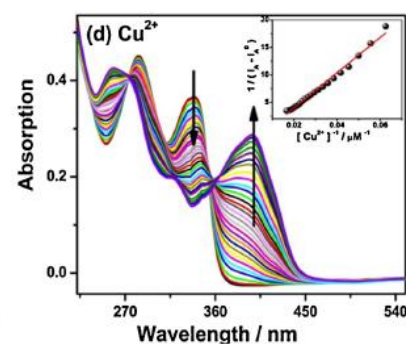
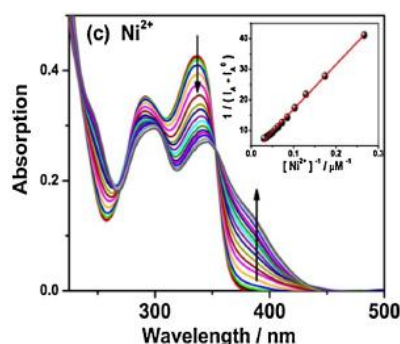
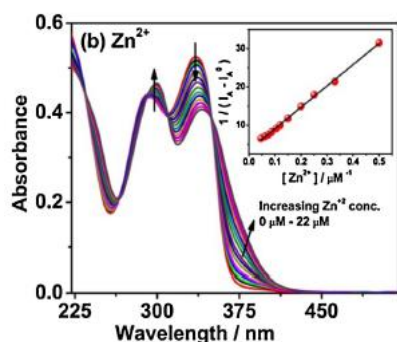
b

1.26 pav. Kaliks[4]-areno molekūlės su dviem bipiridino pakaitais sugerties (a) ir fluorescencijos (b) spektrų dinamika, keičiant cinko jonų koncentraciją acetonitrilo tirpiklyje [70].

Ryškūs sugerties spektro pokyčiai buvo stebimi tiriant pirimidino junginį (**PyMD**, **1.27 pav.**), kuris formuoja kompleksus su Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} . Keičiant šių metalų jonų koncentracijas PyMD tirpaluose, sugerties spektrai slenkasi į raudonąją pusę, kinta sugerties juostų intensyvumo vertės (1.28 pav.). Metalų jonų koordinacija su deguonies atomais ir pirimidino azoto atomu padidina elektronų atskyrimo tikimybę dėl stipresnės ICT iš elektronų-donorinės hidroksilo grupės į metalo joną. Sugerties spektro pokyčių nesutapimai su Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} gali būti aiškinami skirtingais metalų jonų krūvio tankiais [71].



1.27 pav. PyMD molekūlės struktūrinė formulė koordinacija su Zn^{2+} jonu [71].



1.28 pav. PyMD junginio sugerties spektrai su Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} jonais [71].

Daugelis jutiklių, kurie buvo sukurti ICT pagrindu, nebūtinai taip veikia. Mat modifikuojant donorą arba akceptorį kaip metalų jonų receptorių, dažnai įterpiama natrio arba deguonies atomai,

kurie žinomi kaip elektronų donorai. Tuomet vidinė krūvio pernaša gali konkuruoti su fotoindukuota krūvio pernaša (PET) ir nustatyti vyraujančią molekulinės veikimo mechanizmą yra sunku [53].

1.3.4 Vidumolekulinės sąsukos indukuota krūvio pernašos būseną

Sužadinus molekulę į lokalią būseną (LE), jos konfigūracija nesikeičia. Tačiau sužadinus molekulę, galimi ir konformaciniai pokyčiai, kai vienas iš molekulinės fragmentų pasisuka statmenai kito fragmento atžvilgiu, o krūvis, tuo tarpu, yra pilnai pernešamas. Pastaroji būseną vadinama susisukusia vidinės krūvio pernašos būseną – TICT [72].

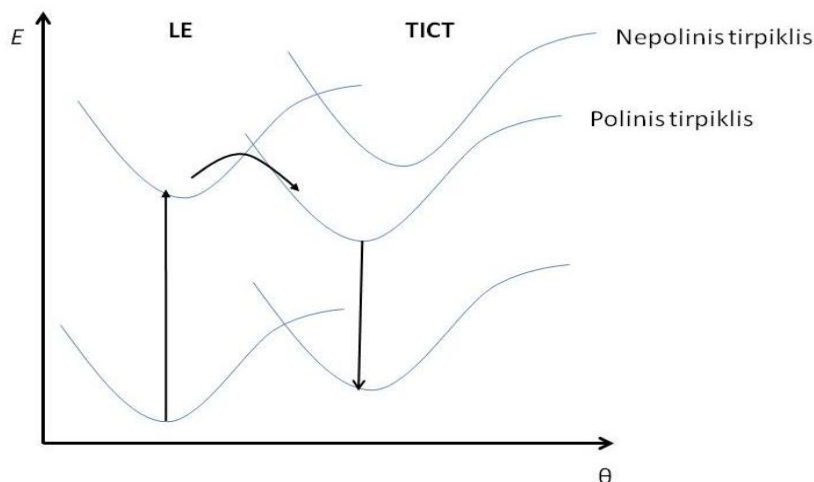
ICT arba TICT būsenų susidarymas (o kartu ir energijos barjero aukštis bei šuolio tarp būsenų sparta [72]) dažnai priklauso nuo molekulinės struktūros, tirpiklio klampos ir tirpiklio poliškumo [58]. Vienas išsamiausių TICT reakcijos literatūroje aprašytų pavyzdžių – tai dimetilamino benzonitrilo (DMABN) molekulė (1.30 pav.), kuri, būdama paprastos konfigūracijos, poliniame THF aplinkoje demonstruoja dvigubą fluorescenciją, kai, tuo tarpu, nepoliniame heksano tirpiklyje matoma tik lokaliai sužadintajai būsenai būdinga juosta [65].



1.30 pav. 4-N,N-dimetilaminobenzonitrilo (DMABN) struktūrinė formulė [73].

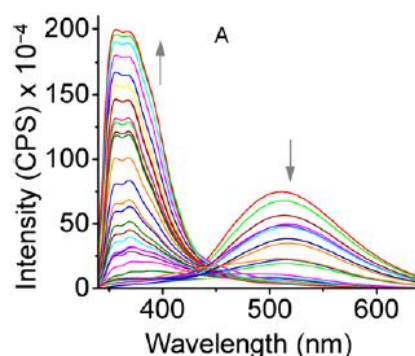
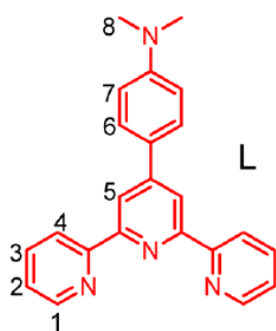
1.31 paveiksle pateiktas DMABN molekulinės potencinių paviršių schematinis vaizdas nepoliniame ir poliniame tirpikliuose. Nepoliniame tirpiklyje LE būseną turi mažesnę energiją, nei TICT, todėl molekulei energetiškai patogiau relaksuoti iš lokalsios būsenos – fluorescencijos spektruose stebina viena mėlynesnė juosta. Padidinus tirpiklio poliškumą TICT būsenos energija dėl tarpmolekulinės sąveikos sumažėja. TICT būsenoje molekulė turi didelį dipolinį momentą, todėl poliniame tirpiklyje formuojasi didelės sąveikos energijos solvatinis apvalkas. Molekulė kartu su šiuo apvalku pereina į optimaliausią mažiausios energijos būseną. Kadangi tarp LE ir TICT būsenų

egzistuoja energijos barjeras, šuolis į TICT būseną nėra spartus – ir stebima dviguboji fluorescencija [72][73]. Tokia TICT būsena pasižymi daugelis dimetilamino pakaitą turinčių darinių [74] bei kitos donorinės-akceptorinės sistemos [58] [75].



1.31 pav. DMABN molekulės potencialiniai paviršiai lokaliai sužadintoje (LE) ir susisukusioje vidinės krūvio pernašos būsenoje (TICT) nepoliniame ir poliniame tirpikliuose [72].

Viena panašiausių savo struktūra į šiame darbe tiriamąsias molekules – teril-piridil molekulė (1.32 pav., a), turinti dimetilamino fragmentą bei piridino kamieną. Šio junginio pagrindu pademonstruotas *On-Off-On* chromo jonų fluorescencinis jutimas (1.32 pav., b), leidžiantis formuoti molekulinio lygio bazinės logines operacijas [76].



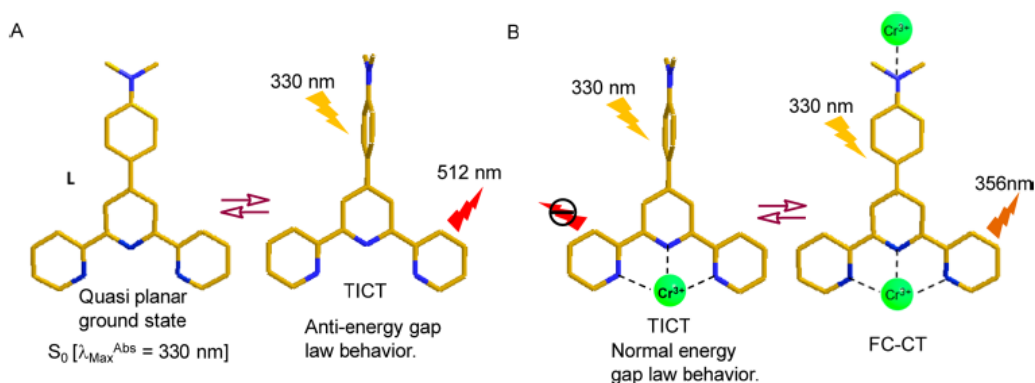
a

b

1.32 pav. Teril-piridino (L) molekulės struktūrinė formulė (a) bei fluorescencijos spektras (b), keičiant chromo jonų koncentraciją acetonitrilo tirpiklyje [76].

Molekulė L turi dvi atskiras sritis, prie kurių gali jungtis metalų jonai: prie terpiridilo bei dimetilamino fragmentų. Pagrindinės ir sužadintosios būsenų schema su metalais ir be metalų

vaizduojama 1.33 paveiksle. Atveju A, po sužadavimo kvaziplanarinė pagrindinė būseną tampa kvaziplanarinė Franko-Kondono krūvio (FC-CT) pernašos būseną, kuri iš karto relaksuoja pasisukdama 90° kampu, taip suformuodama TICT būseną (fluorescencijos juosta ties 512 nm). Kai prie terpiridino fragmento prisijungia chromo jonas (atvejis B), molekulės emisija yra visiškai užgesinama. Antrojo chromo jono prisijungimas prie dimetilamino fragmento galimai susilpnina donoro-akceptoriaus sąveiką. Sužadinus tokią molekulę, atsiranda kvaziplanarinė FC-CT būseną, stebimas fluorescencijos juostos išaugimas mėlynesnėje srityje – ties 356 nm [76].



1.33 pav. Molekulės L pagrindinės nesužadintos ir sužadintos būsenos be metalų jonų (A) ir su chromo jonais (B).

Taigi, egzistuoja įvairūs metalų jonų jutimo mechanizmai, priklausantys nuo molekulių gebėjimo formuoti kompleksus su metalų jonais, akceptorinių-donorinių junginių savybių. Literatūroje pateikiama ir daugiau siūlymu, kokių pagrindu galima kurti metalų atpažinimo sistemas: fluorescencijos rezonansinė pernaša, paramagnetinis fluorescencijos gesinimas, eksimerų ir ekipleksų formavimas ir kt. [77]. Nepaisant jau dabar siūlomos molekulių jutimo sistemų gausos, vis dar išlieka poreikis gerinti jų selektyvumą, jautrumą bei suderinamumą su biologinėmis sistemomis.

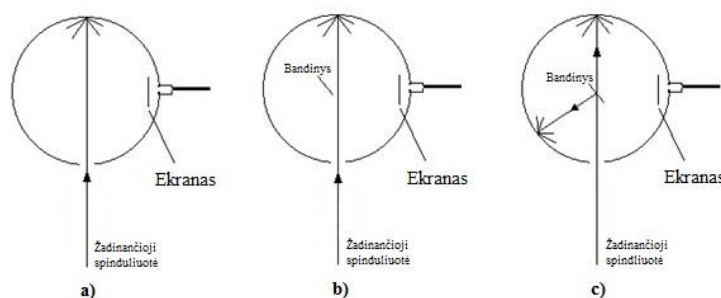
2. TYRIMO METODIKOS

2.1 Sugerties ir fluorescencijos spektrų matavimas; fluorescencijos kvantiniai našumai

Sugerties spektrų matavimai buvo atlikti spektrometru *Perkin Elmer Lambda 950*. Fluorescencijos spektrai gauti žadinant bandinius ksenono lempa, monochromatoriumi parenkant bangos ilgį pagal sugerties spektrų intensyviausias vertes. Duomenys registruoti kalibruotu CCD spektrometru (*Hamamatsu PMA-11*). Gauti sugerties ir fluorescencijos spektrai apdorojami *Origin 8.6* programa.

Bandinių fluorescencijos kvantiniai našumai buvo nustatomi naudojant integruojančios sferos metodą [78]. Šios sferos vidinė danga atspindi beveik 100% šviesos maždaug 350-1000 nm spektrinėje srityje. Matavimo įrangą sudaro integruojanti sfera, ksenono lempa, monochromatorius ir fotodetektorius.

Tiriami bandiniai patalpinami sferos viduje, specialiame laikiklyje ir žadinami ksenono lempa. Tam, kad būtų nustatytos bandinių kvantinių našumų vertės, reikia atlikti tris matavimus skirtingose konfigūracijose A, B ir C (2.1 pav.).



2.1 pav. Kvantinio našumo matavimo konfigūracijos: (a) tuščia sfera, (b) sfera su bandiniu viduje, kai žadinimo spindulys nukreipiamas į sferos sienelę, (c) sfera su bandiniu viduje, kai spindulys nukreipiamas į bandinį [78].

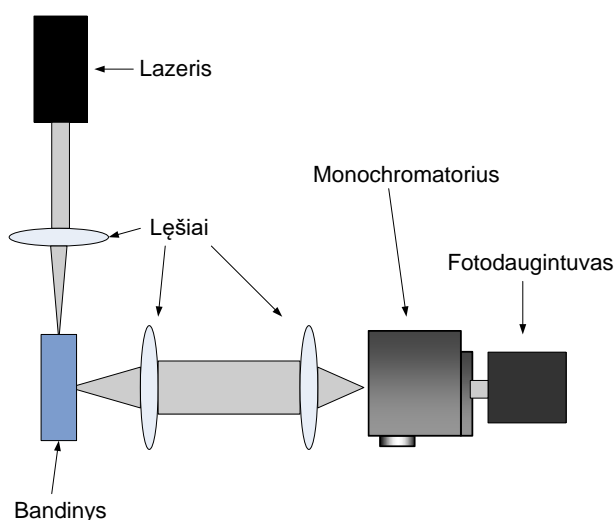
Atliekant matavimus pirmoje A konfigūracijoje (a) yra registruojamas žadinančios spinduliuotės spektras. Antroje B konfigūracijoje (b) bandinys yra patalpintas sferos viduje, tačiau pakreiptas taip, kad spindulys į jį nepataikytų tiesiogiai. Atliekant matavimus C konfigūracijoje (c) bandinys pastatomas tiesiai prieš šviesos šaltinio spindulį. Atimdami iš C konfigūracijos A ir B konfigūracijas, pašaliname užfiksuotą netiesioginį bandinio žadinimą, kai spindulys atsispindi nuo integruojančios sferos sienelių, taip pat spinduliuotės spektrą. Galutinė formulė, pagal kurią randamas kvantinis našumas, išreiškiama taip:

$$\gamma = \frac{P_C \frac{L_C P_B}{L_B}}{L_A \left(1 - \frac{L_C}{L_B}\right)}, \quad (1)$$

čia L_A , L_B , L_C – atitinkamai A, B ir C konfigūracijose išmatuotų žadinančios spinduliuotės spektrų integralų vertės; P_A , P_B , P_C – atitinkamai A, B ir C konfigūracijose išmatuotų bandinio luminescencijos spektrų integralų vertės [78]. Atliktų matavimų duomenys apdorojami *Origin 8.6* programa.

