

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
PUSLAIDININKIŲ FIZIKOS KATEDRA

Rokas Skaisgiris

NAFTALIMIDO IR DIMETILANILINO DARINIŲ FOTOFIZIKINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS
BEI TAIKYMAS FLUORESCENCINUOSE JUTIKLIUOSE

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

(studijų programa – OPTOELEKTRONIKOS MEDŽIAGOS IR TECHNOLOGIJOS)

Studentas: Rokas Skaisgiris

Darbo vadovas: Prof. Saulius Juršėnas

Recenzentė: Doc. Renata Butkutė

Katedros vedėjas: Prof. Gintautas Tamulaitis

Vilnius 2016

Šis magistratūros baigiamasis darbas yra mokslo tiriamojo darbo, atlikto 2015 m. pavasarį, ir mokslinės tiriamosios praktikos, atliktos 2015 m. rudenį, tęsa.

Turinys

1	Įvadas	2
2	Literatūros apžvalga	3
	2.1 Vidujmolekulinės sąsukos indukuota krūvio pernaša	3
	2.2 Fotoindukuota elektronų pernaša	4
	2.3 Fluorescenciniai katijonų jutikliai	6
	2.3.1 Fluorescenciniai jutikliai FEP pagrindu	6
	2.3.2 Fluorescenciniai bei kolorimetriniai jutikliai ICT pagrindu.....	8
	2.4 1,8-naftalimidų fotofizikinės savybės	8
	2.4.1 Akceptorinės naftalenimido darinių savybės	9
	2.4.2 Metalų jutikliai 1,8-naftalimido pagrindu	10
3	Eksperto metodikos	12
	3.1 Tirtos medžiagos	12
	3.2 Sugerties ir fluorescencijos spektrų matavimas	15
	3.3 Fluorescencijos kvantinio našumo nustatymas	15
	3.4 Sužadinimo relaksacijos trukmių nustatymas	16
	3.5 Stechiometrijos nustatymas Džobo grafiko metodu	17
4	Rezultatai ir jų aptarimas	19
	4.1 Teoriniai skaičiavimai	19
	4.2 Naftalimido darinių fotofizikinės bei solvatochrominės savybės	20
	4.3 Sužadinimo relaksacijos vyksmų tyrimas	23
	4.4 Junginių reakcija į pereinamuosius metalus.....	25
	4.5 Gyvsidabrio jutimas skirtingo poliškumo terpėse.....	32
	4.6 Katijonų jutimas biologiškai palankioje terpėje	34
	4.7 Metalų jonų jutiklio charakteristikos	35
5	Išvados	39
	Literatūros sąrašas	40
	Santrauka	48
	Priedas Nr. 1.	50
	Priedas Nr. 2.	51
	Priedas Nr. 3.	52

1 Įvadas

Modernūs organinės sintezės metodai atvėrė galimybę kurti sudėtingas molekulinės sistemos, sudarytas iš dešimčių ir šimtų molekulių, pasižyminčių įvairiomis fotofizikinėmis savybėmis. Tokia darinių gausa lėmė jų išpopuliarėjimą bei taikymą įvairiose srityse. Tai patvirtina nuolatos rinkoje atsirandantys nauji prietaisai: didelės įstrižainės, lenkti televizoriai, itin skaistūs bei lankstūs išmaniųjų telefonų ekranai, pusiau skaidrios, suvyniojamos saulės baterijos, didelio ploto organiniai šviestukai ir t.t. [1, 2]. Organinių molekulių mechaninės savybės leidžia greitai ir pigiai gaminti prietaisus spausdinimo būdu [3, 4].

Paskutiniu metu sparčiai tyrinėjamos molekulinės sistemos, naudojamos aptikti mažas specifinių analitų koncentracijas, bei žymiai pakeisti elektrines ar optines savybes [5]. Dėl savo didelio jautrumo, selektyvumo, greito atsako bei pigių gamybos kaštų tarp jutiklių itin populiarūs yra kolorimetriniai (spalviniai) bei fluorescenciniai zondai. Tokie sensoriai yra naudojami nustatyti terpės rūgštingumą ar poliškumą, aptikti įvairių metalų jonų ar molekulių darinius [6–8]. Jie taip pat pasižymi gebėjimu veikti realiu laiku su didele erdvine skyra, bei minimaliu poveikiu gyvoms ląstelėms, todėl yra perspektyvūs medicinos bei biologijos srityse [9–12]. Dažniausiai jutikliai remiasi fotoindukuotos elektrono pernašos arba vidujmolekulinės krūvio pernašos mechanizmu. Nuolat sintetinės organinės grupės, kuriomis siekiama aptikti naujus specifinius analitus bei pagerinti sensorių jautrumą, selektyvumą bei suderinamumą su biologinėmis terpėmis.

Tarp sparčiai tyrinėjamų organinių molekulių, daug dėmesio sulaukia 1,8-naftalimido funkcinė grupė. Ji pasižymi elektrono-akceptorinėmis savybėmis bei našia fluorescencija, todėl kombinuojant su įvairiomis polinėmis grupėmis galima varijuoti darinio fotofizikines savybes. Dėl unikalių savybių dariniai su 1,8-naftalimido grupe yra taikomi kaip lazerių aktyvusis sluoksnis, antivėžiniai agentai, fluorescenciniai dažai, katijonų bei terpės poliškumo matuokliai, aktyvusis ar elektronus transportuojantis sluoksnis organiniuose šviestukuose [12–14].

Tuo tarpu dimetilanilino (DMA) darinys yra praturtintas elektronais, todėl junginiuose dažniausiai tampa donorine dalimi. Geriausiai šis darinys žinomas dėl anomalios dvigubosios fluorescencijos, kuri lemiamą fragmento sąsukos indukuotos krūvio pernašos [15].

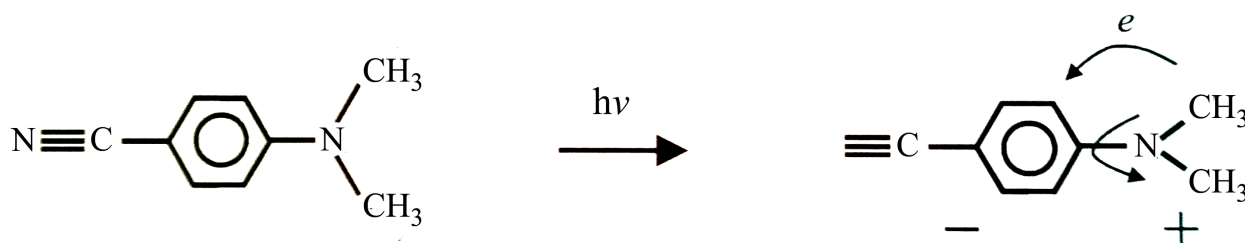
Šio darbo tikslas - ištirti donor-akceptorinių darinių su akceptoriniu 1,8-naftalimido kamienu bei donorine dimetilanilino grupe fotofizikines savybes ir jų panaudojimo kolorimetriniuose bei fluorescenciniuose jutikliuose galimybes.

Tikslui pasiekti iškelti uždaviniai: išmatuoti 1,8-naftalimido ir DMA darinių sugerties bei fluorescencijos spektrus, kvantinę emisijos našumą ir jos gesimo kinetikas esant skirtingo poliškumo aplinkoms; išanalizuoti rezultatus bei išsiaiškinti fluorescencijos veikimo mechanizmą; ištirti metalų jonų ir rūgšties įtaką medžiagų sugerties bei fluorescencijos spektrams; ištirti jutiklio veikimo galimybes biologiškai draugiškoje terpėje.

2 Literatūros apžvalga

2.1 Vidujmolekulinės sąsukos indukuota krūvio pernaša

Dimetilaminobenzonitrilas (DMABN) literatūroje ypatingai daug dėmesio susilaukianti dėl savo dvigubos liuminescencijos, atrastos 1962 E. Lippert *et al.* Napoliniuose tirpikliuose ši molekulė pasižymi fluorescencija mėlynojoje spektro dalyje, o poliniuose tirpikliuose stebima ilgabangė fluorescencija. Tokios anomalios fluorescencijos modelį vėliau išplėtojo Z. Grabowski *et al.* ir pavadino vidujmolekulinės sąsukos indukuota krūvio pernaša TICT (angl. k. twisted internal charge transfer) [16, 17]. Nors TICT būseną priskiriama vidujmolekulinėms krūvio pernašos būsenoms (ICT), tuo pačiu metu darinyje gali būti stebimos tiek ICT, tiek TICT būsenos [18].

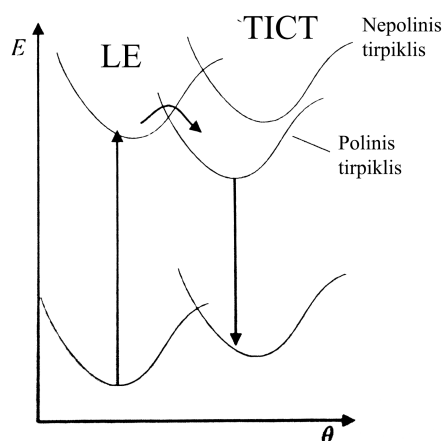


1 pav. DMABN molekulė (kairiau) ir jos susisukimo krūvio pernašos reakcija ją sužadinus (dešiniau) [19].

1 pav. pavaizduota DMABN molekulė, kuri pagrindinėje būsenoje ji yra plokščia. Vykstant sugerčiai iš pagrindinės būsenos, priklausomai nuo tirpiklio poliškumo, įvyksta dalinė elektrono pernaša iš dimetilamino grupės į benzeno žiedą. Jeigu aplinka nepolinė, tai sužadintoje būsenoje molekulės konfigūracija nesikeičia, o tokia būseną vadinama lokaliai sužadinta būseną (LE angl. k. locally excited). Priešingu atveju, kai tirpiklis labai polinis, dimetilamino grupė susisuka 90° kampu, o elektronas yra pilnai pernešamas į benzeno žiedą. Tokia būseną vadinama TICT.

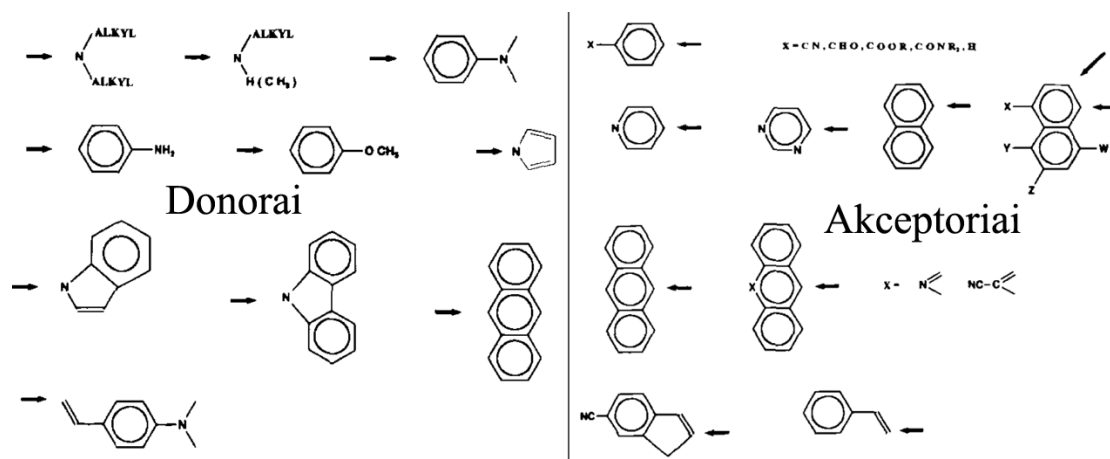
2 pav. pavaizduoti molekulės potencialiai paviršiai poliniame ir nepoliniame tirpikliuose. Esant nepoliniam tirpikliui TICT būseną yra aukštesnės negu LE energijos, todėl į ją molekulė nepereina. Tačiau esant poliniam tirpikliui aplink molekulę formuojasi didelę sąveikos energiją turintis solvatinis apvalkalas, kadangi TICT būsenoje molekulė pasižymi dideliu dipoliniu momentu. Molekulė kartu su solvatinium apvalkalu pereina į optimalią mažiausios energijos TICT būseną, iš kurios vėliau gali vykti relaksacija. Kadangi tarp būsenų stebimas energetinis barjeras, šuolis į TICT būseną nėra labai spartus ir priklauso nuo tirpiklio poliškumo bei klampos, todėl stebima dviguba fluorescencija. Taip pat esant kitokiems funkcinėms grupėms, susisukimas gali vykti lėčiau dėl didesnės fragmentų masės ar pakitusio krūvio pasiskirstymo.

Sąsukos indukuota krūvio pernaša vyksta tarp donor-akceptorinių fragmentų, kurie yra atskirti lanksčia jungtimi, per kurią fragmentai gali susisukti vienas kito atžvilgiu. Dažnai



2 pav. DMABN molekūlės potenciniai paviršiai pagrindinėje bei sužadintose LE bei TICT būsenose poliniame ir nepoliniame tirpikliuose [19].

TICT pernašos būsenas formuojančių molekulių aktyviosios donorinės bei akceptorinės grupės pavaizduotos 3 pav. Tarp donorų matyti ir darbe tiriamas dimetilanilino (DMA) fragmentas.



3 pav. Dažnai TICT būsenose sutinkami donoriniai bei akceptoriniai fragmentai. Jungties, per kurią grupės sukasi, vieta pažymėta rodykle [20].

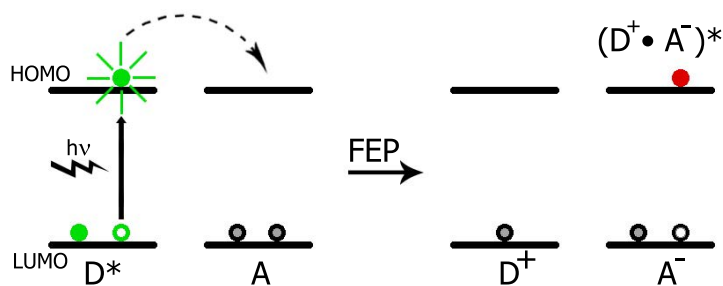
Kadangi molekulių, pasižyminčių TICT būsenomis fluorescencijos spektras labai stipriai priklauso nuo terpės charakteristikų, tokios molekūlės dažnai naudojamos aplinkos klampai ar poliškumui nustatyti [20–22]. Yra sukurti TICT principu veikiantys jutikliai detektuojantys katijonus (pvz.: protonus, magnio(II) jonus) išnaudojantys susisukusią vidujmolekulinės krūvio pernašos būseną [23].

2.2 Fotoindukuota elektronų pernaša

Fotoindukuota elektronų pernaša FEP (angl. k. Photoinduced electron transfer - PET), tai procesas, dalyvaujantis daugumoje organinių fotocheminių reakcijų, tarp jų ir fotosintezėje. Molekulinėje fizikoje šis efektas gerai žinomas kaip nespindulinis sužadinių gesimo kanalas.

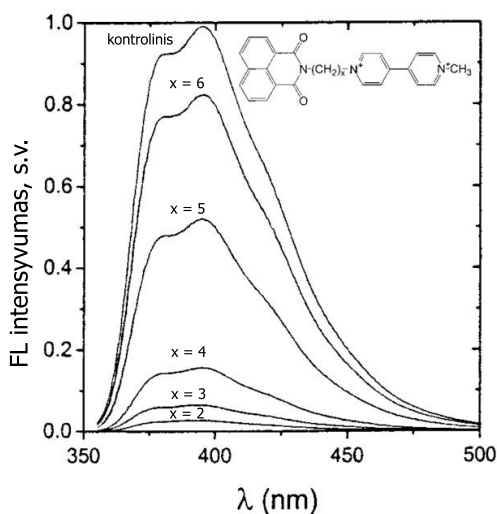
Šis pernašos metodas yra sistemingai tyrinėjamas dėl plačių taikymo galimybių organiniuose pH [24, 25] bei katijonų jutikliuose [26, 27], saulės celėse [28, 29].

Fotoindukuota elektronų pernaša gali įvykti, kai optiškai sužadintoje molekulėje, dėl sužadavimo pakinta jos oksidacijos ar redukcijos potencialai. Priklausomai nuo šių potencialų gali įvykti elektrono pernaša tarp dviejų chromoforų - donoro (grupė, kuri atiduoda elektroną) ir akceptoriaus (grupė, kuri prisijungia elektroną). Tokio proceso metu susidaro krūvio pernašos kompleksas D^+A^- (4 pav.). Dažniausiai šis kompleksas relaksuoja į pagrindinę būseną nespinduliniais rekombinacijos keliais, todėl procesas vadinamas fluorescencijos gesikliu, tačiau kartais stebima ir eksiplekso emisija [21, 30].



4 pav. Fotoindukuotos elektronų pernašos molekulinė orbitų schema, adaptuota pagal [21].

Fotoindukuotoje krūvio pernašoje elektroną atiduoda nebūtinai sužadintas fluoroforas. Kas taps FEP donoru, o kas akceptoriumi, priklauso nuo pagrindinės ir sužadintos būsenų oksidacijos bei redukcijos potencialų. FEP donorais dažnai tampa tokios elektronais praturtintos grupės, kaip aminas, dimetilanilinas, indolinas, kurios nesunkiai atiduoda elektronus įvairiems policikliniams aromatiniais angliavandeniliams [21, 31, 32].



5 pav. Fluorescencijos gesimas keičiant skyriklio tarp donorinio 1,8-naftalemido ir akceptorinio metilviologeno fragmentų ilgį. Mažėjant skyriklio metileno grupių skaičiui vyksta efektyvesnis fluorescencijos gesinimas fotoindukuota elektronų pernaša [33].

Fotoindukuota elektronų pernaša gali vykti tarp akceptorius ir donoro, esančių tirpiklio ar kietoje aplinkoje. Pernašai įvykti abi grupės turi būti viena šalia kitos, todėl FEP sparta priklauso nuo atstumo tarp molekulių. Tirpiklyje tai reiškia, jog sparta priklauso nuo molekulių koncentracijos ir difuzijos [34]. FEP taip pat gali vykti ir vienoje molekulėje, sudarytoje iš donorinio ir akceptorinio fragmentų, kovalentiškai sujungtų nekonjuguota lanksčia arba nelanksčia skyriklio grupe (dažniausiai alkinine grupe), atskiriančia krūvius. Tokiu atveju gesinimo intensyvumas priklauso ne nuo difuzijos, bet nuo skyriklio grupės ilgio, todėl gesiklio koncentracija gali būti ženkliai žemesnė. 5 pav. pavaizduoti darinio iš donorinio 1,8-naftalimido ir akceptorinio metilviologeno grupių fluorescencijos spektrai, kai fragmentai sujungti skyrikliu, kurį sudaro nuo 2 iki 6 metileno grupių [33]. Fluorescencijos intensyvumas mažėja mažinant skyriklio ilgį.

2.3 Fluorescenciniai katijonų jutikliai

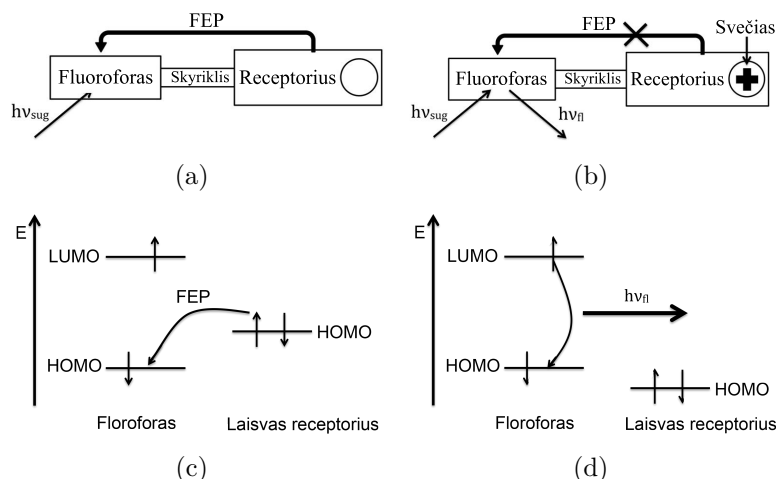
Mažų koncentracijų katijonų aptikimas yra aktualus įvairių sričių mokslininkams: biologams, gamtosaugininkams, chemikams, medikams. Įvairūs metalų (ypatingai pereinamųjų) joniai dalyvauja daugelyje biologinių ląstelių veiklų (nervinių impulsų perdavimas, raumenų veikla ir t.t.). Per didelė ar per maža šių jonų koncentracija žinduolių kūnuose gali tapti įvairių ligų priežastimi (osteomaliacija, neurodegeneracinės ligos, anemija ir t.t.). Kai kurie iš jonų (pvz. Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) yra toksiški, todėl net maža koncentracija aplinkoje kelia didelį pavojų gyviems organizmams [35–37].

Fluorescenciniai sensoriai pranašesni už kitus jutiklius dėl gebėjimo jausti itin mažas koncentracijas, didelio selektyvumo, mažos kainos bei greito atsako [38]. Nekenksmingi organiniai dariniai leidžia stebėti gyvas ląsteles ir organizmus minimaliai sutrikdant gyvas sistemas [39–41]. Naudojant fluorescencinį vaizdavimą galima realiu laiku stebėti lokalius taškus su didele erdvine skyra, o šviesolaidžiai sudaro sąlygas atlikti nuotolinius tyrimus.

Molekuliniai fluorescenciniai jutikliai dažniausiai remiasi vienu iš dviejų principu: fotoindukuota elektorno pernaša (FEP) arba vidine krūvio pernaša (ICT), kuriai priklauso ir sąsūkos indukuota krūvio pernaša (TICT) [42–44].

2.3.1 Fluorescenciniai jutikliai FEP pagrindu

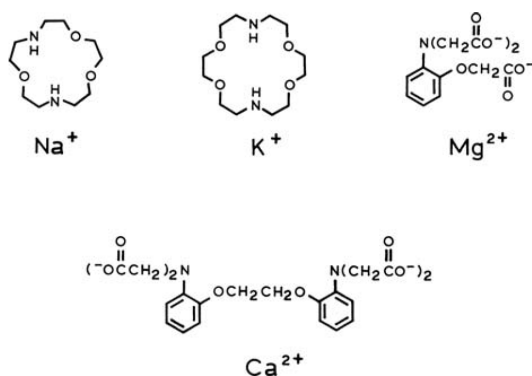
Dažniausiai sutinkami fluorescenciniai jutikliai, veikiantys fotoindukuoto elektrono pernašos principu, yra sudaryti iš fluoroforo ir receptoriaus atskirtų skyrikliu (6 pav. (a)) [45, 46]. Fluoroforo grupė atsakinga už šviesos fotonų sugertį bei fluorescenciją, tuo tarpu receptorius, selektyviai sąveikauja su tam tikrais katijonais. Skyriklio paskirtis yra atskirti donor-akceptorinių grupių krūvį, tačiau išlaikyti pakankamai mažą atstumą tarp jų, leisdamas vykti sparčiai fotoindukuotai elektronų pernašai. Teisingai parinkus donorinį bei akceptorinį fragmentą (parenkami pagal žinomus redukcijos-oksidacijos (redox) potencialus), tokį darinį sužadinus ir pakitus fragmentų *redox* potencialams įvyks elektrono pernaša iš donoro į akceptorius, kuri gesins fluo-



6 pav. Katijonų jutimas fotoindukuotos elektronų pernašos principu [45]. (a) ir (c) atitinka sistemos schemą ir jos energijos lygmenis esant "išjungtai" būsenai, atitinkamai (b) ir (d) vaizduoja "įjungtą" būseną.

rescenciją. Elektriškai neigiamam receptoriui sąveikaujant su teigiamu jonu, pakeičiamas redox potencialas, todėl elektrono pernaša nebevyksta, nes nebėra energetiškai palanki ir fluorescencija yra atstatoma.

