

# Emisija izazvana agregacijom (EIA) u razvoju novih funkcionalnih materijala

---

Venci, Matko

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:040079>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matko Vencel

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matko Vencel

**EMISIJA IZAZVANA AGREGACIJOM (EIA) U RAZVOJU NOVIH  
FUNKCIONALNIH MATERIJALA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: dr.sc. Lidija Lurač, viši predavač

Članovi ispitnog povjerenstva: dr.sc. Lidija Furač, viši predavač

dr.sc. Ema Horak, asistent

dr.sc. Nataša Perin, poslijedoktorand

Zagreb, rujan 2018.

*Zahvaljujem svojoj mentorici dr. sc. Lidiji Furač na vodstvu i savjetima prilikom pisanja diplomskog rada. Zahvaljujem i ostalim djelatnicima Zavoda za opću i anorgansku kemiju, a posebno dr. sc. Emi Horak na pomoći za izvedbu eksperimentalnog dijela rada, pomoći pri obradi podataka i ispravljanja brojnih grešaka tijekom pisanja rada. Zahvaljujem svojim roditeljima, kolegama i prijateljima na podršci tijekom studiranja. Ovaj rad izrađen je u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ) pod nazivom „Design and Synthesis of Novel Nitrogen-Containing Heterocyclic Fluorophores and Fluorescent Nanomaterials for pH and Metal-Ion Sensing“ (projekt HRZZ-3386, iNFiNiTE–SENS).*

## SAŽETAK

Primjena organskih molekula, specifično organskih fluorofora u fluorescentnim sensorima, funkcionalnim materijalima ili fluorescentnom označavanju stanica, ograničena je zbog pojave gašenja emisije (engl. *aggregation caused quenching*, ACQ) pri većim koncentracijama ili u krutom stanju. Otkriće fenomena emisije izazvane agregacijom (engl. *aggregation induced emission*, AIE) otvorilo je nove mogućnosti primjene organskih fluorofora u raznim područjima, uključujući i dizajn nove generacije funkcionalnih materijala baziranih na AIE fenomenu.

U ovome radu detaljno je ispitan utjecaj agregacije na spektralna svojstva četiri Shiffove baze čija se struktura temelji na molekuli benzimidazola, s ciljem primjene u novim funkcionalnim AIE materijalima. Mjereni su apsorpcijski i emisijski spektri otopina Schiffovih baza u otapalima različite polarnosti, kao i u smjesama otapala etanol/voda i DMSO/voda. Za provjeru utjecaja viskoznosti i ograničavanja intramolekularnih rotacija na optička svojstva, odnosno samu agregaciju spojeva, snimljeni su titracijski spektri u sustavu glicerol/metanol.

Ispitivani spojevi 2-[(4-*N,N*-dimetilamino)benz-2-ilidenamino]-5(6)-cijanobenzimidazol (**1**), 2-[(4-*N,N*-dimetilamino)benz-2-ilidenamino]-5(6)-nitrobenzimidazol (**2**), 2-[(4-*N,N*-dietilamino-2-hidroksi)benz-2-ilidenamino]-5(6)-cijanobenzimidazol (**3**) i 2-[(4-*N,N*-dietilamino-2-hidroksi)benz-2-ilidenamino]-5(6)-nitrobenzimidazol (**4**) stvaraju nanoagregate u vodi, prilikom čega se u apsorpcijskom i emisijskom spektru spojeva **2**, **3** i **4** pojavljuju novi maksimumi. Iako je maksimum emisije agregata u vodi pomaknut prema većim valnim duljinama, intenzitet emisije je slabiji od intenziteta emisije same molekule u organskom otapalu. Stoga, zaključujemo da dolazi do stvaranja do agregata specifičnih optičkih svojstava, no fenomen emisije izazvane agregacijom nije dovoljno izražen za krajnju primjenu ovih spojeva u vodi.

Međutim, eksperiment s glicerolom je pokazao značajno povećanje intenziteta emisije povećanjem udjela glicerola kod sva četiri spoja te se ograničavanjem intramolekularnih rotacija povećanjem viskoznosti otapala aktivirala pojava fluorescencije.

**Ključne riječi:** emisija izazvana agregacijom, Shiffove baze, benzimidazol, funkcionalni materijali

## SUMMARY

Application of the organic molecules, specifically organic fluorophores in fluorescent sensors, functional materials or fluorescent cell imaging is limited because of the aggregation caused quenching (ACQ) at higher concentrations and in solid state. The discovery of aggregation induced emission phenomenon (AIE) has enabled the use of organic fluorophores in many areas. The newly discovered AIE compounds are also being used to develop a new generation of functional materials based on the AIE phenomenon.

Extensive research has been conducted in this paper on spectral properties of four Schiff bases based on benzimidazole moiety for developing new functional materials based on AIE. Absorption and emission spectra of all four Schiff bases were recorded in solvents of different polarity, as well as titration spectra in ethanol/water and DMSO/water mixtures. Titration spectra in glycerol/methanol mixtures were recorded to investigate the effect of restriction of intramolecular rotation on the optical properties of molecules.

Compounds 2-[(4-*N,N*-dimethylamino)benz-2-ylideneamino]-5(6)-cyanobenzimidazole (**1**), 2-[(4-*N,N*-dimethylamino)benz-2-ylideneamino]-5(6)-nitrobenzimidazole (**2**), 2-[(4-*N,N*-diethylamino-2-hydroxy)benz-2-ylideneamino]-5(6)-cyanobenzimidazole (**3**), 2-[(4-*N,N*-diethylamino-2-hydroxy)benz-2-ylideneamino]-5(6)-nitrobenzimidazole (**4**) form nanoaggregates in water. Three compounds **2**, **3** and **4** show new emission maximums that are red shifted. However, the emission intensities of aggregates are very low. In aqueous media aggregates do form but AIE is very weak and so use of these compounds in solutions is not practical.

Further investigation in glycerol/methanol mixtures showed significant emission intensity improvement with increasing glycerol fraction in all 4 compounds. Enabling restriction of intramolecular rotations by increasing solvent viscosity, all compounds exhibit fluorescence improvement through AIE.

### Keywords:

- aggregation induced emission
- Schiff bases
- benzimidazole
- functional materials

# SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Opći dio .....	3
2.1. Emisija izazvana agregacijom.....	4
2.1.1. Fluorescencija i mehanizmi fluorescencije.....	4
2.1.2. Instrumenti za fluorescencijsku i apsorpcijsku spektroskopiju .....	6
2.1.3. Emisija izazvana agregacijom.....	9
2.2. Funkcionalni materijali/sustavi .....	16
2.2.1. Višekratni papir za sigurnu komunikaciju.....	17
2.2.2. Reverzibilni mehanokromizam.....	19
2.2.3. Optički detektori eksploziva .....	20
2.2.4. Biološki senzori.....	22
2.2.5. Organske svjetleće diode (OLED) .....	25
3. Eksperimentalni dio .....	29
3.1. Materijali.....	30
3.2. Metode .....	33
3.2.1. Fotofizička svojstva spojeva.....	33
3.2.2. Titracijski spektri spojeva.....	34
4. Rezultati i rasprava.....	35
4.1. Fotofizička svojstva ispitivanih spojeva .....	38
4.2. UV-vis apsorpcija i fluorescencijska spektroskopija u otapalima različite polarnosti .	40
4.3. Titracijski spektri – etanol/voda i DMSO/voda .....	46
4.3. Titracijski spektri – glicerol/metanol.....	62
4.4. Dinamičko raspršenje svjetlosti.....	70
5. Zaključak .....	72
Literatura .....	75

Popis simbola.....	77
Životopis.....	79



# 1. Uvod

Primjena organskih fluorofora u fluorescentnim sensorima, funkcionalnim materijalima ili fluorescentnom označavanju stanica je ograničena zbog pojave gašenja emisije pri uporabi fluorofora u visokoj koncentraciji ili u krutom stanju (gašenje emisije izazvano agregacijom, engl. *aggregation caused quenching*, ACQ). Otkrićem suprotne pojave 2001. godine, u kojoj se intenzitet emisije pojedinih spojeva povećava u visokim koncentracijama ili u krutom stanju, omogućena je primjena organskih fluorofora u raznim tehnologijama i područjima. Ova pojava je nazvana emisija izazvana agregacijom (engl. *aggregation induced emission*, AIE) i od samog otkrića zaokuplja interes znanstvenika i istraživača. Velik je broj znanstvenih radova koji istražuju pojavu AIE na postojećim molekulskim sustavima, kao i dizajn i karakterizaciju novih AIE sustava. Najčešće molekulske strukture koje posjeduju svojstvo AIE su veliki molekularni rotori temeljeni na rigidnim tetrafenil etilenskim kosturima i slično. Do sada nije poznat velik broj heteroaromatskih skupina molekula s AIE svojstvima, iako su takve strukture vrlo poželjne. Molekularni rotori su povezani s mehanizmom AIE. Ograničavanjem intramolekularnih rotacija takvih molekulskih rotora u agregiranom stanju dolazi do promjene relaksacije iz neradijativnog u radijativni mehanizam.

Schiffove baze temeljene na benzimidazolu su jedna od grupa organskih spojeva koja su pokazala AIE svojstva. U dizajniranju novih AIE spojeva često se koristi intramolekularni prijenos protona u pobuđenom stanju (engl. *excited-state intramolecular proton transfer*, ESIPT). Za ESIPT proces nužno je nastajanje intramolekularne vodikove veze koja će omogućiti postojanje keto i enolnog oblika spoja te će utjecati na energetske odnose prilikom emisije. Zbog ovoga ESIPT bojila imaju emisiju pomaknutu na crveni spektar, što je poželjno svojstvo AIE spojeva.

AIE spojevi se koriste u velikom broju područja. Veoma su važni spojevi u biotehnologiji gdje se koriste za genetsko sekvenciranje, stanično i molekularno oslikavanje. Ugrađuju se u veliki broj funkcionalnih materijala gdje se funkcija materijala ostvarju preko fluorescencije materijala. Koriste se i u izradi *turn on* senzora koji će fluorescencijom moći reagirati na vanjske utjecaje i davati informacije o okolini.

U ovome radu karakterizirana su četiri benzimidazolna derivata Schiffovih baza u svrhu pronalaženja AIE spojeva za primjenu u funkcionalnim materijalima.

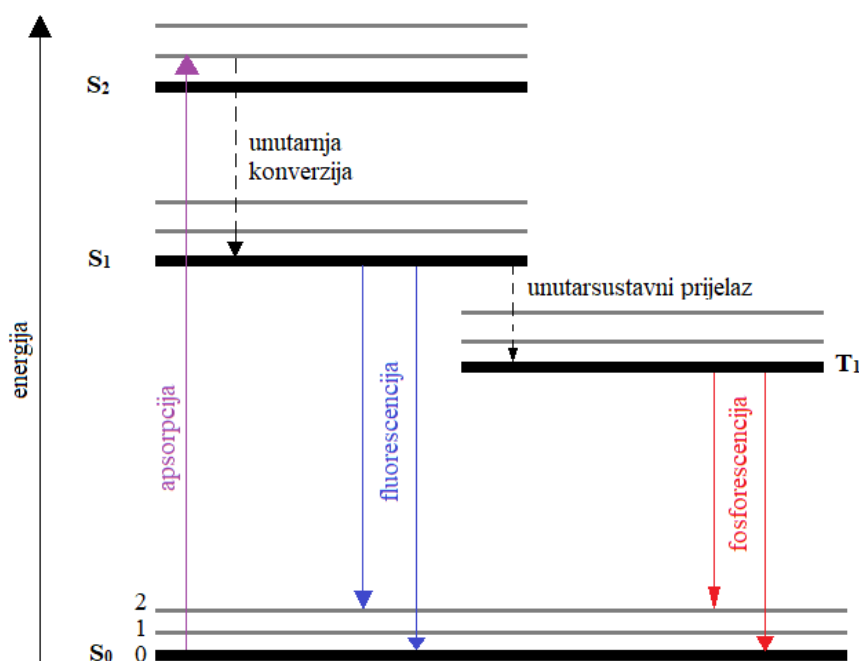
## 2. Opći dio

## 2.1. Emisija izazvana agregacijom

### 2.1.1. Fluorescencija i mehanizmi fluorescencije

Luminescencija je emisija svjetlosti bilo koje tvari, a događa se iz pobuđenih elektronskih stanja emitirajuće tvari. Ovisno o trajanju emisije nakon pobude, luminescenciju dijelimo na fluorescenciju i fosforescenciju. Fluorescencija traje otprilike koliko traje i pobuda, dok fosforescencija traje dulje od same pobude[1].