2.2 Fluorescencijos gesimo trukmių nustatymas

Fluorescencijos gesimo trukmės nustatomos laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu (TCSPC), kurio principinė schema pateikta 2.2 paveikslėlyje. Lazeri sužadinta bandinio molekulė po tam tikro laiko tarpo išspinduliuoja fotoną. Žadinant molekulę daugeliu lazerio impulsų ir kiekvieną kartą fiksuojant $\Delta\tau$, gautos vertės pasiskirsto pagal tikimybę, kad molekulė fotoną išspinduliuos po tam tikro laiko [58].



2.2 pav. Fluorescencijos gesimo trukmių matavimo laike koreliuoto fotonų skaičiavimo metodo įrangos principinė schema.

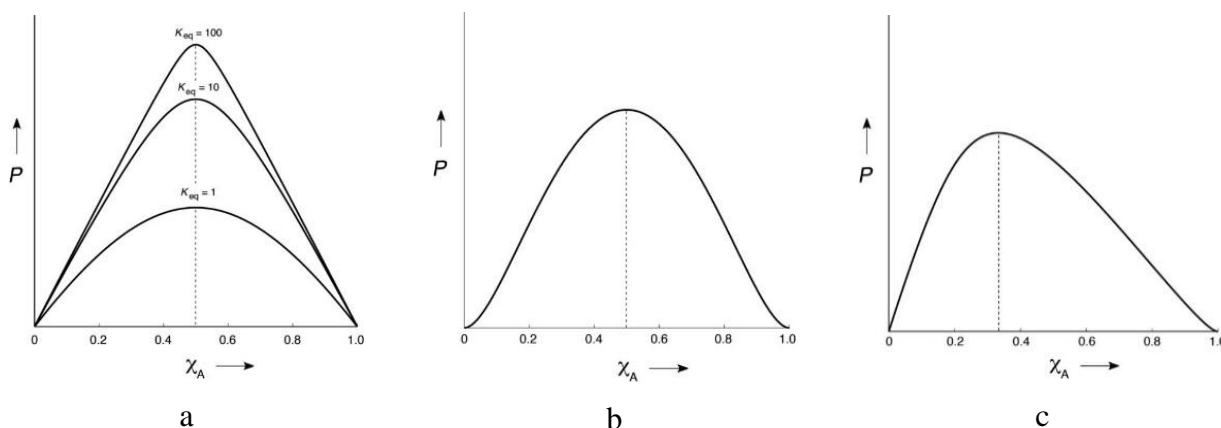
Eksperto metu buvo naudojamas puslaidininkinis impulsinis lazeris (371 nm), kurio žadinimo šviesos impulsai buvo nukreipiami į bandinį, o sinchronizacijos signalas perduodamas laiko-įtampos keitikliui.

Monochromatorius atskiria išsklaidytą žadinimo šaltinio šviesą nuo fluorescencijos signalo. Emituoti fotonai yra nukreipiami į fotodaugintuvą. Užfiksuotas fotonas sustabdo laiko-įtampos keitiklį ir įtampos vertė užrašoma daugiakanaliame analizatoriuje. Kiekviena įtampos vertė atitinka laiką tarp lazerio impulso pradžios ir užfiksuoto fluorescencijos fotono. Eksperimentas

atliekamas, kol užfiksuojama 10000 fotonų ties dažniausia laiko verte. Sužadinus bandinį daugeliu lazerio impulsų, gaunamas laikinis fluorescencijos trukmės pasiskirstymas – formuojama fluorescencijos gesimo histograma.

2.3 Job's Plot metodas

Šio darbo metu aptikus tiriamų bandinių jautrumą metalų jonams, buvo siekiama išsiaiškinti susidariusių kompleksų stochiometriją. Tam, kad nesudėtingai būtų nustatoma, kokiu santykiu jungiasi molekulės (A) su metalų jonais (B), naudojamas Job's Plot metodas. Metodo esmė – palaikyti bendrą suminę (A+B) koncentraciją, keičiant tiriamojo junginio ir metalų jonų santykį (ar bet kokių kitų tiriamųjų reagentų santykį) [79]. Vaizduojant Job's Plot diagramą, abscisių ašyje atidedama A arba B molinė dalis: $[A]/([A]+[B])$ arba $[B]/([A]+[B])$. Ordinačių ašyje turėtų būti atidedamas dydis, koreliuojantis su kintančia A ir B koncentracija. Tai gali būti sugerties ir fluorescencijos intensyvumai, laidumas, dielektrinė konstanta, BMR spektroskopijos duomenys, lydymosi temperatūros mažėjimas ir kita. Gali būti imamas skirtumas arba santykis tarp kintamojo ir atskaitos signalo [80].



2.3 pav. Binarinės 1:1 (a) ir 2:2 (b) kombinacijos Jobs' Plot diagrama bei kompleksų 2:1 stochiometrija [80].

Gauta AB atsako kreivės forma gali padėti kokybiškai nusakyti susidariusį kompleksą: stiprūs ryšiai suteikia kampuotą plotą po kreive, o pati kreivė yra trikampio pavidalo. Jeigu maksimalus atidėtos kreivės taškas yra x ašyje ties verte 0,5, tai reiškia, kad susidariusio komplekso stochiometrija yra 1:1 ($AmBn$, kur $n=m$). Pastaroji pozicija neleidžia atskirti 1:1, 2:2 ar $n:n$ stochiometrijos, tačiau kreivės forma gali padėti nustatyti didesnės eilės kompleksų formavimąsi. Stochiometrija AB_2 bus stebima, kai $[A]/([A]+[B])$ vertė yra 0,33. Paveiksluose 2.3 pavaizduoti aptarti atvejai [80].

Verta paminėti, jog *Job's Plot* laikomas pakankamai lengvu analizės metodu, nes dažnai pavyksta išvengti detalios matematinės analizės, fiksuojant maksimalią diagramos vertę.

Šio darbo metu kiekvieno junginio ir parinkto metalo jonų kompleksų stochiometrijai nustatyti buvo ruošiami po 10 bandinių, išlaikant bendrą koncentraciją vienodą, tačiau keičiant junginių bei metalų jonų koncentracijas skirtinguose bandiniuose. Galimos koncentracijų ir tūrių variacijos, naudotos atliekant eksperimentus, pateikiamos 2.1 lentelėje.

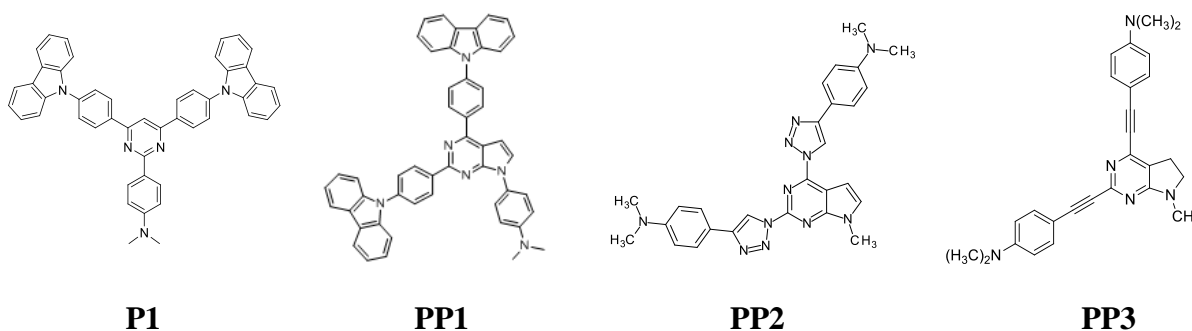
2.1 lentelė. *Job's Plot* diagramai gauti tiriamojo junginio ir druskų tūriai bei koncentracijos ruošiuose bandiniuose.

| | $V_{\text{junginys}} (\mu\text{l})$ | $V_{\text{druska}} (\mu\text{l})$ | $C_{\text{junginys}} (\text{M})$ | $C_{\text{druska}} (\text{M})$ | $\frac{[\text{junginys}]}{([\text{junginys} + \text{druska}])}$ |
|------------|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--|
| 1. | 30 | 0 | 4,95E-06 | 0,00E+00 | 1 |
| 2. | 27 | 3 | 4,46E-06 | 5,00E-07 | 0,9 |
| 3. | 24 | 6 | 3,97E-06 | 9,98E-07 | 0,8 |
| 4. | 21 | 9 | 3,48E-06 | 1,50E-06 | 0,7 |
| 5. | 18 | 12 | 2,98E-06 | 1,99E-06 | 0,6 |
| 6. | 15 | 15 | 2,49E-06 | 2,49E-06 | 0,5 |
| 7. | 12 | 18 | 1,99E-06 | 2,98E-06 | 0,4 |
| 8. | 9 | 21 | 1,50E-06 | 3,48E-06 | 0,3 |
| 9. | 6 | 24 | 9,98E-07 | 3,97E-06 | 0,2 |
| 10. | 3 | 27 | 5,00E-07 | 4,46E-06 | 0,1 |

Paruošus tokius bandinius, matuojami jų sugerties arba fluorescencijos spektrai bei atitinkamai papildomi sugerties ir fluorescencijos spektrai bandinių be metalų jonų, kuriuose tirtų molekulių koncentracijos parenkamos pagal *Job's Plot* bandinių koncentracijas. Taip gaunamos atskaitos vertės (F_0 , ϵ_0). Ordinačių ašyje atidedamas matuotų dydžių santykis, skirtumas arba tiesiog vertė. Visi eksperimentai kartojami analogiškai, tačiau koncentracijos kiekvienu atveju gali būti parenkamos skirtingai.

3. DARBE TIRTI AZOTO HETEROCIKLAI: PIRIMIDINO IR PIROLO-PIRIMIDINO JUNGINIAI

Magistro studijų praktikos metu buvo tiriama pirolo[2,3-*d*]pirimidinų ir pirimidino junginių serija **P1-PP3**, kuri pavaizduota 3.1 pav. Molekulės susintetintos Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto, Organinės chemijos katedros profesoriaus Sigito Tumkevičiaus vadovaujamos grupės, bendradarbiaujant su Taikomųjų mokslų instituto Organinės optoelektronikos grupe.



3.1 pav. Darbe tirtų junginių **P1**, **PP1**, **PP2**, **PP3** struktūrinės formulės.

Visi junginiai turi po vieną (**P1**, **PP1**) arba po du (**PP2**, **PP3**) stipriomis elektronų donorinėmis savybėmis pasižyminčius dimetilamino pakaitus bei elektronų akceptorinį pirolo-pirimidino (**PP1**, **PP2**, **PP3**) ar pirimidino (**P1**) kamieną. Simetrinės sandaros junginyje P1 prie pirimidino žiedo 4 ir 6 pozicijose prijungti fenil-karbazolai, o 2 pozicijoje – fenil-dimetilamino fragmentas. Junginys PP1 yra asimetrinis, jo kamienas yra pirolo-pirimidinas, fenil-karbazolai prijungti pirimidino 2 ir 4 pozicijose, o fenil-dimetilaminas – prie pirolo azoto. Karbazolų fragmentų įvedimas į molekulinę sistemą padidina molekulių fluorescencijos kvantinę našumą. Tačiau stiprus donorinis dimetilamino fragmentas nulemia krūvio pernašos būseną molekulėje, kuri lemia išaugusią nespindulinės rekombinacijos spartą – t.y. molekulės fluorescencija užgesinama. Įvedus metalų jonus į tokią sistemą, galima tikėtis donorinio pakaito stabilizavimo ir fluorescencinių savybių pagerinimo – metalų jonų jutiklių.

Junginys **PP2** turi du triazolo žiedus, kurie išplečia akceptorinę sistemą, ir prie jų prijungtus fenil-dimetilamino fragmentus. Molekulėje **PP3** triazolai yra pakeisti trigubomis jungtimis. Tokios jungtys dažniausiai garantuoja plokščią molekulės struktūrą, o kartu ir dar labiau išplitusią akceptorinę sistemą – iki pat dimetilamino fragmento. Šioms molekulinėms sistemoms sudarant ryšius su metalų jonais, galimas dimetilamino fragmentų sąsukos valdymas, lemiantis molekulių optines savybes.

Darbo metu buvo siekiama nustatyti **P1-PP3** medžiagų serijos galimą fotofizikinių savybių jautrumą metalų jonams, jautrumo mechanizmo principą bei panagrinėti praktinį taikomumą metalų jonams atpažinti. Jautrumo įvertinimui bei optinių savybių kaitos nustatymui buvo tiriami junginių fluorescencijos bei sugerties spektrai, keičiant įvairių metalų jonų koncentracijas bendroje sistemoje. Job's Plot metodo pagalba nustatyta susidariusių molekulių bei metalų jonų kompleksų stochiometrija. Fluorescencijos kvantiniai našumai bei gesimo trukmės buvo įvertintos siekiant išsiaiškinti molekulių jautrumo prigimtį.

P1, PP1, PP2, PP3 bandiniai buvo ruošiami vidutinio poliškumo tetrahidrofurano (THF) tirpiklyje, koncentracijas parenkant pagal nustatytas koncentracinio gesimo vertes. Metalų jonų tirpalams gauti THF tirpiklyje arba vandenyje buvo tirpinamos šios druskos: $\text{Cl}_2\text{AgO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2\text{CdO}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2\text{CoO}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2\text{CuO}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2\text{FeO}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2\text{HgO}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2\text{NiO}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2\text{MnO}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2\text{PbO}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{B}_2\text{ZnF}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{ZrO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

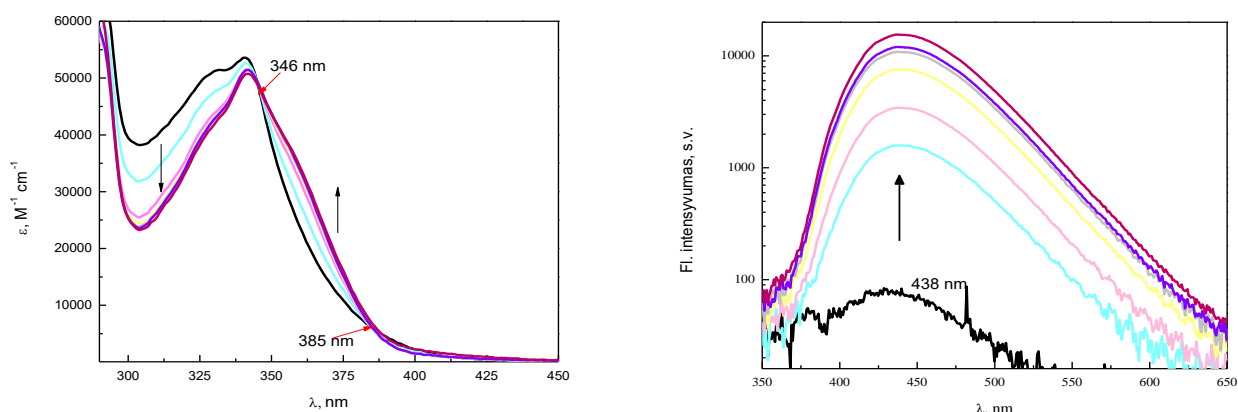
4. METALŲ JONŲ ATPAŽINIMAS PIROLO-PIRIMIDINO IR PIRIMIDINO JUNGINIAIS

4.1 Fluorescencinis metalų jonų jutimas

Šiame skyriuje bus apžvelgtos pirolo-pirimidino ir pirimidino junginių optinės savybės, kai į molekulių tirpalą THF tirpiklyje pridedami įvairių metalų jonų (Ag^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+}) druskos, taip pat ištirpintos THF tirpiklyje. Tyrimų eigoje buvo nustatytas visų **P1-PP3** molekulių fluorescencinis jautrumas gyvsidabrio ir geležies jonams. Molekulių ir metalų jonų kompleksacijos nulemtas fotofizikinis atsakas pasireiškė skirtingais būdais – fluorescencijos intensyvumo stiprinimu bei gesinimu, naujos fluorescencijos spektro juostos susiformavimu bei sugerties spektrų raudonuoju poslinkiu.