Jutimo principą patogiau aiškinti energinių lygmenų diagrama (6 pav. (c) ir (d)). Sužadintus fluoroforą jo elektronas yra perkeliamas iš pagrindinės būsenos į sužadintąją. Elektronais praturtinto receptoriaus HOMO lygmens energija yra didesnė nei fluoroforo HOMO lygmens, todėl likusią vakansiją užpildys elektronas iš receptoriaus. Donoriniui fragmentui prisijungus protoną ar katijoną, jo HOMO lygmens energija sumažėja. Dėl mažesnės energijos elektronas iš donoro nebegali patekti į fluoroforą, todėl FEP gesinimas nebevyksta, atsistato fluoroforo fluorescencija [45, 47].



7 pav. Selektyvūs receptoriniai fragmentai Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} jonams [21].

Norint sukurti selektyvų jutiklį, reikia parinkti tokį receptorių, kuris ne tik būtų elektronų donoras, tačiau kompleksuotų tik su vienos rūšies katijonais (pvz. sensorius, kurio atsakas toks pats esant Na^+ arba K^+ jonams, yra neselektyvus ir sunkiai pritaikomas). Receptoriniai

fragmentai dažnai turi amino grupę, kurios laisvi elektronai sąveikauja su teigiamais jonais [48]. Dažniausiai geru selektyvumu tam tikriems jonams pasižymi ciklinių eterių dariniai [47, 49, 50]. 7 pav. pateiktos įvairių receptorių grupės, selektyviai kompleksuojančios su nurodytais metalų jonais.

Kadangi vykstant FEP elektronas yra pernešamas įvykus optiniam molekulės sužaditimui, sugertyje jos lemiami pokyčiai yra nestebimi, o pakitimai atsiranda tik emisijoje [44].

2.3.2 Fluorescenciniai bei kolorimetriniai jutikliai ICT pagrindu

Priešingai nei FEP grįstiems jutikliams, ICT paremtiems sensoriams skyriklis nėra būtinas, o fluoroforo ir receptoriaus orbitalės gali persikloti. Tokiu atveju vienas galas dažniausiai būna praturtintas elektronais (donoras), o kitas nuskurdintas (akceptorius), todėl darinys įgyja dipolinį momentą. Įvykus tokios molekulės sužaditimui, dėl vidujmolekulinės krūvio pernašos drastiškas elektronų persiskirstymas nulemia stiprius dipolinio momento pokyčius, todėl molekulės, pasižymintios ICT, yra ypatingai jautrios aplinkos poliškumui [51].

Prie tokio jutiklio receptoriaus prisijungus teigiamai dalelei, donorinio fragmento perteklinis krūvis yra surišamas katijono, todėl darinys praranda ICT būsenai būdingas savybes, sugražinama fluoroforo lokaliai būsenos (LE) sugertis bei fluorescencija. Taip pat prisijungęs katijonas, pakeičia darinio dipolinį momentą, todėl fluorescencijoje dažnai stebimas hypsochromatinis spektrų poslinkis [52].

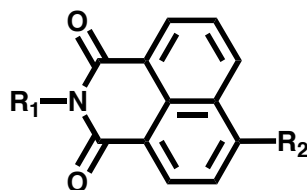
Priešingai nei FEP sistemos, ICT molekulės turi bendrą elektroninę sistemą. Vidujmolekulinės krūvio pernašos įtaka stebima tiek absorbcijoje, tiek emisijoje, todėl prisijungus juntamam analitui, pokyčiai stebimi ir sugerties spektruose (kolorimetrinis jutiklis) [44]. Tokios sistemos turi pranašumą, kadangi spalvos pakeitimą lengva fiksuoti akimi be jokios papildomos įrangos. Taip pat spalvos pokytis bei fluorescencijos spektrų pokyčiai įgalina kurti santykinus jutiklius. Matuojant emisijos signalų santykį, ties dvejais bangų ilgiais (ICT bei lokaliai sužadintos būsenos), galime įvertinti analito koncentraciją, nepaisant jautriosios medžiagos koncentracijos, aplinkos poveikio bei įrangos kalibravimo [48].

2.4 1,8-naftalimidų fotofizikinės savybės

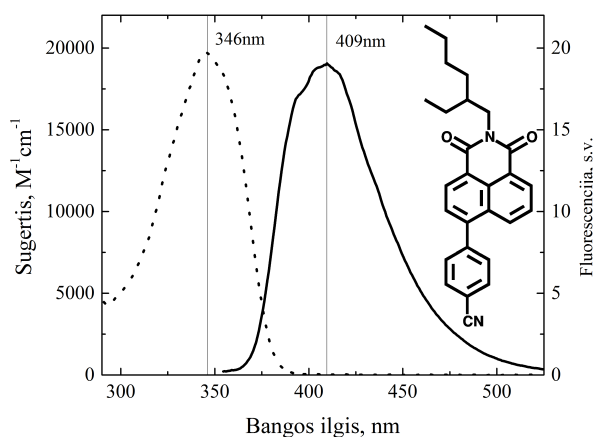
1,8-naftalimidas (8 pav.) yra taikomas antivėžiniuose agentuose, analgetikuose, fluorescenciniuose žymekliuose, fluorescenciniuose jungikliuose bei jutikliuose, lazerių aktyviojoje terpėje, organiniuose šviestukuose kaip elektronų transportinė arba emisinė medžiaga. Ši struktūra pasižymi unikaliomis fotofizikinėmis savybėmis, kurios gali būti nesunkiai reguliuojamos keičiant pakaitus. 1,8-naftalimidas turi dvi vietas (R_1 ir R_2) pakaitams jungti.

4-(4-cianofenil)-N-(2-etilheksil)-1,8-naftalimido fotofizikinės savybės pavaizduotos 9 pav. yra labai artimos grynam 1,8-naftalimidui, kadangi prijungtos grupės yra neutralios ir krūvio šuoliuose nedalyvauja. Iš paveikslo matome, jog naftalimidui būdinga siaura sugerties linija

ties 346 nm ir veidrodinio atspindžio fluorescencijos smailė ties 409 nm.



8 pav. 1,8-naftilimido struktūra bei pakaitų tvirtinimo vietos R_1 ir R_2 .



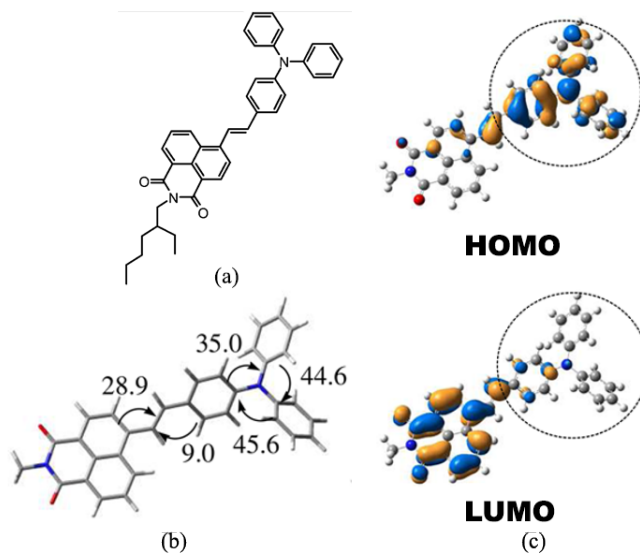
9 pav. 4-(4-cianofenil)-N-(2-etilheksil)-1,8-naftalimido sugerties ir fluorescencijos spektrai.

2.4.1 Akceptorinės naftalenimido darinių savybės

Kadangi 1,8-naftalenimidas yra stiprus akceptorius, jis pasižymi stipria fluorescencija prijungus elektronus atiduodančią (donorinę) grupę prie naftalenimido žiedo [53]. Organinės molekulės, turinčios akceptorinę ir donorinę dalį, yra ypatingai svarbios optoelektronikoje. Pastebimas naftalimido, kaip elektronų akceptoriaus, panaudojimas mažų draustinių tarpų polimeruose, organinėse saulės celėse [54].

10 pav. pavaizduota molekulė (a) su akceptorine 1,8-naftalenimido ir donorine trifenilamino grupėmis, sujungtomis dviguba jungtimi, jos stereometrija (b) bei kvant-mechaniškai sumodeliuoti HOMO ir LUMO būsenų krūvio pasiskirstymai (c) [55]. Iš kvant-cheminių skaičiavimų matyti, jog HOMO orbitalėje didžioji dalis krūvio yra trifenilamino dalyje. Taip pat aiškiai regima vidujmolekulinė krūvio pernaša į naftalenimido fragmentą molekulę sužadinus. Ši pernaša lemia stiprią ilgabangę sugertį 455–474 nm ruože [55].

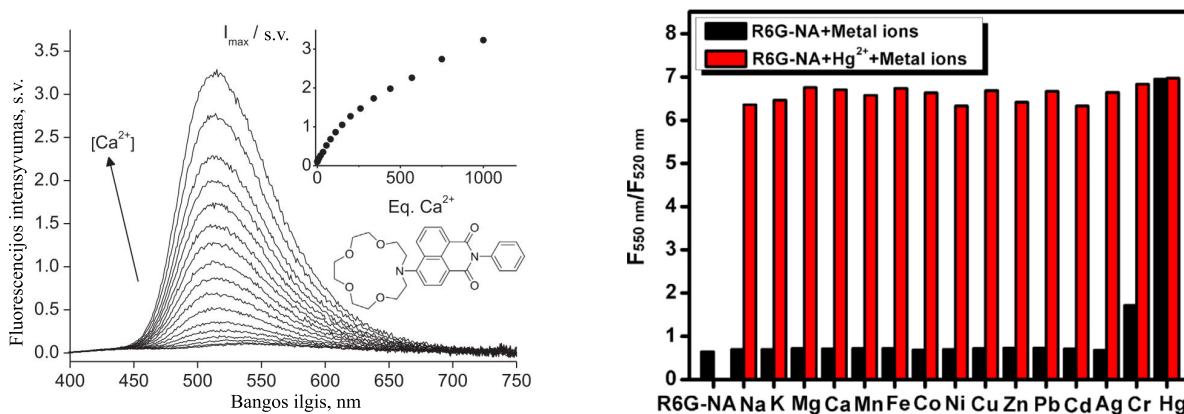
Varijuojant skirtingo poliškumo grupėmis, galima sustiprinti arba susilpninti darinio fluorescencijos intensyvumą bei keisti Stokso poslinkį [55, 56].



10 pav. 4-((E)-2-(N-(2-etilheksil)-1,8-naftalimid-4-il)vinil)fenil)benzenamino struktūra (a), optimizuota molekūlės geometrija (b), HOMO ir LUMO lygmenų krūvio pasiskirstymas (c) [55].

2.4.2 Metalų jutikliai 1,8-naftalimido pagrindu

Pastaruoju metu pasirodo daug naujų fluorescencinių metalų jonų jutiklių, veikiančių FEP principu ir naudojančių 1,8-naftalimidą kaip fluoroforą [11, 57–59].



(a) Naftalenimido darinio su ciklinio eterio receptoriumi fluorescencijos spektrai didinant Ca^{2+} jonų koncentraciją tirpale. Įklajoje smailės intensyvumo priklausomybė nuo Ca^{2+} koncentracijos [44].

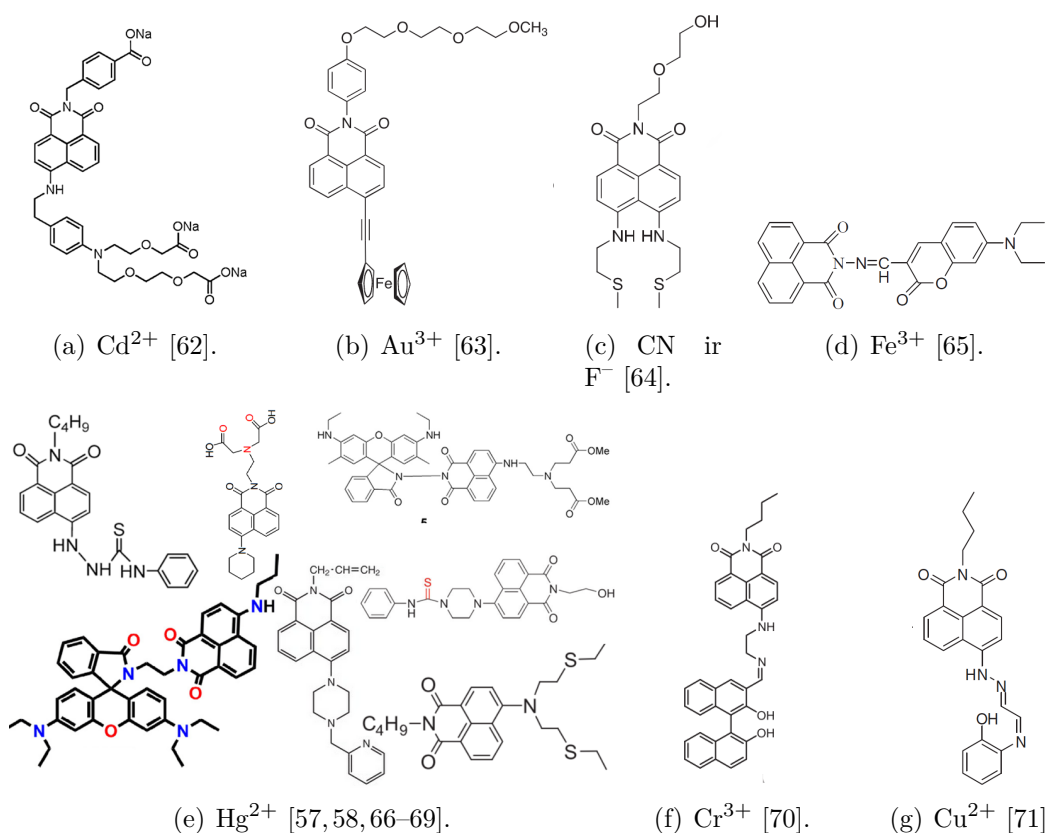
(b) Fluorescencinio katijonų jutiklio naftalenimido pagrindu atsakas į įvairius katijonus (juodi stulpeliai) ir atsakas į katijonų ir Hg^{2+} mišinį (raudoni stulpeliai) [58].

11 pav. Naftalimido darinių fluorescencinės savybės į sistemą įterpus metalų jonų.

Dauguma katijonų jutiklių veikia anksčiau aptartu FEP mechanizmu, kur kas rečiau jų veikimas paremtas vidujmolekuline krūvio pernaša. Dažniausias šių jutiklių atsakas - fluorescencijos išaugimas, proporcingas katijonų koncentracijai (11 pav. (a)). Geras metalų jonų jutiklis turi pasižymėti aukštu selektyvumu vienam jonui. Selektyvumą patogu vaizduoti atsako

su įvairių metalų jonais histograma (11 pav. (b)). Šiuo atveju matome, jog gyvsidabrio jonai sukuria beveik 10 kartų stipresnį signalą nei kitų metalų jonai. Taip pat stebima, jog signalą sukelia ir chromo jonai, tiesa, daug silpnesnį, todėl didelė chromo koncentracija gali trukdyti detektuoti gyvsidabrio jonus. Raudonais stulpeliais pažymėti atsako signalai į gyvsidabrio ir kito metalo jonų mišinį. Šie duomenys leidžia įsitikinti, jog kiti katijonai mišinyje neturi įtakos Hg^{2+} detekcijai.

Literatūroje galima rasti įvairių jonų jutiklių 1,8-naftalimido pagrindu su skirtingomis donorinėmis receptoriaus grupėmis, tokių molekulių pavyzdžiai pateikti 12 pav. Ne visais atvejais jutiklių atsakas - fluorescencijos išaugimas. Kai kurie jutikliai veikia fluorescencijos gesinimo principu [60, 61].



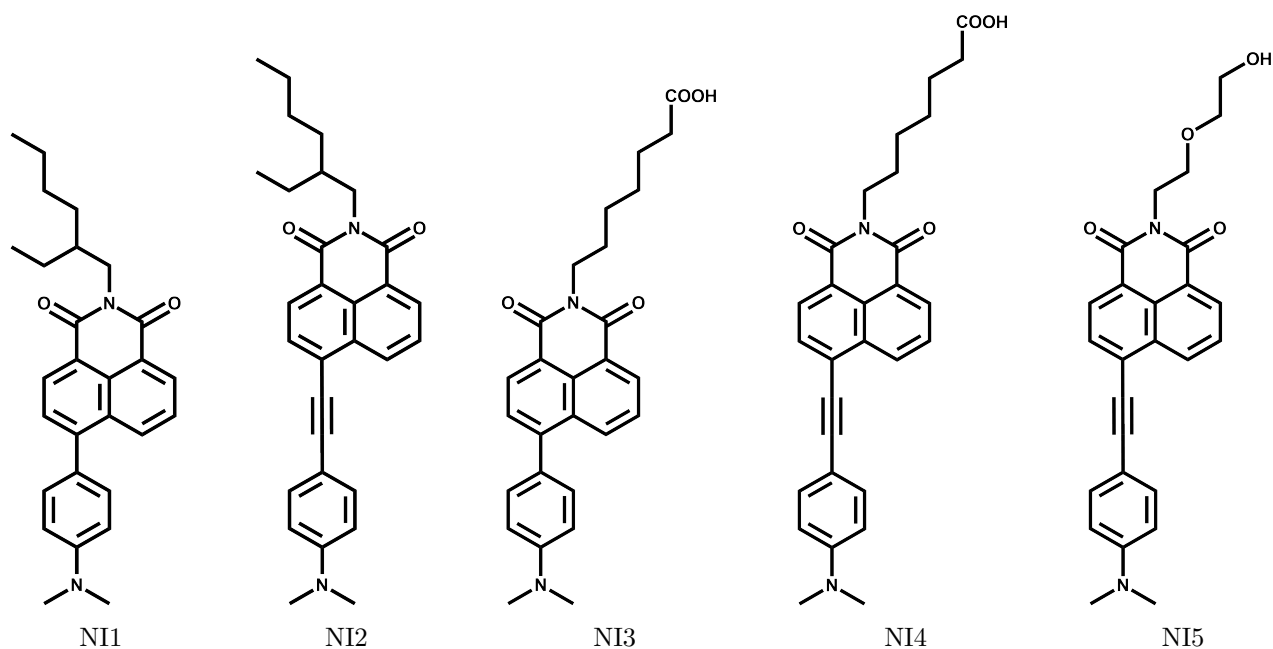
12 pav. Žinomi įvairių metalų jonų fluorescencinių jutiklių naftalimidų pagrindu pavyzdžiai.

Esamų jutiklių atsako signalas dažniausiai išauga ne daugiau 10-ties kartų lyginant su kitų jonų sukeltu signalu. Kita problema - jutiklių veikiančių vandeningose terpėse trūkumas dėl protonacijos sukulto fotoluminescencijos gesinimo. Šio darbo tikslas yra ištirti naujų naftalimido ir dimetilanilino darinių fotofizikines savybes, paaiškinti jų prigimtį, bei ištirti molekulių perspektyvas taikant jas kaip fluorescencinius jutiklius, pageidautinai vandeningose terpėse.

3 Eksperimento metodikos

3.1 Tirtos medžiagos

Darbo metu buvo tiriami nauji dipoliniai dariniai su akceptoriniu 1,8-naftalimido kamieniu ir donoriniais dimetilanilino(DMA) pakaitais. Molekulės susintetintos D. Gudeikos, prof. V. Gražulevičiaus vadovaujamoje KTU Organinės chemijos katedros grupėje. Junginiai pasirinkti dėl anksčiau pastebėtos vidujmolekulinės krūvio pernašos dariniuose, bei dimetilanilino savybės selektyviai sąveikauti su specifiniais metalų jonais. Molekulių struktūrinės formulės bei kodiniai pavadinimai pavaizduoti 13 pav.



13 pav. Struktūrinės tirtų darinių formulės bei jų kodiniai pavadinimai. NI1 - 4-(4-dimetilaminofenil)-N-(2-etilheksil)-1,8-naftalimidai, NI2 - 4-((4-(dimetilamino)fenil)etiril)-N-(2-etilheksil)-1,8-naftalimidai, NI3 - 4-((4-(dimetilamino)fenil)etiril)-N-(2-heksil-karboksil)-1,8-naftalimidai, NI4 - 4-(4-dimetilaminofenil)-N-(2-heksil-karboksil)-1,8-naftalimidai, NI5 - 4-(4-dimetilaminofenil)-N-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1,8-naftalimidai.

Visose tirtose molekulėse naftalimido kamienas yra fluoroforas, t.y. jis atsakingas už šviesos sugertį bei emisiją, todėl sugerties spektruose turėtume matyti sugertį bei fluorescenciją, lemtą elektroninių šuolių tarp 1,8-naftalimido lokalių būsenų (lokalių šuolių). Lokalių šuolių energija nepriklauso nuo aplinkos poliškumo, sugerties bei emisijos smailės yra siauros ir dažnai pasižymi vibronine struktūra.

Taip pat molekulės turi elektronų donorinę dimetilamino grupę, todėl molekulė įgauna dipolinį momentą bei gali įvykti krūvio pernaša iš donorinės grupės į elektronų akceptorinį kamieną. Vykstant vidujmolekulinei krūvio pernašai susidaro naujos krūvio pernašos (ICT) būsenos, tarp kurių galimi elektroniniai šuoliai (krūvio pernašos šuoliai). Papildomi CT šuoliai

lemia naujų juostų sugertyje bei fluorescencijoje atsiradimą. Paprastai šios juostos sugertyje atsiranda ilgesnių bangų srityje, yra išplitę, o jų pozicija priklauso nuo tirpiklio poliškumo. Krūvio pernašos spindulinei emisijai būdinga: bestruktūres, išplitusios smailės, didelis Stokso poslinkis, stipri spektro priklausomybė nuo terpės poliškumo [72]. Yra žinoma, jog krūvio pernaša iš dimetilamino yra nulemta šios grupės susisukimu, todėl su fenilo žiedu ji sujungta lanksčia vienguba jungtimi [73].

4-(4-dimetilaminofenil)-N-(2-etilheksil)-1,8-naftalimide (NI1) donorinis dimetilaminofenilo fragmentas prijungtas ketvirtoje pozicijoje per viengubą jungtį, todėl fragmentai gali suktis (molekulėje yra dvi susisukimo pozicijos: tarp naftalimido ir fenilo bei tarp fenilo ir dimetilamino). Tuo tarpu 4-((4-(dimetilamino)fenil)etiril)-N-(2-etilheksil)-1,8-naftalimide (NI2) dimetilaminofenilo grupė 4-toje pozicijoje prijungta per konjuguotą trigubą acetileno jungtį, kuri sutvirtina struktūrą. Ši molekulė yra ilgesnė, plokščia (išskyrus besisukiojančią dimetilamino grupę), labiau konjuguota bei turi didesnę dipolinį momentą. Dėl šių savybių toks darinys turi pasižymėti didesniu jautriu terpės poliškumui nei NI1.

Abu junginiai turi viršuje prikabinatą 2-etilheksil grupę, kuri pagerina medžiagų tirpumą organiniuose tirpikliuose.

NI3 - 4-((4-(dimetilamino)fenil)etiril)-N-(2-heksil-karboksil)-1,8-naftalimidas, NI4 - 4-(4-dimetilaminofenil)-N-(2-heksil-karboksil)-1,8-naftalimidas atitinka NI1 ir NI2 molekules, skiriasi tik tirpumo galūnė 9-toje pozicijoje. Šiuo atveju prijungta heptano karboksirūgštis turėtų pagerinti molekulių tirpumą vandenyje bei protiniuose tirpikliuose.

NI5 - 4-(4-dimetilaminofenil)-N-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1,8-naftalimidas, taip pat skiriasi nuo NI2 molekulės tik tirpumo galūne, kuri skirta padidinti medžiagų tirpumą vandeniniuose tirpikliuose.

Tirpumui pagerinti skirti fragmentai yra prijungti per ilgą, nekonjuguotą alkilinę grupę, todėl medžiagų fotofizikinėms savybėms didelės įtakos neturėtų turėti.