Za grafički prikaz energetske procesa koji se odvijaju prilikom apsorpcije i emisije svjetlosti u luminogenima koriste se Jablonski dijagrami. Jablonski dijagram opisuje sva moguća energetska stanja koja postoje u nekoj molekuli, apsorpciju energije fotona te načine relaksacije molekule u osnovno stanje. Jablonski dijagram je prikazan na slici 1.



Slika 1. Jablonski dijagram.

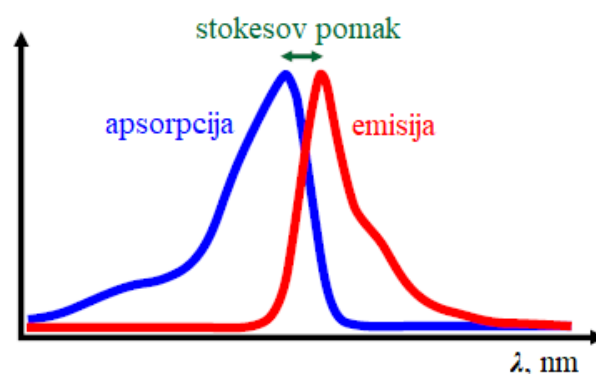
Debljim linijama označene su različite energetske razine, poput osnovnog stanja  $S_0$  i sva moguća pobuđena stanja molekule  $S_1, S_2, S_3, \dots S_n$ . Uz svako prikazano osnovno i pobuđeno energetske stanje postoji više podrazina tj. vibracijskih energetskih razina koji su prikazani tanjim linijama i označeni brojevima 0, 1, 2, ...  $n$ . Za prijelaz između različitih energetskih stanja elektron mora apsorbirati dovoljnu količinu energije potrebnu za taj prijelaz. U Jablonskom dijagramu svi energetske prijelazi označeni su vertikalnim strijelicama. Strijelice

usmjerene prema višim energetske razine prikazuju apsorpciju dok strjelice prema nižim energetske razine prikazuju emisiju.

Nakon apsorpcije energije fotona, elektron iz osnovnog stanja  $S_0$  se pobudi na viši energetski nivo poput  $S_1$  ili  $S_2$ . Uobičajeno je to neka pobuđena vibracijska razina te se molekule vrlo brzo relaksiraju na najnižu vibracijsku razinu  $S_1$ . Ovaj proces se zove unutarnja konverzija (engl. *Internal Conversion*) i odvija se jako brzo. Relaksacija na osnovno stanje se zatim može odvijati na 2 načina po čemu razlikujemo fluorescenciju i fosforescenciju.

Kod fluorescencije pobuđeni elektron je uparen s drugim elektronom u osnovnom stanju. Pobuđeni elektron ima suprotni spin od elektrona u osnovnom stanju i tada je dopušten prijelaz pobuđenog elektrona sa singletne razine  $S_1$  na  $S_0$  uz emisiju fotona. Kod fosforescencije pobuđeni elektron je istoga spina kao i elektron u osnovnom stanju. Prijelaz se zato mora odvijati preko tripletnog pobuđenog stanja  $T_1$  pri kojem se mijenja spin elektrona. Prijelaz iz razine  $S_1$  na  $T_1$  se zove unutarsustavni prijelaz (engl. *Intersystem Crossing*). Emisija je zbog toga sporija te traje dulje od pobude[1].

Unutarnja konverzija i unutarsustavni prijelaz predstavljaju neradijativne relaksacije u kojima nema emisije fotona. Prilikom neradijativnih relaksacija višak energije se otpušta putem rotacija i vibracija veza u molekuli a posljedično dolazi do zagrijavanja otapala. Zbog ovoga energija fluorescencije i fosforescencije je slabija od energije apsorpcije tj. do emisije dolazi pri višim valnim duljinama kao što je prikazano na slici 2. Pomak valne duljine maksimuma emisije u odnosu na maksimum apsorpcije zove se Stokesov pomak.

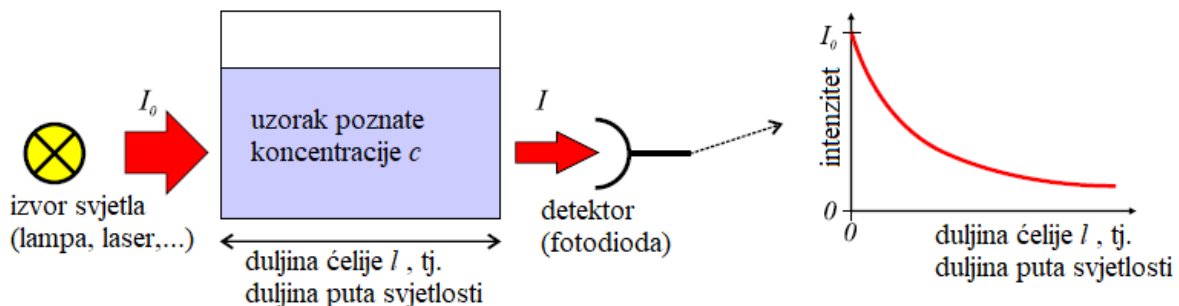


Slika 2. Stokesov pomak[2].

Fluorescencija i fosforescencija je dominantna eksperimentalna metoda u područjima biotehnologije poput sekvenciranja DNK, genetske analize, staničnog i molekularnog snimanja. Prednost fluorescencijske detekcije je visoka osjetljivost i visoka selektivnost kao i niska granica detekcije. Također, fluorofori se koriste kao senzori za praćenje ionskih vrsta i emiteri za konstrukciju organskih svjetlosnih emitirajućih dioda OLED (engl. *organic light emitting diodes*).

### 2.1.2. Instrumenti za fluorescencijsku i apsorpcijsku spektroskopiju

Spektroskopija je znanost koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i materije a kao rezultat ispitivanja dobiva se spektar. Elektromagnetsko zračenje možemo predočiti kao roj čestica koje se nazivaju fotoni. Svaki foton nosi određenu količinu energije. Kod apsorpcije fotona u molekuli, ukoliko foton ima dovoljno veliku energiju doći će do pobude elektrona iz osnovnog u pobuđeno stanje kao što je prethodno objašnjeno u Jablonskim dijagramima. Energija fotona će u tome slučaju biti apsorbirana a jednaka je razlici energije između osnovnog i pobuđenog stanja. Za opis procesa apsorpcije prilikom prolaza svjetla kroz materijal koristi se Lambert-Beerov zakon. Slika 3 prikazuje osnovni princip mjerenja apsorpcije koristeći Lambert-Beerov zakon[2].



Slika 3. Prikaz principa mjerenja apsorpcije uzorka[2].

Izvor svjetla (lampa, laser...) daje početnu zraku točno određene valne duljine  $\lambda$  i intenziteta  $I_0$  koja zatim prolazi kroz ćeliju duljine  $l$  i s uzorkom poznate koncentracije  $c$ . Na detektoru se zatim očitava vrijednost intenziteta zrake  $I$ , nakon prolaska kroz uzorak. Iz pada intenziteta zrake može se odrediti apsorbanca uzorka. Apsorbanca uzorka  $A$ , definira se omjerom intenziteta početne zrake  $I_0$  i intenziteta zrake nakon prolaska kroz uzorak  $I$  s formulom:

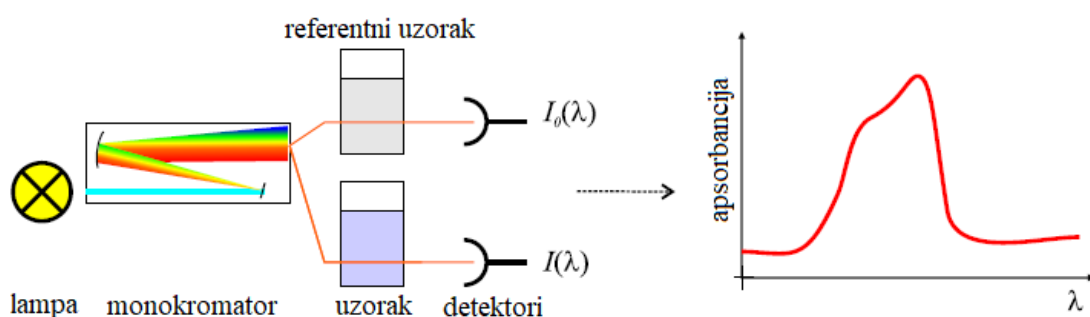
$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

Lambert-Beerov zakon daje formulu po kojoj se apsorbancija opisuje formulom:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

pri čemu su  $c$  koncentracija uzorka,  $l$  je duljina puta svjetlosti (duljina ćelije) i  $\varepsilon$  je molarni apsorpcijski koeficijent ( $M^{-1}cm^{-1}$ ) koji je specifičan za svaku molekulu i govori koliko određena molekula apsorbira. Koristeći Lambert-Beerov zakon može se izračunati nepoznata koncentracija mjereći apsorbanciju uz poznati molarni apsorpcijski koeficijent i duljinu ćelije. Također, mjerenje apsorbancije se može koristiti za identifikaciju različitih komponenata u uzorku.

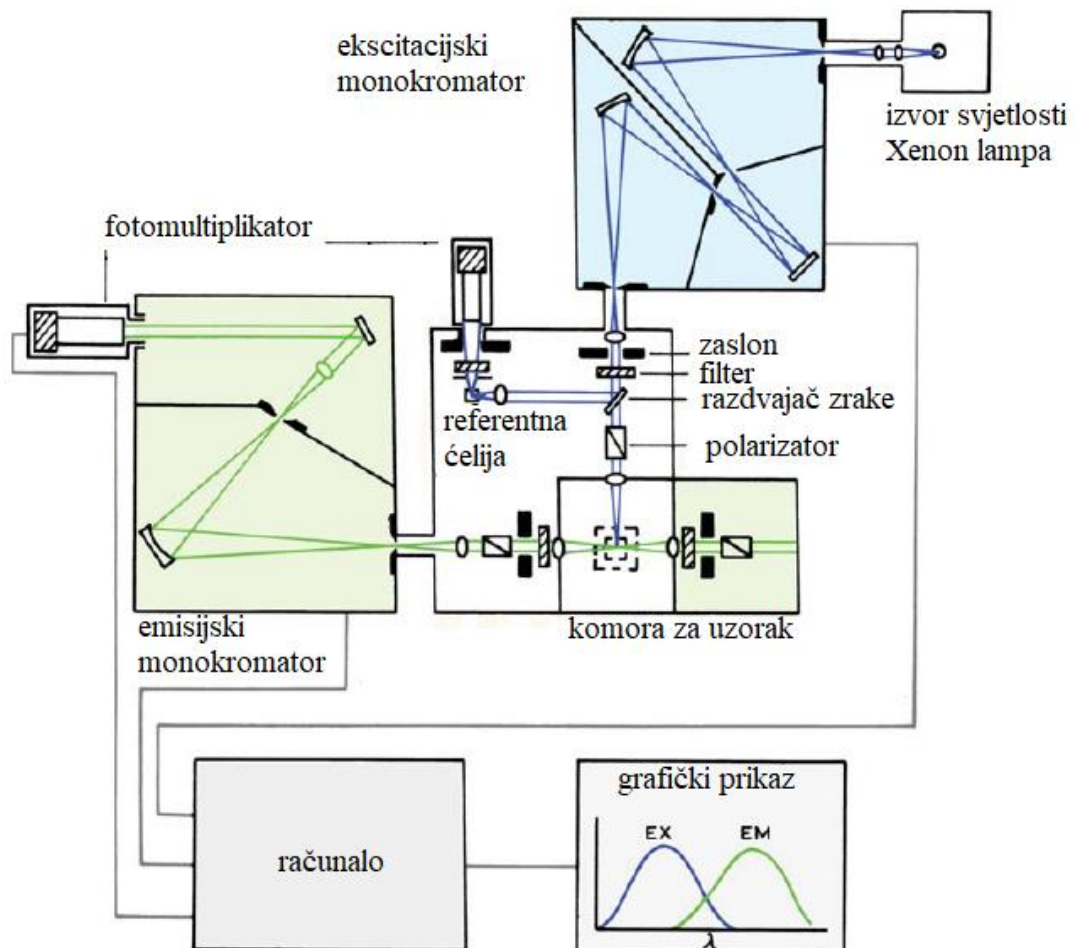
Za apsorbancijska mjerenja koristi se apsorpcijski spektrometar. Shema rada apsorpcijskog spektrometra prikazana je na slici 4. Kao izvor svjetlosti služi lampa i dobivena zraka prolazi kroz monokromator koji propušta samo određenu valnu duljinu upadne zrake. Zraka zatim prolazi kroz referentni uzorak i ispitni uzorak kako bi se eliminirao utjecaj otapala i dobio apsorpcijski spektar same molekule[2].