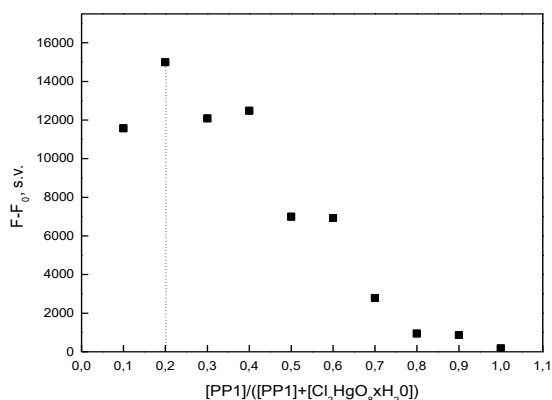
Junginys **PP1** pasižymi ypač silpna fluorescencija: THF tirpiklyje fluorescencijos kvantinis našumas mažesnis nei 1%. Ankstesniuose darbuose parodyta, jog vidumolekulinės sąsukos vyksmai nulemia spartų sužadavimo gesimą nespinduliniais kanalais – dėl to fluorescencijos kvantinis našumas labai mažas [49]. Tokia vidumolekulinės sąsukos indukuota krūvio pernašos TICT būseną būdinga junginiams, turintiems dimetilamino fragmentus (žr. 1.3.4 skyrelį).

Molekulės **PP1** tirpale gyvsidabrio jonai geba formuoti kompleksus ir pastebimai keisti optines savybes. 4.1 paveiksle, kairėje pavaizduoti junginio sugerties spektrai, esant skirtingoms gyvsidabrio druskų tirpalo koncentracijoms, tuo tarpu **PP1** koncentracijos beveik nekeičiant (nuo 5×10^{-6} M iki $4,9 \times 10^{-6}$ M). Sugerties spektruose be metalų jonų matyti karbazolams būdinga juosta ties 340 nm. Pridėjus į sistemą Hg^{2+} , sugerties spektrai kinta nežymiai – nėra spalvinių bandinių pokyčių. Didinant gyvsidabrio kiekį, sugerties spektro juostos ties 330 nm intensyvumas mažėja, o ties 355 nm – auga. Be to, išryškėja du izobestiniai taškai ties 348 nm ir 385 nm, nurodantys, jog formuojasi **PP1** ir Hg^{2+} kompleksai.



4.1 pav. Junginio **PP1** sugerties (kairėje) ir fluorescencijos (dešinėje) spektrai THF tirpiklyje, keičiant gyvsidabrio jonų koncentraciją nuo 0 iki 10 ekvivalentų. Pradinė **PP1** koncentracija 5×10^{-6} M. Raudonomis rodyklėmis sugerties spektrų grafike pažymėti izobestiniai taškai. Fluorescencijos spektrai gauti bandinius žadinant ties 340 nm. Juoda spalva žymi **PP1** junginio sugerties ir fluorescencijos spektrus be metalų jonų.

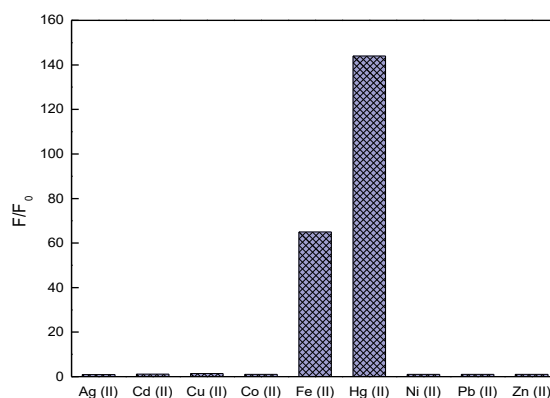
Ryškesni optinių savybių pokyčiai buvo stebimi fluorescencijos spektruose (4.1 pav, dešinėje). Net prie mažiausių gyvsidabrio koncentracijų, sistemoje esant 1 ekvivalentui Hg^{2+} , fluorescencijos intensyvumas išauga apie 20 kartų. Metalų druskų koncentraciją padidinus iki 10 ekvivalentų, fluorescencijos spektro intensyviausia vertė padidėja apie 190 kartų. Taigi, pastarasis jutimo mechanizmas pasireiškia, kaip manoma, lokalsios būsenos fluorescencijos juostos ties 438 nm išaugimu. *Job's Plot* metodo pagalba nustatyta, kad efektyviausiai medžiagos ir metalų jonų kompleksai formuojasi, esant santykiui 1:4 – t.y. viena PP1 molekulė kompleksuojasi su 4 metalų jonais. Šios diagramos gavimo principas jau buvo aptartas 2.3 skyrelyje, o pati diagrama konkrečiu atveju pavaizduota 4.2 paveiksle.



4.2 pav. Junginio **PP1** ir gyvsidabrio jonų *Job's Plot* diagrama, nurodanti susidariusio komplekso stochiometriją 1:4. Bendra bandinių koncentracija 10^{-5} M. Bandiniai paruošti THF tirpiklyje. Žadinimo bangos ilgis 340 nm.

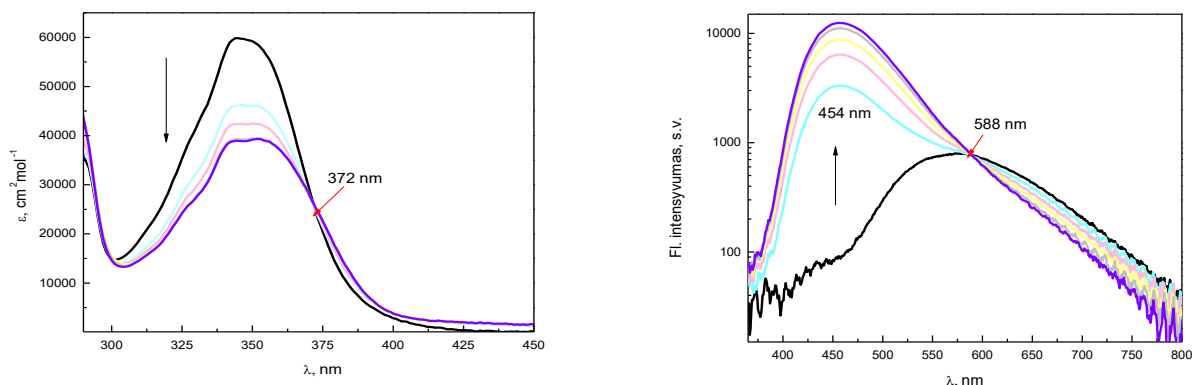
Viena būtiniausių molekuliniam metalų jonų jutikliams keliamų sąlygų – selektyvumas. Tai yra, idealiu atveju molekulė turėtų kompleksuoti tik su vieno elemento jonais, arba, gebant sudaryti koordinacinius ryšius su keletu – optinis atsakas turėtų skirtis. Molekulės **PP1** selektyvumas įvairiems metalams pavaizduotas 4.3 paveiksle. Bandiniai buvo tiriami su 4 ekvivalentais įvairių metalų jonų. Matyti, jog junginys yra selektyvus tik Hg^{2+} ir Fe^{2+} jonams, o fluorescencijos intensyvumo atsakas į gyvsidabrį yra apie du kartus stipresnis nei į geležį.

Jau minėta, jog **PP1** molekulė THF tirpiklyje yra jautri ir geležies jonams. Tačiau šiuo atveju fluorescencijos intensyvumo išaugimas mažesnis



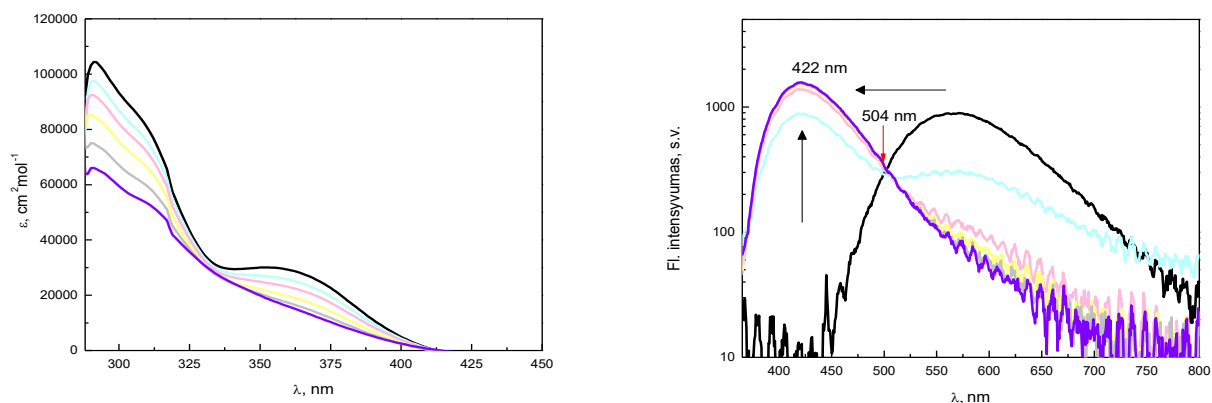
4.3 pav. Junginio **PP1** fluorescencijos intensyvumo atsako ties 443 nm diagrama į 4 ekvivalentus įvairių metalų jonų. Medžiagos pradinė koncentracija 5×10^{-6} M. Bandiniai paruošti THF tirpiklyje. Žadinimo bangos ilgis 340 nm.

Kitų dviejų pirimidino bei pirolo-pirimidino junginių – **P1** ir **PP2** – kaip ir jau aptartos molekulės **PP1**, sugerties spektrų pokyčiai nėra ryškūs bendroje sistemoje keičiant gyvsidabrio jonų kiekį. **P1** junginio sugerties spektro juostos ties 350 nm intensyvumas sumažėja, šiek tiek išauga raudonesnis juostos kraštas, formuodamas izobestinį tašką ties 375 nm bei naują būseną galimai indikuojančią sugerties juostą ties 400-450 nm (4.4 pav., kairėje). **PP2** sugerties molinis ekstinkcijos koeficientas mažėja, augant gyvsidabrio koncentracijai, o sugerties spektro forma tampa plokštesnė (4.5 pav., kairėje).



4.4 pav. Junginio **P1** sugerties (kairėje) ir fluorescencijos (dešinėje) spektrai THF tirpiklyje, keičiant gyvsidabrio jonų koncentraciją nuo 0 iki 5 ekvivalentų. Pradinė **P1** koncentracija 8×10^{-6} M. Raudonomis rodyklėmis pažymėti izobestiniai taškai. Fluorescencijos spektrai gauti bandinius žadinant ties 345 nm. Juoda spalva žymi **P1** junginio sugerties ir fluorescencijos spektrus be metalų jonų.

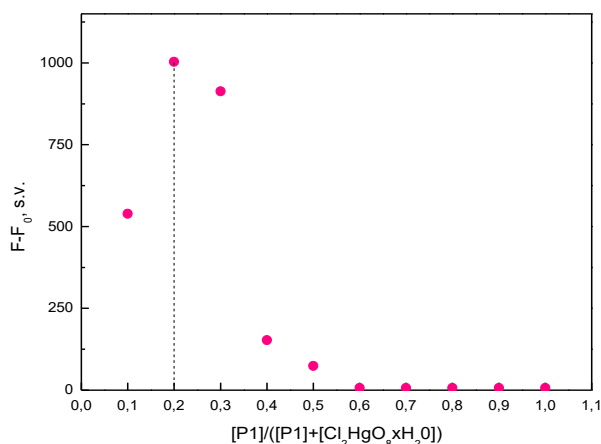
Įdomesni optinių savybių pokyčiai buvo stebimi fluorescencijos spektruose. **P1** ir **PP2** pasižymi gyvsidabrio jonų sukeltu spalviniu fluorescencijos pokyčiu. Šių medžiagų bemetalė fluorescencijos spektro juosta neturi aiškios struktūros ir yra išplitusi. Intensyviausios fluorescencijos spektrų vertės yra ties 570-580 nm. Junginio **PP2** THF tirpiklyje fluorescencijos kvantinis našumas siekia 38%, o **P1** apie 2%. Stipri elektronų donorinė dimetilamino grupė lemia vidumolekulinės krūvio pernašos būseną ir gesina fluorescenciją. Tačiau į šių molekulių tirpalus maišant gyvsidabrio druskas, situacija drastiškai pakinta. Didėjant Hg^{2+} koncentracijai, **P1** junginyje stebimas staigus lokaliosios būsenos fluorescencijos juostos išaugimas ties 454 nm (4.4 pav., dešinėje). **PP2** junginyje, tuo tarpu, juosta ties 570 nm, kuri taip pat siejama su krūvio pernašos būseną, gęsta ir susiformuoja nauja fluorescencijos spektro juosta ties 422 nm, kuri auga didinant Hg^{2+} ekvivalentų skaičių bendroje sistemoje (4.5 pav., dešinėje).



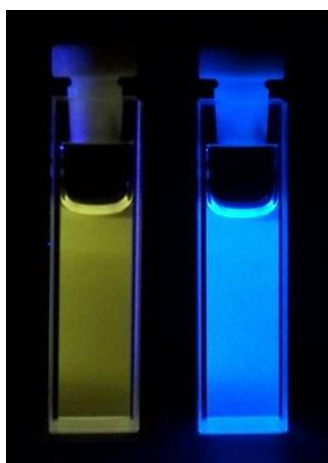
4.5 pav. Junginio **PP2** sugerties (kairėje) ir fluorescencijos (dešinėje) spektrai THF tirpiklyje, keičiant gyvsidabrio jonų koncentraciją nuo 0 iki 5 ekvivalentų. Pradinė **PP2** koncentracija 5×10^{-6} M. Raudona rodykle fluorescencijos spektrų

paveiksle pažymėtas izobestinis taškas. Fluorescencijos spektrai gauti bandinius žadinant ties 358 nm. Juoda spalva žymi **PP2** junginio sugerties ir fluorescencijos spektrus be metalų jonų.