Atliekant solvatochromatinius matavimus buvo pasirinkti aštuoni skirtingą poliškumą bei klampumą turintys tirpikliai: cikloheksanas (chex), toluenas (TOL), chloroformas (chlor), dichlormetanas (DCM), tetrahidrofuranas (THF), acetonas (aceton), acetonitrilas (ACN) bei dimetil-sulfoksidas (DMSO). Tirpiklių savybės pateiktos 1 lentelėje. Visi naudoti tirpikliai buvo spektroskopinio grynumo.

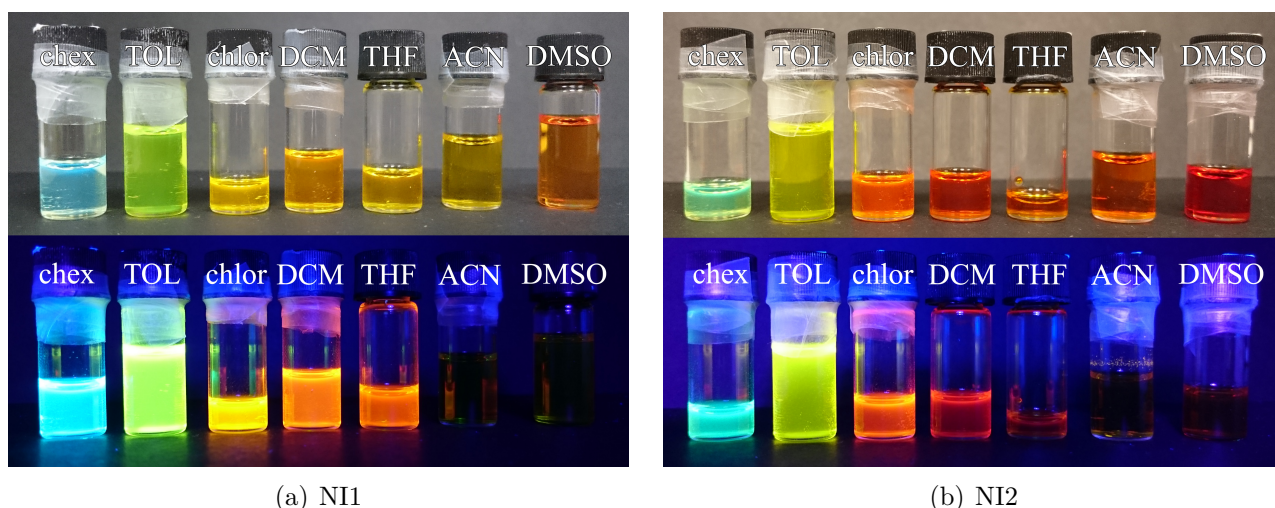
Iš pradžių buvo pagaminti didelės koncentracijos tirpalai (10^{-3} M), 14 pav. pavaizduoti NI1 ir NI2 tirpalai esant paprastam ir ultravioletiniam (UV) apšvietimams. Deja, iš pasirinktų tirpiklių, NI3 ir NI4 dariniai tirpo tik dimetil-sulfokside ir vandenyje. NI5 molekulė sunkiai tirpo cikloheksane ir buvo linkusi agreguotis, todėl koncentratas buvo gaminamas mažesnės koncentracijos (2×10^{-4} M). Prieš atliekant fotosavybių nustatymo matavimus bandiniai skiedžiami (iki 10^{-6} – 10^{-5} M koncentracijos) norint išvengti antrinės sugerties bei agregavimosi [19]. Organinių molekulių foto šuolių energijos atitinka artimąją UV spinduliuotę, kurią sugeria paprastas stiklas, todėl matavimai atliekami šiai spinduliuotei laidžiose kvarcinėse kiuvetėse.

1 lentelė. Naudotų organinių tirpiklių savybės [74].

Pavadinimas	Trumpinys	Klampa, μ	Dielektrinė konstanta, ϵ	Dipolinis momentas, D
Cikloheksanas	chex	0,98	2,02	0
Toluenas	TOL	0,59	2,40	0,37
Chloroformas	chlor	0,58	4,81	1,04
Dichlormetanas	DCM	0,45	9,08	1,60
Tetrahidrofuranas	THF	0,55	7,6	1,75
Acetonas	aceton	0,32	20,7	2,88
Acetonitrilas	ACN	0,37	37,5	3,92
Dimetil sulfoksidas	DMSO	1,996	46,7	3,96
Vanduo	H ₂ O	0,91	78,54	1,84
Etanolis	etn	1,09	24,6	1,7

Metalių jonų jutimo savybių tyrimams buvo parinkti pereinamųjų metalų jonai: mangano(II) (Mn^{2+}), geležies(II) (Fe^{2+}), kobalto(II) (Co^{2+}), nikelio(II) (Ni^{2+}), vario(II) (Cu^{2+}), cinko(II) (Zn^{2+}), cirkonio(IV) (Zr^{2+}), sidabro(II) (Ag^{2+}), kadmio(II) (Cd^{2+}), gyvsidabrio(II) (Hg^{2+}) ir švino(II) (Pb^{2+}). Metalų perchlorato (heksa)hidrato druskos buvo ištirpintos tetrahidrofurano tirpiklyje.

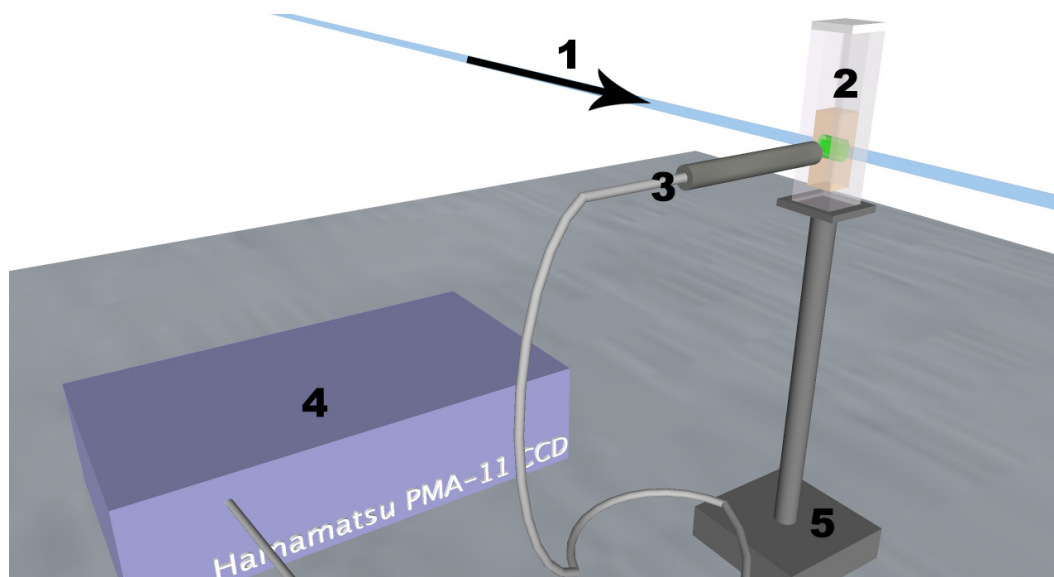
Gyvsidabrio jonų jutimui įvairaus poliškumo terpėse, Hg^{2+} druska buvo tirpinama visuose anksčiau paminėtuose tirpikliuose, iš kurių cikloheksane, toluene, chloroforme ir dichlormetane ji netirpo, todėl eksperimentams šiuose tirpikliuose buvo naudojamas Hg^{2+} druskos tirpalas acetonitrile, kuris puikiai maišosi su minėtaisiais tirpikliais. Metalų druskos matavimams naudojamos tik šviežiai ištirpintos, kadangi kitą dieną dažnai iškrisdavo nuosėdos.



14 pav. Paruošti tiriamų medžiagų didelės koncentracijos (10^{-3} M) tirpalai skirtinguose tirpikliuose esant įprastam bei ultravioletiniam apšvietimui.

3.2 Sugerties ir fluorescencijos spektrų matavimas

Sugerties priklausomybės nuo bangos ilgio išmatuotos spektrometru *PerkinElmer Lambda 950*. Sugerties intensyvumas vaizduojamas absoliutiniais ekstincijos koeficiento vienetais $M^{-1} cm^{-1}$, o bangos ilgis - nanometrais (nm).



15 pav. Fluorescencijos matavimo principinė schema. 1 - žadinantysis spindulys iš monochromatoriaus; 2 - kvarcinė kiuvetė su bandiniu; 3 - šviesolaidis į spektrometrą; 4 - spektrometras ir analizatorius *Hamamatsu PMA-11 CCD*; 5 - kiuvetės laikiklis.

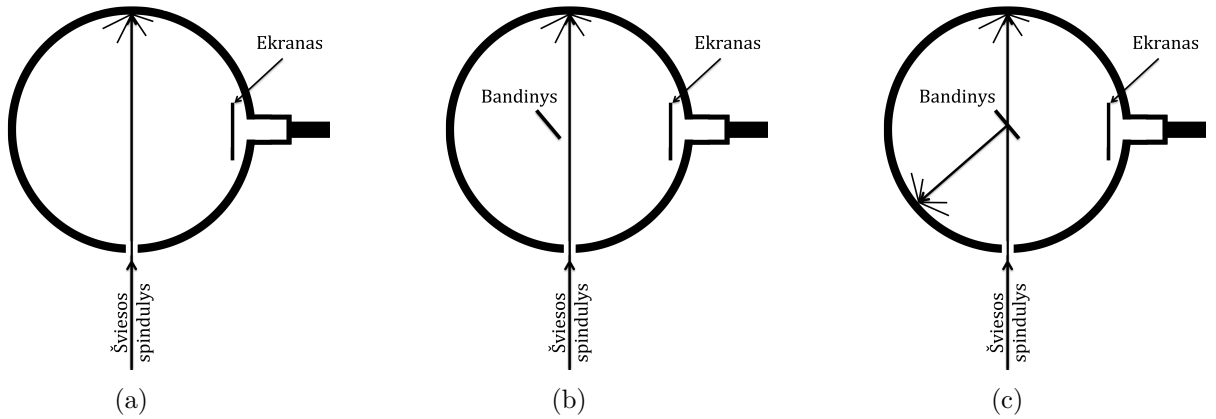
Fluorescencijos spektrai registruojami santykiniais vienetais (s.v.) spektrometru *Hamamatsu PMA-11 CCD*. Principinė fluorescencijos matavimo schema pavaizduota 15 pav. Bandinys žadinamas monochromatine spinduliuote, kurios bangos ilgis (parenkamas monochromatoriumi) atitinka tiriamos molekulės sugerties maksimumą. Fluorescencija surenkama 90° kampu, norint išvengti žadinančiosios spinduliuotės patekimo į spektrometrą.

Kadangi fluorescencijos intensyvumas nustatomas santykiniais vienetais, norint išlaikyti matavimų tikslumą, metalų jonai į bandinį įterpiami nejudinant matavimo įrangos bei kiuvetės.

Duomenų analizė atlikta kompiuterine programa *Origin 9.0*.

3.3 Fluorescencijos kvantinio našumo nustatymas

Tiriamų molekulių kvantinis našumas nustatomas integruojančios sferos metodu. Integruojančios sferos vidus padengtas $BaSO_4$ danga, difuziškai atspindinčia beveik 100% šviesos plačiame spektriniame intervale (350–1000 nm). Dėl daugybės atspindžių šviesos intensyvumas sferoje yra homogeniškas (vienodas bet kuriame paviršiaus taške), todėl spektrometru detektuojamas fluorescencijos signalas yra proporcingas visai bandinio fluorescencijai. Bandinio žadinimui ir fluorescencijos registravimui naudojama ta pati įranga, kaip ir fluorescencijos spektrų matavimams, tik bandinys talpinamas į integruojančią sferą.



16 pav. Kvantinės išeigos matavimo integruojančios sferos metodu konfigūracijos: (a) sfera tuščia, (b) bandinys patalpintas į sferą, tačiau žadinimo spindulys nukreipiamas į sferos sienelę, (c) bandinys sferoje, žadinimo spindulys nukreiptas į bandinį.

Integruojančiosios sferos metodo esmė - fluorescencijos spektrų matavimas trijose skirtingose sferos konfigūracijose (16 pav.). Pirmoji (A) konfigūracija (16 (a) pav.): kai bandinio sferoje nėra, matuojamas žadinančiojo šaltinio spektras. B konfigūracijoje (16 (b) pav.) spektras matuojamas, kai bandinys yra sferoje, tačiau žadinančioji spinduliuotė nukreipta ne į bandinį, o į sferos sienelę. Trečiojoje konfigūracijoje (16 (c) pav.) žadinantysis spindulys nukreipiamas tiesiai į bandinį, esantį sferos viduje. Priešais šviesolaidį yra statomas BaSO_4 ekranas, kad į detektorių nepatektų vieną kartą atsispindėję fotonai. Išmatavus spektrus trijose konfigūracijose, kvantinis našumas apskaičiuojamas pagal formulę:

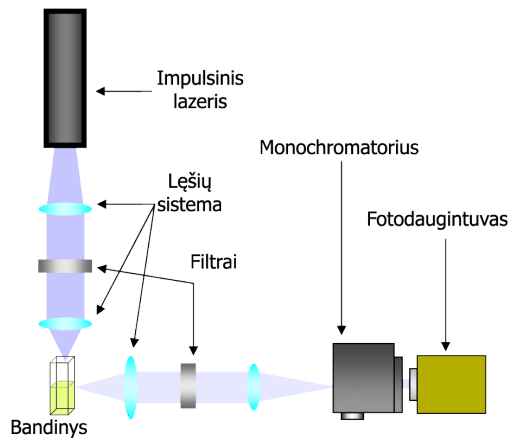
$$\gamma = \frac{P_C + \frac{L_C}{L_B} P_B}{L_A \left(1 - \frac{L_C}{L_B}\right)} \quad (3.3.1)$$

čia L (atitinkamai A, B ir C konfigūracijose) - po žadinančiojo spindulio spektru esantis suintegruotas plotas, P – plotas, esantis po bandinio FL spektru [75]. Skaičiavimai atliekami kompiuterine programa *Origin 7.5*.

3.4 Sužadavimo relaksacijos trukmių nustatymas

Fluorescencijos gesimo trukmių matavimai buvo atliekami naudojant laike koreliuoto pavienių fotonų skaičiavimo techniką (angl. k. *time-correlated single-photon counting*, TCSPC). Žadinančiuoju spinduliu sužadinus bandinį, po tam tikro laiko bandinys išspinduliuoja fotoną. Daug kartų kartojant žadinimą ir registruojant laiką, po kurio išspinduliuojamas fotonas, gaunama histograma, parodanti bandinio fluorescencijos intensyvumo evoliuciją laike [76].

Tyrimo metodikos principinė optinė schema pateikta 17 pav. Bandinio žadinimui naudojamas impulsinis puslaidininkinis lazeris, kuris išspinduliuodamas šviesos impulsą taip pat perduoda sinchronizacijos signalą laiko-įtampos keitikliui. Žadinimui parenkamas toks laze-



17 pav. Fluorescencijos gesimo trukmių nustatymo laike koreliuoto pavienių fotonų skaičiavimo metodu principinė optinė schema.

ris, kurio spinduliuotės bangos ilgis yra artimas bandinio sugerties maksimumui. Sužadintos bandinio molekulės po tam tikro laiko išspinduliuoja žemesnės energijos fotonus. Žadinimo bei fluorescencijos spinduliuotės fokusuojamos lęšių sistema, o interferenciniai filtrai užtikrina, jog fotodaugintuvo nepasieks žadinančioji spinduliuotė. Monochromatoriumi išskiriame bangos ilgių ruožą, būdingą matuojamo bandinio fluorescencijai, kuris pateks į fotodaugintuvą. Fotodaugintuve užfiksuotas fotonas stabdo laiko-įtampos keitiklį, o įtampos vertė, atitinkanti laiką tarp sužadinimo ir išspinduliavimo, yra analizuojama daugiakanaliniame analizatoriuje. Po to duomenis analizatorius suskirsto į kanalus pagal amplitudę ir juos sumuoja. Eksperimentas vykdomas, kol užfiksuojama 10000 fotonų ties tikimiausia laiko verte. Duomenys pateikiami kaip fotonų skaičiaus histograma nuo laiko, vaizduojanti bandinio fluorescencijos gesimą. Duomenys apdorojami ir fluorescencijos gesimo trukmės apskaičiuojamos kompiuterine programa *Matlab*. Spindulinio ir nespindulinio gesimo trukmės apskaičiuojame pagal formules:

$$\tau_{sp} = \frac{\tau}{KN}, \quad (3.4.1)$$

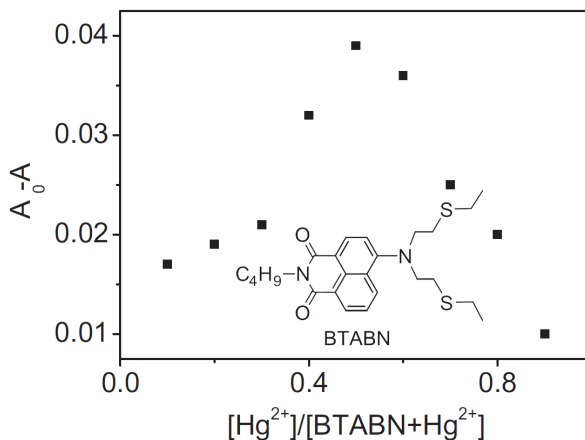
$$\tau_{nsp} = \frac{\tau}{1 - KN}, \quad (3.4.2)$$

čia τ_{sp} - spindulinės rekombinacijos trukmė, τ_{nsp} - nespindulinės rekombinacijos trukmė, KN - molekulės kvantinis našumas.

3.5 Stechiometrijos nustatymas Džobo grafiko metodu

Metalo jonų kiekis, prisijungiantis prie tiriamų molekulių, nustatomas analizuojant Džobo grafiką. Džobo grafikas sudaromas keičiant dvinario komplekso sudedamųjų dalių santykinę koncentracijas, išlaikant bendrą abiejų dalių koncentraciją konstanta ir fiksuojant fizikinį dydį, atitinkantį išskirtinę susidariusio komplekso savybę (pvz. pakitę sugerties ar fluorescencijos

spektrai) [77]. Džobo grafiko smailės pozicija atitinka kompleksuojančių molekulių stochiometrijos koeficientą (18 pav.).



18 pav. Džobo grafikas, demonstruojantis 1:1 naftalenimido darinio ir gyvsidabrio jonų stochiometriją [68].

Metodo tikslumui palaikyti turi būti išpildomos tokios sąlygos:

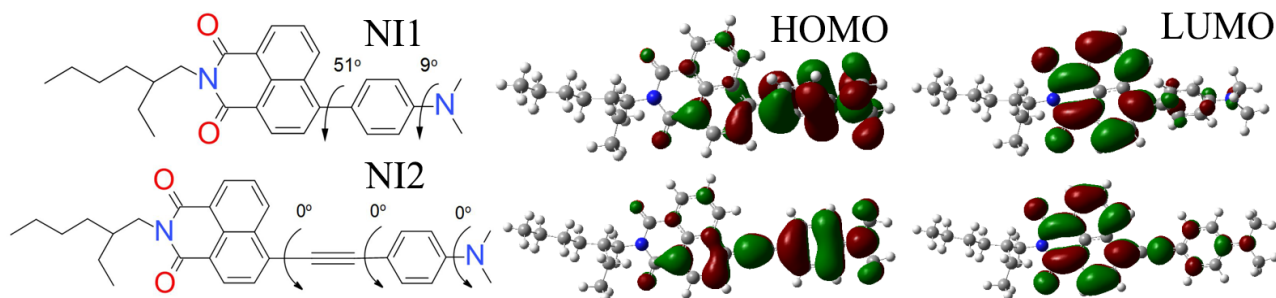
- sistemoje turi galioti Lamberto-Bero dėsnis;
- suminė abiejų medžiagų koncentracija turi išlikti pastovi;
- tirpalo pH ir joninis stipris turi išlikti pastovus;
- turi susidaryti tik vienos rūšies kompleksas.

Stochiometrijos tyrimams paruošiamos kiuvetės su skirtingomis tiriamos molekulės koncentracijomis ($[NI] = 0-20 \mu M$). Išmatuojami fluorescencijos ir sugerties pradiniai spektrai. Kitu etapu į kiekvieną kiuvetę įterpiama tokia metalo jonų koncentracija, kad suminė molekulės ir jonų koncentracija $[NI + Metalas]$ būtų lygiai $20 \mu M$. Pakartotinai atliekami sugerties bei fluorescencijos spektrų matavimai. Džobo grafike atidedami signalų skirtumai, o smailės padėtis grafike atitinka metalo ir molekulės stochiometriją.

4 Rezultatai ir jų aptarimas

4.1 Teoriniai skaičiavimai

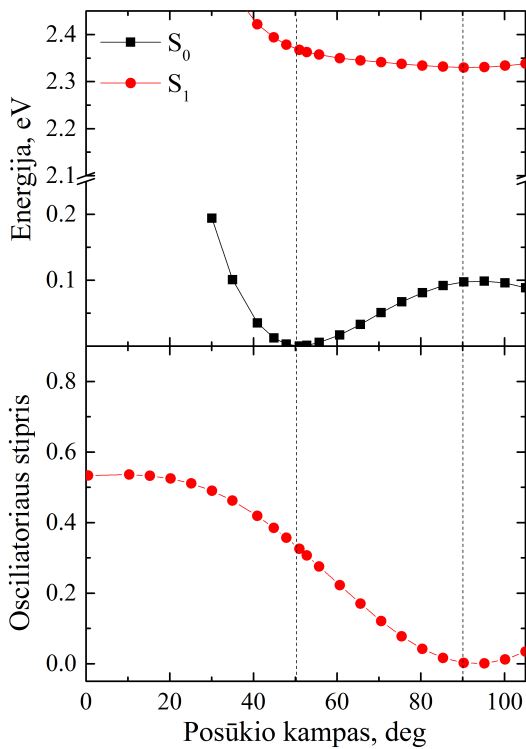
Teoriniai DFT (ang.k. density functional theory) skaičiavimai buvo atlikti molekulėms NI1 ir NI2 Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedroje, doc. A. Gruodžio grupėje naudojant *Gaussian 09* programinį paketą. 19 pav. pavaizduotos molekulių optimizuotos geometrijos bei krūvio tankio pasiskirstymas HOMO bei LUMO būsenoms.



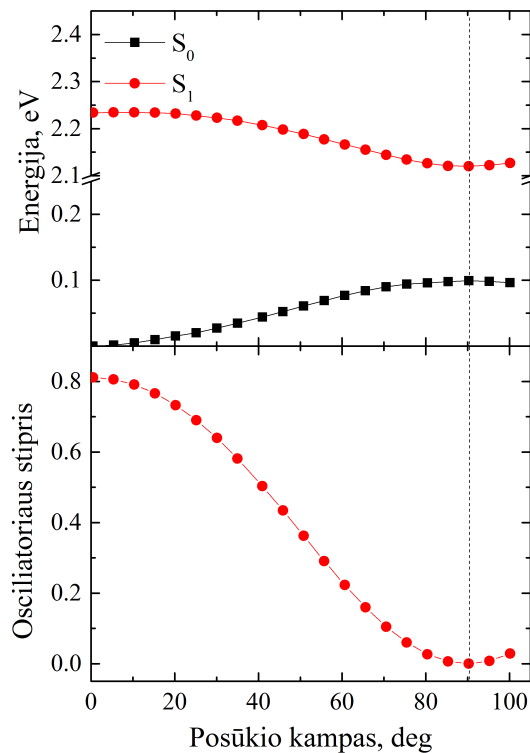
19 pav. Darinių NI1 ir NI2 optimizuotos geometrijos bei apskaičiuotos krūvio tankio pasiskirstymas HOMO ir LUMO molekulinėms orbitalėms.