Slika 4. Shema apsorpcijskog spektrometra[2].

Fluorofori nakon apsorpcije energije fotona, relaksaciju na osnovnu razinu provode putem emisije tj. fluorescencije. Detekcija i kvantifikacija fluorescencije se radi u spektrofluorimetrima. Fluorimetri mogu mjeriti eksitacijske i emisijske spektre. Emisijski spektar se može dobiti tako da se snima intenzitet emisije različitih valnih duljina pri jednoj konstantnoj ekscitacijskoj (pobudnoj) valnoj duljini. Ekscitacijski spektar upravo suprotno snima intenzitet emisije pri jednoj valnoj duljini ali pri različitim ekscitacijskim valnim duljinama. Instrument ima slični princip rada kao i apsorpcijski spektrometar uz nekoliko

modifikacija kojim su riješeni problemi vezani uz mjerenje fluorescencije. Detekcija svjetlosti ima jako veliku osjetljivost te zbog toga može doći do pojave signala koji ne potječu od samog fluorofora nego od otapala, „curenja“ svjetlosti u samome instrumentu, emisije od raznih optičkih dijelova uređaja, raspršenja svjetlosti u samoj otopini i raznih drugih uzroka[1, 2].



Slika 5. Shema rada fluorimetra[1].

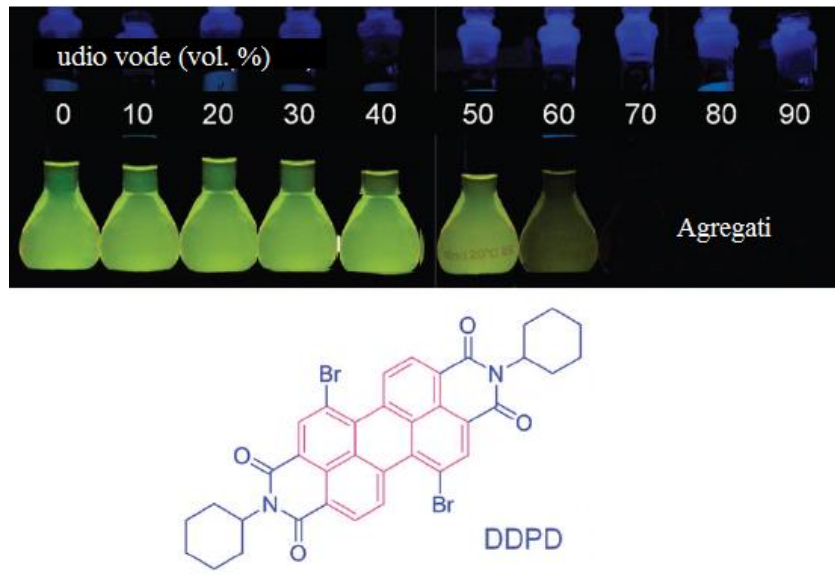
Optički dijelovi instrumenta poput monokromatora, zaslona, filtera i polarizatora služe kako bi se propuštala samo određena valna duljina zrake te udio zalutalih zraka (engl. *stray light*) smanjio na minimum. Sama izvedba optičkih dijelova varira po složenosti od instrumenata. U shemi prikazanoj na slici 5 eksitacijski monokromator ima složeniju izvedbu kako bi se što točnije propustila određena valna duljina svjetlosti kroz uzorak. Razdvajač zrake služi kako bi se upadna zraka mogla razdvojiti na referentnu ćeliju i komoru za uzorak. Za detekciju signala koriste se fotomultiplikatori koji skupljaju informacije od uzorka i referentne ćelije u kojoj se nalazi neki stabilni referentni fluorofor. Svi su ovi dijelovi povezani s računalom



koje može namještavati optičke dijelove (poput monokromatora na točno zadane valne duljine), prikuplja informacije od fotomultiplikatora i u konačnici prikazuje i sprema mjerne rezultate.

### 2.1.3. Emisija izazvana agregacijom

Istraživanje organskih luminogena većinom se radi u vrlo razrijeđenim otopinama gdje su pojedinačne molekule izolirane i bez nekih značajnih međusobnih interakcija. Prilikom istraživanja i primjene organskih fluorofora pri većim koncentracijama dolazi do gašenja emisije. Glavni razlog smanjivanju intenziteta emisije pri većim koncentracijama se pripisuje stvaranju agregata te se stoga taj efekt zove gašenje emisije izazvano agregacijom ili ACQ (engl. *aggregation-caused quenching*). Primjer smanjenja emisije može se vidjeti na slici 6. Na slici je prikazana razrijeđena otopina (10  $\mu$ M) DDPD-a u THF-u s različitim udjelima vode. Dodavanjem vode zbog hidrofobnosti organskih fluorofora dolazi do agregiranja spoja. U otopini čistog THF-a i pri manjim udjelima vode otopina ima jaku emisiju te se sa povećanjem udjela vode emisija spoja gasi. Gašenje fluorescencije se vidi već pri udjelima vode od 60% kada kreće formiranje agregata. Pri udjelu vode od 70% dolazi do potpunog gašenja emisije.



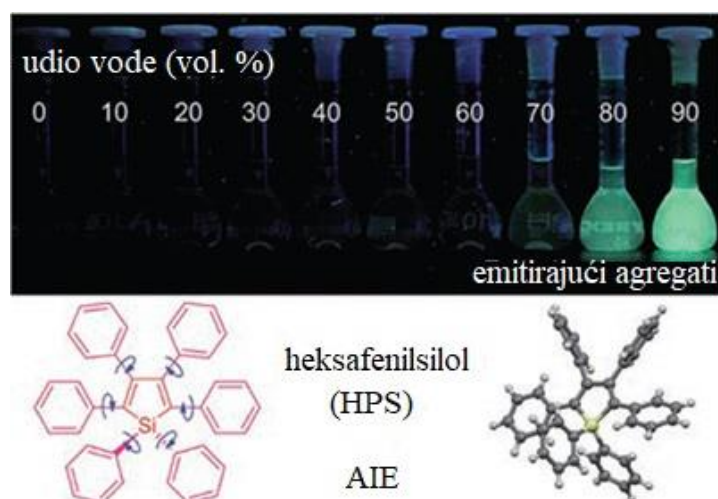
Slika 6. Fluorescencija spoja DDPD u sustavu otapala THF/voda[3].

Razlog smanjenja emisije leži u aromatskim prstenovima kod kojih prilikom agregiranja dolazi do jakih  $\pi$ - $\pi$  interakcija i formiranja ekscimera te potom pojave ACQ[3].

ACQ pojava zapravo onemogućava primjenu organskih fluorofora. Prilikom upotrebe za detekciju bioloških molekula ili raznih ionskih vrsta u rijekama dolazi do formiranja agregata

zbog polarne prirode okolina i posljedično gašenja emisije. Iako se može modificirati struktura fluorofora s polarnim funkcionalnim skupinama za spriječavanje agregiranja, i dalje dolazi do stvaranja agregata zbog izrazite hidrofobnosti aromatskih prstenova. Također ACQ pojava je nepoželjna pri primjeni u OLED ekranima gdje se fluorofori koriste u obliku tankih filmova. U takvom krutom stanju dolazi do jakih  $\pi$ - $\pi$  interakcija i ACQ pojava postaje još izraženija. Upravo suprotno pojavi ACQ, u 2001. godini otkriveni su spojevi kod kojih dolazi do povećanja intenziteta emisije prilikom agregiranja. Kako je emisija svjetlosti izazvana formiranjem agregata, pojava je dobila naziv emisija izazvana agregacijom, AIE (engl. *aggregation-induced emission*).

Jedan od prvih spojeva na kojima je otkrivena pojava AIE je heksafenilsilol (HPS), strukture prikazane na slici 7. Struktura HPS-a je neplanarna struktura s benzenskim rotorima povezanim jednostrukim vezama na silolnom prstenu. Prilikom pobude molekule HPS-a benzenski prstenovi (rotori) rotiraju oko silolnog statora preko svojih jednostrukih veza. Ova intramolekularna rotacija benzenskih rotora predstavlja neradijativni mehanizam relaksacije HPS molekule te zbog toga ne dolazi do fluorescencije prilikom relaksacije molekule.



Slika 7. Fluorescencija otopina HPS u sustavu THF-voda s različitim udjelima vode[4].

HPS molekula je nepolarnog karaktera i kao takva je dobro topiva u nepolarnom otapalu poput tetrahidrofurana (THF). Dobro otapanje molekule HPS-a omogućuje rotiranje benzenskih rotora tj. neradijativnu relaksaciju te se zbog toga pri manjim udjelima vode ne primjećuje fluorescencija (slika 7). Kako se povećava udio vode u kojoj je HPS slabo topiv,

HPS molekule će početi formirati agregate. Formiranje agregata počinje već pri udjelu vode od 70%, a pri udjelu vode od 80% vidljiva je intenzivna fluorescencija agregata.

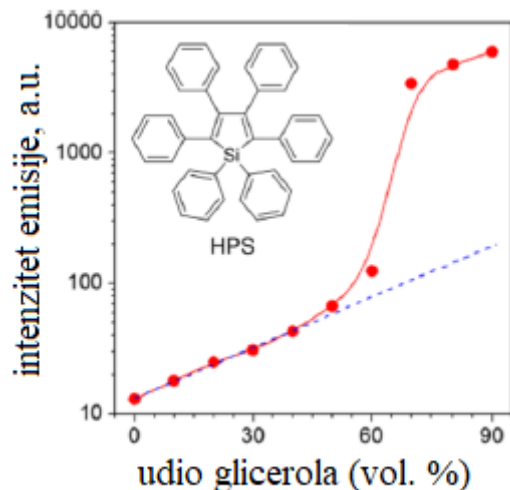
Upravo AIE pojava pokazuje mogućnosti za proširenje i poboljšanje primjene organskih luminogena, jer umjesto da se modificiranjem strukture izbjegne pojava ACQ može se iskoristiti pojava AIE u kojoj visoka koncentracija spojeva upravo potiče bolju fluorescenciju spojeva[5].