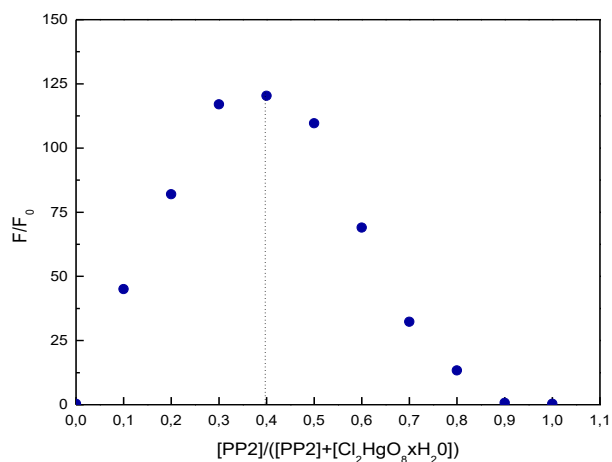
Atliekant *Job's Plot* metodo tyrimą, fluorescencijos intensyvumo pokyčiai buvo fiksuojami ties išaugusia fluorescencijos juosta (454 nm arba 422 nm). Nustatyta, kad **P1** molekulė jungiasi su 4 Hg^{2+} jonais (4.6 pav.), o **PP2** – su 2 metalų jonais (4.8 pav, a). Spalviniai abiejų medžiagų fluorescencijos pokyčiai, esant nustatytai junginių stochiometrijai su gyvsidabrio jonais, užfiksuoti 4.7 ir 4.9 paveiksluose.



4.6 pav. Junginio **P1** ir gyvsidabrio jonų *Job's Plot* diagrama, nurodanti susidariusio komplekso stochiometriją 1:4. Bendra bandinių koncentracija 5×10^{-6} M. Bandiniai paruošti THF tirpiklyje. Žadinimo bangos ilgis 340 nm. fluorescencijos intensyviausia vertė fiksuojama ties 454 nm.



4.7 pav. Spalviniai junginio **P1** fluorescencijos pokyčiai be metalų (kairėje) ir su gyvsidabrio jonais (dešinėje), esant 1:4 komplekso stochiometrijai.

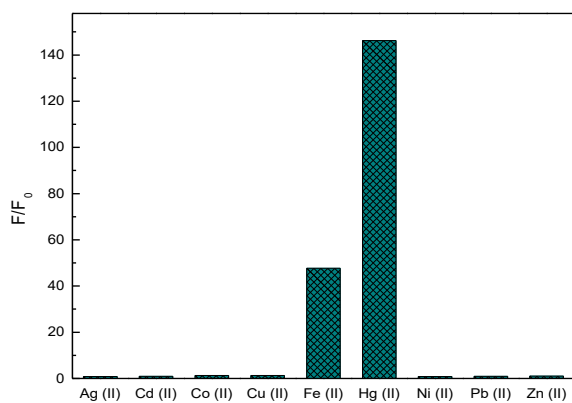


4.8 pav. Junginio **PP2** ir gyvsidabrio jonų *Job's Plot* diagrama, nurodanti susidariusio komplekso stochiometriją 1:2. Bendra bandinių koncentracija 5×10^{-6} M. Bandiniai paruošti THF tirpiklyje. Žadinimo bangos ilgis 340 nm, fluorescencijos intensyviausia vertė fiksuojama ties 422 nm.

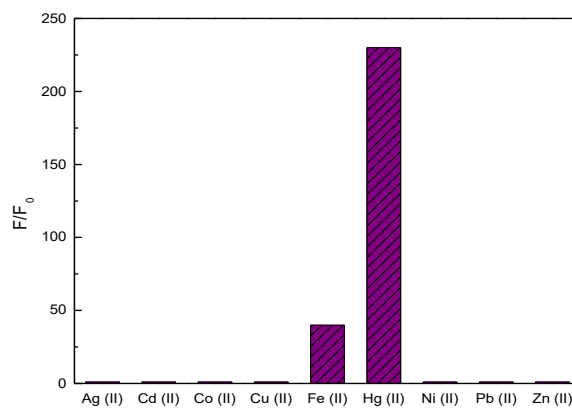


4.9 pav. Spalviniai junginio **PP2** fluorescencijos pokyčiai be metalų (kairėje) ir su gyvsidabrio jonais (dešinėje), esant 1:2 komplekso stochiometrijai.

Paveiksluose 4.10 ir 4.11 pavaizduotas **P1** ir **PP2** fluorescencijos intensyvumo atsakas įvairių metalų jonų fone. Analogiškai **PP1** junginiui, buvo užfiksuotas jautrumas gyvsidabrio ir geležies jonams. Pastaruosius medžiagos jaučia 3-5 kartus silpniau, nei gyvsidabrij.



4.10 pav. Junginio **P1** fluorescencijos intensyvumo atsako ties 454 nm diagrama į 4 ekvivalentus įvairių metalų jonų. Medžiagos pradinė koncentracija 5×10^{-6} M. Bandiniai paruošti THF tirpiklyje. Žadinimo bangos ilgis 340 nm.

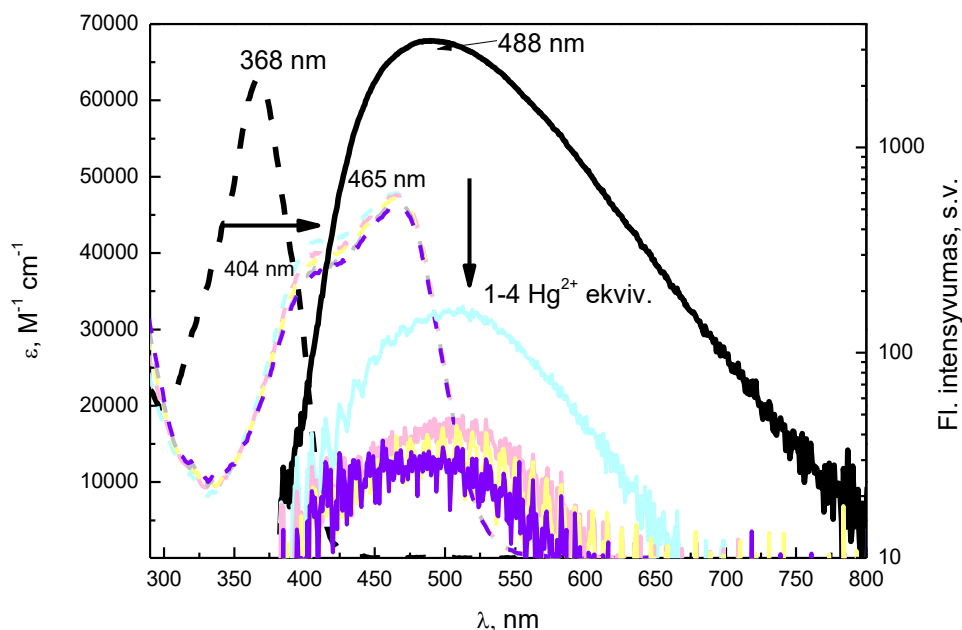


4.11 pav. Junginio **PP2** fluorescencijos intensyvumo atsako ties 422 nm diagrama į 2 ekvivalentus įvairių metalų jonų. Medžiagos pradinė koncentracija 5×10^{-6} M. Bandiniai paruošti THF tirpiklyje. Žadinimo bangos ilgis 340 nm

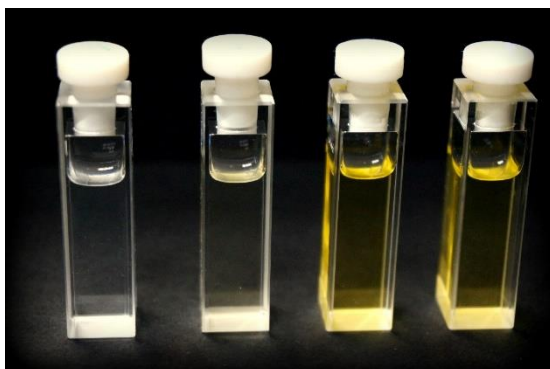
4.2 Kolorimetrinis metalų jonų jutimas

PP3 molekulėje dimetilamino fragmentai yra sujungti trigubomis jungtimis ir tokia molekulės struktūra visiškai pakeičia fotofizikinių savybių vyksmus su metalų jonais. Manoma, jog triguba jungtis riboja fenil-dimetilamino fragmentų sąsuką ir jų labilumą, todėl sužadinus šią molekulę matoma lokalsios būsenos fluorescencija ties 488 nm, kurios kvantinis našumas siekia 21%. **PP3** selektyvi gyvsidabrio ir geležies divalenčiams jonams, kurie pastebimai užgesina junginio fluorescenciją ir pakeičia bandinio spalvą, todėl pastaroji molekulė galėtų būti taikoma kaip kolorimetrinis metalų jonų jutiklis.

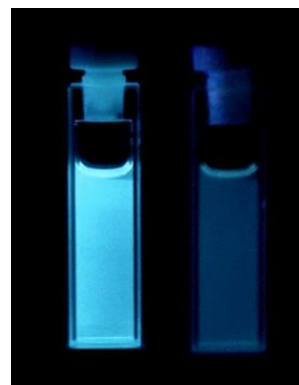
4.12 paveiksle pavaizduoti sugerties ir fluorescencijos spektrų pokyčiai, titruojant Hg^{2+} jonus. Sugerties juosta ties 368 nm užgessta, susiformuoja du nauji sugerties spektro maksimumai ties 404 nm ir 465 nm – junginio tirpalas tetrahidrofurane pastebimai pagelsta, o sugerties spektrai persikloja su **PP3** fluorescencijos spektru, todėl pastarasis užgessta. Spalviniai sugerties ir fluorescencijos pokyčiai pateikti paveiksluose 4.13 ir 4.14.



4.12 pav. **PP3** sugerties (punkttyrinės linijos) ir fluorescencijos (ištisos linijos) spektrai THF tirpiklyje, keičiant gyvsidabrio jonų koncentraciją nuo 0 iki 4 ekvivalentų. Pradinė **PP3** koncentracija 5×10^{-6} M. Juoda spalva žymi **PP3** junginio sugerties ir fluorescencijos spektrus be metalų jonų.

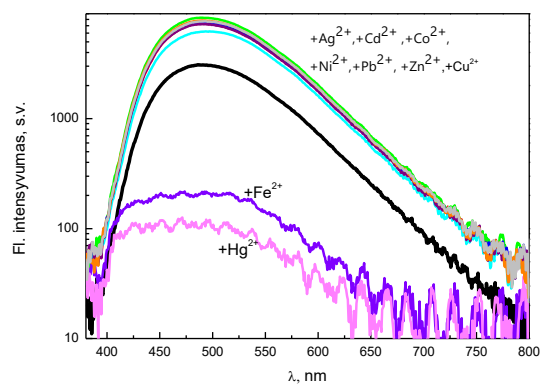
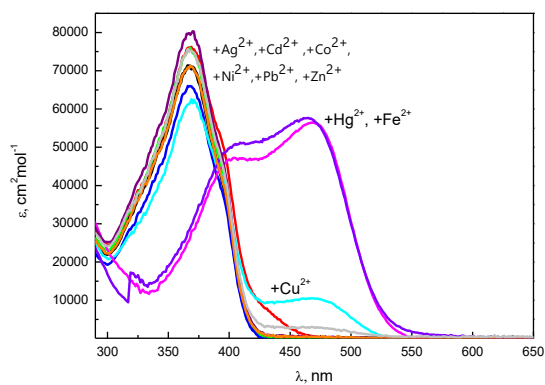


4.13 pav. Spalviniai junginio **PP3** pokyčiai su metalų jonais. Iš kairės į dešinę išrikiuoti bandiniai: **PP3**, **PP3**+ Cu^{2+} , **PP3**+ Fe^{2+} , **PP3**+ Hg^{2+} .

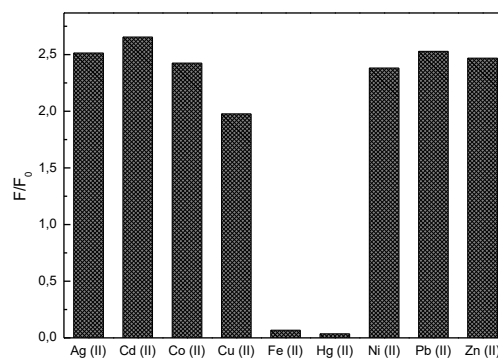
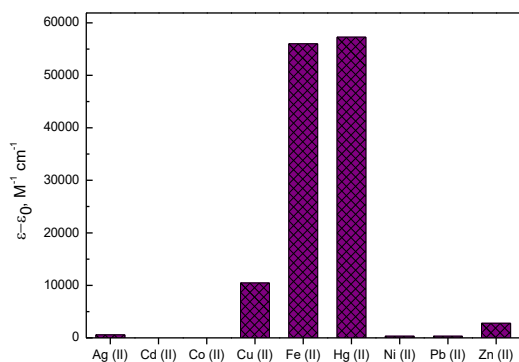


4.14 pav. Junginio **PP3** fluorescencija be metalų jonų (kairėje) ir su gyvsidabrio jonais (dešinėje), esant 1:1 kompleksio stochiometrijai.

Junginio **PP3** ir Hg^{2+} kompleksų stochiometrijai nustatyti buvo fiksuojamas sugerties molinio ekstinkcijos koeficiento pokytis. *Job's Plot* parodė, jog **PP3** ir Hg^{2+} koncentracijoms bendrame tirpale sutampant, sugerties molinis ekstinkcijos koeficientas žymiai nebekinta. Taigi, tiriamasis junginys lengvai formuoja stabilus kompleksus su gyvsidabrio jonais jau nesužadintoje būsenoje. Fluorescencijos ir sugerties tyrimai (4.15 – 4.16 pav.) kitų metalų fone rodo, jog didžiausias **PP3** selektyvumas išlieka gyvsidabrio ir geležies jonams.

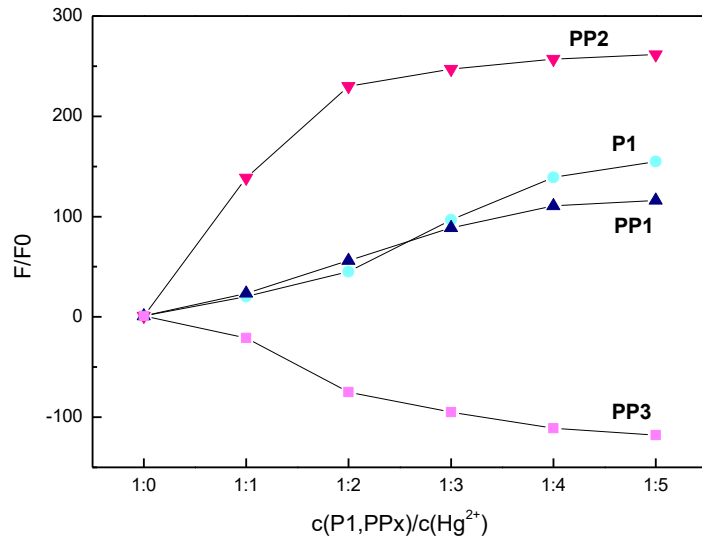


4.15 pav. Junginio **PP3** tirpalo THF tirpiklyje sugerties (kairėje) ir fluorescencijos (dešinėje) spektrai, esant su 2 ekvivalentams įvairių metalų jonų. Pradinė medžiagos koncentracija 5×10^{-6} M. Žadinimo bangos ilgis 368 nm. Juoda spalva žymi **PP3** junginio sugerties ir fluorescencijos spektrus be metalų jonų.



4.16 pav. Junginio **PP3** sugerties (kairėje) ties 467 nm ir fluorescencijos (dešinėje) ties 488 nm spektrų intensyvumo skirtuminio atsako į 2 ekvivalentus įvairių metalų jonų diagramos. Medžiagos pradinė koncentracija 5×10^{-6} M. Bandiniai paruošti THF tirpiklyje. Žadinimo bangos ilgis 368 nm.