Naftalimido darinyje su vienguba jungtimi, DMA funkcinė grupė yra pasisukusi 51° kampu naftalimido kamieno atžvilgiu. DMA fragmente, dimetilamino grupė yra pasisukusi 9° kampu benzeno žiedo atžvilgiu. Tuo tarpu NI2 molekulės konfigūracija yra plokščia. Abiejose molekulėse HOMO būsenoje krūvis pasiskirstęs tarp akceptorinio naftalimido ir donorinio DMA fragmentų, su didesne dalimi krūvio tenkančia DMA grupei. Tuo tarpu LUMO būsenos elektronų tankis lokalizuojasi pagrindinė naftalimido kamiene. Taip pat NI2 atveju, šiek tiek krūvio yra ir ant ilgesnės jungties (acetileno). 9-toje naftalimido pozicijoje prijungtoje tirpumo etilheksil grupėje krūvio nėra, todėl pakitusi galūnė krūvio pasiskirstymo turėtų nedaryti įtakos (NI3 atitiks NI1, o NI4 ir NI5 - NI2 molekulės krūvio pasiskirstymą).

Norint suprasti skirtingų konformacijų įtaką molekulės būsenų energijai bei šuoliams tarp būsenų, DFT skaičiavimai buvo atlikti keičiant posūkio kampą tarp naftalimido ir donorinio DMA pakaito fragmentų. 20 pav. pateiktos nesužadintos S_0 ir sužadintos S_1 būsenų energijos ir atitinkamo šuolio oscilatoriaus stiprio priklausomybės nuo kampo tarp fragmentų. Didžiausias galimas posūkio kampas šuoliui iš S_0 būsenos yra apribotas visos molekulės energijos, kuri yra šiluminės energijos $k_B T$ eilės, kur k_B yra Boltzmano konstanta, o T - temperatūra (kambario temperatūroje $k_B T \approx 25$ m eV). Kambario temperatūroje NI1 darinio posūkio kampo diapazonas nesužadintoje būsenoje 43–63°. NI2 molekulės atveju nesužadintos būsenos kampų diapazonas siekia 0–32° kampus. Sužadintoje būsenoje abi molekulės susisuka sudarydamos 90° kampą. Vykstant sąsūkai krūvis yra pernešamas iš donorinio fragmento į akceptorinį ir atskiriamas, t.y. įvyksta sąsukos indukuota vidujmolekulinė sąsukos krūvio pernaša (TICT). Mažiausios energijos šuolio $S_0 \rightarrow S_1$ esant 90° posūkio kampui oscilatoriaus stipris lygus 0, todėl statme-



(a) NI1



(b) NI2

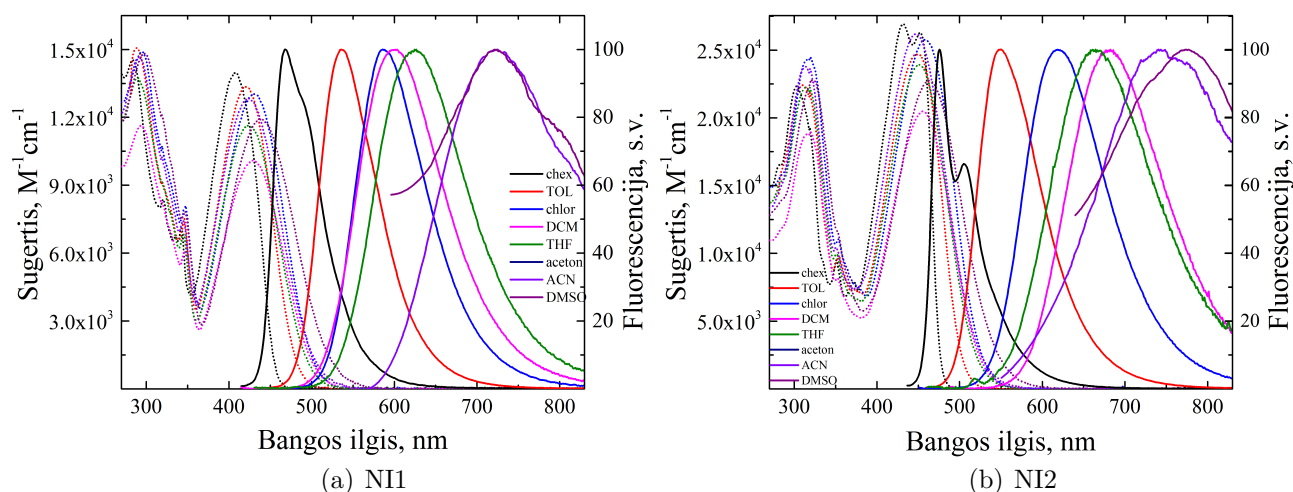
20 pav. Apskaičiuotos nesužadintos (S_0) ir sužadintos (S_1) būsenų energijos bei atitinkamo šuolio osciliatoriaus stipriai NI1 (a) ir NI2 (b) dariniams THF tirpale esant skirtingiems kampams tarp naftalimido ir DMA fragmentų.

nai susisukusių fragmentų atveju šuolis yra draudžiamas. Didžiausi, šuolio iš nesužadintos į sužadintą būseną, osciliatoriaus stipriai NI1 ir NI2 molekulėms yra atitinkamai 0,4 ir 0,81.

4.2 Naftalimido darinių fotofizikinės bei solvatochrominės savybės

Teoriniai skaičiavimai rodo stiprią krūvio pernašą bei fragmentų susisukimą donor akceptoriniuose naftalimido ir dimetilanilino dariniuose, todėl jų fotofizikinės savybės turėtų priklausyti nuo aplinkos poliškumo ir klampos. Siekiant ištirti terpės įtaką fotofizikinėms darinių savybėms, molekulės buvo ištirpintos skirtingus parametrus turinčiuose aprotiniuose tirpikliuose: cikloheksane (chex), toluene (TOL), chloroforme (chlor), dichlormetane (DCM), tetrahidrofurane (THF), acetone, acetonitrile (ACN) ir dimetil-sulfoksido (DMSO). Deja, NI3 ir NI4 dariniai netirpo jokiam tirpiklyje, išskyrus labai polinį DMSO. Tokio prasto medžiagų tirpumo priežastimi gali būti 9-toje pozicijoje pritvirtintas heptano rūgštis fragmentas, kuris yra linkęs sudaryti vandenilinius ryšius, todėl medžiaga netirpsta aprotiniuose tirpikliuose.

Išmatuoti sugerties bei fluorescencijos spektrai NI1 ir NI2 pateikiami 21 pav. Dėl panašios struktūros, NI5 darinio sugerties bei fluorescencijos spektrai skirtingose terpėse atitinka NI2 darinį, todėl pateikti priede Nr. 1.

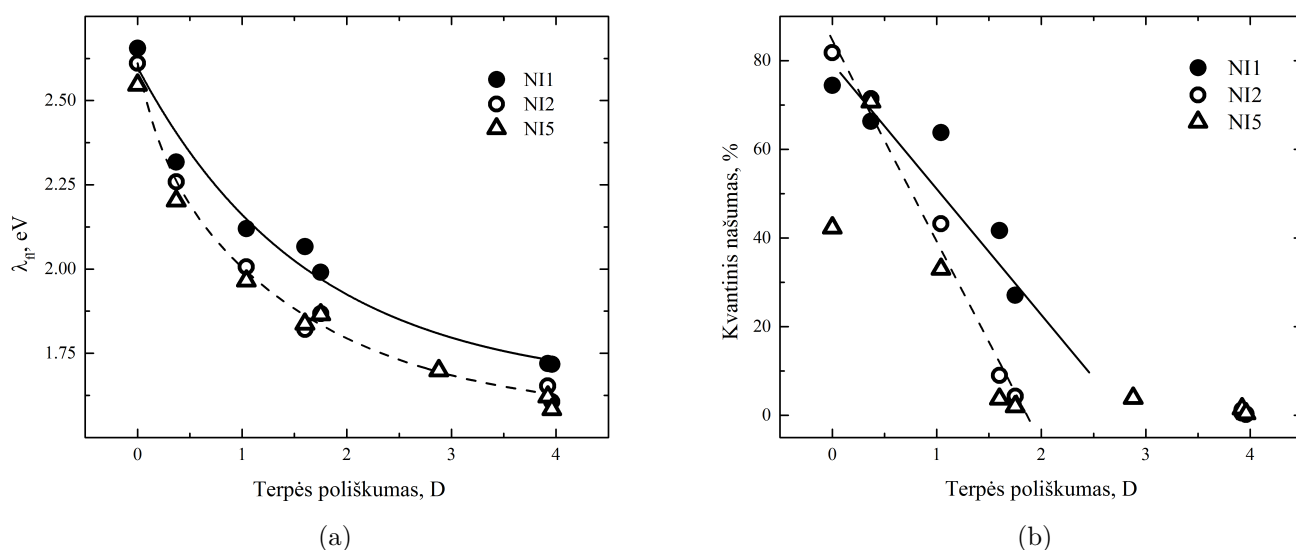


21 pav. Tirtų medžiagų (NI1 - (a), NI2 - (b)), ištirpintų skirtingo poliškumo tirpikliuose, sugerties (grafiko kairėje pusėje, punktyrinės linijos) bei normuoti fluorescencijos (grafiko dešinėje pusėje) spektrai.

Sugerties spektrai abiejų medžiagų atveju yra panašūs, tiesa, kaip ir tikėtasi, dėl didesnės konjugacijos molekulės su triguba acetileno jungtimi (NI2) spektrai yra šiek tiek (~ 20 nm) pasislinkę į trumpabangę sritį bei pasižymi dvigubai didesniu osciliatoriaus stipriu (patvirtina teorinius skaičiavimus). Medžiagų absorbcijoje galima išskirti keletą pagrindinių smailių. Trumpabangėje UV srityje (~ 300 nm NI1 darinyje ir ~ 315 nm - NI2 ir NI5 dariniuose) esančios sugerties smailės gali būti priskirtos DMA fragmentui [78]. Regimojoje srityje (400–450 nm) matomos smailės plačios ir bestruktūrės, o jų padėtis kinta esant skirtingo poliškumo tirpikliams, todėl jos siejamos su vidujmolekulinės krūvio pernašos tarp naftalimido ir dimetilamino grupių būsenomis (ICT) [79]. Taip pat svarbu pastebėti mažą, siaurą smailę ties 350 nm, kurios padėtis nekinta skirtinguose tirpikliuose, ji atitinka elektrono šuolius tarp lokalių būsenų (LE) 1,8-naftalimido fragmente [80].

Žymūs solvatochrominiai pokyčiai stebimi fluorescencijos spektruose. Didėjant terpės poliškumui emisijos spektrai perkloja plačią regimojo spektro srities dalį (nuo 467 nm, esant nepoliniam cikloheksano tirpikliui, iki 783 nm, esant stipriai poliniam dimetil sulfoksido (DMSO) tirpikliui). Visų bandinių fluorescencijos spektruose stebimos smailės yra plačios, bestruktūrės bei pasižyminčios dideliu Stokso poslinkiu, kuris didėja didėjant aplinkos poliškumui, todėl priskiriamos krūvio pernašos būsenai [69]. Nepoliniame cikloheksano tirpiklyje NI2 ir NI5 molekulių fluorescencijos bei sugerties spektruose matomi vibronai, patvirtina plokštesnę, labiau konjuguotą darinio struktūrą.

Fluorescencijos smailės padėties, išreikštos elektronvoltais, priklausomybė nuo terpės poliškumo NI1, NI2 ir NI5 molekulėms pateiktos 22 pav. (a) grafike. Molekulių NI2 ir NI5 fluorescencijos spektrai aproksimuojasi ta pačia kreive, taip patvirtindami, jog tirpumo galūnė neturi didelės įtakos molekulių HOMO ir LUMO būsenų energijoms. Tiesa, nedidelis NI5 fluorescenci-



22 pav. Fluorescencijos smailės padėtis, vaizduojamos eV (a) bei kvantinio našumo (b) priklausomybės nuo terpės poliškumo NI1, NI2 ir NI5 molekulėse.

jos emisijos spektrų poslinkis į ilgabangę pusę gali būti paaiškintas, lengvesne tirpumo funkcinė grupe, lemiančia didesnę fragmentų susisukimą. Kadangi trigubą jungtį turinčios molekulės (NI2 ir NI5) turi didesnę dipolinį momentą ir nesužadintoje būsenoje yra nesusisukusios, todėl didėjant terpės poliškumui fluorescencijos spektrai yra labiau pasislinkę į ilgabangę sritį nei NI1. Didesnę sužadintos būsenos dipolinį momentą patvirtina ir kvantinės išeigos priklausomybė nuo terpės poliškumo (22 pav. (b)). Dėl didesnės konjugacijos NI2 pasižymi didesne kvantine išeiga ($QY = 81,8\%$) nepoliniame tirpiklyje nei NI1 ($QY = 74,4\%$), tačiau dėl stipresnės krūvio pernašos kvantinė išeiga mažėja sparčiau negu NI1 molekulėje (esant vidutinio poliškumo THF tirpikliui NI1 molekulės ($QY = 27,1\%$), o NI2 ($QY = 4,3\%$)). Esant labai poliniam tirpikliui visų molekulių fluorescencija užgęsta. Tai patvirtina teorinius rezultatus, kadangi esant poliškesniam tirpikliui DMA fragmentai pilnai užsisuka 90° kampu, o tokios molekulės osciliatoriaus stipris lygus 0. NI2 ir NI5 darinių kvantinės išeigos priklausomybė nuo terpės poliškumo yra panašios visuose, išskyrus cikloheksano tirpiklį, kuriame NI5 molekulės išeiga ($QY = 42,3\%$) yra dvigubai mažesnė nei NI2 ($QY = 81,8\%$). NI5 darinys cikloheksano terpėje sunkiai tirpo net mažomis koncentracijomis, todėl manoma, jog kvantinės išeigos sumažėjimas gali būti nulemtas molekulių agregacijos.

Šios molekulės demonstruoja stiprią išeigos priklausomybę nuo terpės poliškumo: QY keičiasi nuo $81,8\%$ iki 0% , tirpiklio dipoliniui momentui kintant nuo 0 iki $3,96$, todėl potencialus šių darinių taikymas: aplinkos poliškumo nustatymas.

Apibendrintos tirtų naftalimidų darinių savybės skirtingo poliškumo terpėse pateiktos 2 lentelėje. Čia λ_{sug} ir λ_{flg} - sugerties ir fluorescencijos smailių padėtys; ΔE - Stokso poslinkis; KN - kvantinis našumas; τ - sužadavimo relaksacijos trukmė; τ_{sp} ir τ_{nesp} - atitinkamai spindulinės

2 lentelė. Tirtų naftalimidų darinių fotofizikinės savybės įvairaus poliškumo terpėse.

Medžiaga	Tirpiklis	λ_{sug} , nm	λ_{fl} , nm	ΔE , eV	QY , %	τ , ns	τ_{sp} , ns	τ_{nesp} , ns
NI1	Chex	408	467	0,38	74,4	3,22	4,33	12,58
	TOL	421	535	0,62	66,3	5,14	7,75	15,25
	chlor	431	585	0,75	63,8	6,95	10,89	19,20
	DCM	429	600	0,82	41,7	6,54	15,68	11,22
	THF	423	623	0,94	27,1	4,53	16,72	6,21
	ACN	424	721	1,20	1,2	4,88	406,67	4,94
	DMSO	438	722	1,11	0,3	-	-	-
	Chex	431	475	0,26	81,8	3,22	3,94	17,69
NI2	TOL	449	549	0,50	71,4	3,6	5,04	12,59
	chlor	443	618	0,79	43,2	3,69	8,54	6,50
	DCM	456	681	0,89	9	1,33	14,78	1,46
	THF	451	664	0,88	4,3	0,73	16,98	0,76
	ACN	447	750	1,12	0,3	-	-	-
	DMSO	463	772	1,07	0,5	1,84	368,00	1,85
	DMSO	440	547	0,55	8,4	8,09	96,3	8,83
	DMSO	460	780	1,11	0,1	7,48	7480	7,48
NI5	Chex	437	487	0,29	42,3	7,18	16,97	12,44
	TOL	451	563	0,55	70,7	7,82	11,06	26,69
	chlor	462	631	0,72	33	7,88	23,88	11,76
	DCM	458	675	0,87	3,7	7,35	198	7,63
	THF	450	665	0,89	2,4	7,6	380	7,75
	Aceton	449	730	1,06	2,9	7,4	189	7,7
	ACN	448	765	1,14	1,5	7,47	498	7,58
	DMSO	463	783	1,10	0,4	7,58	1895	7,61

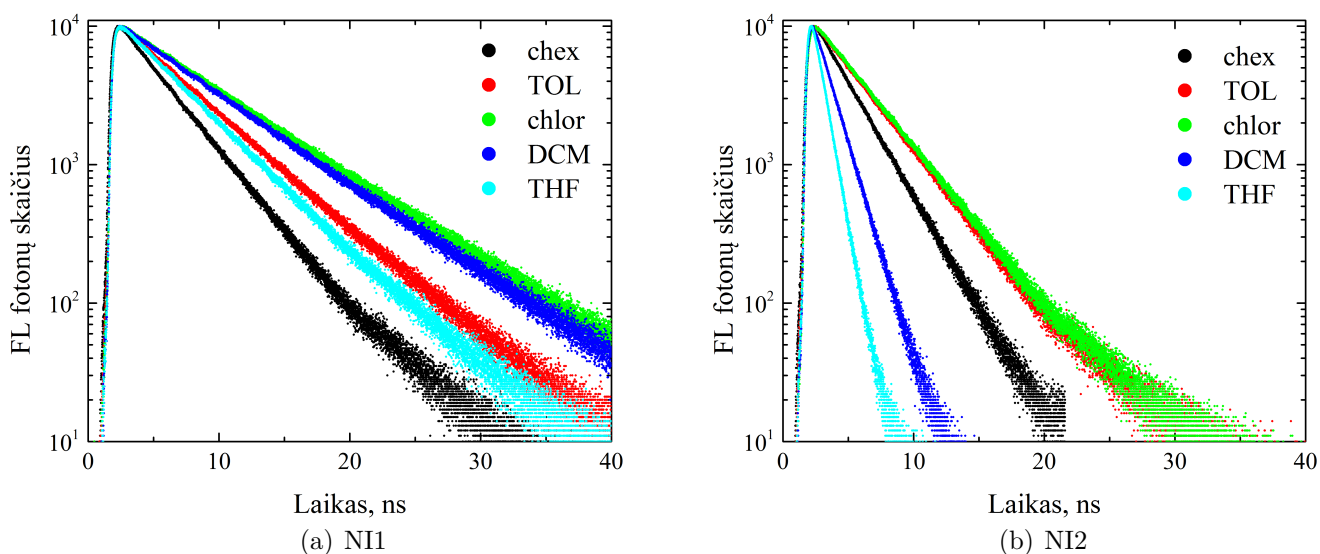
ir nespindulinės sužadavimo relaksacijos trukmės.

4.3 Sužadavimo relaksacijos vyksmų tyrimas

Darbo metu buvo išmatuotos molekulių ištirpintų skirtingo poliškumo tirpikliuose fluorescencijos gesimo kinetikos jas sužadinus optiškai (23 pav.). Dėl labai mažos kvantinės išieigos esant stipriai poliniam tirpikliui gesimo trukmių išmatuoti nepavyko. Sužadavimo relaksacijos tirtos darinius žadinant naftalimido kamieno lokalių būsenų įtakotą sugertį: NI1 molekulės atveju 340 nm, NI2 ir NI5 darinių atveju 375 nm bangos ilgio lazerine spinduliuote.

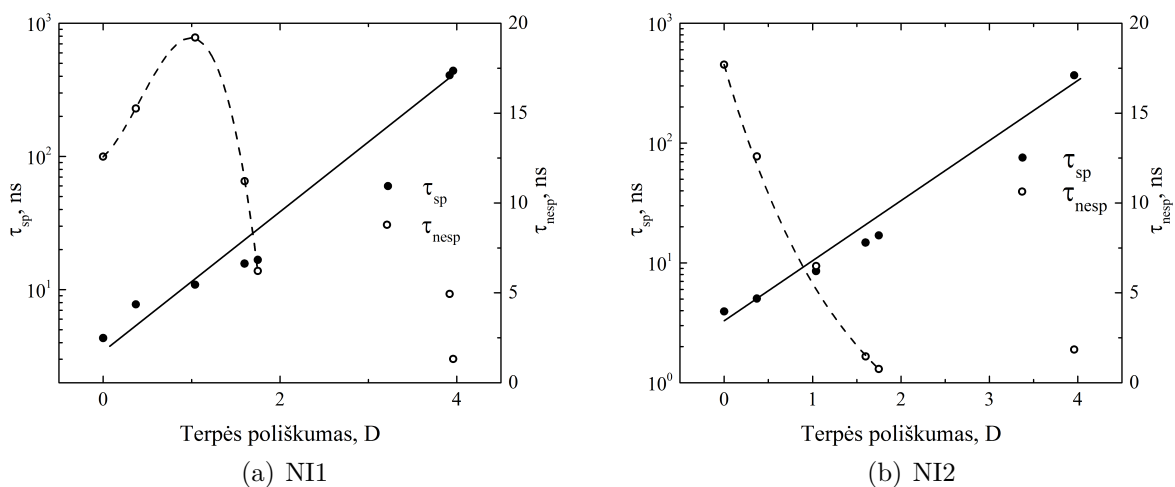
Fluorescencijos intensyvumo gesimą laike galima aprašyti vienkسونentiniu dėsniu. Gesimo trukmės bei suskaičiuotos spindulinio ir nespindulinio kanalų įtakos pateiktos 2 lentelėje.

Vaizdumo dėlei sužadavimo relaksacijos spinduliniu ir nespinduliniu keliais trukmių priklausomybė nuo terpės poliškumo pavaizduota 24 pav. Iš paveikslų stebime, jog didėjant terpės poliškumui eksponentiškai (spindulinio kanalo trukmė pavaizduota logaritminiame mastelyje) auga spindulinės relaksacijos trukmė tiek NI1, tiek NI2 molekulėms. Išaugimas žymus: NI1 atveju trukmė išauga nuo 4,33 ns esant nepoliniam tirpikliui iki 406,7 ns esant stipriai poli-



23 pav. Fluorescencijos gesimo kinetikos NI1 (a) ir NI2 (b) molekulėms.

niam tirpikliui, NI2 trukmės atitinkamai išauga nuo 3,94 ns iki 368 ns. Spindulinės relaksacijos spartos išaugimą lemia poliškesnėje aplinkoje stipriau susisukanti molekulė, ko pasekoje vyksta stipresnė vidujmolekulinė krūvio pernaša.



24 pav. Sužadinimo relaksacijos spinduliniu ir nospinduliniu keliais trukmės esant skirtingo poliškumo terpėms NI1 (a) bei NI2 (b) molekulėms.

Tuo tarpu nospindulinės relaksacijos sparta keičiantis terpės poliškumui NI1 molekulės su vienguba jungtimi atveju iš pradžių auga nuo 12,58 ns esant nepoliniam cikloheksano tirpikliui iki 19,20 ns esant mažo poliškumo chloroformo tripikliui (1 D). Toks nospindulinės rekombinacijos trukmės augimas gali būti susijęs su energinio tarpo tarp singuletinio ir tripletinio lygmens, į kurį gali pabėgti sužadinimas, didėjimą. Toliau didėjant aplinkos poliškumui nospindulinės relaksacijos sparta staigiai išauga. Analogiškas nospindulinės rekombinacijos trukmės mažėjimas

stebimas ir NI2 molekulės atveju. Šis spartos augimas siejamas su ICT būsenų poslinkiu, kada krūvio pernašos būseną artėja prie nesužadintos būsenos, didindama nespindulinės rekombinacijos tikimybę.

Taigi fluorescencijos kvantinio našumo mažėjimą didėjant aplinkos poliškumui lemia du veiksniai:

- spindulinės rekombinacijos spartos mažėjimas dėl būsenų krūvio pernašos pobūdžio;
- netriviali nespindulinės rekombinacijos priklausomybė nuo poliškumo, siejama su lygmenų konfigūracijos pokyčiais.