Za razumijevanje mehanizma AIE pojave provedeni su kontrolni eksperimenti te su iznesene razne pretpostavke. Kao glavna tri mehanizma za objašnjavanje AIE sustava koriste se[6]:

- ograničavanje intramolekularnih rotacija RIR (engl. *restriction of intramolecular rotations*),
- ograničavanje intramolekularnih vibracija RIV (engl. *restriction of intramolecular vibrations*),
- ograničavanje intramolekularnih kretanja RIM (engl. *restriction of intramolecular motions*).

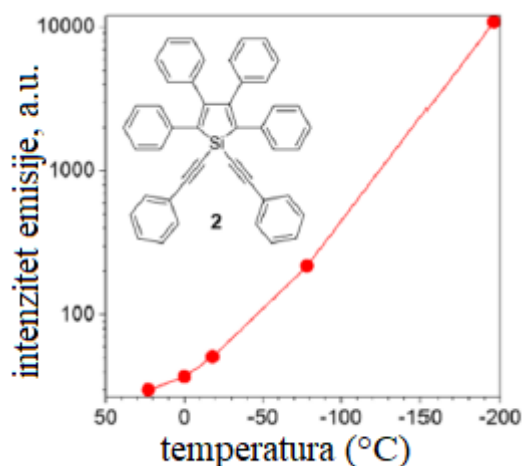
#### Ograničavanje intramolekularnih rotacija, RIR

RIR mehanizam predložen je nakon detaljnog proučavanja već spomenute molekule HPS-a. Rotiranje benzenskih rotora u molekuli HPS-a predstavlja neradijativnu relaksaciju. Povećanjem viskoznosti otapala za očekivati je da će se otežati rotiranje benzenskih rotora i, ukoliko je RIR mehanizam odgovoran za AIE, tada će se vidjeti povećanje intenziteta emisije. Glicerol ima oko 3 puta veću viskoznost od metanola pa je proveden eksperiment u kojem je HPS otopljen u sustavu metanol/glicerol s različitim udjelima glicerola. Na slici 8 dan je grafički prikaz intenziteta maksimuma emisije s povećanjem udjela glicerola. Do udjela glicerola od 50% vidi se linearni porast intenziteta emisije koji je uzrokovan povećanjem viskoznosti otapala. Pri udjelu glicerola od 60% dolazi do naglog povećanja intenziteta emisije koje je uzrokovano formiranjem nanoagregata zbog loše topivosti molekula HPS-a u otopinama s većim udjelima glicerola. Formiranjem nanoagregata dolazi do dodatnog ograničavanja mogućnosti rotacija benzenskih rotora te je zbog toga RIR mehanizam izraženiji, odnosno dolazi do naglog povećanja intenziteta emisije.



Slika 8. Grafički prikaz intenziteta maksimuma emisije HPSa u sustavu metanol/glicerol[6].

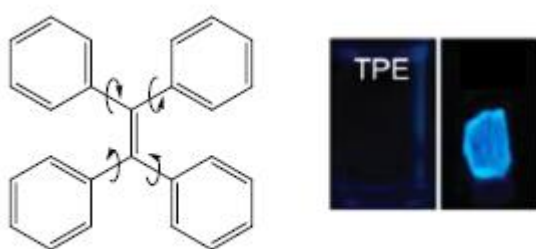
Isti princip vrijedi i prilikom snižavanja temperature, smanjivanjem kinetičke energije molekula onemogućiti će se rotacija rotora i očekuje se povećanje intenziteta emisije. Provedeni su eksperimenti mjerenja emisije molekula HPS-a i 1,4-dioksana s promjenom temperature. Grafički prikaz intenziteta maksimuma emisije spoja 1,4-dioksana s snižavanjem temperature prikazan je na slici 9. Smanjivanjem temperature dolazi do nelinearnog povećanja u intenzitetu emisije. Zagrijavanjem na sobnu temperaturu intenzitet emisije se smanjuje i ponovnim snižavanjem temperature se povećava.



Slika 9. Grafički prikaz intenziteta maksimuma emisije 1,4-dioksana u funkciji temperature[6].

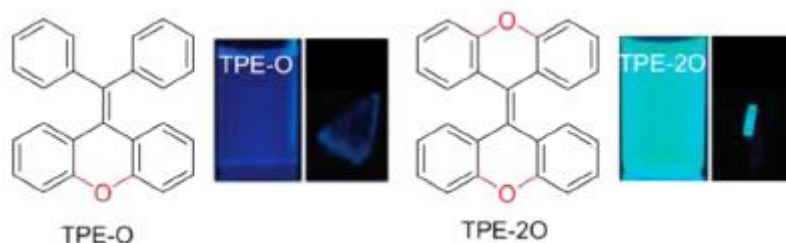
Povećanje viskoznosti otapala i smanjivanje temperature ograničava intramolekularne rotacije. Kontrolni eksperimenti su potvrdili da prilikom ograničavanja rotacija dolazi do

povećanja intenziteta emisije i daju snažne dokaze za RIR mehanizam kao glavni uzrok AIE pojave. Kako bi se potvrdilo da je upravo RIR mehanizam odgovoran za AIE pojavu pristupilo se još jednom eksperimentu u kojemu se intramolekularna rotacija spriječila strukturalnom promjenom molekule a ne vanjskim utjecajima. Za ovaj ekperiment koristio se spoj TPE (struktura prikazana na slici 10) koji pokazuje AIE svojstva poput HPS-a. TPE ima 4 fenilna rotora koji mogu rotirati oko etilenske osnove. Otopina spoja TPE ne pokazuje fluorescenciju jer rotiranje fenilnih rotora omogućuje neradijativnu relaksaciju. U kristalnom obliku TPE pokazuje intenzivnu fluorescenciju zbog onemogućavanja rotacije fenilnih rotora tj. RIR mehanizma.



Slika 10. Struktura spoja i fluorescencija otopine i kristala TPE[6].

Kako bi se onemogućilo rotiranje benzenskih rotora u otopini u strukturi molekule je ugrađen jedan kisikov most koji se s kovalentnim vezama spaja na dva benzenska rotora (slika 11, TPE-O). Također je ugrađen i drugi kisikov most kako bi se onemogućila rotacija sva četiri rotora (slika 11, TPE-2O). Otopina spoja TPE-O pokazuje fluorescenciju dok je fluorescencija otopine TPE-2O intenzivna. Onemogućavanjem rotacije 2 rotora je dovoljno da se smanji udio neradijativne relaksacije kako bi se fluorescencija u otopini mogla uočiti. Ovaj učinak je još izraženiji kada se blokiraju svi rotori kod otopine spoja TPE-2O te se u potpunosti onemogućuje neradijativni način relaksacije putem rotacije benzenskih rotora.

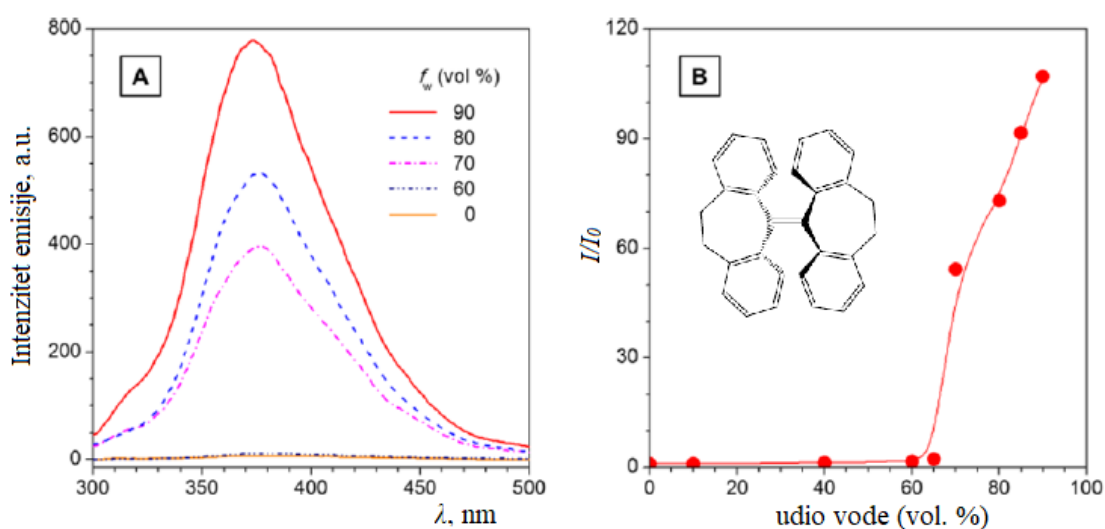


Slika 11. Struktura spojeva i fluorescencija otopina i kristala TPE-O i TPE-2O[6].

Eksperimenti su dokazali da RIR mehanizam ima značajan utjecaj na pojavu AIE. Uz eksperimentalne rezultate razni teorijski izračuni i simulacije podržavaju RIR mehanizam.

### Ograničavanje intramolekularnih vibracija, RIV

Iako RIR mehanizam dobro objašnjava pojavu AIE kod molekula s jednostrukim vezama gdje je moguća rotacija, u molekulama poput THBA (10,10',11,11'-tetrahydro-5,5'-bidibenzo[*a, d*] anuleniliden) gdje su fenilni prstenovi povezani s dva etilna lanca, rotacija nije moguća (slika 12). Usprkos tome molekula THBA pokazuje AIE pojavu. Otopina THBA ne pokazuje fluorescenciju dok agregati pokazuju intenzivnu fluorescenciju. Na slici 12 vidljivo je da pri udjelu od 70% vode dolazi do naglog povećanja intenziteta emisije THBA što je uzrokovano formiranjem agregata. Poput rotiranja rotora u molekuli HPS-a vibracija fenilnih prstenova molekule THBA omogućuje neradijativnu relaksaciju. Kako je ovdje riječ o ograničavanju vibracija, mehanizam se zove ograničavanje intramolekularnih vibracija, RIV. RIV mehanizam je dokazan i na drugim AIE sustavima[3, 6].

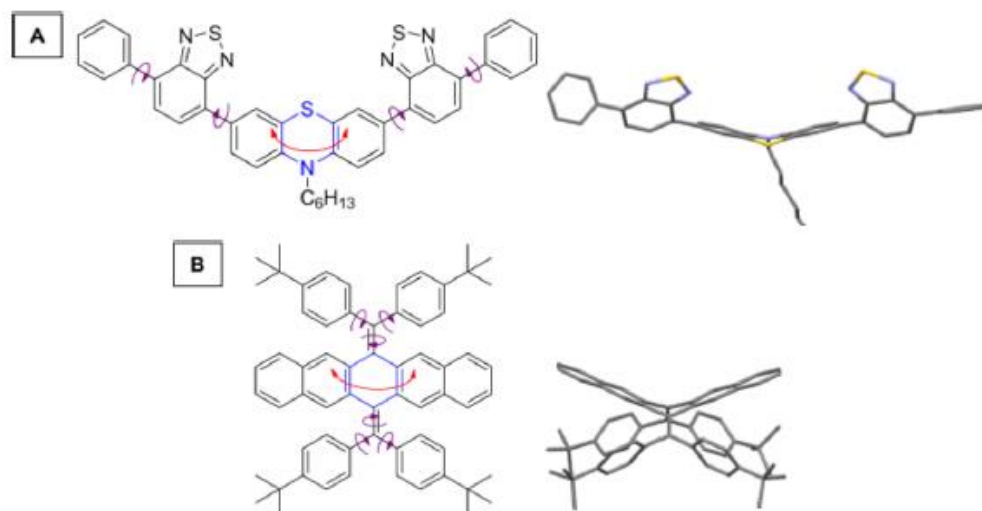


Slika 12. Grafički prikaz emisijskih spektra i omjera intenziteta emisije otopina THBA s različitim udjelima vode[6].