Aptartų medžiagų fluorescencijos intensyvumo stiprinimo gyvsidabrio jonais palyginimui, buvo parinkta vienoda pradinė junginių koncentracija (5×10^{-6} M), o gyvsidabrio druskų koncentracija keičiama nuo 0 iki 5 ekvivalentų. Iš 4.17 pav. matyti, jog didžiausią fluorescencijos išaugimą rodo **PP2** junginys, **P1** ir **PP1** jutimas yra labai panašus, o **PP3** junginio jutimas yra nukreiptas į priešingą pusę.



4.17 pav. Junginių **P1-PP3** fluorescencijos intensyvumo atsakas į gyvsidabrio jonus. Pradinė medžiagų koncentracija 5×10^{-6} . Gyvsidabrio kiekis keičiamas nuo 0 iki 5 ekvivalentų. Fluorescencijos intensyvumo pokytis matuotas ties 438 nm (**PP1**), 454 nm (**P1**), 422 nm (**PP2**), 488 nm (**PP3**).

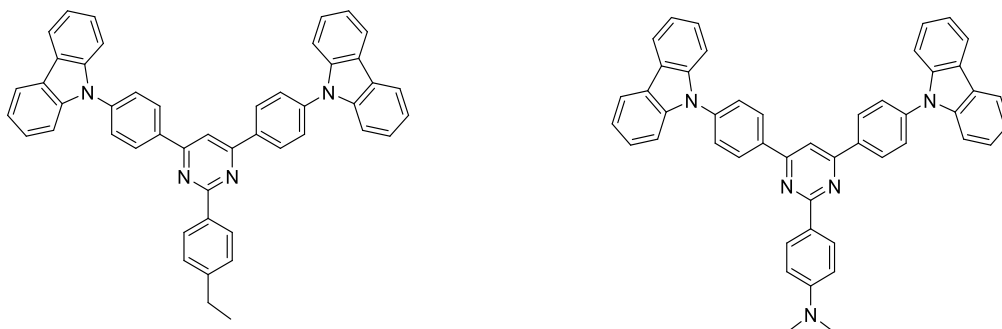
Taigi, šiame skyriuje buvo aptartas visų bandinių selektyvus jautrumas gyvsidabrio bei geležies metalų jonams tetrahidrofurano tirpiklyje. Detalesniam kompleksacijos mechanizmui išsiaiškinti dažniausiai atliekami branduolių magnetinio rezonanso ar infraraudonosios spinduliuotės spektrų tyrimai. Nagrinėjamu atveju, minėtų tyrimų įgyvendinimas buvo nesėkmingas dėl prie sąlyginai nedidelių koncentracijų prasidedančios medžiagų agregacijos.

4.3 Fizikinis metalų jonų jutimo mechanizmo pagrindas

Tiriamų molekulių, kuriose dimetilamino pakaitai yra sujungti viengubomis jungtimis, **P1**, **PP1**, **PP2** metalų jonų kompleksacijos nulemti fotofizikinių savybių pokyčiai yra kryptingi – fluorescencijos, būdingos lokaliajai būsenai ties mažesniais bangos ilgiais, spektrinio intensyvumo išaugimas. Be to, visi junginiai yra jautrūs ir gyvsidabrio, ir geležies jonams.

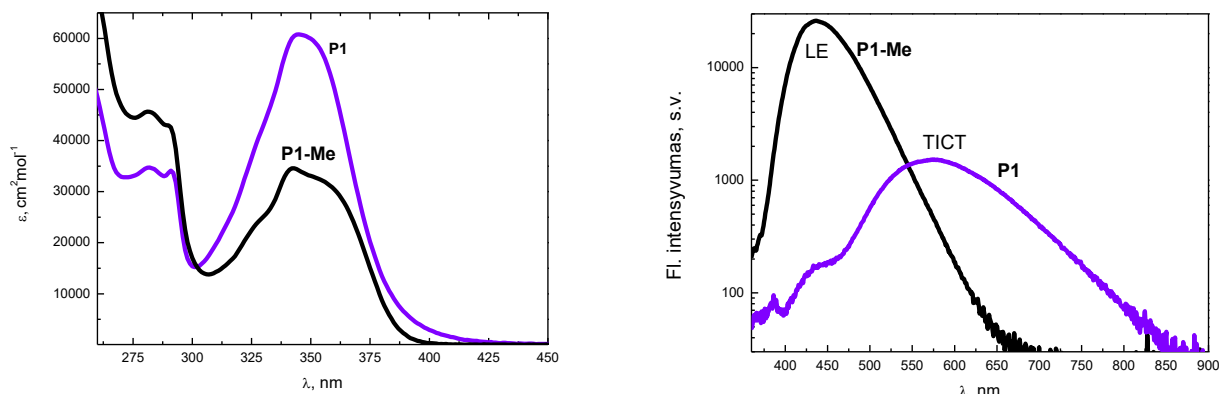
Paprastai metalų jonai gesina molekulių sistemų fluorescenciją tirpaluose. Tačiau mūsų nagrinėjamos molekulių serijos atveju formuojamos kitokios metalams jautrios sistemos, kurių emisija remiasi vidumolekulinės krūvio pernašos būsenomis. Tiriamąsias molekules sudaro konjuguotas akceptorius, kuris, neprijungus stipriai donorinės dalies, išsiskiria gana dideliu fluorescencijos kvantiniu našumu. Prie tokio fluoroforo prijungus donorinį dimetilamino fragmentą, fluorescuojanti būseną pakeičiama į krūvio pernašos (CT). Kita vertus, donorui veikiant kaip metalų receptoriui – selektyviai prijungiant metalų jonus – fluorescuojanti būseną vėl grąžinama į lokaliai sužadintąją (LE).

Detalesniam vyraujančio jutimo mechanizmo nagrinėjimui viengubas jungtis turinčiuose junginiuose, buvo pasitelkta **P1** molekulė bei analogiškas jai junginys be donorinio dimetilamino pakaito (**P1-Me**), kurių struktūrinės formulės pateiktos 4.18 pav.



4.18 pav. Molekulių P1-Me (kairėje) ir P1 (dešinėje) struktūrinės formulės.

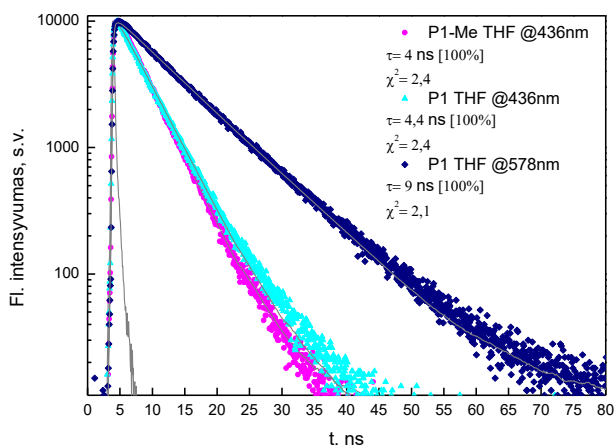
Medžiagų su ir be dimetilamino fragmento THF tirpiklyje sugerties ir fluorescencijos spektrai pateikti 4.19 pav. **P1-Me** sugerties spektro forma labai panaši į **P1** molekulės, tačiau intensyvumas mažesnis. Tuo tarpu fluorescencijos spektro intensyviausia vertė stebima ties 438 nm. Manoma, kad jai būdinga fluorescencijos juostos prigimtis yra lokalsios būsenos. Tuo tarpu **P1** junginiui būdingos krūvio pernašos būsenos fluorescencijos juostos intensyviausia vertė fiksuojama ties 580 nm. Kvantinio našumo vertės, kai junginys neturi dimetilamino fragmento, siekia net 73% THF tirpiklyje. Tuo tarpu, patvirtinant publikuotus duomenis [49], stipriai donorinis pakaitas visiškai užgesina fluorescenciją ir P1 medžiagos THF tirpiklyje kvantinis našumas nukrenta iki 2%.



4.19 pav. Medžiagų **P1** ir **P1-Me** sugerties (kairėje) ir fluorescencijos (dešinėje) sugerties spektrai THF tirpiklyje, 5×10^{-6} M.

Atlikus gyvsidabrio druskų tirpalo titravimo eksperimentus su **P1-Me** medžiaga, kai sistemoje buvo keičiama gyvsidabrio jonų koncentracija, nebuvo pastebėti jokie fluorescencijos spektro formos ar intensyvumo pokyčiai. Šis rezultatas iliustruoja, jog tik stiprus donorinis dimetilamino pakaitas leidžia sukurti fluoroforo-receptoriaus sistemą, gebančią formuoti kompleksus su gyvsidabrio jonais ir keisti molekulės konformaciją.

Kaip jau aptarta 4.1 skyriuje, gyvsidabrio jonai nulemia **P1** medžiagos fluorescencijos ties 454 nm išaugimą, kuri yra labai panaši į medžiagos be dimetilamino (**P1-Me**) fluorescenciją. Emituojančios būsenos prigimčiai nustatyti, buvo nagrinėjamos bandinių gesimo kinetikos skirtingose fluorescencijos spektro vietose. 4.20 paveiksle pateikiamos **P1-Me** ir **P1** kinetikos, registruojamos **P1-Me** ties 436 nm, o **P1** ties 436 ir 578 nm. Iš pateiktų duomenų bei gesimo trukmių verčių matyti, kad **P1** molekulė net ir be metalų jonų turi identišką būseną **P1-Me** junginiui – jų gesimo trukmės vienkisponentės ir lygios apie 4 ns. Tačiau **P1** molekulei taip pat būdinga ir ilgiau gyvuojanti, mažesnių energijų būsena, kurios gesimo trukmė dvigubai ilgesnė ir lygi 8 ns.



4.20 pav. Fluorescencijos gesimo trukmių spektrai **P1-Me** (436 nm) ir **P1** (436 ir 578 nm) junginiams THF tirpiklyje, 5×10^{-6} M. Gesimo trukmės pateiktos grafike.

Fluorescencijos gesimo trukmės taip pat buvo registruojamos keičiant gyvsidabrio jonų koncentraciją THF ir **P1** junginio tirpale. 4.1 lentelėje pateikiamos vertės fluorescencijos gesimo trukmes matuojant ties gyvsidabrio ir P1 kompleksų sąlygotos išaugusios fluorescencijos juostos intensyviausia verte (456 nm) bei TICT būsenai būdinga fluorescencijos intensyviausia verte (578 nm).

4.1 lentelė. **P1-Me** (436 nm); **P1** ir **P1** su skirtingomis gyvsidabrio jonų koncentracijomis (436 ir 578 nm) gesimo trukmių vertės nanosekundėmis (τ) bei gesimo komponentės indėlis į visą kinetiką procentais (f) THF tirpiklyje.

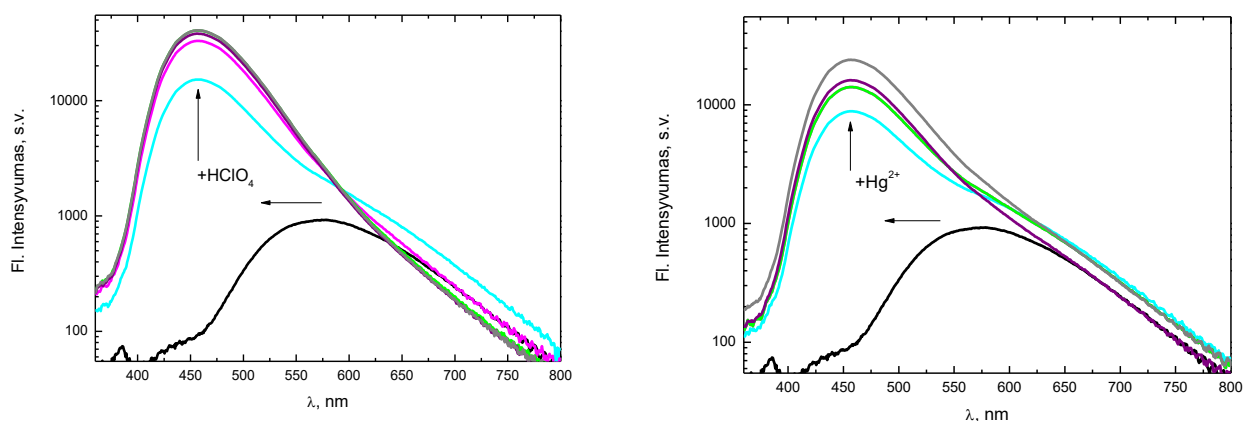
| | 436/456 nm | | 578 nm | |
|------------------------|------------|-----|--------|-----|
| | τ | f | τ | f |
| | ns | % | ns | % |
| P1-Me | 4 | 100 | | |
| P1 | 4,4 | 100 | 8,9 | 100 |
| Hg²⁺ | τ | f | τ | f |
| ekviv. | ns | % | ns | % |
| 1 | 4,9 | 100 | 9,3 | 92 |
| | | | 4,6 | 8 |
| 2 | 4,9 | 100 | 8,2 | 49 |
| | | | 4,7 | 51 |
| 3 | 4,9 | 100 | 8 | 43 |
| | | | 4,8 | 57 |
| 4 | 4,9 | 100 | 7,8 | 40 |
| | | | 4,9 | 60 |
| 5 | 5,1 | 100 | 7,8 | 41 |
| | | | 4,8 | 59 |

Didinant gyvsidabrio koncentraciją tirpale, fluorescencijos gesimo trukmės ties 456 nm beveik nekinta – stebimas vienksoponentės gesimo kinetikos, kurių gesimo trukmės yra apie 5 ns. Dvieksoponentės gesimas stebimas ties 578 nm, kurio viena iš verčių apytiksliai lygi 5 ns, kita – 8 ns ir atitinka dviejų molekulių būsenų – LE ir TICT – fluorescencijos gesimo trukmių vertes. Didinant gyvsidabrio koncentraciją, šių dviejų komponentių indėlis tampa beveik vienodas. Tai aiškinama tuo, kad prie didesnių gyvsidabrio jonų koncentracijų medžiagos ir THF tirpale, lokaliai sužadintosios būsenos juostos intensyvumas stipriai išauga ir ji persikloja su TICT būsenai būdinga fluorescencijos juosta (4.4 pav. iš 4.1 skyriaus), todėl stebdami fluorescencijos gesimo trukmes raudonesnėje spektro pusėje (ties 578 nm), matome dvieksoponentį gesimą.

Norint išsiaiškinti, ar molekuli **P1** suformavus kompleksus su metalo jonais įvyksta pilna elektrono pernaša, būdinga literatūroje aptartam PET mechanizmui (1.3.2 skyrius), fotofizikinių savybių dinamikos tyrimai buvo atliekami keičiant sistemos rūgštingumą – pH vertę.

Jeigu prie molekulių fluoroforo prijungus analito receptorių, kuris veikia ir kaip elektronų donoras, įsivysto PET mechanizmas, tai tokiu atveju, tiriant vandenilio jonų įtaką fluorescencijos našumui, turėtų atsistatyti tokios pat vertės kaip ir identišką molekuli be receptoriaus – elektronų donoro. T.y. aplinkos rūgštinimas gali nulemti fluorescuojančių molekulių ir H⁺ kompleksų susidarymą. Tokiuose kompleksuose gali susiformuoti N-H sigma ryšiai, kurie nutraukia konjugaciją ir uždraudžia PET procesą [81].

4.21 paveiksle pateikiami fluorescencijos spektrų pokyčiai, kai į molekuli **P1** tirpalą yra pridama 0-5 ekvivalentų HClO₄ rūgšties, bei, palyginimui, jau aptartų 0-5 ekvivalentų gyvsidabrio jonų. Matyti, kad sugerties spektrų forma ir intensyvumas kinta beveik identyškai. **P1** medžiagai formuojant kompleksus su vandenilio jonais stebimas izobestinio taško susiformavimas ties 588 nm, bei papildomos būsenos raudonesnėje spektro pusėje išryškėjimas.