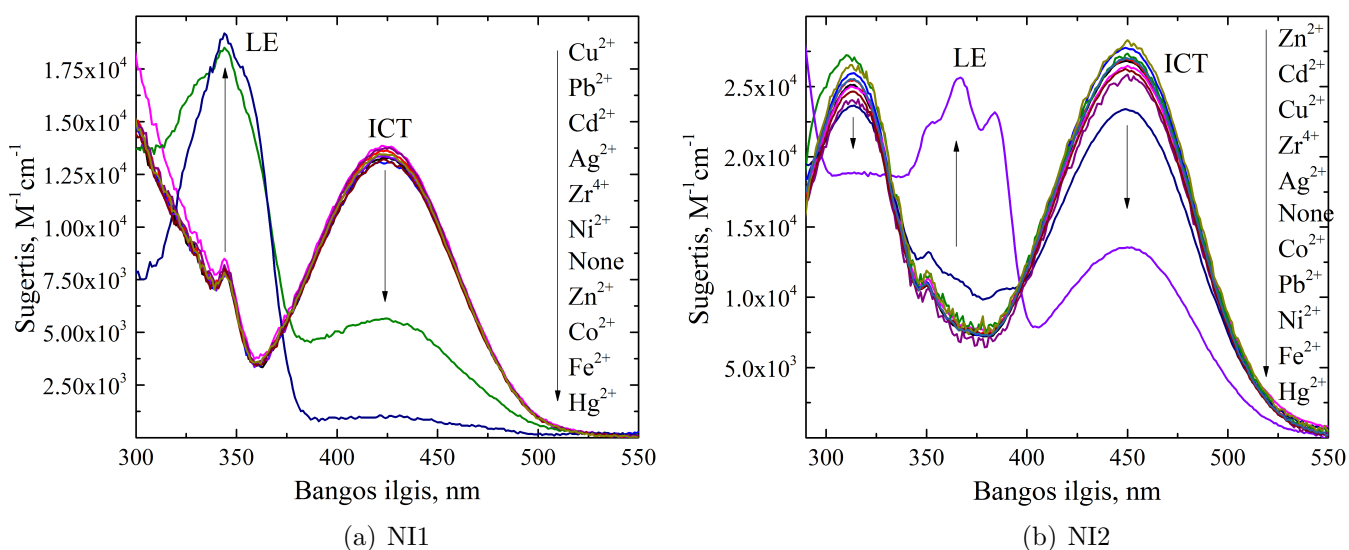
Kadangi šiose molekulėse vyksta fluorescencijos gesinimas krūvio pernaša, tikėtina, jog jas bus galima pritaikyti kaip selektyvų metalų jonų jutiklį.

4.4 Junginių reakcija į pereinamuosius metalus

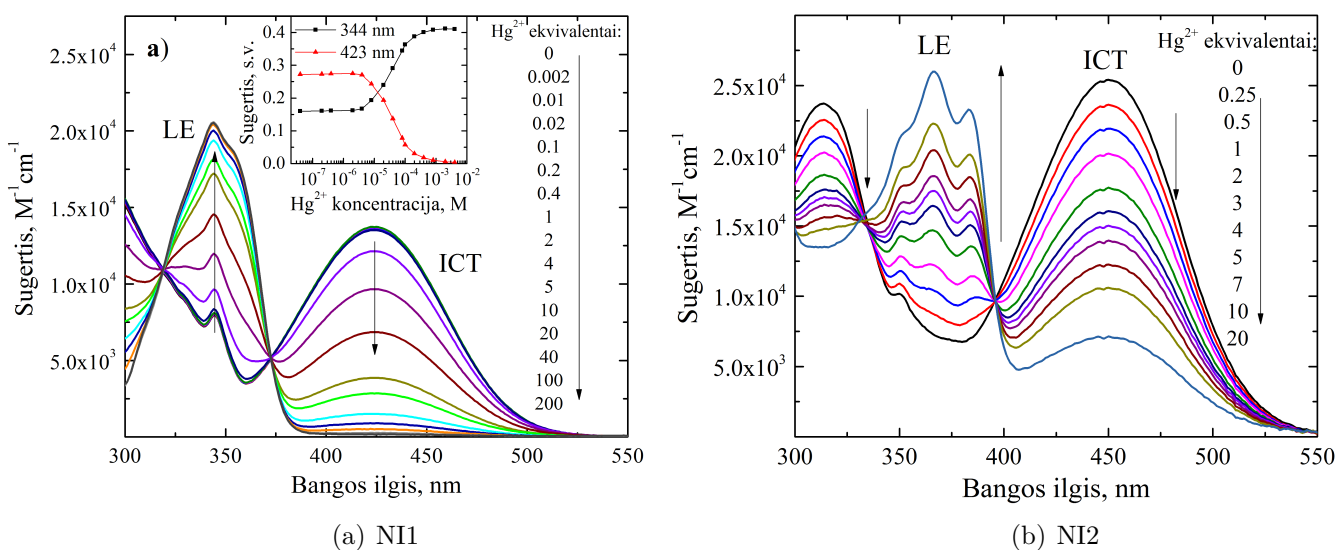
Yra žinoma, jog kai kurie donor-akceptoriniai dariniai, pasižymintys vidujmolekuline krūvio pernaša, specifiskai keičia fotofizikines savybes sąveikaudami su teigiamą arba neigiamą krūvį turinčiomis dalelėmis [20]. Darbe tirtuose dariniuose receptoriaus vaidmenį atlieka dimetilanolino (DMA) grupė. Kadangi dimetilanolinas, dėl amino grupės pasižymi elektrono donorinėmis savybėmis, todėl sąveikauti gali su teigiamomis dalelėmis - katijonais. Ankstesnių tyrimų rezultatai parodė, jog DMA yra linkęs specifiskai sąveikauti su gyvsidabrio(II) bei geležies(II) jonais.

Siekiant išsiaiškinti tiriamų darinių galimybę taikyti kaip metalų jutiklius, buvo tiriamos jų fotofizikinės savybės įterpus pereinamųjų metalų jonus. Tyrimams pasirinkta vidutinio poliškumo tetrahidrofurano terpė. Atlikti absorbcijos spektrų matavimai įterpiant įvairius metalų jonus (koncentracija 10 kartų didesnė už NI koncentraciją, t.y. 2×10^{-4} M). Matavimo rezultatai pateikti 25 pav.

Išanalizavus junginių absorbciją pastebėta, jog visi metalai išskyrus geležies (Fe^{2+}) ir gyvsidabrio (Hg^{2+}) jonus, molekulių sugerties spektrams įtakos nedarė. Sistemoje esant vienam iš minėtų jonų sugerties spektrai drastiškai pasikeičia. Plati krūvio pernašai būdinga smailė (420–450 nm) yra gesinama, tačiau išauga lokalių būsenų šuoliams būdingos energijos smailė ties 350 nm. Labiau konjuguotų molekulių (NI2 ir NI5) atveju, išaugusi lokalių būsenos smailė turi išreikštą vibroninę struktūrą, kurios maksimali sugerties vertė yra ties 370 nm. Sugerties spektrų pokytis rodo, jog jutiklio medžiaga selektyviai kompleksuoja tik su Hg^{2+} ir Fe^{2+} jonais. Tačiau reakcija į abu jonus nėra vienoda, akivaizdžiai gyvsidabrio jonai sukelia didesnius spektro pakitimus nei geležies jonai.



25 pav. Jutiklių NI1 ir NI2 sugerties spektrai į tirpalus įterpus perinamųjų metalų jonų. Jutiklio molekulių koncentracija THF tirpiklyje 2×10^{-5} M, įterptų metalų jonų koncentracija 10 kartų didesnė, t.y. 2×10^{-4} M.

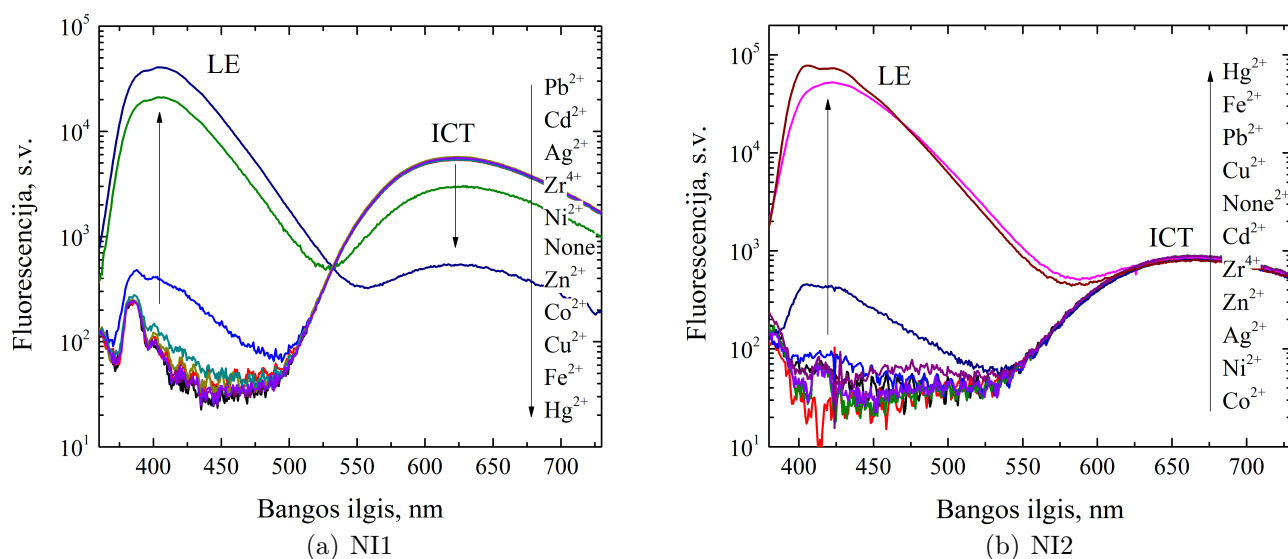


26 pav. Jutiklių sugerties spektrai THF tirpiklyje (2×10^{-5} M) esant palaipsniui didėjančiai gyvsidabrio jonų koncentracijai ($0-4 \times 10^{-3}$ M). (a) įklijoje pavaizduota LE ir ICT sugerties smailių verčių priklausomybės nuo metalo jonų koncentracijos.

26 pav. pateikti jonams jautrių molekulių spektrai pamažu didinant gyvsidabrio(II) jonų koncentraciją tirpale. Iš paveikslo matyti, jog molekulių sugertyje vykstančių pokyčių intensyvumas priklauso nuo juntamų jonų koncentracijos. Taip pat tarp besikeičiančių sugerties smailių išryškėja izobestiniai taškai (vietos, kuriose intensyvumas nekinta). Izobestinis taškas spektre reiškia du konkuruojančius veiksmus: ICT sugerties sumažėjimas proporcingai padidi-

na lokalias būsenos šuolio sugertį. NI5 darinio absorbcijos spektrų pokytis metalų jonų fone analogiškas NI2 molekulei.

Pokyčiai sugertyje patvirtina, jog jutiklis veikia krūvio pernašos pagrindu, ne fotoindukuotos elektrono pernašos mechanizmu. Radikalūs pokyčiai absorbcijos spektre į sistemą įterpus Hg^{2+} arba Fe^{2+} jonų leidžia taikyti šiuos darinius, kaip kolorimetrinius metalų jonų jutiklius. Tokie jutikliai pasižymi mažesniu jautrumu nei fluorescenciniai, tačiau yra daug paprastesnio dizaino, o spalvos pasikeitimą lengva pastebėti plika akimi, be papildomos įrangos.



27 pav. NI1 ir NI2 darinių fluorescencijos spektrai THF tirpiklyje (4×10^{-6} M) į sistemą įterpus įvairių pereinamųjų metalų jonų (jonų koncentracija 10 kartų didesnė nei naftalimido darinių, t.y. 4×10^{-5} M).

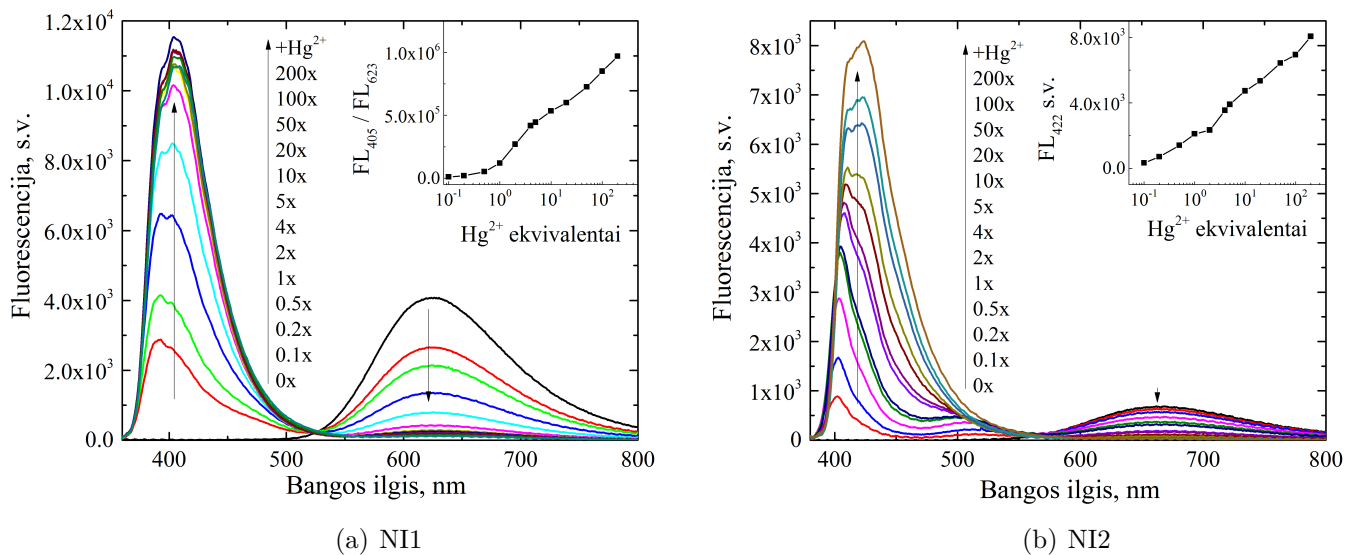
Ištyrus metalų jonų įtaką šviesos emisijai, pastebėta, jog fluorescencijoje įvyksta panašūs pakitimai kaip ir sugertyje. Esant Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Zr^{4+} , Ag^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} jonams pastebimų pakitimų spektruose neatsiranda. Tiek NI1, tiek NI2 emisijos spektrų pakitimą selektyviai sukelia tik Hg^{2+} arb Fe^{2+} jonai (27 pav.). Vaizdingumo dėlei fluorescencijos intensyvumas vaizduojamas logaritminėje skalėje, kadangi kitaip daug intensyvesnė lokalias būsenos fluorescencijos smaile užgožia ICT būsenos smaile. Kompleksacija su metalų jonais gesina vidujmolekulinės krūvio pernašos nulemtą fluorescenciją (623–664 nm), tačiau sustiprina naftalimido kaminui būdingą spinduliuotę (405 nm).

Didėjančios jonų koncentracijos tirpale lemiami fluorescencijos pokyčiai pavaizduoti 27 pav.

Reikėtų pastebėti, jog NI1 darinio fluorescencija pasižymi ganėtinai stipria ICT būsenos fluorescencija (624 nm), kurios intensyvumas stipriai mažėja (iki 10 kartų), tuo tarpu NI2 darinyje krūvio pernašos emisija yra silpna ir beveik nekinta didėjant Hg^{2+} koncentracijai. Lokalias emisijos intensyvumas išauga apie 10000 kartų NI1 ir NI2 darinuose Hg^{2+} koncentracijai esant 10 kartų didesnei nei naftalimido darinių. NI2 molekulės stipresnis lokalias būsenos išaugimas

siejamas su didesniu fluoroforo konjuguotumu dėl trigubos etinilo jungties. Kadangi NI2 molekulės ICT būsenai būdinga fluorescencija kinta nežymiai, tokią molekulę patogiu naudoti kaip vienspalvį jonų detektorius, t.y. fluorescenciją užtenka matuoti tik 405 nm ruože. Tuo tarpu NI1 darinį optimalu taikyti kaip dvispalvį detektorių, t.y. fluorescencija matuojama 405 nm ir 624 nm bangų ilgių ruožose ir imamas intensyvumų santykis. Dvispalvis detektorius yra brangesnis dėl sudėtingesnės aparatūros reikalavimo, tačiau turi didelį pranašumą: fluorescencijos intensyvumas priklauso nuo fluoroforo koncentracijos, o dviejų intensyvumų santykis - tik nuo ekvivalentinės juntamų jonų koncentracijos.

Iš spektrų matoma, jog esant mažoms juntamų jonų koncentracijomis LE smailėje dominuoja antrasis vibronas, o esant dideliomis Hg^{2+} koncentracijoms labiau išryškėja pirmasis vibronas. Taip nutinka dėl perspinduliavimo, kadangi molekulės, kurios yra nesusikompleksavusios su metalo jonu gerai sugeria 410–460 nm ir 425–475 nm (atitinkamai NI1 ir NI2 molekulių ICT sugertis) ruožo fluorescenciją.



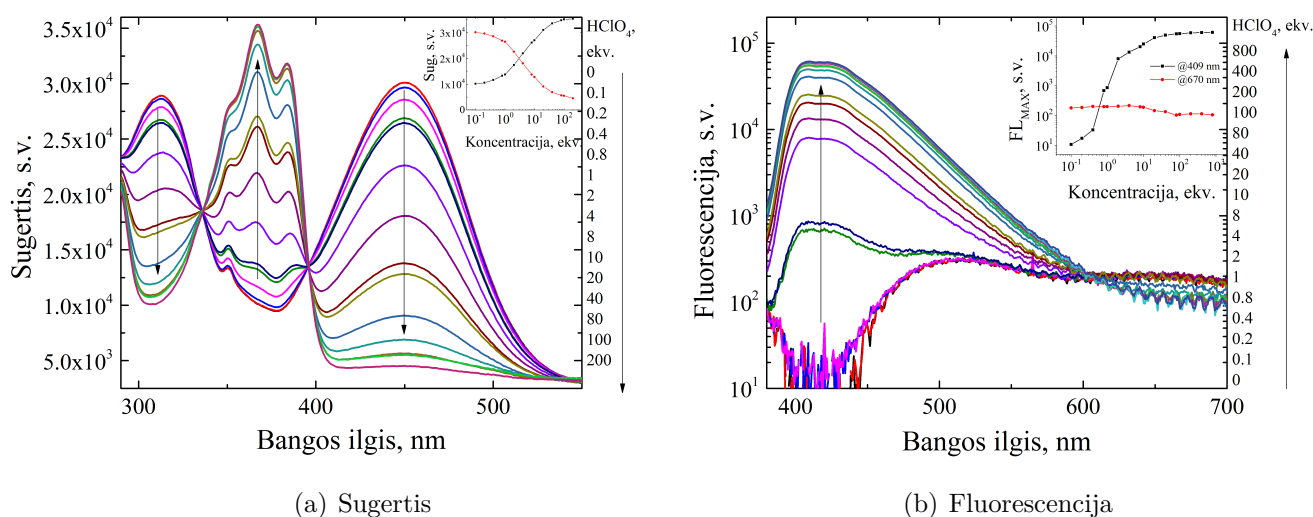
28 pav. NI1 ir NI2 darinių fluorescencijos spektrai THF tirpiklyje (10^{-4} M) palengva didinant gyvsidabrio jonų koncentraciją tirpale. Įklijoje: fluorescencijos smailės intensyvumo priklausomybė nuo ekvivalentinės Hg^{2+} koncentracijos.

Grafikų įklijoje pavaizduota: (a) - NI1 molekulės lokalaus šuolio (405 nm) ir ICT šuolio (624 nm) smailių intensyvumų santykis, (b) - NI2 lokalsios būsenos emisijos smailės (405 nm) intensyvumo priklausomybės nuo ekvivalentinės gyvsidabrio jonų koncentracijos (logaritininė skalė). Iš įklijų matyti, jog atsako signalas nuo gyvsidabrio jonų koncentracijos gana neblogai atitinka logaritinį dėsnį (NI1 darinio atveju režiuose 1–100 gyvsidabrio ekvivalentų ir 0,1–100 režiuose NI2 atveju), todėl detektorius iš šių molekulių yra nesunkiai kalibruojamas ir gali tiksliai nustatyti gyvsidabrio jonų koncentraciją.

Fluorescencijos ir sugerties spektruose matomi pakitimai, kai yra užgesinamos krūvio per-

našai būdingos būsenos bei sustiprinami lokalių būsenų šuoliai reiškia, jog molekulėje, sąveikaujančioje su atitinkamo metalo jonu krūvio pernaša tarp akceptorinio ir donorinio fragmentų nebevyksta. Taip įvyksta dėl to, jog teigiamas katijonas jungiasi prie elektroneigiamo dimetilamino ir suriša jame esančius donorinius amino grupės elektronus. Surišti elektronai nebegali pabėgti į fluoroforo fragmentą, todėl donorinė grupė tampa neutralia ir vidujmolekulinė krūvio pernaša vyksti nebegali.

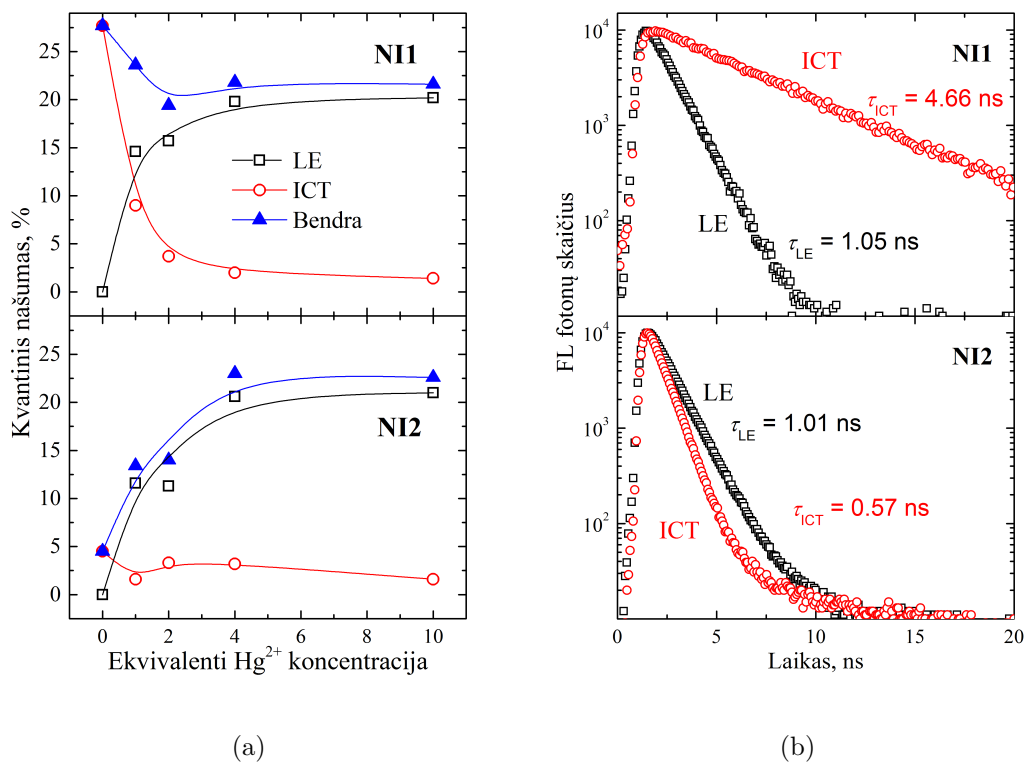
Yra žinoma, jog amino grupė, turinti ryšiuose nedalyvaujančią elektronų porą, yra linkusi sudaryti vandenilinius ryšius su H^+ , taip panaikindama donorines fragmentos savybes [44]. Siekiant išsiaiškinti dimetilamino protonacijos įtaką tiriamiems dariniams, buvo atliktas bandinių titravimas perchlorato rūgštimi ($HClO_4$) ir išmatuoti absorbcijos bei emisijos spektrai. NI5 titracijos rūgštimi rezultatai pateikti 29 pav., kitų bandinių reakcija į rūgštį buvo analogiška.