### Ograničavanje intramolekularnih kretnji, RIM

Ukoliko sustav pokazuje AIE pojavu biti će prisutan RIR ili RIV mehanizam. RIM je mehanizam u AIE sustavima u kojem je prisutno oboje, ograničavanje rotacija i vibracija. Takvi sustavi su većinom sastoje od jezgri koje mogu vibrirati i okolnih jedinica koje mogu rotirati. Primjer takvih spojeva može se vidjeti na slici 13. Jezgre koje vibriraju su označene

plavom bojom dok se rotirajuće jedinice mogu vidjeti po strijelicama koje prikazuju rotaciju. Kao i sa prethodnim spojevima, ovi spojevi u otopinama ne pokazuju fluorescenciju dok kod agregiranja pokazuju intenzivnu fluorescenciju zbog RIM mehanizma.



Slika 13. Primjeri strukture luminogena sa RIM mehanizmom AIE pojave[6].

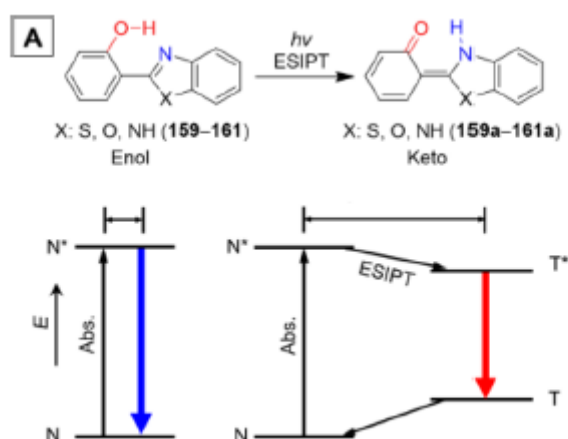
Iz navedenih mehanizama vidljivo je da molekule mogu preko različitih mehanizama pokazati AIE pojavu. Za AIE bitno je da molekule imaju neplanarnu strukturu kako prilikom agregiranja ne bi dolazilo do  $\pi$ - $\pi$  interakcija između aromatskih prstenova i gašenja emisije. Također trebali bi imati strukture s jedinicama koje mogu rotirati, vibrirati ili oboje kako bi se putem mehanizama RIR, RIV ili RIM neradijativna relaskacija molekule mogla prebaciti u radijativnu relaksaciju.

#### Intramolekularni prijenos protona u pobuđenom stanju ESIPT

Mehanizmi RIR, RIV i RIM su zaslužni za AIE pojavu dok se ESIPT često koristi u dizajnu novih fluorofora jer daje fluorescenciju pomaknutu prema crvenom spektru. Za ovo je zaslužan fototautomeran proces koji se odvija iznimno brzo (vrijeme na skali od pikosekunde ili kraće)[6].

Proces se odvija preko četiri koraka koji se može vidjeti na slici 14. Apsorpcijom energije fotona spoj prelazi s osnovnog enolnog stanja N u pobuđeno enolno stanje N\*. Zatim preko vodikove veze dolazi do tautomerne promjene u pobuđeno keto stanje T\*. Zatim dolazi do emisije u osnovno keto stanje. Kako se vidi na slici, energetska razlika između pobuđenog i osnovnog keto stanja je puno manja od pobuđenog i osnovnog enolnog stanja i zbog toga

dolazi do emisije pri većim valnim duljinama, s velikim Stokesovim pomacima. Zbog ovoga ESIPT proces se često koristi u dizajnu fluorofora s emisijom u crvenom području.



Slika 14. Prikaz ESIPT procesa[6].

Glavna karakteristika ovog procesa je formiranje intramolekularne vodikove veze i veliki Stokesov pomak. Zbog ovog svojstva ESIPT spojevi nalaze primjenu u fotostabilizatorima, laserskim pigmentima, luminescentnim materijalima i fluorescentnim probama. Integracija AIE sa ESIPT daje nova korisna svojstva za primjenu u funkcionalnim materijalima.

## 2.2. Funkcionalni materijali/sustavi

Funkcionalnim materijalima smatraju se svi materijali koji imaju jedinstvena svojstva ili funkciju. Funkcionalni materijali uključuju sve klase materijala poput anorganskih, organskih, hibridnih i nano materijala sa posebnim funkcijama (detektorska, električna, magnetska i optička svojstva). AIE spojevi se nastoje ugraditi u razne funkcionalne materijale upravo koristeći pojavu AIE za ostvarivanje fluorescencije materijala.

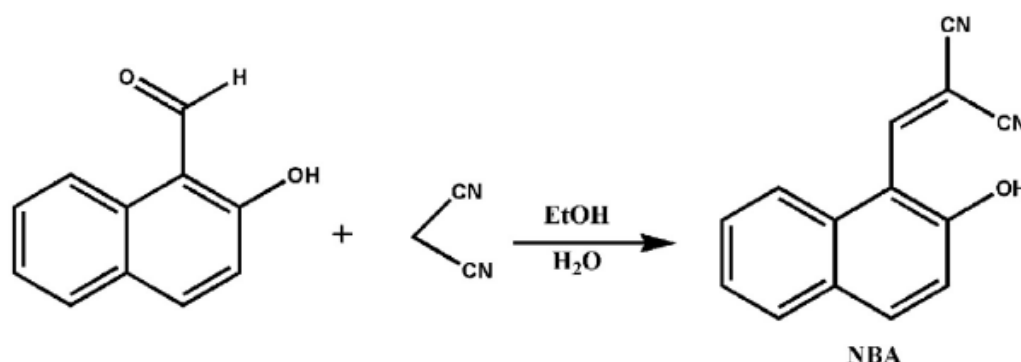
U znanstvenoj literaturi se nalazi velik broj različitih primjera funkcionalnih materijala temeljenih na AIE spojevima. U ovom poglavlju dan je pregled nekoliko primjera kojima se demonstriraju mogućnosti primjene AIE u razvoju novih funkcionalnih materijala. Primjeri koji su opisani odabrani su kako bi prikazali što širu mogućnost primjene i bili što relevantniji za temu rada.



### 2.2.1. Višekratni papir za sigurnu komunikaciju [7]

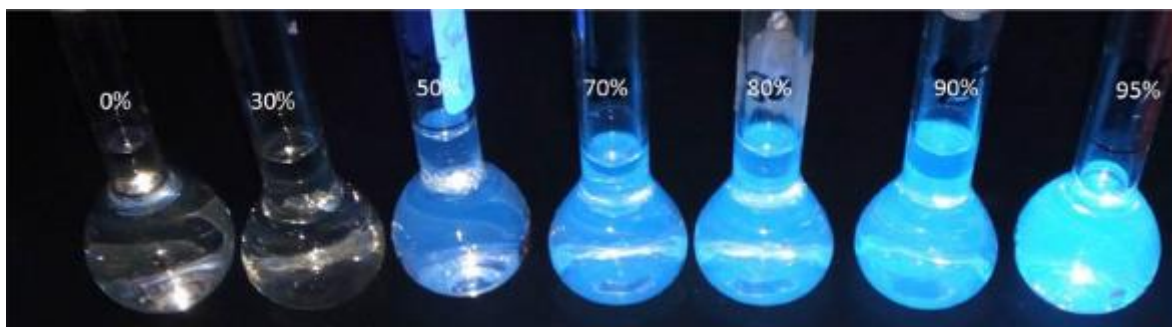
Papir na kojem se može više puta pisati, kao i pisanje bez tinte, novi su pokušaji za spašavanje šuma i smanjivanje negativnih ekoloških utjecaja povezanih s uporabom tinte. Navedeno se pokušava postići putem posebnog premaza na papiru koji može reagirati na određeni vanjski utjecaj. Također, posebno je atraktivno istraživanje tinta za pisanje kratkotrajnih poruka vidljivih samo na posebnom svjetlu radi sigurnosne komunikacije ili zaštite od krivotvorenja dokumenata.

Spoj NBA sintetiziran je reakcijom 2-hidroksinaftaldehida i malonitrila prema shemi prikazanoj na slici 15. Istražena su njegova fluorescencijska AIE svojstva kao i moguća primjena za upotrebu kao premaz za višekratni papir.



Slika 15. Shema sintene spoja NBA.

Otopine spoja NBA u otapalima različite polarnosti pokazuju slabu fluorescenciju, osim u slučaju etilen glikola. Do povećanog intenziteta emisije dolazi zbog viskoznosti etilen glikola. Uz to, prah spoja NBA pokazuje intenzivnu fluorescenciju pod UV lampom ( $\lambda = 365$  nm) indicirajući na pojavu AIE. Provedeno je istraživanje spoja NBA u sustavu DMSO/voda u rasponu volumnog udjela vode 0 do 95 %. DMSO je u prikazanom slučaju dobro otapalo (engl. *good solvent*), a voda služi kao loše otapalo (engl. *bad solvent*) te se povećanjem udjela vode očekuje agregiranje spoja. U čistom DMSO spoj pokazuje slabu emisiju pri  $\lambda = 420$  nm. Pri udjelu vode od 50% spoj pokazuje intenzivnu plavu emisiju. Intenzitet emisije se kontinuirano povećava s povećanjem udjela vode. Pri udjelu vode od 95% otopina ima 400 puta veću emisiju nego u čistom DMSO otapalu. Prikaz emisije spoja u otopinama različitih udjela vode prikazan je na slici 16.

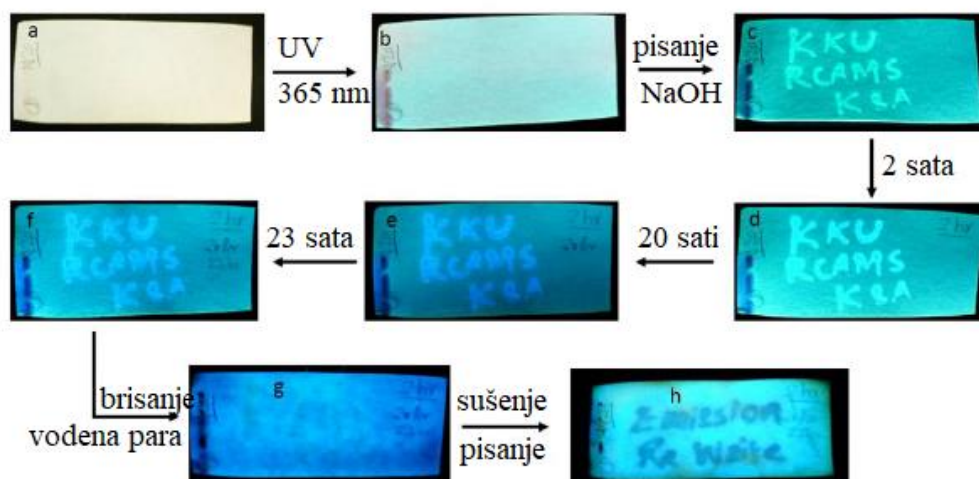


Slika 16. Emisija otopina spoja NBA pod UV svjetlom s različitim udjelom vode

Povećanje intenziteta emisije spoja NBA u otopinama s većim udjelom vode pripisuje se stvaranju agregata kojima je ograničena intramolekularna rotacija. Preko RIR mehanizma prebacuje se neradijativni način relaksacije u radijativni te je emisija spoja povećana.