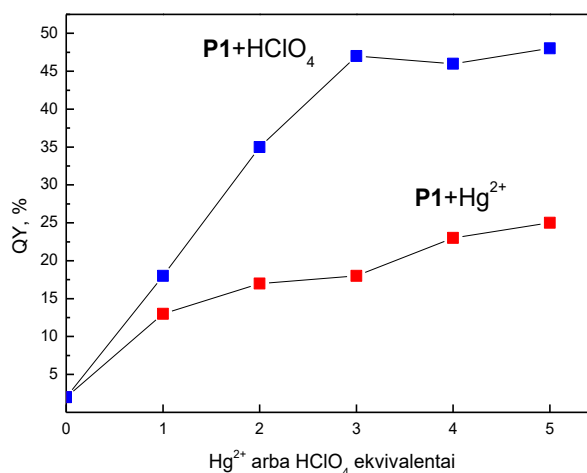


4.21 pav. **P1** junginio fluorescencijos spektrų dinamika, keičiant HClO_4 rūgšties koncentraciją (kairėje) bei, palyginimui, gyvsidabrio koncentraciją (dešinėje) nuo 0 iki 5 ekvivalentų THF tirpiklyje.

Tuo tarpu fluorescencijos spektruose matyti lokaliajai būsenai būdingas juostos susiformavimas, kurios intensyvumas drastiškai išauga – net iki 472 kartų ir yra beveik dvigubai didesnis nei su gyvsidabrio jonais.

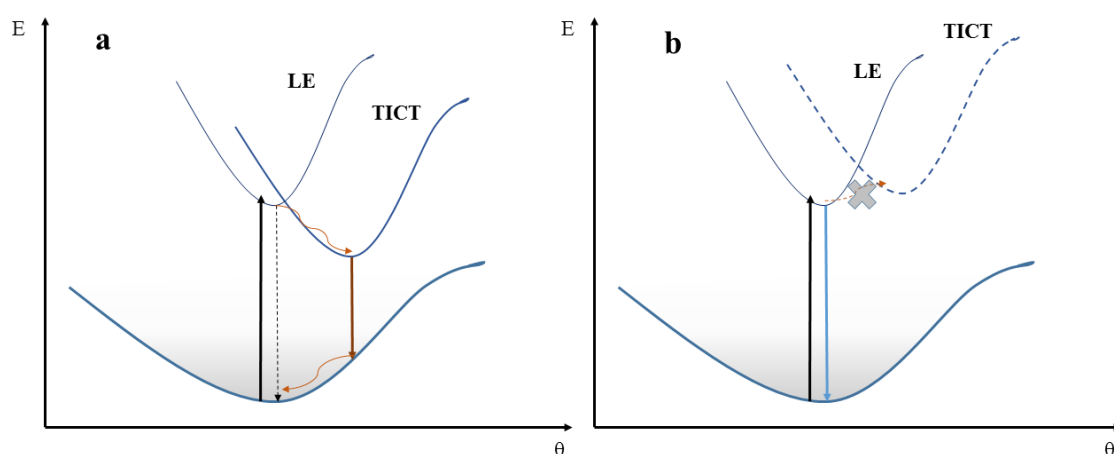
Kai sistemoje yra gyvsidabrio arba vandenilio jonų – kvantinių našumų vertės pamažu atsistato. Esant 5 ekvivalentams gyvsidabrio – iki 25%, o esant 3-5 ekvivalentams perchlorato rūgšties – iki 50% (4.22 pav.). Kadangi kvantinių našumų vertės, didinant rūgšties koncentraciją, nepasiekia 73%, kiek buvo užfiksuota tiriant molekulę **P1-Me**, galima daryti išvadas, kad PET mechanizmo šioje molekulinėje jutimo sistemoje nėra ir vyrauja dalinė krūvio pernaša.

Taigi, pagal aptartus rezultatus ir atsižvelgus į literatūroje aprašomus pavyzdžius, fluorescencinį jonų jutimo vyksmą galima sieti su vidumolekulinės sąsukos indukuotos krūvio pernašos būsenos (TICT) relaksacija. **P1** (ir **PP2**) fluorescencijos spektruose be metalų stebima ilgabangė TICT fluorescencijos juosta ties 570-580 nm priskiriama tokiai molekulos konformacijai, kai sužadintoje būsenoje dimetilamino fragmentas yra pasisukęs.



4.22 pav. P1 junginio fluorescencijos kvantinių našumų verčių kitimas, sistemoje keičiant HClO₄ rūgšties arba gyvsidabrio jonų ekvivalentų skaičių nuo 0 iki 5 THF tirpiklyje.

Pastaroji būseną nulemia išaugusią nespindulinės rekombinacijos spartą (matyti iš kvantinių našumų ir gesimo trukmių), todėl molekules šviečia prastai. Tačiau, junginiams suformavus kompleksus su metalų jonais, dimetilamino fragmento sąsuka yra apribojama. Todėl molekulių konfigūracija tampa plokštesnė ir jai būdinga lokaliosios būsenos juosta mėlynesnėje spektro dalyje (ties 420-450 nm) ima pastebimai augti kartu su didėjančia metalų jonų koncentracija – manoma, jog TICT būsenos energija padidėja ir sužadavimo relaksacija per šį kanalą tampa mažiau energetiškai patogi. Minėtąjį mechanizmą iliustruoja junginių potencialių energijos paviršių schema, pateikta 4.23 paveiksle. Remiantis literatūros pavyzdžiais bei junginių **PP1** ir **PP2** struktūros panašumu į **P1**, manoma, kad aprašytas mechanizmas tinka visiems trimis junginiams.



4.23 pav. Junginių potencialiniai paviršiai susisukusioje vidinės krūvio pernašos būsenoje (TICT) ir lokaliai sužadintoje (LE) be metalų jonų (a) ir su metalų jonais (b).

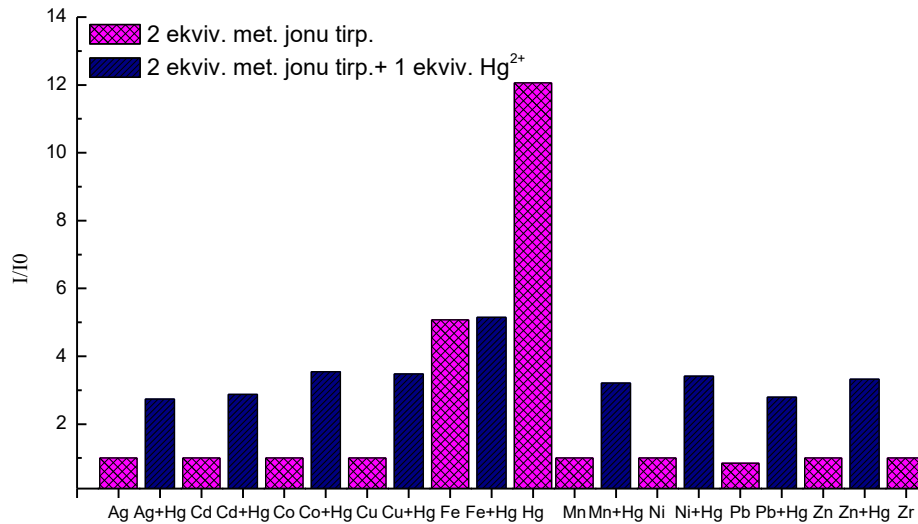
Kolorimetriniu jutimu pasižyminčios **PP3** medžiagos jutimo mechanizmas iki galo nėra aiškus. Kadangi fluorescencijos intensyvumas visiškai užgęsta su gyvsidabrio metalų jonais, PET mechanizmas nėra tikėtinas. Dėl itin ryškių pokyčių sugerties spektruose, akivaizdu, jog kompleksai su metalų jonais sudaromi jau pagrindinėje nesužadintoje būsenoje. Detalesniam supratimui apie molekulės konformacijos pokyčius, kai fenil-dimetilamino pakaitai yra prijungti trigubomis jungtimis, reikalingi tolimesni tyrimai (IR spektroskopija, kvantcheminiai skaičiavimai).

4.4 Metalų jonų atpažinimas vandenyje

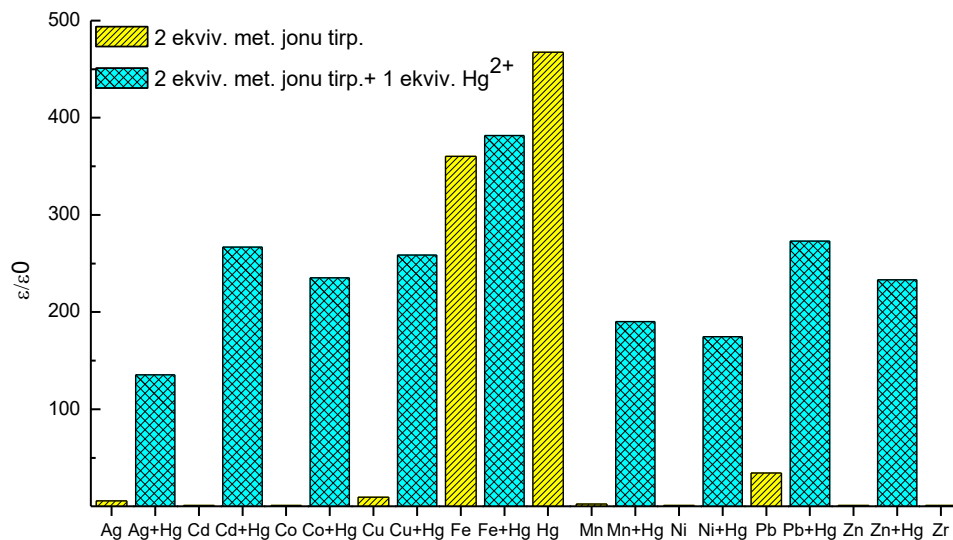
Siekiant ištirti **P1** – **PP3** molekulių serijos praktinį taikomumą, metalų jonų druskos buvo tirpinamos vandenyje ir stebima susiformuojančių kompleksų optinių savybių kaita. Darbe tiriamos molekulės vandenyje netirpsta, tačiau pilant nedidelį kiekį metalų druskų koncentrato, paruošto vandenyje, galime stebėti fotofizikinių savybių dinamiką. Tokie tyrimai atveria kelią svarstyti galimą molekulių panaudojimą tiriant vandens telkinių ar vandeningų bandinių užterštumą pavojingais metalais. Tolimesniems bandymams buvo pasirinktos **P1** ir **PP3** molekulės dėl stipriausio fluorescencijos ir sugerties spektrų atsako į metalų jonus vandenyje.

4.24 ir 4.25 paveiksluose pateiktos diagramos, kuriose matyti, kad tiek **P1**, tiek **PP3** molekulės geba formuoti kompleksus su gyvsidabrio ir geležies jonais vandenyje. Kaip ir jau aptarto THF tirpiklio atveju, **P1** molekulės fluorescencijos spektro intensyvumo vertė ties 450 nm išauga dvigubai daugiau junginiui suformuojant kompleksus su gyvsidabriu, nei su geležimi. **PP3** junginio, kuris tirtoje molekulių serijoje išsiskyrė kolorimetriniais pokyčiais, santykinio ekstinkcijos koeficiento vertė su gyvsidabrio jonais yra tik apie 1,3 karto didesnė, nei su geležies jonais ties 464 nm bangos ilgiu. Tačiau, kaip bus aptarta šiame skyrelyje, **PP3** su gyvsidabriu ir **PP3** su geležimi sugerties spektro formos ir dinamika skiriasi, todėl vandenyje galima lengviau atskirti šiuos du elementus.

Be to, jeigu gyvsidabris yra maišomas su kitų metalų druskomis, fluorescencinis **P1** ir kolorimetrinis **PP3** junginių atsakas į gyvsidabrio jonus sumažėja, lyginant su atsaku, stebimu, kai į bendrą sistemą įdedama tik gyvsidabrio, tačiau šį elementą vis dar galima išskirti kitų metalų jonų fone.

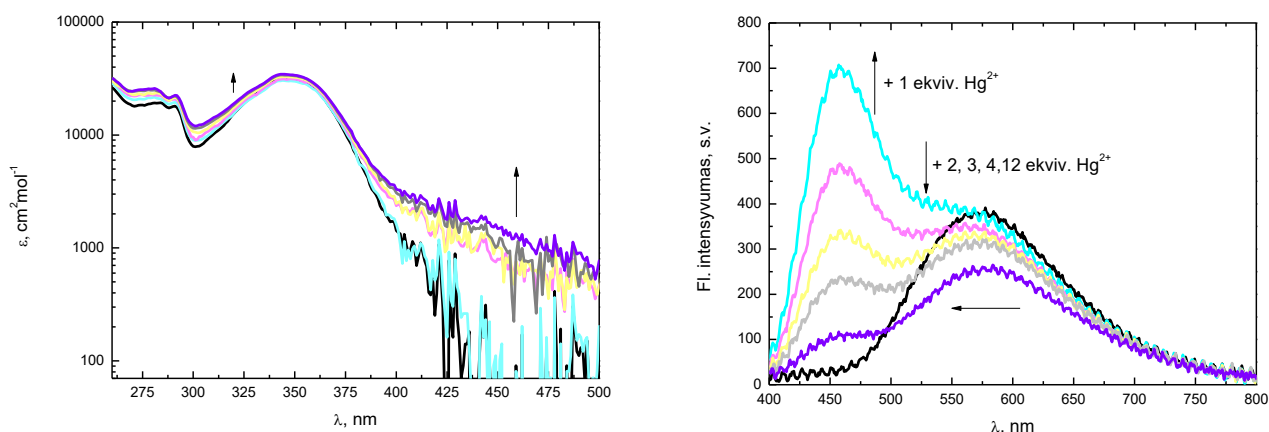


4.24 pav. P1 molekulės THF tirpiklyje fluorescencijos intensyvumo atsakas į įvairių metalų jonų druskas, ištirpintas vandenyje. Pradinė medžiagos koncentracija – 5×10^{-6} M, fluorescencijos intensyvumo vertė fiksuota ties 450 nm. Bandiniai žadinami ties 345 nm. Rožine spalva – 2 ekvivalentai įvairių metalų jonų; mėlyna spalva – 2 ekvivalentai įvairių metalų jonų maišoma su 1 ekvivalentų gyvsidabrio jonais.