29 pav. NI5 darinio sugerties (a) ir fluorescencijos (b) spektrai THF tirpiklyje (10^{-4} M) palengva didinant perchlorato rūgšties koncentraciją tirpale. Įklįjose: atitinkamai sugerties ir fluorescencijos smailių intensyvumo priklausomybė nuo ekvivalentinės $HClO_4$ koncentracijos.

Iš paveikslų matyti, jog tiek sugerties, tiek fluorescencijos atvejais, stebimi identiški pokyčiai kaip ir kompleksacijos su Hg^{2+} jonais metu. Krūvio pernašai būdinga absorbcija ir emisija yra gesinama, o lokaliems šuoliams naftalimido kamiene būdinga sugertis ir fluorescencija sustiprinama. Tiesa, $HClO_4$ efektas šiek tiek stipresnis negu Hg^{2+} jonų (LE fluorescencijos išaugimas siekia 20000 kartų). Kadangi žinome, jog rūgšties H^+ protonuoja dimetilamino grupėje esantį azoto atomą, o efektas yra identiškas Hg^{2+} jonams, galime teigti, jog su šiomis molekulėmis, juntami metalų jonai kompleksuojasi su dimetilamino amino grupe. Stipri fotofizikinių savybių priklausomybė nuo H^+ gali būti pritaikyta ypatingai jautriam aplinkos pH nustatymui. Įprasti stiklinio elektrodo pH matuokliai patikimai veikia tik vandeninėje aplinkoje, tuo tarpu tiriamosiomis molekulėmis paremtas matuoklis, galėtų būti taikomas pH nustatymui organinių tirpiklių aplinkoje.

Siekiant išsiaiškinti vidujmolekulinės krūvio pernašos įtaką molekulėse, buvo atlikti kvantinio našumo ir fluorescencijos gesimo trukmės matavimai atskirai lokaliai sužadintai bei ICT būsenoms esant įvairioms Hg^{2+} koncentracijoms. Rezultatai pateikiami priedo Nr. 2 lentelėje bei 30 pav. Ne esant gyvsidabrio jonų sistemoje fluorescencija lemia vidujmolekulinė krūvio pernaša, kurios kvantinis našumas siekia 27,7% NI1 molekulei ir 4,5% NI2 molekulei. NI2 molekulės kvantinis našumas mažas dėl sparčios nespindulinės relaksacijos. Hg^{2+} jonų įterpimas lėmė ICT fluorescencijos našumo kritimą iki 1,4% NI1 molekulei (našumas sumažėjo 20 kartų) ir 1,6% NI2 molekulei (našumo sumažėjimas 3 kartus). Tuo tarpu ne esant metalo jonų LE būsenai fotonų emisija nepasižymėjo. Hg^{2+} įterpimas įjungia lokalsios būsenos emisiją, kurios našumas išauga iki maždaug 21% abiemis atvejais. Panašios išėigos molekulėms esant 10 kartų didesnei gyvsidabrio jonų koncentracijai negu tiriamosios molekulės rodo, jog emisija vyksta iš to pačio organinio darinio fragmento (naftalenimido).

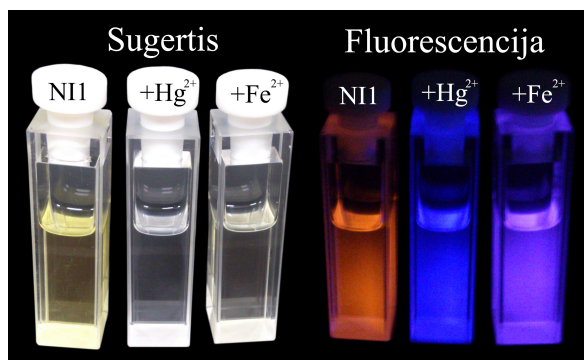


30 pav. NI1 ir NI2 kvantinio našumo prieklausa nuo įterptos gyvsidabrio jonų koncentracijos (a) bei fluorescencijos gesimo kinetikos (b) lokaliai sužadintų būsenų (LE) bei vidujmolekulinės krūvio pernašos busenų (ICT) šuoliams.

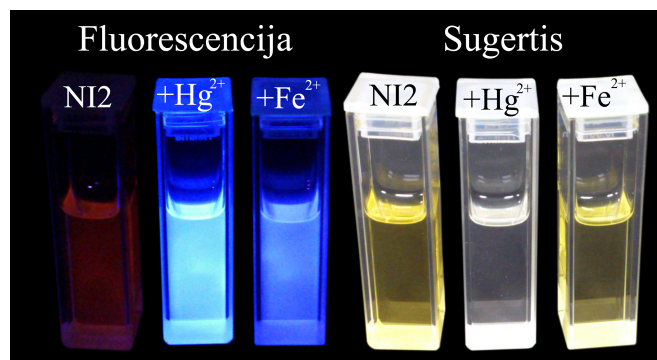
Fluorescencijos relaksacijos tyrimai (30 pav. (b)) rodo, jog NI1 molekulei būdingas vienksoponentinis gesimo profilis, su apskaičiuotomis gesimo trukmėmis $\tau_{LE} = 1,05$ ns lokaliai sužadintai būsenai bei $\tau_{ICT} = 4,66$ ns krūvio pernašos būsenai būdingai fluorescencijai. Gesimo trukmės nepriklausė nuo įterpto metalo jonų kiekio, tai parodo, jog metalo jonai tarpinių būsenų nesukuria. ICT būsenai būdinga fluorescencija stebima tik iš nesusikompleksavusių su jonais

molekulių, o LE fluorescencija stebima tik iš kompleksų. Tai patvirtina ir sugerties bei emisijos spektruose matomi izobestiniai taškai. Molekulių su triguba acetileno jungtimi lokalsios būsenos emisijos gesimas taip pat nepriklauso nuo Hg^{2+} koncentracijos, o jo trukmė labai artima NI1 gesimo trukmei $\tau_{LE} = 1,01$ ns. Tai patvirtina, jog įterpus metalo molekulėse stebima to pačio, naftalimido, fragmento lokalsiosios būsenos fluorescencija, nepriklausomai nuo donorinio pakaito. Tuo tarpu ICT būsenos gesimo trukmė kylant metalo jonų koncentracijai didėja nuo 0,57 ns iki 1,08 ns. Šio trukmės kitimo priežastis išlieka neaiški.

Kadangi visi molekulių spektriniai pokyčiai vyksta regimojoje spektro dalyje, metalų jonams detektuoti užtenka žmogaus akies. Nesusikompleksavusio su katijonais naftalimido darinio sugertyje yra plati ICT būdinga sugerties smailė mėlynojoje spektro dalyje (420–450 nm), todėl bandiniai atrodo gelsvos spalvos (31 pav. (a) ir (b)). Įterpus į sistemą gyvsidabrio ar geležies jonų regimojoje srityje esanti sugertis yra užgesinama, todėl bandinys tampa skaidrus. Kadangi Fe^{2+} jonai silpniau gesina ICT sugertį, bandiniui išskaidrinti reikalinga didesnė Fe^{2+} koncentracija negu Hg^{2+} jonų.



(a) NI1 sugertis ir fluorescencija įterpus 10 ekvivalentų Hg^{2+} arba Fe^{2+} .



(b) NI2 sugertis ir fluorescencija įterpus 10 ekvivalentų Hg^{2+} arba Fe^{2+} .



(c) Fluorescencijos spalvos pasikeitimas palaipsniui didinant Hg^{2+} koncentraciją NI1 tirpale. NI1 darinio ir gyvsidabrio jonų koncentracijų santykiai iš kairės į dešinę: 9:1; 4:1; 1,5; 1:1; 1:1,5; 1:2,3; 1:4; 1:9.

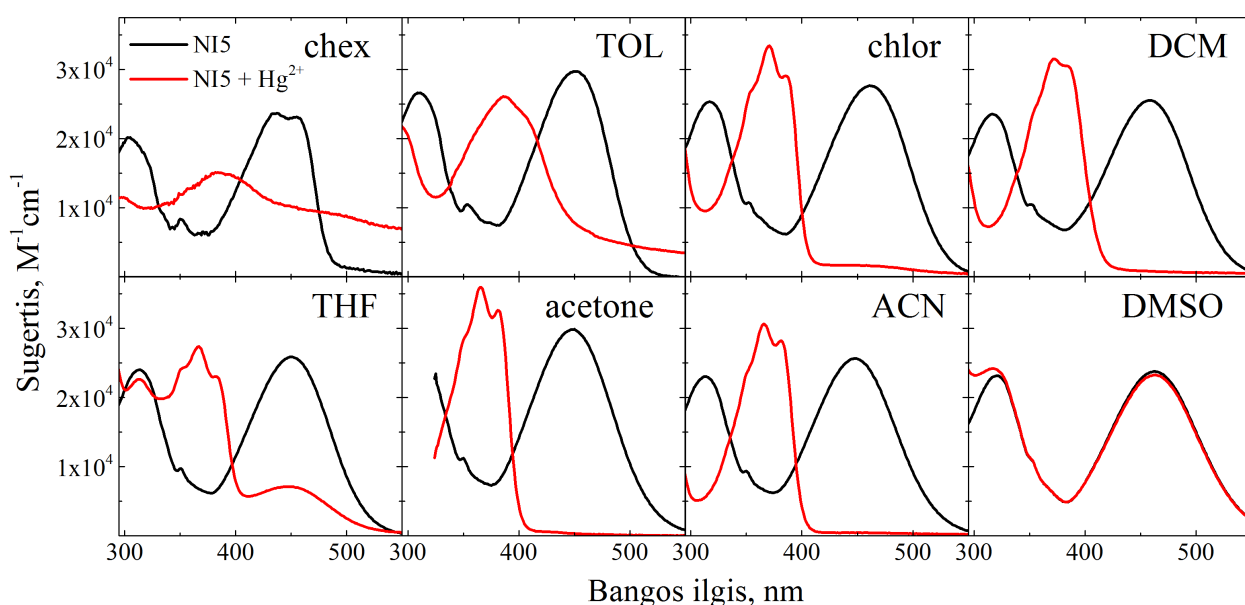
31 pav. Plika akimi stebimi spalviniai sugerties ir fluorescencijos pokyčiai įterpus Hg^{2+} ar Fe^{2+} į tiriamų darinių THF tirpalus (2×10^{-5} M).

Bandinius apšvietus UV šviesa (tinkamiausia 350 nm) jonus dar paprasčiau detektuoti plika akimi. Dėl anksčiau aptartų pokyčių fluorescencijos spektruose įterpiant metalų jonus į

NI1 stebimas emisijos spalvos pokytis iš oranžinės į mėlyną (31 pav. (a) ir (c)). Intensyvumo pasikeitimas akimis nepastebimas. Tuo tarpu NI2 ir NI5 pasižymi labai silpna oranžine fluorescencija, kurios intensyvumas akivaizdžiai išauga įterpus juntamų metalų jonų. Spalva taip pat keičiasi iš oranžinės į mėlyną (31 pav. (b)). Primityvų tyrimą, siekiant tik išsiaiškinti, ar aplinkoje yra ieškomų katijonų, galima atlikti ir be papildomos įrangos: stebint tirpalų spalvos pasikeitimą.

4.5 Gyvsidabrio jutimas skirtingo poliškumo terpėse

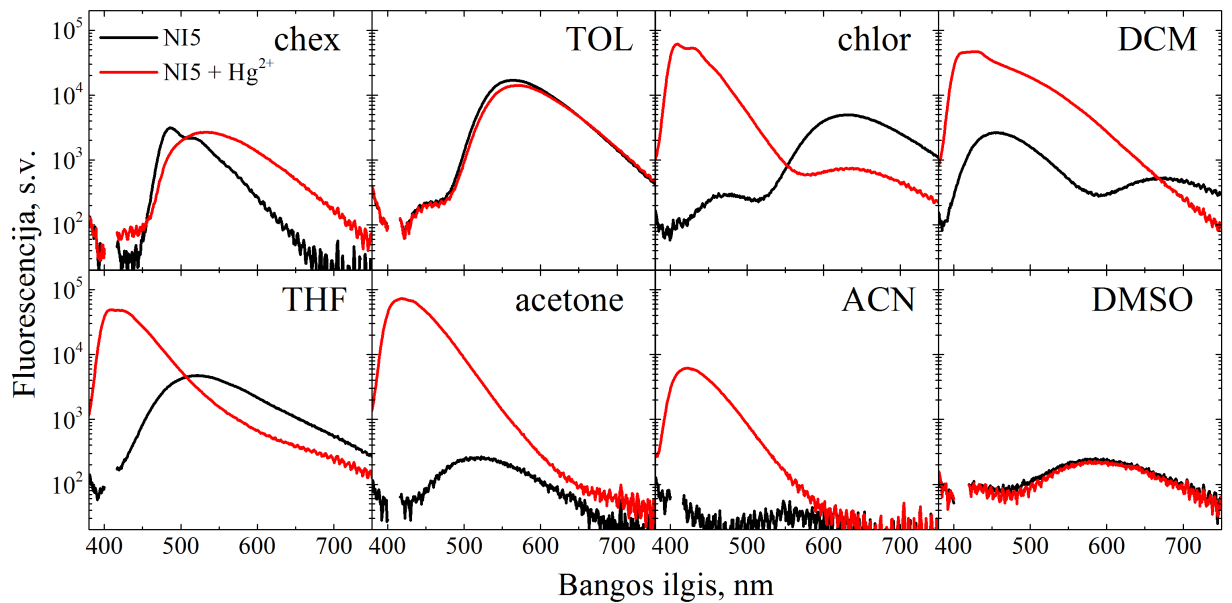
Ligi šiol gyvsidabrio jutimas buvo tirtas tik tetrahidrofurano tirpiklyje, tačiau jis ne visada gali būti tinkamas tiriamajam bandiniui, taip pat THF pasižymi kancerogeninėmis savybėmis [81], todėl dirbant su juo reikalingos papildomos apsaugos priemonės. Norint išsiaiškinti ar jutiklis veikia ir kitose terpėse bei išanalizuoti poliškumo įtaką jutimui, buvo atlikti Hg^{2+} jutimo eksperimentai ir kituose tirpikliuose.



32 pav. NI5 sugerties spektrai prieš ir po Hg^{2+} įterpimo į sistemą, skirtinguose tirpikliuose. Gyvsidabrio jonų koncentracija 10 kartų didesnė nei NI5.

NI5 sugerties spektrai su ir be gyvsidabrio(II) jonais cikloheksano, tolueno, chloroformo, dichlormetano, tetrahidrofurano, acetono, acetonitrilo bei dimetil-sufoksido terpėje pateikti 32 pav. Matome, jog reakcija į katijoną stebima visuose tirtuose tirpikliuose išskyrus DMSO, kuris išsiskiria iš kitų tirpiklių didele klampa. Labiau poliniuose tirpikliuose (chlor, DCM, THF, acetone, ACN), sugerties spektre išryškėja vibroninė struktūra, o nepoliniuose tirpikliuose (chex, TOL), naujos smailės forma yra labiau išplitus ir bestruktūrė. Apibendrintas kolorimetrinis signalas į Hg^{2+} jonus skirtinguose tirpikliuose pateiktas 3 lentelėje.

33 pav. pateikti fluorescencijos spektrai skirtinguose tirpikliuose įterpus Hg^{2+} jonus.



33 pav. NI5 emisijos spektrai prieš ir po Hg^{2+} įterpimo į sistemą skirtinguose tirpikliuose. Žadinančiojo spindulio bangos ilgis 366 nm. Keliuose spektruose matomi *iškandimai* ties 415 nm, tai pašalintas žadinančiojo spindulio sklaidos signalas. Gyvsidabrio jonų koncentracija 10 kartų didesnė nei NI5.

Kaip ir absorbcijoje, DMSO aplinkoje jokia reakcija į įterptą joną nevyksta. Chloroformo, dichlormetano, tetrahidrofurano, acetono bei acetonitrilo atvejais, kaip ir anksčiau, stebimas intensyvus lokali būsena fluorescencijos sustiprėjimas bei krūvio pernašai būdingos emisijos gesimas. Tolueno terpėje, fluorescencijos spektro pokytis beveik nepastebimas, tačiau absorbcijoje buvo stebėtas sugerties išaugimas ties 366 nm, todėl kvantinė išeiga sumažėja nuo 70,3 % iki 27,3 %. Cikloheksano tirpiklyje stebima anomali situacija: spektras slenkasi į ilgabangę sritį bei praranda vibroninę struktūrą, o naujos smailės (ties 405 nm) atsiradimas nėra stebimas. Kadangi cikloheksane netirpo gyvsidabrio druska, ji buvo įterpia ištirpinta acetonitrilo tirpiklyje, kartu su dalimi ACN molekulių, kurios galėjo įtakoti fluorescencijos spektrą.

Fluorescencijos signalo pokytis bei kvantinės išeigos skirtinguose tirpikliuose pateiktas 3 lentelėje,

čia ΔA_{LE} - absorbcijos signalo pokytis ties lokaliai sužadintai būsenai būdingu bangos ilgiu; ΔA_{ICT} - absorbcijos signalo pokytis ties krūvio pernašai būsenai būdingu bangos ilgiu; $\Delta A_{LE} \times \Delta A_{ICT}$ - abiejų pokyčių sandauga (kolorimetrinio jutiklio signalas); ΔFL - fluorescencijos signalo pokytis. Akivaizdu, jog kolorimetrinis jutiklis geriausiai veikia acetono, acetonitrilo bei dichlormetano terpėse, fluorescencinio jutiklio jautrumas geriausias acetono, chloroformo bei tetrahidrofurano terpės.

Iš 3 lentelėje pateiktų duomenų matyti, jog gebėjimas aptikti Hg^{2+} jonus nesusijęs su tirpiklio poliškumu, bet priklauso nuo terpės klampios: mažiausiai klampioje acetono terpėje ($\mu = 0,32$) Hg^{2+} sukeliamas atsakas didžiausias, o labiausiai klampioje terpėje DMSO

3 lentelė. NI5 sugerties atsako signalas įterpus 10 kartų didesnę koncentraciją gyvsidabrio(II) jonų skirtinguose tirpikliuose.

Tirpiklis	ΔA_{LE}	ΔA_{ICT}	$\Delta A_{LE} \times \Delta A_{ICT}$	ΔFL	QY
Chex	2,34	2,22	5,20	1,88	1,9
TOL	3,39	3,66	12,41	0,84	27,3
chlor	4,52	17,62	79,61	515,37	18,4
DCM	4,31	31,50	135,65	46,7	24,5
THF	4,04	3,63	14,66	305,15	19,6
acetone	4,52	88,54	400,18	1648,95	28,3
ACN	4,56	50,67	230,88	157,26	5,3
DMSO	1	1,02	1,02	0,87	0,4

($\mu = 1,996$) jutimas išvis nestebimas. Kadangi jonų ir darinio kompleksacija yra nulemta difuzijos, padidėjusi klampa neleidžia jonams laisvai judėti ir susirasti jutiklio molekulės, todėl katijonai nedetektuojami. Taip pat sąveikai gali trukdyti ir aplink molekulę susidaręs solvatinis tirpiklio apvalkalas.

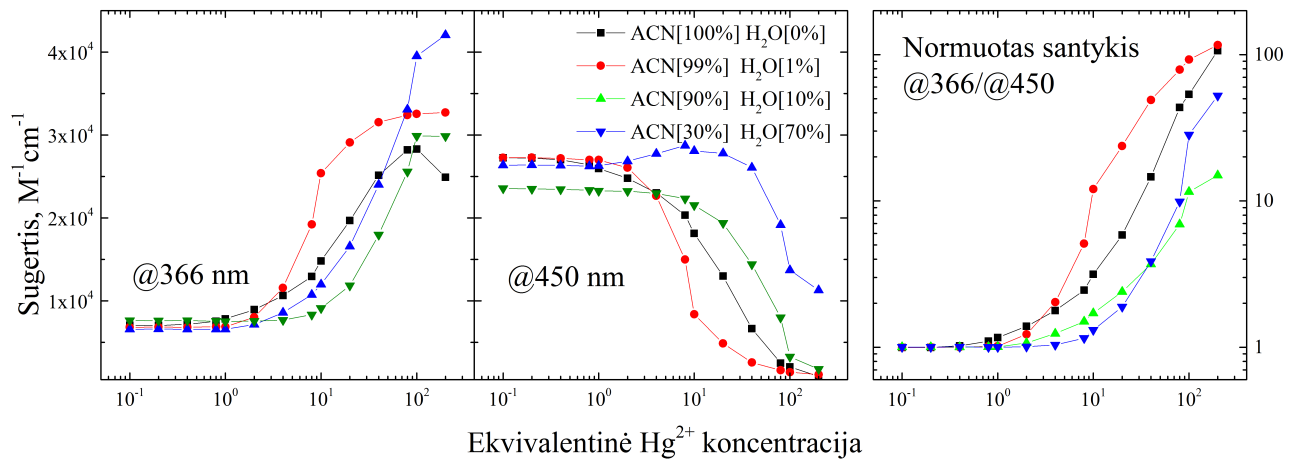
4.6 Katijonų jutimas biologiškai palankioje terpėje

Hg^{2+} jonai yra itin pavojingi gyviems organizmams dėl galimų centrinės nervų sistemos pažeidimų, todėl jų detektavimas svarbus medicinoje bei biologijoje. Gyvsidabrio jonai turi savybę bioakumuliuotis gyvuose audiniuose (pvz.: žuvies mėsoje), todėl dažniausiai persiduoda per mitybos grandinę [36]. Ištirtos gyvsidabrio jutiklio savybės demonstruoja, jog 1,8-naftalimido ir dimetilanilino pagrindu veikiančios jutikliai pasižymi išskirtinai dideliu jautrumu, todėl yra patrauklūs taikymui praktikoje. Tačiau tyrimai atlikti organiniuose tirpikliuose, kurių dauguma yra toksiški gyviems organizmams. Toks jutiklis yra kenksmingas ląstelėms, todėl mėginiai būtų negražinamai sugadinami, taip pat jo negalima įvesti į gyvą sistemą.

Dauguma biologinių bandinių yra vandeninėje terpėje, todėl labai aktualu yra sukurti vandenyje jautrų katijonų sensorių. NI1 ir NI2 molekulės turi etilheksil tirpumo grupę, dėl kurios medžiagos nėra tirpios vandenyje, o įterpus į kitą tirpiklį, net mažą vandens kiekį, medžiagos fluorescencija yra iškart užgesinama dėl vandenilinių ryšių įtakos [39, 82]. Specialiai vandeniui aplinkai susintetinti dariniai NI3 ir NI4 yra tirpūs vandenyje, tačiau karboksirūgštis esanti tirpumo grupėje, pati protonuoja fluoroforą, taip užgesindama jo fluorescenciją. Todėl darinių sugertyje, įterpus Hg^{2+} jonų žymūs pakitimai nestebimi (priedas Nr. 3), todėl junginiai turintys karboksirūgštis tirpumo grupėje, netinkami nei emisijos nei absorbcijos jutikliams.

Organinis darinys su hidroksietoksi-etil tirpumo grupe (NI5) gryname vandenyje netirpsta, tačiau biologiškai nekenksmingos terpės gali susidaryti iš vandens ir organinio tirpiklio (kaip etanolis ar acetonitrilas [40]) mišinio. Pradiniai eksperimentai įvairių proporcijų etanolio/vandens bei acetonitrilo/vandens mišiniuose, pademonstravo stiprų fluorescencijos gesinimą vandeniu bei kolorimetrinį jautrumą Hg^{2+} jonams ACN/ H_2O tirpiklyje. Todėl buvo ištirti NI5 darinio

absorbcijos spektrai bei ir su gyvsidabrio(II) jonais 0 %, 1 %, 10 %, 70 % vandens ir acetonitrilo mišiniuose. Tyrimo rezultatai apibendrinti LE ir ICT būsenų sugerties verčių bei jų santykio (kolorimetrinio jutiklio atsakas, normuotas į 1, kai nėra katijonų) priklausomybę nuo įterptos Hg^{2+} koncentracijos ir pateikti 34 pav.