Za primjenu spoja NBA u funkcionalnom materijalu demonstrirana je upotreba kao višekratni papir za pisanje (slika 17). Filter papir je natopljen u otopini spoja NBA u DMSO ( $c = 10^{-3}$  M) i sušen u vakumu kako bi se dobila prevlaka na samom papiru. Papir na dnevnom svjetlu ne pokazuje nikakvu promjenu u boji. Kada se papir izloži UV lampi ( $\lambda = 365$  nm), pokazuje intenzivnu plavu emisiju. Kemijska olovka napunjena vodenom otopinom NaOH je korištena za pisanje po papiru. Slova napisana na papiru pokazuju pojačanu emisiju od ostatka papira te su jasno vidljiva. Napisana slova se jasno vide par sati ali se intenzitet emisije smanjuje s vremenom. Usprkos tome, slova se vide jasno i 24 sata nakon pisanja. Izlaganjem papira vodenoj pari u vremenu od 5-10 minuta napisana slova se u potpunosti brišu te je moguće ponovno pisati po papiru nakon sušenja.

Funkcijsko svojstvo poboljšanja emisije premaza NBA zbog koje se vide napisana slova prepisuje se -OH skupini spoja NBA koje reagira sa bazom u kemijskoj olovci korištenoj za pisanje. -OH skupina spoja NBA se deprotonira te se time mijenja pakiranje molekula. Novo pakiranje molekula onemogućava neradijativne mehanizme relaksacije ograničavanjem intramolekularnih rotacija te se vidi pojačana emisija na mjestima gdje je pisano sa bazom. Dobiveni papir ima funkciju privremene sigurne komunikacije na papiru te se može više puta iskoristiti.

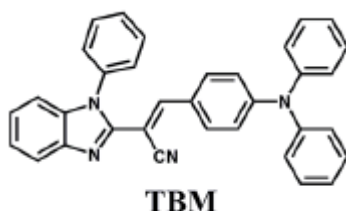


Slika 17. Pisanje i brisanje na papiru sa spojem NBA.

### 2.2.2. Reverzibilni mehanokromizam [8]

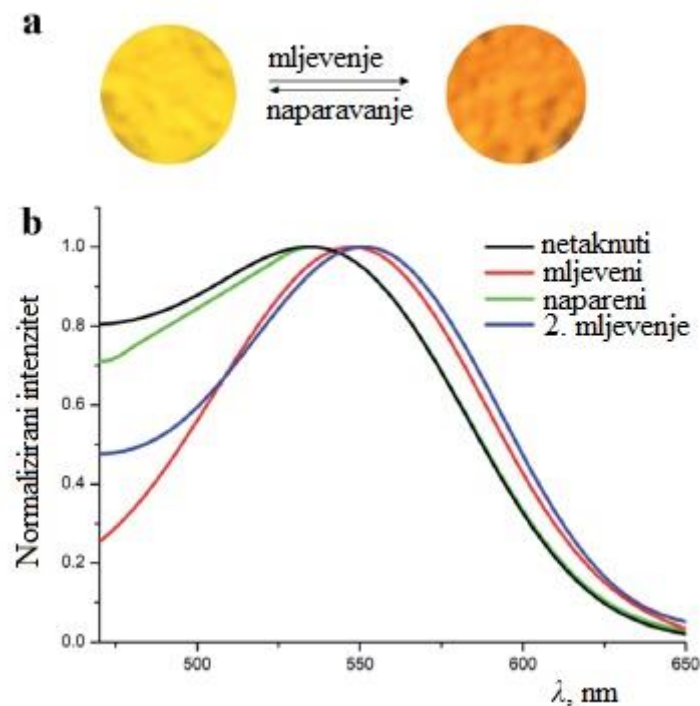
Materijali koji pokazuju reverzibilni mehanokromizam tj. promjenu boje prilikom vanjskog mehaničkog podražaja se sve više istražuju za primjenu u mehaničkim sensorima, sigurnosnim papirima, optoelektroničkim uređajima i pohrani podataka. Promjena boje upućuje na reverzibilnu promjenu načina pakiranja molekule. Kako se ova primjena radi u krutom stanju potrebni su AIE spojevi kako bi se dobila intenzivna fluorescencija. Trenutno se najviše istražuju  $\pi$ -konjugirane molekule s D- $\pi$ -A strukturama zbog mogućnosti laganog prilagođavanja valne duljine emisije.

Spoj TBM sintetiziran je i istražena su njegova mehanokromatska svojstva. Struktura spoja TBM vidi se na slici 18. TBM pokazuje slabu emisiju u otopinama s jakom emisijom u krutom stanju koja se pripisuje AIE pojavi.



Slika 18. Struktura spoja TBM.

Za mjerenje mehanokromatskih svojstva spoja koristio se prah dobiven mljevenjem kristala spoja u tarioniku. Naparavanje mljevenog praha se izvodilo sa metanolnim parama u trajanju od 1 minute. Nakon toga prah se je ponovno samljeo te se je nakon svakoga koraka mjerila emisija praha. Rezultati mjerenja su prikazani na slici 19.



Slika 19. Emisija praha spoja TBM.

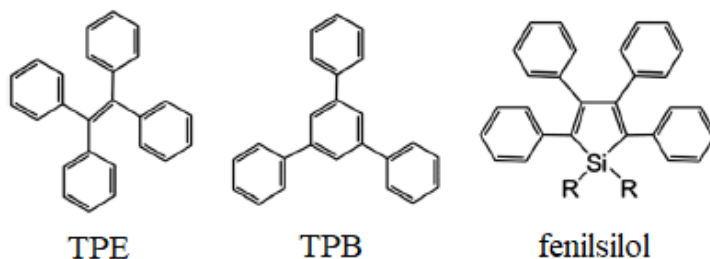
Iz slike 19 se vidi da prilikom mljevenja dolazi do promjene boje praha iz žute u narančastu te se to jasno i vidi na emisijskome spektru. Maksimum emisije prije mljevenja je vidljiv na  $\lambda = 532$  nm dok je poslije mljevenja na  $\lambda = 549$  nm. Nakon naparavanja parama metanola emisijski spektar nije u potpunosti isti ali i dalje ostaje jako sličan s istim maksimumom emisije i jako malim promjenama. Isto vrijedi i s emisijom nakon drugog mljevenja koja je također jako slična s rezultatima praha prvoga mljevenja s maksimumom emisije na 550 nm. Mehanokromizam se zadržava čak i nakon većeg puta ponavljanja mljevenja i naparivanja.

### 2.2.3. Optički detektori eksploziva [9, 10]

Detekcija eksploziva je jedan od najvećih izazova u globalnoj sigurnosti. Zbog lakoće izrade i postavljanja eksplozivnih naprava u posljednjim godinama eksplozivi su sve češće korišteni u terorističkim napadima. Također zbog sve češće upotrebe eksploziva u vojsci proučava se

učinak eksploziva na okoliš i ljudsko zdravlje. Uspješna brza detekcija eksploziva je stoga iznimno bitna za spašavanje ljudskih života.

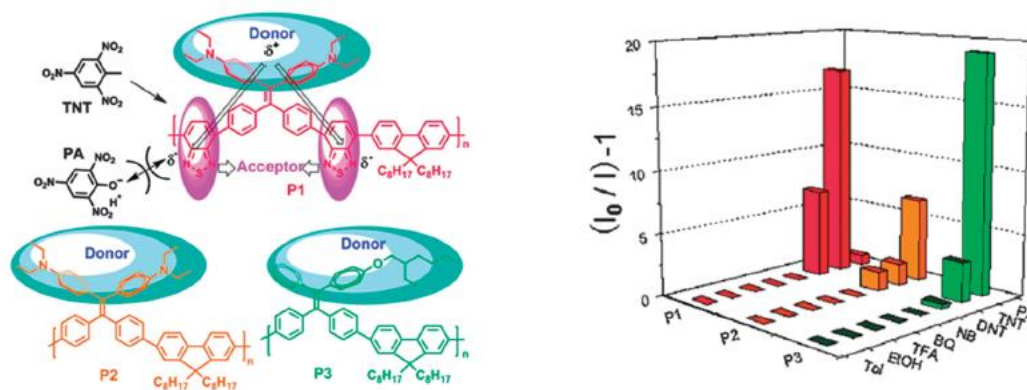
Prema američkom zavodu za alkohol, duhan i oružja (engl. *Bureau of Alcohol, Tobacco, and Firearms, ATF*) postoji 6 klasa eksplozivnih materijala klasificirana prema njihovoj strukturi. To su nitroalkani, nitroaromati, nitroamini, nitrati esteri, peroksidi i kiselinske soli. Od ovih skupina najčešće korišteni eksplozivi su 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) i 2,4-dinitrotoluen (2,4-DNT) koji spadaju u grupu nitroaromata te se veliki broj istraživanja radi na detekciju upravo tih spojeva. Fluorescentni detektori za eksploziv su iznimno važni jer omogućuju jednostavnu, trenutnu detekciju eksploziva. AIE funkcionalni materijali se stoga istražuju za upravo ovu primjenu. Za trenutnu detekciju eksploziva se koriste AIE spojevi poput TPE, TPB i fenilsilola prikazani na slici 20.



Slika 20. Strukture AIE spojeva TPE, TPB i fenilsilola.

Nedavno su sintetizirani politrifenilamini sa TPE bočnim skupinama koji su pokazali AIE svojstva i svojstvo detekcije TBN para. Fenilni prstenovi TPE-a mogu i dalje slobodno rotirati čak i u polimernom lancu te u prisutstvu para TBN eksploziva dolazi do ograničavanja intramolekularnih rotacija i aktivacije AIE svojstva. Upravo ovo svojstvo omogućuje detekciju eksploziva.

Za detekciju i razlikovanje između TNT-a i pikrinske kiseline (2,4,6-trinitrofenola) razvijena je serija TPE baziranih polimera u vodenim otopinama P1, P2 i P3 čije su strukture prikazane na slici 20. Polimer P1 ima akceptorsku i donorsku skupinu te ima donorsku-akceptorsku strukturu dok polimeri P2 i P3 imaju samo donorske skupine. Zbog negativnog naboja aniona pikrinske kiseline P1 polimer pokazuje selektivnost prema TNTu sa granicom detekcije od 23 ppb, čak 2 reda veličine nižom od pikrinske kiseline. Suprotno polimer P3 pokazuje selektivnost prema pikrinskoj kiselini s granicom detekcije od 2 ppb. Intenzitet emisije sva tri polimera za različite analite se može također vidjeti na slici 21 gdje se vidi i selektivnost sintetiziranih polimera.



Slika 21. Strukture detektora P1, P2 i P3 i prikaz intenziteta emisije polimernih filmova u vodenim otopinama u prisutnosti raznih analita.