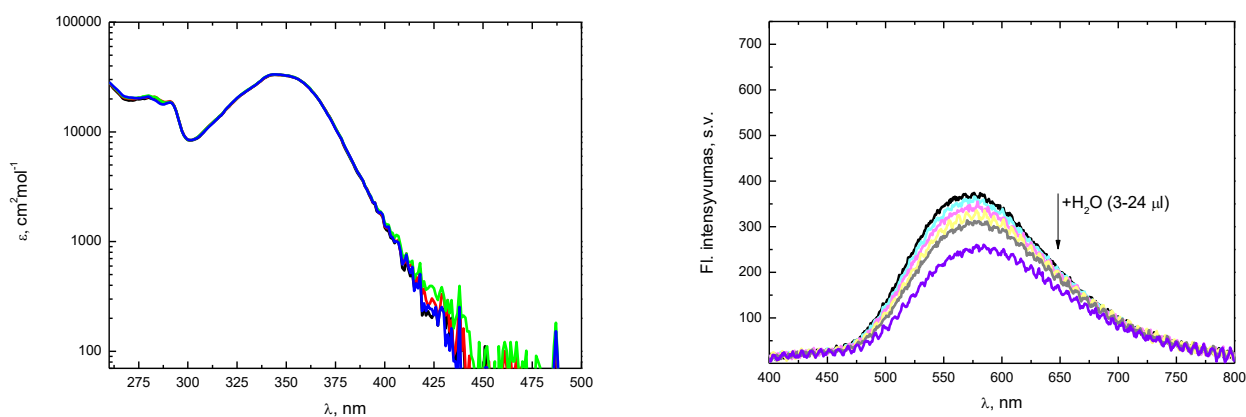
4.25 pav. PP3 molekulės THF tirpiklyje ekstinkcijos koeficiento atsakas į įvairių metalų jonų druskas, ištirpintas vandenyje. Pradinė medžiagos koncentracija – 5×10^{-6} M, ekstinkcijos koeficiento vertė fiksuota ties 464 nm. Geltonos spalvos stulpeliai – 2 ekvivalentai įvairių metalų jonų; žydros – 2 ekvivalentai įvairių metalų jonų maišoma su 1 ekvivalentų gyvsidabrio jonais.

4.26 paveiksle pateikti **P1** medžiagos titravimo sugerties ir fluorescencijos eksperimentai, kai sistemoje keičiama vandens su gyvsidabriu koncentracija. Intensyviausios juostos sugertyje pokyčiai labai neryškūs, tačiau akivaizdžiai susiformuoja aiškios formos neturinti sugerties juosta raudonesnėje spektro pusėje, nuo 425 nm. Šios juostos intensyvumas nežymiai, bet auga, kartu su didėjančiu gyvsidabrio kiekiu. Fluorescencijos spektruose, kaip ir THF tirpiklyje, išauga lokalsios būsenos fluorescencijos juosta (iki 28 kartų). Tačiau šiuo atveju dinamika nebėra elementari – didinant gyvsidabrio ekvivalentų skaičių nuo 2 iki 12 bei vandens koncentraciją bendrame tirpale, fluorescencija gesisama.



4.26 pav. Junginio **P1** sugerties (kairėje) ir fluorescencijos (dešinėje) spektrai THF tirpiklyje, kai sistemoje keičiama gyvsidabrio druskų, ištirpintų vandenyje, koncentracija nuo 1 iki 12 ekvivalentų. Pradinė medžiagos koncentracija 5×10^{-6} M, žadinimo bangos ilgis – 345 nm. Juoda spalva žymi **P1** junginio sugerties ir fluorescencijos spektrus be metalų jonų.

Palyginti, kokią įtaką daro tik vanduo maišomas su THF ir **P1** molekulos tirpalu, pateikiami atitinkami sugerties ir fluorescencijos spektrai 4.27 paveiksle, kai vandens kiekis 3030 μl tirpale keičiamas nuo 3 iki 24 μl (t.y. nuo 1 iki 8 ekvivalentų). Matyti, kad medžiagos sugerčiai vanduo neturi jokios įtakos, tačiau šiek tiek gesina TICT būsenai būdingą fluorescenciją. LE būsenos pokyčių užfiksuoti įprastais matavimo būdais nepavyko – šios būsenos fluorescencija be metalų jonų yra labai mažo intensyvumo. Todėl numatomi papildomi tyrimai, kai keičiant gyvsidabrio koncentraciją tiriamoje sistemoje, vandens tūris išlaikomas.

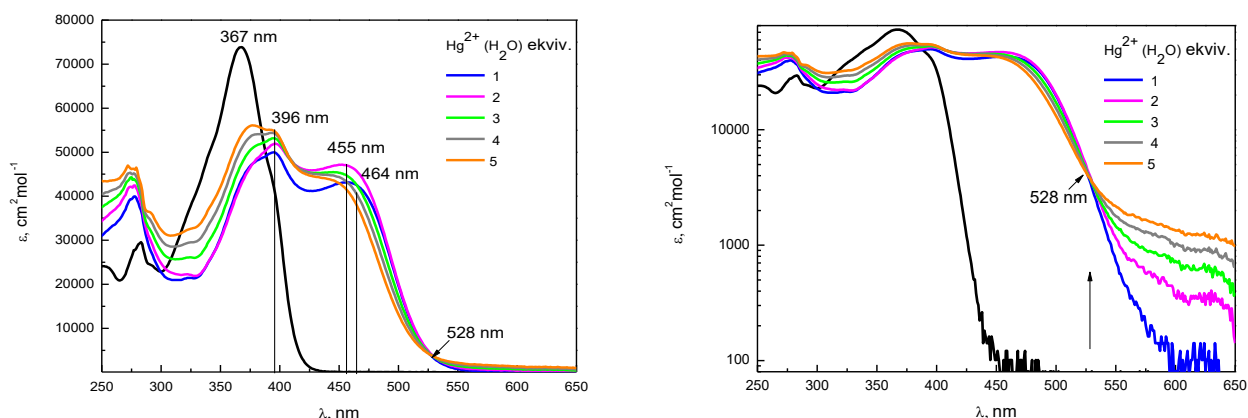


4.27 pav. Junginio **P1** sugerties (kairėje) ir fluorescencijos (dešinėje) spektrai THF tirpiklyje, kai sistemoje keičiamas vandens kiekis nuo 3 iki 24 μl , kuris atitinka titravimuose su gyvsidabriu naudotą vandens kiekį. Pradinė medžiagos koncentracija 5×10^{-6} M, žadinimo bangos ilgis – 345 nm. Juoda spalva žymi **P1** junginio sugerties ir fluorescencijos spektrus be vandens.

Junginio **PP3** sugerties spektrų pokyčiai, maišant jo tirpalą THF tirpiklyje su gyvsidabrio ir geležies druskų tirpalais vandenyje, leidžia atskirti, kokia druska yra sistemoje. Priešingai nei nagrinėtu atveju 4.4 skyrelyje, 4.15 pav., tyrimai vandenyje parodė, jog gyvsidabris ir geležis nevienodai veikia bendrą sistemą ir galimai sudaro skirtingus kompleksus vandenyje.

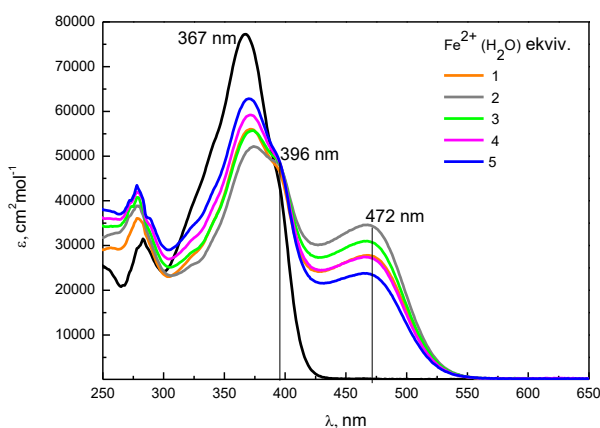
4.28 paveiksle pateikti **PP3** sugerties spektrai, vykdant titravimo eksperimentus su gyvsidabrio vandeninguoju tirpalu. Matyti, jog po kompleksacijos su šiuo metalu, susiformuoja dvi panašaus intensyvumo juostos – ties 396 nm bei 455 nm – kurių forma kinta. Juostos intensyvumas ties 455 nm auga iki santykio 1 (**PP3**):2 (Hg^{2+}). Dar labiau padidinus koncentraciją, juostos forma vėl pakinta, raudonasis kraštas „susiaurėja“. Sugerties juosta ties 396 nm auga didinant koncentraciją, išryškėja dar vienos smailės ties 378 nm susidarymas.

Ties 528 nm išryškėja izobestinis taškas, o logaritminėje skalėje (4.28 kairėje) matyti, tendencingai išauganti naujai susidariusi juosta ties 600 nm. Kadangi kryptingi sugerties spektrų pokytis stebimas net keliuose spektriniuose ruožuose, tokį jutiklį įmanoma graduoti – kitaip, nei stebėjome tetrahidrofurano tirpiklyje, kai junginiui suformavus kompleksus, sugerties spektrai beveik nebekito.



4.28 pav. Junginio **PP3** sugerties spektrai tiesinėje (kairėje) ir logaritminėje (dešinėje) skalėje THF tirpiklyje, kai sistemoje keičiama gyvsidabrio druskų, ištirpintų vandenyje, koncentracija nuo 1 iki 5 ekvivalentų. Juoda spalva žymi **PP3** junginio sugerties spektrus be metalų jonų.

Stebint **PP3** sugerties spektrų dinamiką tokiomis pat sąlygomis, tik pakeitus gyvsidabrio jonus geležies jonais, matyti, jog taip pat susiformuoja nauja sugerties juosta ilgesnių bangų pusėje, kurios intensyviausios vertės bangos ilgis – apie 472 nm (4.29 pav.). Šios juostos intensyvumas auga, didinant Fe^{2+} koncentraciją, kol santykis su medžiaga tampa 1(**PP3**):2(Fe^{2+}). Po to intensyvumas pradeda mažėti. Tuo tarpu juosta ties 371 nm bangos ilgiu – atvirkščiai – iš pradžių sumažėja, vėliau, esant 3 geležies jonų ekvivalentams, išauga. Priminsime, kad gyvsidabrio atveju, minėtos juostos nelieka.



4.29 pav. Junginio **PP3** sugerties spektrai THF tirpiklyje, kai sistemoje keičiama geležies druskų, ištirpintų vandenyje, koncentracija nuo 1 iki 5 ekvivalentų. Juoda spalva žymi **PP3** junginio sugerties spektrą be metalų jonų.

Taigi, iš pateiktų rezultatų matyti, kad **P1** ir **PP3** junginiai yra tinkami selektyviai atpažinti gyvsidabrij vandenyje, o tai atveria platesnes galimybes kurti praktiškai taikomas azoto heterociklų ir dimetilamino molekulinės jutimo sistemas.

IŠVADOS

1. Donoriniai-akceptoriniai junginiai, sudaryti iš polinių pirimidino ar pirolo-pirimidino kamienų bei dimetilamino fragmentų, išsiskiria fotofizikinių savybių jautrumu gyvsidabrio jonams kitų metalų jonų fone (Ag^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}), kuris pasireiškia naujų fluorescencijos ir sugerties juostų formavimusi ar intensyvumo išaugimu daugiau nei 260 kartų.
2. Pirolo pirimidino kaip fluoroforo ir fenil-dimetilamino kaip receptoriaus sistemų (**P1**, **PP1**, **PP2**) veikimo mechanizmą nulemia selektyvus gyvsidabrio jonų prisijungimas prie dimetilamino fragmentų. Šis vyksmas stipriai pakeičia vidumolekulinės krūvio pernašos nulemtas optines savybes: krūvio pernašos būsenai būdinga fluorescencija gesinama, akceptorius lokalaus sužadavimo fluorescencijos intensyvumas išauga.
3. Pirolo-pirimidino konjuguota akceptorinė sistema ir trigubomis jungtimis prijungti fenil-dimetilamino fragmentai (**PP3**), jau pagrindinėje būsenoje suformuoja stabilus kompleksus su gyvsidabrio jonais, kas leidžia kurti kolorimetrines atpažinimo sistemas.
4. Junginiai **P1** ir **PP3** tinka selektyviam gyvsidabrio atpažinimui vandens mišiniuose su fluorescencijos intensyvumo išaugimu iki 28 kartų, todėl įmanoma kurti platų praktinį pritaikymą turinčius fluorescencinius ir kolorimetrinius jutiklius.

SUMMARY

It is well known that heavy metals are able to complex with biological systems, especially those that include nitrogen, oxygen or sulfur atoms, and thus to change the structure of proteins or weaken the enzyme activity in human organism. Mercury is known as one of the most toxic heavy metals, which has neurotoxic, cancerogenic or mutagenic impact to live systems. As the mercury pollution is quite spread, there is a high demand to detect this harmful metal even in very small concentrations and the constant developments of selective and sensitive sensors are carried on. Recently, due to flexibility and possibility to easily tune properties, organic materials are being widely studied in order to apply them as chemosensors.

In this work we present a series of electron accepting pyrimidine and pyrrole-pyrimidine based derivatives with strong electron donating dimethylamine group. The photophysical properties were studied in presence of different metal ions in the molecule and tetrahydrofuran systems. It was observed that upon complexation between dimethylamine group and mercury ions, the optical properties are dramatically change and can be tuned by varying the concentration of analyte. The main idea is that the presence of metal ions inhibits the twisting of the dimethylamine moiety, thus the intensity of the locally excited (LE) fluorescence band is enhanced up to 260 times, while the twisted intramolecular charge transfer (TICT) fluorescence band is quenched. Consequently, there is a clear possibility to create fluorescence sensors for detecting mercury both in tetrahydrofuran and in water. Besides, the selectivity for iron ions was also noticed, however, the rate of locally excited fluorescence intensity enhancement is significantly lower.

In case of pyrrolo-pyrimidine derivative with two dimethylamine moieties connected by triple bonds, the presence of mercury or iron ions in the tetrahydrofuran solution led to dramatic changes in the absorption spectra with clear difference of the color seen by naked eye. These results indicate that stable metal complexes are already formed in the ground state. If metal ions are added to the molecular system together with water, it is possible to clearly extinguish mercury from iron as the dynamics of absorption spectra is not the same.

All these results show the great potential to create sensitive and selective mercury ion chemosensors, having a great practical application in biological systems.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem, and K. Leo, "White organic light-emitting diodes: Status and perspective," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 85, no. 3, pp. 1245–1293, Jul. 2013.
- [2] *Organic Light-Emitting Materials and Devices, Second Edition*. 2015.
- [3] S. B. Darling and F. You, "The case for organic photovoltaics," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 39, p. 17633, Sep. 2013.
- [4] A. Kundu, P. S. Hariharan, K. Prabakaran, and S. P. Anthony, "Developing new Schiff base molecules for selective colorimetric sensing of Fe³⁺ and Cu²⁺ metal ions: Substituent dependent selectivity and colour change," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 206, pp. 524–530, Jan. 2015.
- [5] N. Kaur and S. Kumar, "Colorimetric metal ion sensors," *Tetrahedron*, vol. 67, no. 48, pp. 9233–9264, Dec. 2011.
- [6] Z.-T. Zhu, J. T. Mason, R. Dieckmann, and G. G. Malliaras, "Humidity sensors based on pentacene thin-film transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 24, p. 4643, Dec. 2002.
- [7] D. Cui, X. Qian, F. Liu, and R. Zhang, "Novel fluorescent pH sensors based on intramolecular hydrogen bonding ability of naphthalimide," *Org. Lett.*, vol. 6, no. 16, pp. 2757–60, Aug. 2004.
- [8] L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt, and M. Crego-Calama, "Design of fluorescent materials for chemical sensing," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 6, pp. 993–1017, Jun. 2007.
- [9] T. Mayr, "Optical Sensors for the Determination of Heavy Metal Ions." 16-May-2002.
- [10] G. Aragay, J. Pons, and A. Merkoçi, "Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection," *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 5, pp. 3433–58, May 2011.
- [11] S. Lee, B. A. Rao, and Y.-A. Son, "Colorimetric and 'turn-on' fluorescent determination of Hg²⁺ ions based on a rhodamine–pyridine derivative," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 196, pp. 388–397, Jun. 2014.
- [12] A. Ono and H. Togashi, "Highly selective oligonucleotide-based sensor for mercury(II) in aqueous solutions," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 43, no. 33, pp. 4300–2, Aug. 2004.
- [13] Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C., Egwurugwu, and J. N., "Heavy metal pollution and human biotoxic effects," *International Journal of Physical Sciences*, vol. 2, no. 5. Academic Journals, pp. 112–118, 31-May-2007.
- [14] M. A. Palacios, Z. Wang, V. A. Montes, G. V Zyryanov, and P. Anzenbacher, "Rational design of a minimal size sensor array for metal ion detection," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 31, pp. 10307–14, Aug. 2008.
- [15] J. A. Van Loon, *Analytical Atomic Absorption Spectroscopy: Selected Methods*. 2012.
- [16] European Standard, "Sludge, treated biowaste and soil - Digestion of aqua regia soluble fraction of elements," no. EN 16174:2012.
- [17] H. N. Kim, W. X. Ren, J. S. Kim, and J. Yoon, "Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 8, pp. 3210–44, Apr. 2012.
- [18] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, and T. E. Rice, "Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches," *Chem. Rev.*, vol. 97, no. 5, pp. 1515–1566, Aug. 1997.
- [19] A. P. de Silva, D. B. Fox, T. S. Moody, and S. M. Weir, "The development of molecular fluorescent switches," *TRENDS Biotechnol.*, vol. 19, pp. 29–34, 2001.
- [20] B. Valeur, "Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 205, no. 1, pp. 3–40, Aug. 2000.