34 pav. NI5 sugerties verčių ties 366 nm (LE) ir 450 nm (ICT) bei jų santykio priklausomybė nuo į tirpalą įterpto gyvsidabrio jonų ekvivalentinės koncentracijos, esant skirtingai vandens daliai acetonitrilo tirpiklyje (0, 1, 10 ir 70 %).

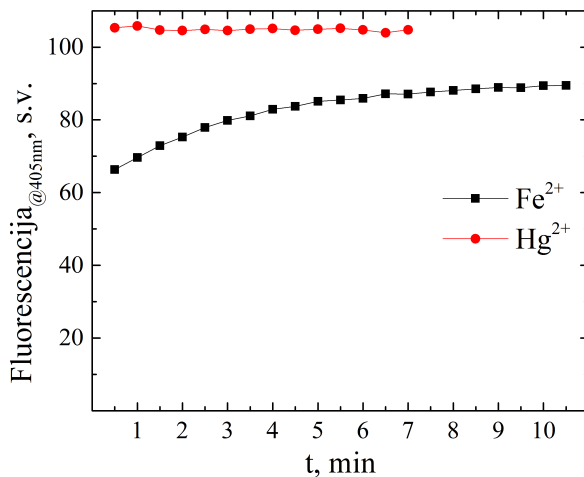
Iš paveikslų matyti, jog visuose ACN/ H_2O mišiniuose NI5 sugertis jautri Hg^{2+} jonams, tačiau esant skirtingai vandens daliai, jutiklis pasižymi skirtingu jautrumu jiems. Įdomu tai, kad mažiausiomis koncentracijomis jautriausias yra NI5 darinys, ištirpintas 1 % vandens turinčiame acetonitrilo tirpiklyje. Sukurti 10 kartų stipresnį jutiklio atsaką (LE ir ICT smailių santykį) negu pradinį (kai nėra įterptų jonų), acetonitrilo mišinyje su 1 % vandens reikia įterpti 10 ekvivalentų Hg^{2+} ; gryname acetonitrile - 30 ekvivalentų; mišinyje su 70 % vandens - 80 ekvivalentų; mišinyje su 10 % vandens - 95 ekvivalentų. Kodėl maža vandens dalis tirpale pagerina jautrumą Hg^{2+} jonams, o didesnė dalis blogina - neaišku. Tačiau, net ir esant dideliai (70 %) daliai vandens, kolorimetrinis jutiklis NI5 pagrindu demonstruoja, atsako priklausomybę nuo juntamo jono koncentracijos, kai ekvivalentinė Hg^{2+} koncentracija yra didesnė negu 10.

Acetonitrilo (30 %) ir vandens (70 %) mišinys yra pakankamai netoksiškas, kad būtų naudojamas gyvų ląstelių tyrimams, todėl 4-(4-dimetilaminofenil)-N-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1,8-naftalimidas gali potencialiai būti taikomas kaip selektyvus kolorimetrinis gyvsidabrio(II) jutiklis vandeningoje terpėje.

4.7 Metalų jonų jutiklio charakteristikos

Norint išsiaiškinti katijonų kompleksacijos su DMA fragmentu spartą, į NI1 bandinį buvo atskirai įterpta Fe^{2+} ir Hg^{2+} jonų ir kas pusę minutės registruojami fluorescencijos spektrai. 35

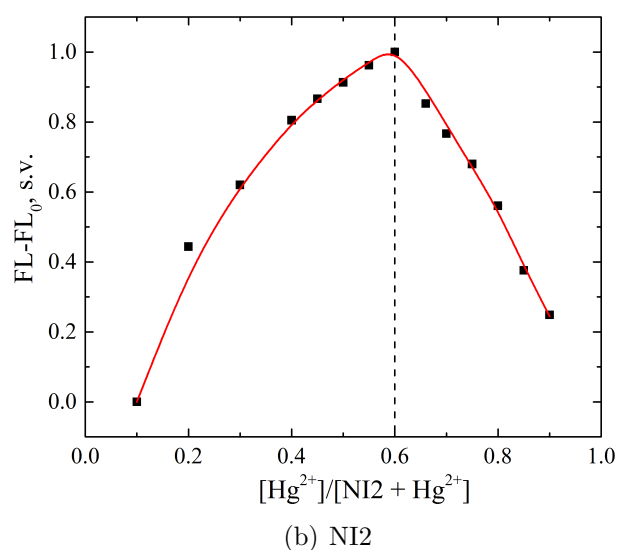
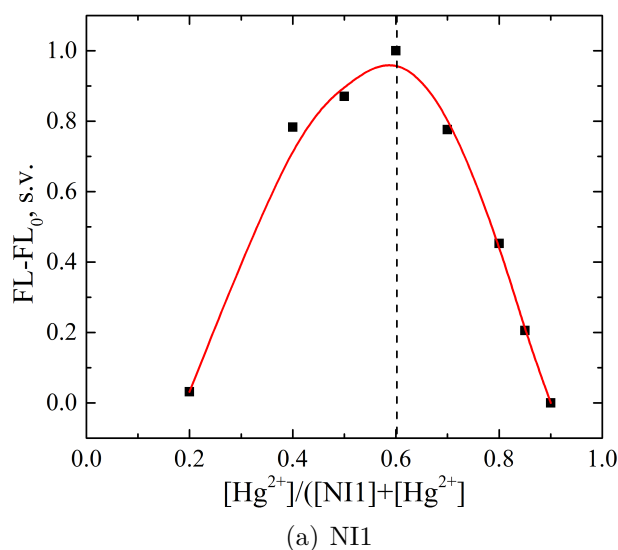
pav. pavaizduota lokaliaios būsenos emisijos intensyvumo ties 405 nm bangos ilgiu priklausomybė nuo laiko po metalų jonų įterpimo.



35 pav. NI1 fluorescencijos tetrahidrofurane verčių ties 405 nm pokytis bėgant laikui po Fe²⁺ ir Hg²⁺ jonų (koncentracija 10 kartų didesnė negu NI1) įterpimo. Laikas atvaizduotas minutėmis nuo jonų įterpimo pradžios.

Iš 35 paveikslo matyti, jog gyvsidabrio(II) jonų atveju, fluorescencijos signalas išauga iškart (pusės minutės bėgyje) ir laikui bėgant nebekinta. Tuo tarpu fluorescencija po Fe²⁺ jonų įterpimo pusės minutė bėgyje smarkiai išauga, tačiau augti nesustoja ir iš lėto didėja, kol maždaug po dešimties minučių įsisotina. Per šį laiką, fluorescencijos signalas padidėjo 35 %. Tokia sąveikos dinamika byloja, jog difuzijos nulemta kompleksacija su gyvsidabriu įvyksta iškart, o geležies jonai užtrunka kol pavyksta sudaryti ryšius su molekule. Nors tiksli selektyvumo priežastis bei kompleksacijos principas reikalauja išsamesnio tyrimo, akivaizdu, jog dimetilaminas yra tinkamas receptorių gyvsidabrio jonams. Nepaisant to, Hg²⁺ sukuriama fluorescencijos pokyčio signalo neįmanoma atskirti nuo signalo, kurį sukuria didesnės koncentracijos geležies(II) jonai, todėl kenčia jutiklio selektyvumas. Pasinaudojus skirtingomis šių jonų sąveikos spartomis, atlikus fluorescencijos matavimus iškart ir praėjus kelioms minutėms po tiriamo bandinio įterpimo, galime atskirti ar juntame gyvsidabrio ar geležies jonus. Deja, šis metodas nepadės nustatyti abiejų jonų koncentracijas, jų mišinyje.

Džobo grafiko analizės metodu nustatytas organinio jutiklio su dimetilamino fragmentu ir juntamo metalo jono kompleksacijos santykis. Grafikai pateikiami 36 pav. Grafiko smailės pozicija nurodo optimalią jutiklio molekulės ir jono stochiometriją. Mūsų atveju vertė 0,6 reiškia, jog viena jutiklio molekulė kompleksuoja su dvejais metalo jonais, todėl optimaliam jutiklio veikimo režimui užtenka 1/2-tosios jutiklio koncentracijos lyginant su detektuojamų jonų koncentracija.



36 pav. Džobo grafikai gyvsidabrio jonų kompleksacijos santykiui su dimetilamino grupe nusatyti. Smailė ties 0,6 verte reiškia, jog su viena jutiklio molekulė sąveikauja 2 metalo jono molekulėmis.

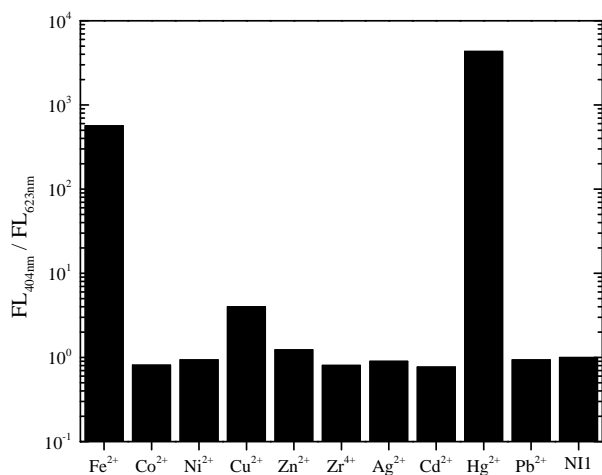
Svarbiausios fluorescencinio metalų jonų jutiklio savybės yra didelis selektyvumas bei jautrumas. Šias savybes geriausiai atspindi histogramos su signalais, kuriuos sukuria kiekvienas iš tirtų pereinamųjų metalų jonų. Tokios histogramos pateiktos 37 pav. Dėl anksčiau aptartų priežasčių NI1 atveju signalas susideda iš lokalių būsenų nulemtos fluorescencijos (405 nm) ir krūvio pernašos (ICT) būsenos nulemtos fluorescencijos (624 nm) intensyvumų santykio:

$$D = \frac{FL_{404\text{nm}}}{FL_{624\text{nm}}}. \quad (4.7.1)$$

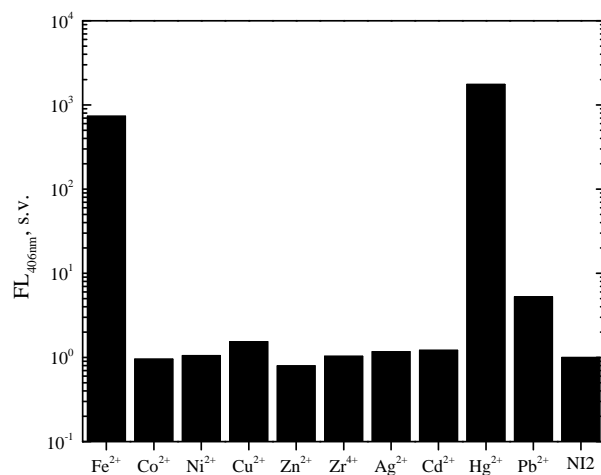
NI2 vienspalvio detektoriaus atsakas pateikiamas kaip 1,8-naftalimidui būdingos lokalios emisijos 405 nm intensyvumas.

Iš paveiklų matyti, jog abu sensoriai pasižymi išskirtinai dideliu selektyvumu Hg²⁺ ir Fe²⁺ jonams, kitų tirtų (nikelio (Ni²⁺), kobalto (Co²⁺), vario (Cu²⁺), cinko (Zn²⁺), cirkonio (Zr²⁺), kadmio (Cd²⁺), švino (Pb²⁺) ir sidabro (Ag²⁺)) metalų jonų aplinkoje. NI1 molekulės signalas išauga 4400 kartų esant gyvsidabrio jonams bei 570 kartų esant geležies jonams. Taip pat stebimas NI1 darinio menka reakcija į vario jonus, kada signalas išaugo 4 kartus. NI2 darinio atsakas, įterpus gyvsidabrio jonų, išauga 2000 kartų, geležies jonams išauga 740 kartų, o švino - 5 kartus. Matome, jog dvispalvis sensorius, kuriame fluoroforas naftalimidai ir receptoriai dimetilanilinas yra sujungti vienguba jungtimi yra selektyvesnis nei vienspalvis jutiklis, kuriame skyriklis yra acetilenas. Taip pat dvispalvis jutiklis geriau atskiria Hg²⁺ jonus nuo Fe²⁺ jonų, tačiau jo kaina didesnė. Gaminant detektorių jutiklio medžiagą reikėtų rinktis pagal poreikius.

Svarbi jutiklio savybė yra jautris, mažiausia metalo jonų koncentracija, kurią galima pajusti. Pabandykime apskaičiuoti ją mūsų jutikliams. Kadangi viena jutiklio molekulė kompleksuojasi



(a) NI1



(b) NI2

37 pav. NI1 ir NI2 jutiklių ($c = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$) selektyvus atsakas į įterpus įvairius pereinamuosius metalus. Metalų koncentracija 10 kartų didesnė nei jutiklio molekulių.

su dviem jonais, optimaliausiam jutimui pasiekti medžiagos koncentracija turės būti du kartus mažesnė nei juntamų jonų. Reiškia, mažiausią juntamą jonų koncentraciją lemia mažiausia 1,8-naftalimido darinių koncentracija, kurios fluorescenciją galime fiksuoti. Egzistuoja spektrometrai, gebantys registruoti pavienius fotonus, tačiau tokios sistemos brangios, todėl jas naudoti būtų nepraktiška. Paskaičiuokime, kokios koncentracijos fluorescenciją galime detektuoti plika akimi. Pagal [83], šviesos pojūčio signalą smegenyse sukurti reikia 54–148 fotonų, kurių bangos ilgis 500 nm. Strypelių (akies šviesos receptorių atsakingų už matymą prietemoje) jautrumas 405 nm bangos ilgio šviesai tris kartus mažesnis nei 500 nm bangos ilgio šviesai, todėl norint užfiksuoti 1,8-naftalimido fluorescenciją reikės maždaug 500 fotonų. Kadangi 1,8-naftalimido darinių THF tirpiklyje kvantinis našumas yra apie 20 %, tai tarkime, kad registruosime fluorescenciją apšvietus maždaug 2500 jutiklio molekulių. Joms aktyvuoti reikės $N = 5000$ metalo jonų, jeigu detekcija vyks iš 1 cm x 1 cm x 1 cm tūrio tirpalo ($V = 0,001 \text{ L}$). Pagal šiuos duomenis apskaičiuojame mažiausią detektuojamą koncentraciją:

$$c = \frac{N}{V \times N_A} = \frac{5000}{0,001 \text{ L} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 8,3 \times 10^{-18} \text{ M} = 0,0083 \text{ pM}. \quad (4.7.2)$$

Norint stipresnio fluorescencijos signalo molekulių skaičių galime padidinti beveik šimtą kartų ir vis tiek gauti ypatingai didelį jautrumą: lengvai išmatuojamos pikomolių litre metalų jonų koncentracijos. Pramonėje naudojamų fluorescencinių spektrometrų jautris kur kas geresnis nei žmogaus akies, todėl galima matuoti dar mažesnes koncentracijas.

5 Išvados

- 1,8-naftalimido ir dimetilanilino dariniai pasižymi stipria kvantinės išėigos priklausomybe nuo terpės poliškumo (išėiga sumažėja nuo 81,8 % iki 0,3 % didėjant aplinkos poliškumui 0–3,96D) dėl sąsukos indukuotos vidujmolekulinės krūvio pernašos, kuri atsiranda dėl fragmentų (pagrindinėje būsenoje kampas tarp 1,8-naftalimido ir DMA plokštumų, kai jos sujungtos vienguba jungtimi 51° ir 0° kai sujungtos triguba acetileno jungtimi) susisukimo optiškai sužadinus molekulę (sužadintoje būsenoje dariniai susisuka 90° kampu), todėl junginiai turi perspektyvą būti panaudoti fluorescenciniuose terpės poliškumo matuokliuose.
- Dimetilanilino grupėje esanti amino grupė, selektyviai kompleksuoja su H^+ , Hg^{2+} arba Fe^{2+} (kompleksacijos sparta didėja mažėjant tirpiklio klampai) prarasdama donoriškumą ir sugražindama junginiui gryno naftalimido optines savybes, todėl dariniai gali būti taikomi dvispalviuose arba vienspalviuose fluorescenciniuose arba kolorimetriniuose rūgštingumo, gyvsidabrio(II) arba geležies(II) jonų jutikliuose.
- 4-(4-dimetilaminofenil)-N-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1,8-naftalimido sugerties ties 366 nm ir 450 nm santykis išauga 50 kartų Hg^{2+} ekvivalenčiai jonų koncentracijai (jutiklio medžiagos atžvilgiu) padidėjant nuo 4 iki 200, biologiškai palankiame acetonitrilo/vandens (30%:70%, V/V) tirpale, todėl darinys gali būti panaudotas kaip kolorimetrinis gyvsidabrio(II) jutiklis vandeningoje aplinkoje arba gyvose ląstelėse.

Literatūros sąrašas

- [1] P.-T. Tsai, K.-C. Yu, C.-J. Chang, S.-F. Horng, H.-F. Meng, Large-area organic solar cells by accelerated blade coating, *Organic Electronics* **22**, 166–172 (2015).
- [2] J. Liu, Pure white OLED based on an organic small molecule: 2,6-di(1H- benzo[d]Imidazol-2-yl)pyridine, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **149**, 48–53 (2015).
- [3] M. Kim, H.-J. Ha, H.-J. Yun, I.-K. You, K.-J. Baeg, Y.-H. Kim, B.-K. Ju, Flexible organic phototransistors based on a combination of printing methods, *Organic Electronics* **15**(11), 2677–2684 (2014).
- [4] M. J. Coenen, T. M. Slaats, T. M. Eggenhuisen, P. Groen, Inkjet printing the three organic functional layers of two-colored organic light emitting diodes, *Thin Solid Films* **583**, 194–200 (2015).
- [5] M. Yu, W. Du, W. Zhou, H. Li, C. Liu, L. Wei, Z. Li, H. Zhang, A 1,8-naphthalimide-based chemosensor with an off-on fluorescence and lifetime imaging response for intracellular Cr³⁺ and further for S²⁻, *Dyes and Pigments* **126**, 279–285 (2016).
- [6] W. Niu, M. Nan, L. Fan, M. S. Wong, S. Shuang, C. Dong, A novel pH fluorescent probe based on indocyanine for imaging of living cells, *Dyes and Pigments* **126**, 224–231 (2016).
- [7] S. Janakipriya, N. R. Chereddy, P. Korrapati, S. Thennarasu, A. B. Mandal, Selective interactions of trivalent cations Fe(3+), Al(3+) and Cr(3+) turn on fluorescence in a naphthalimide based single molecular probe., *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* **153**, 465–70 (2016).
- [8] W.-H. Ding, W. Cao, X.-J. Zheng, W.-J. Ding, J.-P. Qiao, L.-P. Jin, A tetrazole-based fluorescence "turn-on" sensor for Al(III) and Zn(II) ions and its application in bioimaging., *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **43**(17), 6429–35 (2014).
- [9] X. Qian, Z. Xu, Fluorescence imaging of metal ions implicated in diseases., *Chemical Society reviews* **44**, 4487–4493 (2015).
- [10] M. Z. Tian, L. B. Liu, Y. J. Li, R. F. Hu, T. F. Liu, H. B. Liu, S. Wang, Y. L. Li, An unusual OFF-ON fluorescence sensor for detecting mercury ions in aqueous media and living cells, *Chemical Communications* **50**(16), 2055–2057 (2014).
- [11] L. Y. Zhao, Q. L. Mi, G. K. Wang, J. H. Chen, J. F. Zhang, Q. H. Zhao, Y. Zhou, 1,8-Naphthalimide-based 'turn-on' fluorescent sensor for the detection of zinc ion in aqueous media and its applications for bioimaging, *Tetrahedron Letters* **54**(26), 3353–3358 (2013).

- [12] J. Xie, Y. Chen, W. Yang, D. Xu, K. Zhang, Water soluble 1,8-naphthalimide fluorescent pH probes and their application to bioimaging, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **223**(2-3), 111–118 (2011).
- [13] P. Alaei, S. Rouhani, K. Gharanjig, J. Ghasemi, A new polymerizable fluorescent PET chemosensor of fluoride (F⁻) based on naphthalimide-thiourea dye., *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* **90**, 85–92 (2012).
- [14] H. Ulla, M. Raveendra Kiran, B. Garudachari, M. Satyanarayan, G. Umesh, A. Isloor, Blue emitting halogen–phenoxy substituted 1,8-naphthalimides for potential organic light emitting diode applications, *Optical Materials* **37**, 311–321 (2014).
- [15] S. Cogan, S. Zilberg, Y. Haas, The electronic origin of the dual fluorescence in donor-acceptor substituted benzene derivatives, *Journal of the American Chemical Society* **128**(10), 3335–3345 (2006).
- [16] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarz, Dual fluorescence of donor-acceptor molecules and the Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) states, *Journal of Luminescence* **18-19**, 420–424 (1979).
- [17] Z. R. Grabowski, Twisted intramolecular charge transfer (TICT) excited states: Energy and molecular structure, *Pure & Appl. Chem.* **55**(2), 245–252 (1983).
- [18] T. Gustavsson, P. B. Coto, L. Serrano-Andrés, T. Fujiwara, E. C. Lim, Do fluorescence and transient absorption probe the same intramolecular charge transfer state of 4-(dimethylamino)benzonitrile?, *Journal of Chemical Physics* **131**(3) (2009).
- [19] V. Gulbinas, *Šviesos sukelti molekuliniai vyksmai ir jų lazerinė spektroskopija* (TEV, Vilnius, 2008).
- [20] J. R. Lakowicz, *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, volume 4 (2002).
- [21] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, Singapore, 2006), third edition.
- [22] A. Ito, S. Ishizaka, N. Kitamura, A ratiometric TICT-type dual fluorescent sensor for an amino acid., *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**(25), 6641–6649 (2010).
- [23] Y. Liu, M. Han, H.-Y. Zhang, L.-X. Yang, W. Jiang, A proton-triggered ON-OFF-ON fluorescent chemosensor for Mg(II) via twisted intramolecular charge transfer., *Organic letters* **10**(13), 2873–6 (2008).
- [24] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, Direct visual indication of pH windows: (off/on/off) fluorescent PET (photoinduced electron transfer) sensors/switches (1996).