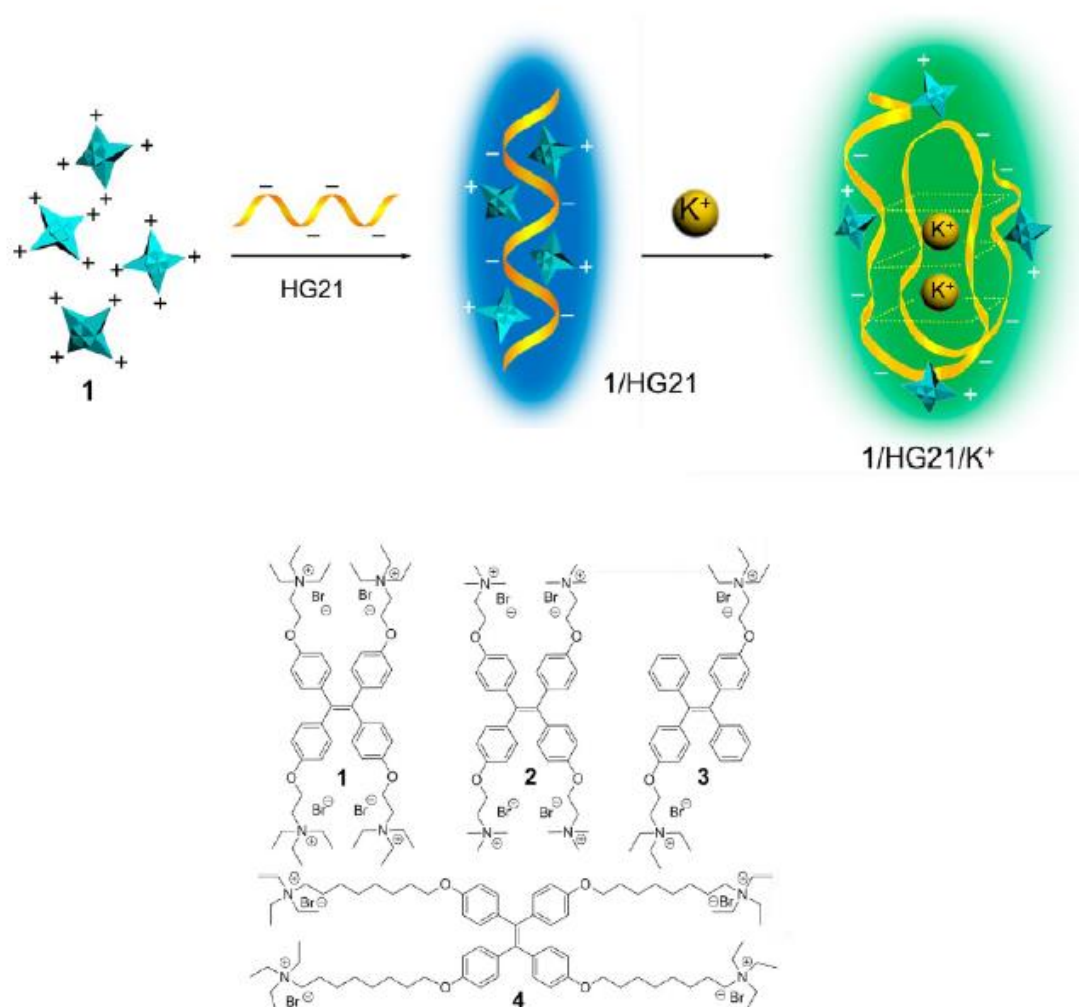
Za detekciju para eksploziva trenutno se istražuje primjena AIE fluorofora u mezoporoznim materijalima. Cilj ugradnje AIE spojeva poput TPE u takvu poroznu strukturu jest poboljšanje transporta analita i poboljšavanje interakcija sa analitom šta će omogućiti bolju detekciju eksploziva. Općenito AIE funkcionalni materijali pokazuju veliki potencijal za primjenu u detekciji eksploziva međutim potrebna su dodatna istraživanja kako bi se poboljšala osjetljivost i selektivnost takvih detektora.

#### 2.2.4. Biološki senzori [11]

Fluorescentni biološki senzori omogućuju trenutnu vizualnu detekciju bioanalita i uvid u kompleksnost bioloških struktura i procesa. Kako bi senzori bili korisni, bitno je da imaju visoku selektivnost i osjetljivost. Selektivnost je određena afinitetom između elemenata koji se želi detektirati i receptora. Osjetljivost je određena intenzitetom svjetla senzora (ukoliko se radi o *turn on* senzoru) ili razlikom emisije prije i poslije vezanja analita. Zbog prirode biološke okoline i već spomenute ACQ pojave, primjena bioloških senzora je bila ograničena na razrijeđene otopine u kojima se posljedično smanjuje osjetljivost senzora a time i primjena. Upravo je AIE pojava omogućila dizajniranje novih bioloških senzora s visokom osjetljivošću.

Jednolačani segment DNK s velikim brojem ponavljajućih gvaninskih jedinica može formirati sekundarnu strukturu koja se zove G-kvadrupleks (engl. *G-quadruplex*) i može se dodatno stabilizirati jednovalentnim kationima poput  $K^+$ . Stvaranje kvadrupleksa ima utjecaj

na gene i inhibira telomernu aktivnost u stanicama raka. Upravo radi toga detekcija g-kvadripleksa je jako bitna za dizajniranje lijekova i telomerne terapije za tretiranje raka.

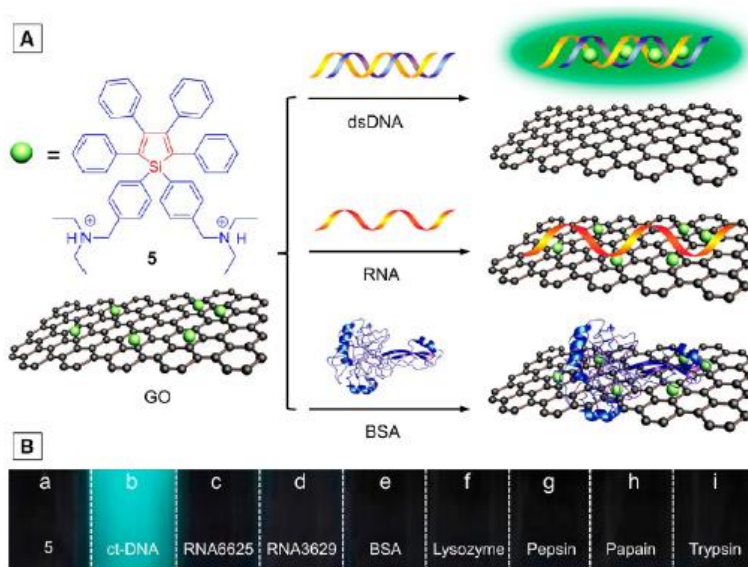


Slika 22. Strukture spojeva 1-4 i prikaz detekcije dna na spoju 1.

Sintetizirana su četiri kationska derivata TPE prikazana na slici 22 za detektiranje g-kvadripleksa u otopini. Od svih spojeva najbolju detekciju je pokazao spoj 1. Uz strukture na slici 1 je prikazana detekcija DNK i g-kvadripleksa. Dodatkom jednolančane DNK (HG21) u vodenu otopinu spoja 1 dolazi do fluorescencije otopine s emisijskim maksimumom pri 470 nm. Fluorescencija otopine se događa zbog ograničavanja intramolekularnih rotacija spoja 1 preko elektrostatskih interakcija spoja 1 i dodane jednolančane DNK. Formiranje g-kvadripleksa se zatim inicira dodavanjem K<sup>+</sup> iona pri čemu dolazi do pomaka maksimuma emisije na 492 nm. Intenzivna fluorescencija otopine spoja 1 u prisutstvu g-kvadripleksa omogućuje jednostavnu detekciju s niskom granicom detekcije od 0,5 μM. Iako je

fluorescencijski odziv spoja 1 dobar ostaje problem selektivnosti senzora jer pokazuje odziv i na druge biološke makromolekule poput RNK i proteina.

Kako bi se poboljšala selektivnost senzora korišten je kationski silolni derivat (spoj 5) zajedno sa grafen oksidom. Sustav je prikazan na slici 23. Grafen oksid gasi emisiju spoja 5 putem kompleksa koji radi s spojem. Grafen oksid pokazuje selektivno vezivanje s jednolančanim DNK u usporedbi s dvolančanim DNK zbog hidrofobnih interakcija. DNK iz timusa krava (engl. *calf-thymus DNA*), *ct*-DNK ima veći afinitet za vezanje s spojem 5 nego grafen oksid s spojem 5. Sam *ct*-DNK se koristi kao redovno dostupan dvolančani DNK. Dodatkom *ct*-DNK dolazi do stvaranja kompleksa spoja 5 i *ct*-DNK i dolazi do fluorescencije u otopini. Spoj 5 ne pokazuje emisiju nakon dodatka drugih bioloških molekula. Fluorescencija otopine spoja 5 u prisutnosti *ct*-DNK omogućuje jednostavnu detekciju *ct*-DNK sa granicom detekcije od  $3,3 \mu\text{g mL}^{-1}$ .



Slika 23. A-Skematski prikaz selektivne detekcije *ct*-DNK u otopini spoja 5 i grafen oksida.

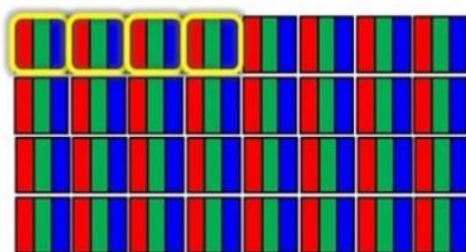
B-fotografije otopina dodatkom različitih bioloških molekula pod UV svjetlom.

Spoj 5 sam po sebi ne pokazuje selektivnost prema biološkim molekulama te ovaj rezultat govori o bitnoj ulozi grafen oksida u transformaciji običnog AIE fluorofora u efektivni senzor za dvolančanu DNK s visokom selektivnošću.



### 2.2.5. Organske svjetleće diode (OLED) [12]

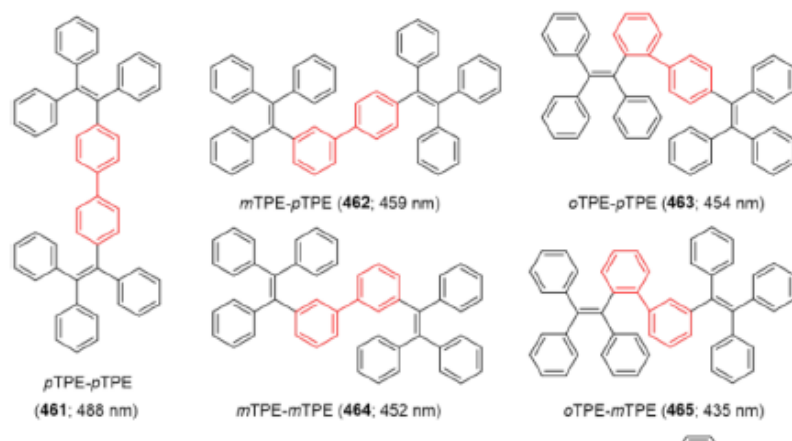
Organske svjetleće diode ili OLED imaju veliki potencijal za primjenu u ekranima za razne uređaje. AIE spojevi s emisijom koja pokriva cijeli raspon vidljive svjetlosti su sintetizirani kako bi se mogao napraviti ekran s punim rasponom boja i bijelom svjetlošću. U trenutnom dizajnu ekrana svaki piksel se sastoji od tri različite boje: plave, crvene i zelene. Kombinacijom tih tri boje može se pokazati cijeli spektar vidljive svjetlosti. Dodatno se može postaviti bijeli segment kako bi se pojačao intenzitet svjetlosti od pojedinog piksela. Struktura klasičnog piksela je prikazana na slici 24.



Slika 24. Struktura piksela za ekrane.

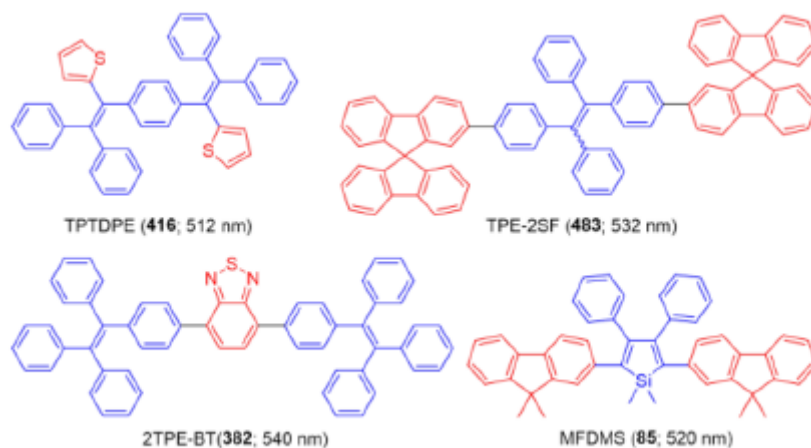
Problem s OLED ekranima počinje upravo kod plave emisije. Kako plava svjetlost ima veliku energiju dosta je teško ubaciti naboje u aktivni sloj uređaja čime dolazi do loših performansi. Prilikom uporabe organskih fluorofora u OLED ekranima u obliku polimernih filmova, dolazi do već spomenute ACQ pojave. Kako bi se ovaj problem riješio, koristio se već više puta spomenuti TPE kako bi se napravili emitirajući AIE spojevi.