- [21] G. K. Walkup, S. C. Burdette, S. J. Lippard, and R. Y. Tsien, "A New Cell-Permeable Fluorescent Probe for Zn²⁺," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 23, pp. 5644–5645, Jun. 2000.
- [22] S. Weerasinghe, P. E. Smith, and B. M. Pettitt, "Structure and stability of a model pyrimidine-purine-purine DNA triple helix with a GC.cntdot.T mismatch by simulation," *Biochemistry*, vol. 34, no. 50, pp. 16269–16278, Dec. 1995.
- [23] I. M. Lagoja, "Pyrimidine as Constituent of Natural Biologically Active Compounds," *Chem. Biodivers.*, vol. vol 2, 2005.
- [24] A. Domagala, T. Jarosz, and M. Lapkowski, "Living on pyrrolic foundations - advances in natural and artificial bioactive pyrrole derivatives," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 100, pp. 176–187, Jun. 2015.
- [25] M. S. Mohamed, R. Kamel, and R. H. Abd El-hameed, "Evaluation of the anti-inflammatory activity of some pyrrolo[2,3-d]pyrimidine derivatives," *Med. Chem. Res.*, vol. 22, no. 5, pp. 2244–2252, Sep. 2012.
- [26] P. Nenortienė, V. Grigaliūnienė, and K. Vitkevičius, *Organinės chemijos teoriniai pagrindai*. 2008.
- [27] *Advances in Heterocyclic Chemistry, 99 tomas*. 2010.
- [28] *Heterocyclic Chemistry*. New Age International, 1999.
- [29] J. Alvarez-Builla, J. J. Vaquero, and J. Barluenga, *Modern Heterocyclic Chemistry*. 2011.
- [30] A. Gomtsyan, "Heterocycles in drugs and drug discovery," *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 48, no. 1, pp. 7–10, May 2012.
- [31] V. Laurinavičius, *Organinė ir bioorganinė chemija*. Vilnius: Žiburio leidykla, 2002.
- [32] P. Yurkanis Bruice, *Organic Chemistry 4th Edition*. Pearson Prentice Hall, 2005.
- [33] C. R. J. P. V. D. S. K. V. Theivendren Panneer Selvam, "A mini review of pyrimidine and fused pyrimidine marketed drugs," *Research in Pharmacy*, vol. 2, no. 4. 29-Oct-2015.
- [34] C. E. Crespo-Hernández, B. Cohen, P. M. Hare, and B. Kohler, "Ultrafast excited-state dynamics in nucleic acids.," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 4, pp. 1977–2019, Apr. 2004.
- [35] C. J. Moody, *Advances in Nitrogen Heterocycles, Volume 3*. Elsevier, 1999.
- [36] K. S. JAIN, T. S. CHITRE, P. B. MINİYAR, M. K. KATHIRAVAN, V. S. BENDRE, V. S. VEER, S. R. SHAHANE, and C. J. SHISHOO, "Biological and medicinal significance of pyrimidines," *Curr. Sci.*, vol. 90, no. 6, pp. 793–803.
- [37] M. N. Nasr and M. M. Gineinah, "Pyrido[2, 3-d]pyrimidines and pyrimido[5',4':5, 6]pyrido[2, 3-d]pyrimidines as new antiviral agents: synthesis and biological activity.," *Arch. Pharm. (Weinheim).*, vol. 335, no. 6, pp. 289–95, Jun. 2002.
- [38] E. De Clercq and A. Holý, "Acyclic nucleoside phosphonates: a key class of antiviral drugs.," *Nat. Rev. Drug Discov.*, vol. 4, no. 11, pp. 928–40, Nov. 2005.
- [39] S. J. Tangeda and A. Garlapati, "Synthesis of new pyrrolo[2,3-d]pyrimidine derivatives and evaluation of their activities against human colon cancer cell lines.," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 45, no. 4, pp. 1453–8, Apr. 2010.
- [40] M. S. Mohamed, R. Kamel, and S. S. Fatahala, "Synthesis and biological evaluation of some thio containing pyrrolo [2,3-d]pyrimidine derivatives for their anti-inflammatory and anti-microbial activities.," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 45, no. 7, pp. 2994–3004, Jul. 2010.
- [41] M. S. A. El-Gaby, A. M. Gaber, A. A. Atalla, and K. A. Abd Al-Wahab, "Novel synthesis and antifungal activity of pyrrole and pyrrolo[2,3-d]pyrimidine derivatives containing sulfonamido moieties," *Farm.*, vol. 57, no. 8, pp. 613–617, Jul. 2002.
- [42] M. Barbatti, A. J. A. Aquino, J. J. Szymczak, D. Nachtigallova, P. Hobza, and H. Lischka, "Relaxation mechanisms of UV-photoexcited DNA and RNA nucleobases.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 107, no. 50, pp. 21453–8, Dec. 2010.
- [43] T. Gustavsson, R. Improta, and D. Markovitsi, "DNA/RNA: Building Blocks of Life Under UV

- Irradiation," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 13, pp. 2025–2030, Jul. 2010.
- [44] D. Onidas, D. Markovitsi, S. Marguet, A. Sharonov, and T. Gustavsson, "Fluorescence Properties of DNA Nucleosides and Nucleotides: A Refined Steady-State and Femtosecond Investigation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 43, pp. 11367–11374, Oct. 2002.
- [45] S. Achelle, C. Baudequin, and N. Plé, "Luminescent materials incorporating pyrazine or quinoxaline moieties," *Dye. Pigment.*, vol. 98, no. 3, pp. 575–600, Sep. 2013.
- [46] S. Tumkevicius, J. Dodonova, K. Kazlauskas, V. Masevicius, L. Skardziute, and S. Jursenas, "Synthesis and photophysical properties of oligoarylenes with a pyrrolo[2,3-d]pyrimidine core," *Tetrahedron Lett.*, vol. 51, no. 30, pp. 3902–3906, Jul. 2010.
- [47] J. Dodonova, L. Skardziute, K. Kazlauskas, S. Jursenas, and S. Tumkevicius, "Synthesis of 4-aryl-, 2,4-diaryl- and 2,4,7-triarylpyrrolo[2,3-d]pyrimidines by a combination of the Suzuki cross-coupling and N-arylation reactions," *Tetrahedron*, vol. 68, no. 1, pp. 329–339, Jan. 2012.
- [48] L. Skardžiūtė, K. Kazlauskas, J. Dodonova, J. Bucevičius, S. Tumkevičius, and S. Juršėnas, "Optical study of the formation of pyrrolo[2,3-d]pyrimidine-based fluorescent nanoaggregates," *Tetrahedron*, vol. 69, no. 46, pp. 9566–9572, Nov. 2013.
- [49] L. Skardziute, J. Dodonova, A. Voitechovicius, J. Jovaisaite, R. Komskis, A. Voitechoviciute, J. Bucevicius, K. Kazlauskas, S. Jursenas, and S. Tumkevicius, "Synthesis and optical properties of the isomeric pyrimidine and carbazole derivatives: Effects of polar substituents and linking topology," *Dye. Pigment.*, vol. 118, pp. 118–128, Jul. 2015.
- [50] J. Bucevicius, L. Skardziute, J. Dodonova, K. Kazlauskas, G. Bagdziunas, S. Jursenas, and S. Tumkevicius, "2,4-Bis(4-aryl-1,2,3-triazol-1-yl)pyrrolo[2,3-d]pyrimidines: synthesis and tuning of optical properties by polar substituents," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 48, pp. 38610–38622, Apr. 2015.
- [51] F.-Y. Wu, Y.-Q. Zhao, Z.-J. Ji, and Y.-M. Wu, "A highly sensitive and selective fluorescent chemodosimeter for Hg²⁺ in neutral aqueous solution," *J. Fluoresc.*, vol. 17, no. 5, pp. 460–5, Sep. 2007.
- [52] K. P. Carter, A. M. Young, and A. E. Palmer, "Fluorescent sensors for measuring metal ions in living systems," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 8, pp. 4564–601, May 2014.
- [53] Z. Liu, W. He, and Z. Guo, "Metal coordination in photoluminescent sensing," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 4, pp. 1568–600, Feb. 2013.
- [54] M. G. Gatty, "Photoinduced Electron and Energy Transfer in Π -Conjugated Systems." Chalmers University of Technology, 2015.
- [55] T. Kowalczyk, Z. Lin, and T. Van Voorhis, "Fluorescence quenching by photoinduced electron transfer in the Zn²⁺ sensor zinpyr-1: a computational investigation," *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 38, pp. 10427–34, Sep. 2010.
- [56] A. P. de Silva, T. S. Moody, and G. D. Wright, "Fluorescent PET (photoinduced electron transfer) sensors as potent analytical tools," *Analyst*, vol. 134, no. 12, pp. 2385–93, Dec. 2009.
- [57] M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, and M. Micheloni, "New fluorescent chemosensors for metal ions in solution," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 256, no. 1–2, pp. 170–192, Jan. 2012.
- [58] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Third. Springer, 2006.
- [59] L. Tang, P. Zhou, K. Zhong, and S. Hou, "Fluorescence relay enhancement sequential recognition of Cu²⁺ and CN⁻ by a new quinazoline derivative," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 182, pp. 439–445, Jun. 2013.
- [60] R. A. Marcus, "On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I," *J. Chem. Phys.*, vol. 24, no. 5, p. 966, Dec. 1956.
- [61] Q. Wang, X. Wang, and L. Li, "Density functional theory study on a fluorescent chemosensor device of aza-crown ether," *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 27, no. 7, pp. 546–554, Jul. 2014.
- [62] H. Kim, J. Park, J. Noh, M. Li, S. Ham, and S. Chang, "Turn-on type chemosensing and visualization of

- Hg²⁺ ions by a simple NBD derivative," *Notes*, 2008.
- [63] J. F. Callan, A. P. de Silva, J. Ferguson, A. J. M. Huxley, and A. M. O'Brien, "Fluorescent photoionic devices with two receptors and two switching mechanisms: applications to pH sensors and implications for metal ion detection," *Tetrahedron*, vol. 60, no. 49, pp. 11125–11131, Nov. 2004.
- [64] A. K. Lal and M. D. Milton, "Synthesis of new benzimidazolium salts with tunable emission intensities and their application as fluorescent probes for Fe³⁺ in pure aqueous media," *Tetrahedron Lett.*, vol. 55, no. 10, pp. 1810–1814, Mar. 2014.
- [65] Z. R. Grabowski and K. Rotkiewicz, "Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures," *Chem. Rev.*, vol. 103, pp. 3899–4031, 2003.
- [66] V. Undzėnas, *Organinių junginių fotonikos pagrindai*. Vilnius, 1999.
- [67] S. Zilberg and Y. Haas, "The Nature of the Intramolecular Charge Transfer Excited State in p - Pyrrolocyanobenzene (PBN) and Other Derivatives of Benzene Substituted by Electron Donor and Acceptor Groups," *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, no. 1, pp. 1–11, Jan. 2002.
- [68] M. Sun, "Charge transfer state induced from locally excited state by polar solvent," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 408, no. 1–3, pp. 128–133, Jun. 2005.
- [69] Y. Mei and P. A. Bentley, "A ratiometric fluorescent sensor for Zn²⁺ based on internal charge transfer (ICT)," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 16, no. 12, pp. 3131–4, Jun. 2006.
- [70] J. F. Zhang, S. Bhuniya, Y. H. Lee, C. Bae, J. H. Lee, and J. S. Kim, "Novel 2,2'-bipyridine-modified calix[4]arenes: ratiometric fluorescent chemosensors for Zn²⁺ ion," *Tetrahedron Lett.*, vol. 51, no. 29, pp. 3719–3723, Jul. 2010.
- [71] S. S. Mati, S. Chall, S. Konar, S. Rakshit, and S. C. Bhattacharya, "Pyrimidine-based fluorescent zinc sensor: Photo-physical characteristics, quantum chemical interpretation and application in real samples," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 201, pp. 204–212, Oct. 2014.
- [72] V. Gulbinas, *Šviesos sukelti molekuliniai vyksmai ir jų lazerinė spektroskopija*. Vilnius: Leidykla TEV, 2008.
- [73] B. Valeur, *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*. 2002.
- [74] W. Rettig and B. Zietz, "Do twisting and pyramidalization contribute to the reaction coordinate of charge-transfer formation in DMABN and derivatives?," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 317, no. 3–5, pp. 187–196, Feb. 2000.
- [75] J. Herbich, Z. R. Grabowski, H. Wojtowicz, and K. Golankiewicz, "Dual fluorescence of 4-(dialkylamino)pyrimidines. Twisted intramolecular charge transfer state formation favored by hydrogen bond or by coordination to the metal ion," *J. Phys. Chem.*, vol. 93, no. 9, pp. 3439–3444, May 1989.
- [76] P. Mahato, S. Saha, and A. Das, "Rare Example of TICT Based Optical Responses for the Specific Recognition of Cr³⁺ by a 2,2':6',2''-Terpyridine Derivative and Demonstration of Multiple Logic Operations," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 33, pp. 17448–17457, Aug. 2012.
- [77] H. J. Kim, S. Y. Park, S. Yoon, and J. S. Kim, "FRET-derived ratiometric fluorescence sensor for Cu²⁺," *Tetrahedron*, vol. 64, no. 7, pp. 1294–1300, Feb. 2008.
- [78] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, "An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 9, no. 3, pp. 230–232, Mar. 1997.
- [79] E. J. Olson and P. Bühlmann, "Getting more out of a Job plot: determination of reactant to product stoichiometry in cases of displacement reactions and n:n complex formation.," *J. Org. Chem.*, vol. 76, no. 20, pp. 8406–12, Oct. 2011.
- [80] J. S. Renny, L. L. Tomasevich, E. H. Tallmadge, and D. B. Collum, "Method of continuous variations: applications of job plots to the study of molecular associations in organometallic chemistry.,"

Angew. Chem. Int. Ed. Engl., vol. 52, no. 46, pp. 11998–2013, Nov. 2013.

- [81] P. A. Panchenko, Y. V. Fedorov, O. A. Fedorova, and G. Jonusauskas, “Comparative analysis of the PET and ICT sensor properties of 1,8-naphthalimides containing aza-15-crown-5 ether moiety,” *Dye. Pigment.*, vol. 98, no. 3, pp. 347–357, Sep. 2013.