- [25] L. M. Daffy, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. Huber, P. L. M. Lynch, T. Werner, O. S. Wolfbeis, Arenedicarboximide Building Blocks for Fluorescent Photoinduced Electron Transfer pH Sensors Applicable with Different Media and Communication Wavelengths, *Chemistry - A European Journal* **4**(9), 1810–1815 (1998).
- [26] E. Arunkumar, A. Ajayaghosh, J. Daub, Selective calcium ion sensing with a bichromophoric squaraine foldamer, *Journal of the American Chemical Society* **127**(9), 3156–3164 (2005).
- [27] C. P. Kulatilleke, S. A. de Silva, Y. Eliav, A coumarin based fluorescent photoinduced electron transfer cation sensor, *Polyhedron* **25**(13), 2593–2596 (2006).
- [28] A. Corma, V. Fornes, H. Garcia, M. A. Miranda, M. J. Sabater, Highly Efficient Photoinduced Electron Transfer with 2,4,6-Triphenylpyrylium Cation Incorporated inside Extra Large Pore Zeotype MCM-41, *Journal of the American Chemical Society* **116**(21), 9767–9768 (1994).
- [29] H. Imahori, Y. Sakata, Donor-Linked Fullerenes: Photoinduced electron transfer and its potential application, *Advanced Materials* **9**(7), 537–546 (1997).
- [30] S. Doose, H. Neuweiler, M. Sauer, Fluorescence quenching by photoinduced electron transfer: A reporter for conformational dynamics of macromolecules, *ChemPhysChem* **10**(9-10), 1389–1398 (2009).
- [31] M. Kumbhakar, S. Nath, M. C. Rath, T. Mukherjee, H. Pal, Electron transfer interaction of dihydroxyquinones with amine quenchers: dependence of the quenching kinetics on the aliphatic and aromatic nature of the amine donors., *Photochemistry and photobiology* **79**(1), 1–10 (2004).
- [32] S. K. Pal, T. Bhattacharya, T. Misra, R. D. Saini, T. Ganguly, Photophysics of Some Disubstituted Indoles and Their Involvements in Photoinduced Electron Transfer Reactions, *The Journal of Physical Chemistry A* **107**(48), 10243–10249 (2003).
- [33] T. P. Le, J. E. Rogers, L. a. Kelly, Photoinduced Electron Transfer in Covalently Linked 1,8-Naphthalimide/Viologen Systems, *The Journal of Physical Chemistry A* **104**(29), 6778–6785 (2000).
- [34] J. Mattay, *Photoinduced electron transfer* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [35] W. Le, Role of iron in UPS impairment model of Parkinson’s disease, *Parkinsonism and Related Disorders* **20**(SUPPL.1), S158–S161 (2014).

- [36] M. Gochfeld, Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **56**(1), 174–179 (2003).
- [37] J. B. Nevado, R. R. Martín-Doimeadios, M. J. Moreno, J. M. do Nascimento, a.M. Herculano, M. Crespo-López, Mercury speciation analysis on cell lines of the human central nervous system to explain genotoxic effects, *Microchemical Journal* **93**(1), 12–16 (2009).
- [38] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, volume 8 (2001).
- [39] N. I. Georgiev, R. Bryaskova, R. Tzoneva, I. Ugrinova, C. Detrembleur, S. Miloshev, A. M. Asiri, A. H. Qusti, V. B. Bojinov, A novel pH sensitive water soluble fluorescent nanomicellar sensor for potential biomedical applications, *Bioorganic and Medicinal Chemistry* **21**(21), 6292–6302 (2013).
- [40] J. Huang, M. Tang, M. Liu, M. Zhou, Z. Liu, Y. Cao, M. Zhu, S. Liu, W. Zeng, Development of a fast responsive and highly sensitive fluorescent probe for Cu²⁺ ion and imaging in living cells, *Dyes and Pigments* **107**, 1–8 (2014).
- [41] M. Saleem, K. H. Lee, RSC Advances Optical sensor : a promising strategy for environmental and biomedical monitoring of ionic species, *RSC Advances* **5**, 72150–72287 (2015).
- [42] B. Valeur, Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition, *Coordination Chemistry Reviews* **205**(1), 3–40 (2000).
- [43] C. Liu, J. Xu, F. Yang, W. Zhou, Z. Li, L. Wei, M. Yu, Nanomolar Cu²⁺ and F[–] naked-eye detection with a 1,8-naphthalimide-based colorimetric probe, *Sensors and Actuators B: Chemical* **212**, 364–370 (2015).
- [44] P. a. Panchenko, Y. V. Fedorov, O. a. Fedorova, G. Jonusauskas, Comparative analysis of the PET and ICT sensor properties of 1,8-naphthalimides containing aza-15-crown-5 ether moiety, *Dyes and Pigments* **98**(3), 347–357 (2013).
- [45] A. P. de Silva, T. S. Moody, G. D. Wright, Fluorescent PET (photoinduced electron transfer) sensors as potent analytical tools., *The Analyst* **134**(12), 2385–2393 (2009).
- [46] T. Kowalczyk, Z. Lin, T. Van Voorhis, Fluorescence quenching by photoinduced electron transfer in the Zn²⁺ sensor zinpyr-1: a computational investigation., *The journal of physical chemistry. A* **114**(38), 10427–10434 (2010).
- [47] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches., *Chemical Reviews* **97**(5), 1515–1566 (1997).

- [48] N. I. Georgiev, M. D. Dimitrova, Y. D. Todorova, V. B. Bojinov, Synthesis, chemosensing properties and logic behaviour of a novel ratiometric 1,8-naphthalimide probe based on ICT and PET, *Dyes and Pigments* **131**, 9–17 (2016).
- [49] L. Lochman, J. Svec, J. Roh, V. Novakova, The role of the size of aza-crown recognition moiety in azaphthalocyanine fluorescence sensors for alkali and alkaline earth metal cations, *Dyes and Pigments* **121**, 178–187 (2015).
- [50] Ü. Ocak, M. Ocak, S. Parlayan, A. Başoğlu, Y. Çağlar, Z. Bahadır, Azathia crown ethers carrying pyrene pendant as receptor molecules for metal sensor systems, *Journal of Luminescence* **131**(4), 808–814 (2011).
- [51] J. F. Callan, A. P. De Silva, D. C. Magri, Luminescent sensors and switches in the early 21st century, *Tetrahedron* **61**(36), 8551–8588 (2005).
- [52] N. I. Georgiev, V. B. Bojinov, P. S. Nikolov, The design, synthesis and photophysical properties of two novel 1,8-naphthalimide fluorescent pH sensors based on PET and ICT, *Dyes and Pigments* **88**(3), 350–357 (2011).
- [53] J. Zhengneng, L. Najun, W. Chuanfeng, J. Huajiang, L. Jianmei, Z. Qizhong, Synthesis and fluorescence property of some novel 1,8-naphthalimide derivatives containing a thiophene ring at the C-4 position, *Dyes and Pigments* **96**(1), 204–210 (2013).
- [54] P. Piyakulawat, A. Keawprajak, J. Wlosnewski, M. Forster, U. Asawapirom, Low band gap copolymer containing naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic bisimide: Synthesis, properties and organic solar cell applications, *Synthetic Metals* **161**(13-14), 1238–1244 (2011).
- [55] D. Gudeika, A. Michaleviciute, J. V. Grazulevicius, R. Lygaitis, S. Grigalevicius, V. Jan-kauskas, A. Miasojedovas, S. Jursenas, G. Sini, Structure Properties Relationship of Donor – Acceptor Derivatives of, *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 14811–14819 (2012).
- [56] D. Gudeika, R. Reghu, J. Grazulevicius, G. Buika, J. Simokaitiene, a. Miasojedovas, S. Jur-senas, V. Jankauskas, Electron-transporting naphthalimide-substituted derivatives of flu-orene, *Dyes and Pigments* **99**(3), 895–902 (2013).
- [57] Z. Zhang, S. Lu, C. Sha, D. Xu, A single thiourea-appended 1,8-naphthalimide chemosensor for three heavy metal ions: Fe³⁺, Pb²⁺, and Hg²⁺, *Sensors and Actuators B: Chemical* **208**, 258–266 (2015).
- [58] Y. Fang, Y. Zhou, J.-Y. Li, Q.-Q. Rui, C. Yao, Naphthalimide–Rhodamine based chemosen-sors for colorimetric and fluorescent sensing Hg²⁺ through different signaling mechanisms in corresponding solvent systems, *Sensors and Actuators B: Chemical* **215**, 350–359 (2015).

- [59] N. I. Georgiev, S. M. Dimov, A. M. Asiri, K. a. Alamry, A. Y. Obaid, V. B. Bojinov, Synthesis, selective pH-sensing activity and logic behavior of highly water-soluble 1,8-naphthalimide and dihydroimidazonaphthalimide derivatives, *Journal of Luminescence* **149**, 325–332 (2014).
- [60] L. Yang, W. Yang, D. Xu, Z. Zhang, A. Liu, A highly selective and sensitive Fe³⁺ fluorescent sensor by assembling three 1,8-naphthalimide fluorophores with a tris(aminoethylamine) ligand, *Dyes and Pigments* **97**(1), 168–174 (2013).
- [61] J. H. Xu, Y. M. Hou, Q. J. Ma, X. F. Wu, X. J. Wei, A highly selective fluorescent sensor for Fe³⁺ based on covalently immobilized derivative of naphthalimide, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **112**, 116–124 (2013).
- [62] D.-Y. Liu, J. Qi, X.-Y. Liu, H.-R. He, J.-T. Chen, G.-M. Yang, 4-Amino-1,8-naphthalimide-based fluorescent sensor with high selectivity and sensitivity for Zn²⁺ imaging in living cells, *Inorganic Chemistry Communications* **43**, 173–178 (2014).
- [63] P. Chinapang, V. Ruangpornvisuti, M. Sukwattanasinitt, P. Rashatasakhon, Ferrocenyl derivative of 1,8-naphthalimide as a new turn-on fluorescent sensor for Au(III) ion, *Dyes and Pigments* **112**, 236–238 (2015).
- [64] M. Lee, S. Jo, D. Lee, Z. Xu, J. Yoon, A new naphthalimide derivative as a selective fluorescent and colorimetric sensor for fluoride, cyanide and CO₂, *Dyes and Pigments* **120**, 288–292 (2015).
- [65] Z. Li, Y. Zhou, K. Yin, Z. Yu, Y. Li, J. Ren, A new fluorescence "turn-on" type chemosensor for Fe³⁺ based on naphthalimide and coumarin, *Dyes and Pigments* **105**, 7–11 (2014).
- [66] H. Dai, H. Xu, A water-soluble 1,8-naphthalimide-based 'turn on' fluorescent chemosensor for selective and sensitive recognition of mercury ion in water., *Bioorganic & medicinal chemistry letters* **21**(18), 5141–5144 (2011).
- [67] N. I. Georgiev, M. D. Dimitrova, A. M. Asiri, K. a. Alamry, V. B. Bojinov, Synthesis, sensor activity and logic behaviour of a novel bichromophoric system based on rhodamine 6G and 1,8-naphthalimide, *Dyes and Pigments* **115**, 172–180 (2015).
- [68] Z. Zhang, Y. Chen, D. Xu, L. Yang, A. Liu, A new 1,8-naphthalimide-based colorimetric and "turn-on" fluorescent Hg²⁺ sensor, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **105**, 8–13 (2013).
- [69] X.-F. Wu, Q.-J. Ma, X.-J. Wei, Y.-M. Hou, X. Zhu, A selective fluorescent sensor for Hg²⁺ based on covalently immobilized naphthalimide derivative, *Sensors and Actuators B: Chemical* **183**, 565–573 (2013).

- [70] S. Wu, K. Zhang, Y. Wang, D. Mao, X. Liu, J. Yu, L. Wang, A novel Cr³⁺ turn-on probe based on naphthalimide and BINOL framework, *Tetrahedron Letters* **55**(2), 351–353 (2014).
- [71] Z. Chen, L. Wang, G. Zou, M. Teng, J. Yu, Highly selective fluorescence turn-on chemosensor based on naphthalimide derivatives for detection of trivalent chromium ions, *Chinese Journal of Chemistry* **30**(12), 2844–2848 (2012).
- [72] S. Juršėnas, *Organiniai puslaidininkiai* (UAB "Biznio mašinų kompanija", Vilnius, 2008).
- [73] E. Lippert, W. Rettig, *Photophysics of Internal Twisting*, volume 68 of *Advances in Chemical Physics* (Wiley, 2009).
- [74] D. R. Lide, *Handbook of Organic Solvents*, Handbook of Data of Organic Compounds Series (CRC Press, Florida, 1994).
- [75] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend, An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency, *Advanced Materials* **9**(3), 230–232 (1997).
- [76] D. Phillips, R. Drake, D. O'Connor, R. Christensen, Time Correlated Single-Photon Counting (Tcspc) Using Laser Excitation, *Instrumentation Science & Technology* **14**(3-4), 267–292 (1985).
- [77] F. Woldbye, C. G. Lamm, E. Risberg, O. Lamm, On the Method of Continuous Variations. (1955).
- [78] I. F. Galván, M. Elena Martén, A. Muñoz-Losa, M. a. Aguilar, Solvatochromic shifts on absorption and fluorescence bands of N,N-dimethylaniline, *Journal of Chemical Theory and Computation* **5**(2), 341–349 (2009).
- [79] D. Gudeika, J. V. Grazulevicius, G. Sini, A. Bucinskas, V. Jankauskas, A. Miasojedovas, S. Jursenas, New derivatives of triphenylamine and naphthalimide as ambipolar organic semiconductors: Experimental and theoretical approach, *Dyes and Pigments* **106**, 58–70 (2014).
- [80] S. McMasters, L. a. Kelly, Ground-state interactions of spermine-substituted naphthalimides with mononucleotides, *Journal of Physical Chemistry B* **110**(2), 1046–1055 (2006).
- [81] D. R. Lide, G. Baysinger, L. I. Berger, R. N. Goldberg, H. V. Kehiaian, K. Kuchitsu, G. Rosenblatt, D. L. Roth, D. Zwillinger (eds.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, 2003), 85th edition.

- [82] C. Tamuly, N. Barooah, M. Laskar, R. J. Sarma, J. B. Baruah, Fluorescence Quenching and Enhancement by H-bonding Interactions in Some Nitrogen Containing Fluorophores, *Supramolecular Chemistry* **18**(8), 605–613 (2006).
- [83] S. Hecht, S. Schlaer, M. H. Pirenne, Energy, quanta, and vision, *The Journal of General Physiology* (25), 819–840 (1942).

PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF NAPHTHALIMIDE AND DIMETHYLANILINE
DERIVATIVES AND THEIR APPLICATION AS FLUORESCENCE SENSORS

Summary

Detection of cations is of great importance to many scientist such as biologist, chemists and environmentalist. Fluorescent and colorimetric chemosensors receive much attention because of their advantages: high selectivity and sensitivity, cheap equipment, rapid response, nondestructive methodology and direct visual perception.

1,8-Naphthalimide derivatives are widely used for various applications such as anticancer agents, analgesics in medicine, fluorescent markers in biology, fluorescence switchers and sensors, etc. Derivatives of 1,8-naphthalimide compounds generally have high electron affinity due to the existence of an electron-deficient center and can be easily functionalized. Meanwhile dimethylaniline (DMA) moieties are famous for they unusual dual fluorescence.

In this work we investigated photophysical properties of 1-8-naphthalimide and dimethylaniline donor-acceptor compounds in the absence and in the presence of the salts of several transition metal ions.

Theoretical DFT calculations revealed that in the ground state compound with NI and DMA fragments linked by single bond showed rotation angle of 51° , while compound triple acetylen bond possess flat configuration. The electron density for HOMO is localised in DMA moieties for all compounds. In the excited state molecules rotate up to 90° and the charge density is localised on the naphthalimide moieties, thus showing twisted internal charge transfer.

The solvatochromic investigation of absorption and fluorescence spectra in medium of various polarity (0–3,96 D) approved a formation of charge transfer states. The color of fluorescence varies in the visible range of spectrum from 470 nm in non-polar solvent to 770 nm in the most polar solvent while the quantum yield is quenched from 82 % to 0,3 % respectively. Thus the molecules can be applied as polarity probe.

Investigation of metal ion sensing revealed that twisted internal charge transfer can be turned off on all molecules by adding of mercury(II) or iron(II) ions which leads to drastic changes in absorption and fluorescence spectra. Emmision enchantment of more than 1000 times is observed while ICT fluorescence is quenched up to 10 times. Moreover, naked eye visible color changes are seen under daylight or UV-light upon addition of Hg^{2+} or Fe^{2+} , thus the molecules can be easily used as fluorescence probe for mercury(II) and iron(II) detection.

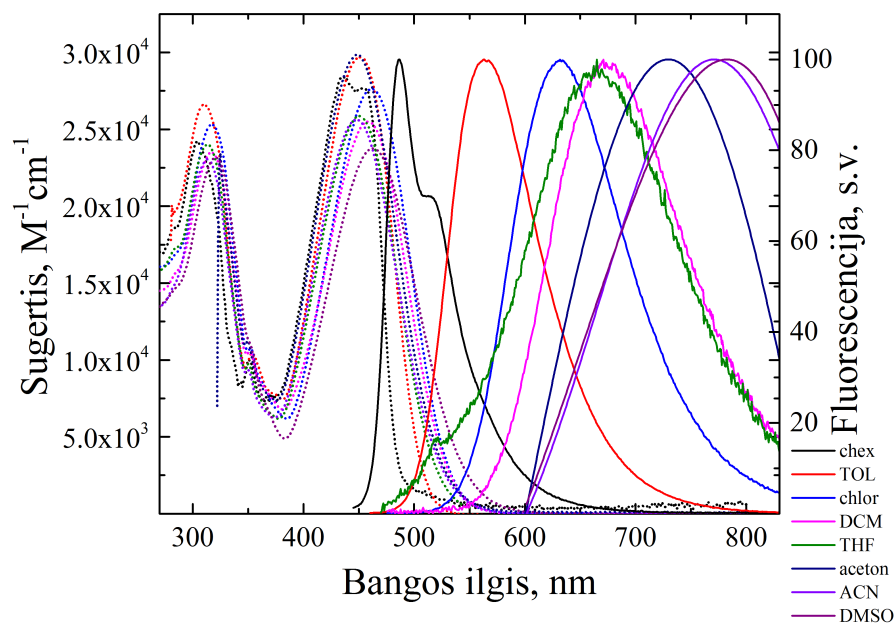
4-(4-dimethylaminophenyl)-N-(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl)-1,8-naphthalimide shows absorption response to Hg^{2+} in aqueous solution of acetonitrile/water (30%:70%, v/v) thus can be used as a colorimetric sensor for detection of mercury(II) ions in living cells.

SKAISGIRIS, Rokas. *Naftalimido ir dimetilanilino darinių fotofizikinių savybių tyrimas bei taikymas fluorescenciniuose jutikliuose*: Optoelektronikos medžiagų ir technologijų magistrantūros studijų baigiamasis darbas. Vad. prof. habil. dr. Saulius Antanas Juršėnas. Vilnius: Vilniaus universitetas Fizikos fakultetas, 2016, 52 p.

1,8-naftalimido dariniai pasižymi unikaliomis fotofizikinėmis savybėmis, todėl yra plačiai taikomi kaip fluorescenciniai dažai, antivėžiniai agentai, įvairūs sensoriai ir t.t. Tuo tarpu dimetilanilino (DMA) grupė pasižymi elektrono-donorinėmis savybėmis bei išgarsėjo unikalia dviguba fluorescencija. Šio darbo metu tirtos bei aptartos 1,8-naftalimido ir DMA donor-akceptorinių darinių fotofizikinės savybės. Pasiūlyta šiuos darinius taikyti kaip terpės poliškumo arba rūgštingumo matuoklį, selektyvų, itin mažas koncentracijas aptinkantį gyvsidabrio(II) ir geležies(II) fluorescencinį jutiklį bei vandeninėje terpėje veikiančią kolorimetrinį Hg^{2+} jutiklį, aptariami galimų prietaisų parametrai.

Priedas Nr. 1.

NI5 darinio sugerties ir fluorescencijos spektrai skirtingo poliškumo tirpikliuose



Darinio fluorescencijos spektrai dichlormetano ir tetrahidrofurano tirpikliuose labai silpni, todėl dėl triukšmų spektrai atrodo *pasišiaušę*. Acetono, acetonitrilo ir dimetil-sulfoksido terpėse fluorescencija buvo dar silpnesnė, o triukšmai dar stipresni, todėl spektrai aproksimuoti programiniu paketu *Origin 9.0*.

Priedas Nr. 2.

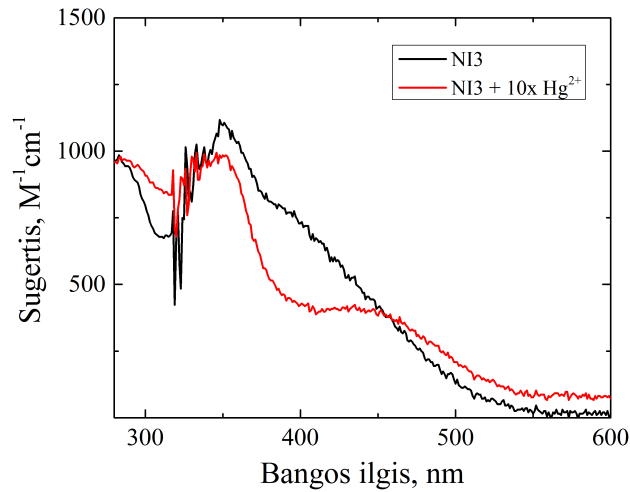
NI1 ir NI2 darinių LE ir ICT būsenų fluorescencijos kvantiniai n-
šumai bei gesimo trukmės esant skirtingoms Hg^{2+} koncentracijoms.

Medžiaga	Hg^{2+} ekv. ¹	λ_{fl} , nm	KN, %	τ , ns	τ_{sp} , ns	τ_{nesp} , ns
NI1	0	405	0	-	-	-
	1	405	14,6	1,05	7,19	1,23
	2	405	15,7	1,05	6,69	1,25
	4	405	19,8	1,05	5,30	1,31
	10	405	20,2	1,05	5,20	1,32
	NI1	0	623	27,7	4,66	16,82
1		623	9	4,66	51,78	5,12
2		623	3,7	4,66	125,94	4,84
4		623	2	4,66	233,00	4,76
10		623	1,4	4,66	332,85	4,73
NI2		0	405	0	-	-
	1	405	11,6	1,01	8,71	1,14
	2	405	11,3	1,01	8,94	1,14
	4	405	20,6	1,01	4,90	1,27
	10	405	21	1,01	4,81	1,28
	NI2	0	665	4,5	0,57	12,77
1		665	1,6	0,82	51,25	0,83
2		665	3,3	0,77	23,31	0,80
4		665	3,2	0,96	29,94	0,99
10		665	1,6	1,08	67,50	1,10

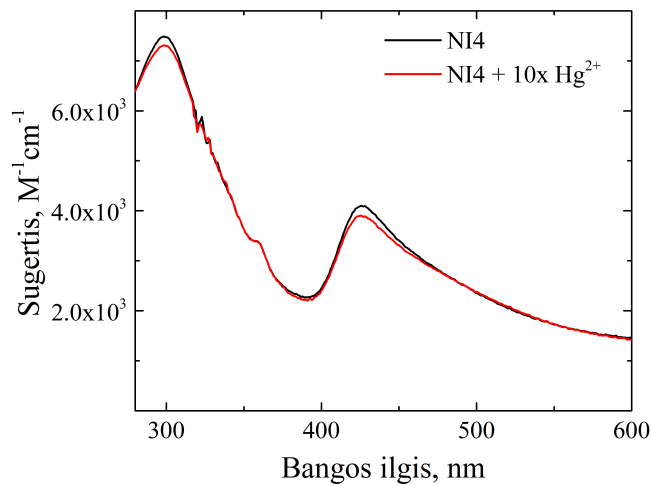
¹ Gyvsidabrio jonų ekvivalentinė koncentracija tiriamos medžiagos koncentracijos atžvilgiu.

Priedas Nr. 3.

NI3 ir NI4 sugerties spektrai su ir be Hg^{2+} jonais vandenyje



NI3 darinio sugerties spektrai be ir su Hg^{2+} (koncentracija 10 kartų didesnė nei NI3) vandenyje. Šio tirpalo sugertis labai silpna ($1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), todėl spektrai triukšmingi. Įterpus gyvsidabrio jonų, matomi smulkūs pakitimai, tačiau nepakankami, kad būtų pritaikomi plačiau, todėl molekulė toliau nebenagrinėta.



NI4 darinio sugerties spektrai be ir su Hg^{2+} (koncentracija 10 kartų didesnė nei NI4) vandenyje. Šios medžiagos vandens tirpalo sugertis įprasta: stebima krūvio pernašos būsenos absorbcija ties 425 nm ir labai maža lokaliai sužadintos būsenos sugertis ties 360 nm. Tačiau į sistemą įterpus gyvsidabrio jonų, pakitimai beveik nepastebimi, todėl šis tirpalas toliau nenagrinėtas.