Jedan od ovih spojeva je pTPE-pTPE koji je sintetiziran spajanjem dvije TPE jedinice u para položaju. Spoj pokazuje plavu emisiju sa maksimumom emisije pri 488 nm. Uz taj spoj napravljeni su spojevi spajanjem dvije TPE jedinice u različitim položajima. *mTPE-pTPE*, *oTPE-pTPE*, *mTPE-mTPE* i *oTPE-mTPE*. Njihove strukture kao i valne duljine maksimuma emisije su prikazane na slici 25.



Slika 25. Prikaz struktura i maksimuma emisije plavih AIE fluorofora.

Zeleni AIE emiteri se mogu relativno lagano dizajnirati i sintetizirati. Zeleni emiter 416 je pripremljen ugrađivanjem elektron-odvlačeće tiofenske grupe u benzenski luminogen s više triarilvinilnih skupina. Spoj 416 pokazuje AIE svojstva s maksimumom emisije pri  $\lambda = 512$  nm. Uz taj spoj na isti princip su sintetizirani i razni drugi zeleni emiteri čije se strukture i valne duljine maksimuma emisije mogu vidjeti na slici 26.



Slika 26. Prikaz struktura i maksimuma emisije zelenih AIE fluorofora.

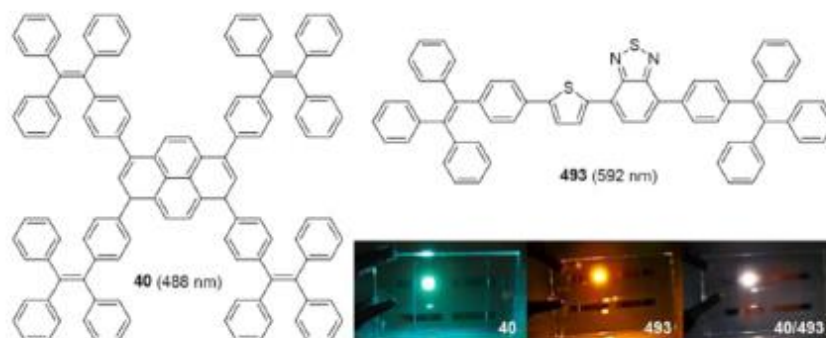
Crveni emiteri s dobrom efikasnošću i toplinskom stabilnosti su puno rjeđi od zelenih i plavih fluorofora. Crveni fluorofori su većinom velike molekule sa planarnim konformacijama ili D- $\pi$ -A molekule s jakim odvajanjem naboja. Zbog planarne konformacije takvih molekula dolazi do jakih  $\pi$ - $\pi$  interakcija te posljedično do ACQ pojave. Kako bi se napravio crveni emiter 488, dodane su tri TPE skupine na jedan takav spoj. Spoj 488 pokazuje intenzivnu emisiju u otopini koja se zadržava i u polimernom filmu. Maksimum

emisije spoja 488 je pri  $\lambda = 650 \text{ nm}$  i pokazuje intenzivnu crvenu emisiju kao što je vidljivo na slici 26. Spojevi 489a i 489b su termostabilni crveni emiteri sintetizirani na isti princip kao i spoj 488. D- $\pi$ -A jezgra je okružena sa AIE skupinama kako bi se u polimernom filmu savučala fluorescencija osnovne jezgre. Od svih spojeva spoj 489a je pokazao najintenziviju svjetlost od svih crvenih OLED emitira. Strukture spojeva te maksimumi emisije mogu se vidjeti na slici 27[6].



Slika 27. Prikaz struktura i maksimuma emisije crvenih emitera.

Kako su se sintetizirali AIE spojevi koji pokrivaju cijeli spektar vidljive svjetlosti, uz konstrukciju ekrana sa svim bojama, moguća je i konstrukcija bijele svjetlosti tj. bijele svjetleće diode. Bijela svjetleća dioda konstruirana je kombinacijom spojeva 40 s plavom emisijom maksimuma pri 488 nm i spoja 493 narančasto-crvene emisije pri  $\lambda = 592 \text{ nm}$ . Struktura spojeva kao i emisija pripremljenih dioda može se vidjeti na slici 28.



Slika 28. Prikaz strukture spojeva 40 i 493 i emisije pripremljenih svjetlećih dioda.

OLED ekrani pokazuju brojne prednosti u usporedbi s klasičnim ekranima s tekućim kristalima. Troše manje energije za prikazivanje slike s boljim prikazom boja. Sama konstrukcija OLED ekrana je puna jednostavnija od klasičnih LCD ekrana te se očekuje primjena u fleksibilnim ekranima šta nije moguće kod LCD ekrana. Iako ima brojne prednosti i dalje postoje određene problemi na kojima se provodi istraživanje kako bi se popravili. Najveći trenutni problem u primjeni ove tehnologije je u stabilnosti plavih emitera. Plavi emiteri koji se trenutno koriste u OLED ekranima imaju značajno kraću stabilnost od crvenih i zelenih emitera zbog kojih preko vremena dolazi do promjene prikaza slike na uređajima. Također crveni emiteri su iznimno rijetki te je veliki izazov napraviti efikasni crveni emiter. Kako se primjena OLED-a bazira u polimernim filmovima pojava AIE i AIE spojevi su ključni za konstrukciju takvih ekrana jer upravo oni zadržavaju emisiju spojeva u polimernim filmovima i omogućuju rad ove tehnologije.

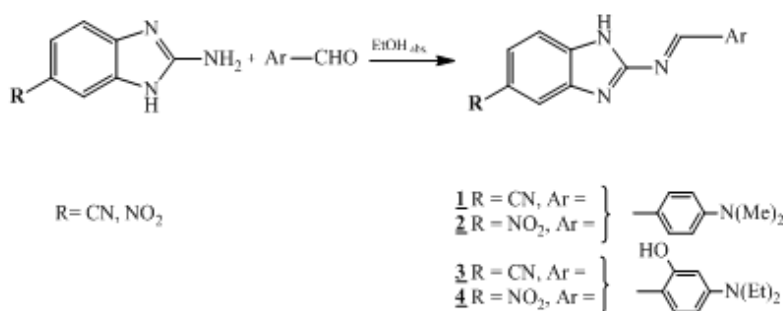
### 3. Eksperimentalni dio

### 3.1. Materijali

U ovom radu provedena je detaljna karakterizacija spektralnih svojstava četiri spoja, derivata benzimidazola, u svrhu ispitivanja njihovih AIE (engl. *aggregation induced emission*) svojstava. Ispitani su spojevi:

- 2-[(4-*N,N*-dimetilamino)benz-2-ilidenamino]-5(6)-cijanobenzimidazol (spoj **1**).
- 2-[(4-*N,N*-dimetilamino)benz-2-ilidenamino]-5(6)-nitrobenzimidazol (spoj **2**).
- 2-[(4-*N,N*-dietilamino-2-hidroksi)benz-2-ilidenamino]-5(6)-cijanobenzimidazol (spoj **3**).
- 2-[(4-*N,N*-dietilamino-2-hidroksi)benz-2-ilidenamino]-5(6)-nitrobenzimidazol (spoj **4**).

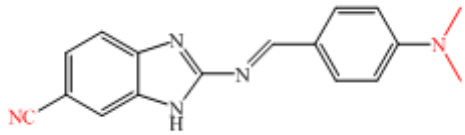
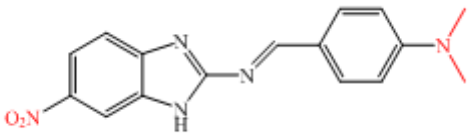
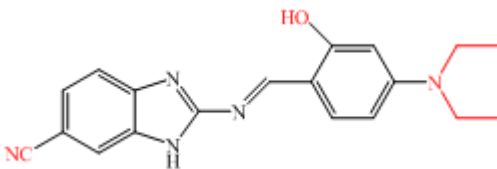
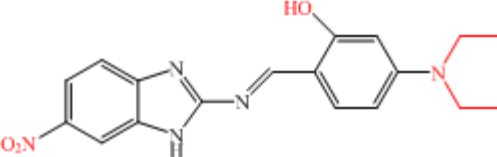
Svi spojevi su prethodno sintetizirani metodama opisanima u radu prof. dr. sc. Hranjec i suradnika [13] i strukturno okarakterizirani  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopijom. Strukture spojeva **1-4** su prikazane u tablicama 1 i 2. Spojevi **1-4** su pripremljeni reakcijom cijano i nitro derivata 2-aminobenzimidazola s odgovarajućim aromatskim aldehidima u apsolutnom etanolu, kao što je prikazano na slici 29.



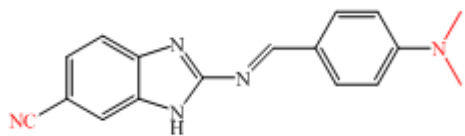
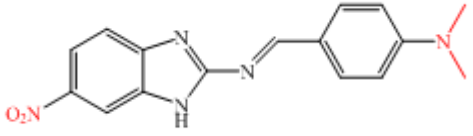
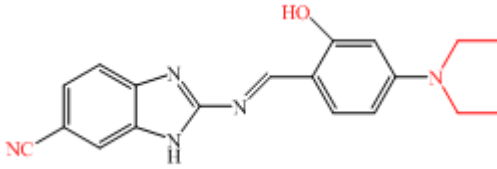
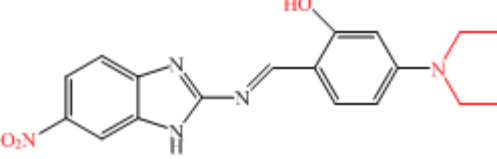
Slika 29. Sinteza spojeva **1-4** [13].

Za potrebe spektrofotometrijskih ispitivanja pripremljene su temeljne otopine spojeva **1-4** u etanolu i DMSO-u. Oko 1 mg spoja u praškastom obliku je otopljeno u 3 mL otapala a točne vrijednosti za pripremljene temeljne otopine prikazane su u tablici 1 i tablici 2 za etanol i DMSO.

Tablica 1. Podaci o temeljnim otopinama spojeva u etanolu.

spoj	struktura	Mr	m/mg	V/mL	c/mM
1		289,358	1,1	3,0	1,267
2		309,347	1,0	3,0	1,078
3		333,400	1,1	3,0	1,100
4		353,385	0,9	3,0	0,849

Tablica 2. Podaci o temeljnim otopinama spojeva u DMSO-u.

spoj	struktura	Mr	m/mg	V/mL	c/mM
1		289,358	1,7	3,0	1,699
2		309,347	1,5	3,0	1,415
3		333,400	1,1	3,0	1,267
4		353,385	0,8	3,0	0,862

Snimljeni su apsorpcijski i emisijski spektri spojeva u etanolu i vodi te u nizu otapala prema rastućoj polarnosti kako bi se vidio utjecaj polarnosti otapala na emisiju. Napravljeni su i titracijski spektri u sustavima DMSO/voda i etanol/voda. Dodatno su se snimali spektri spojeva u sustavu glicerol/metanol kako bi se utvrdilo da li do pojave AIE dolazi zbog onemogućavanja rotacija molekula (RIR proces).

Korišteni instrumenti:

- UV/Vis spektrofotometar, *Varian 50 Scan*
- Fluorimetar, *Varian Cary Eclipse*
- Analitička vaga, *KERN & Sohn GmbH, D-72336 Balingen, Germany*

Korišteni programi:

- Eclipse Scan
- Microsoft Office Excel 2007
- Scan Carry UV

Korišteno laboratorijsko posuđe i pribor:

- Špatule
- Čaše
- Kvarcne kivete
- Plastične kivete
- Laboratorijske rukavice
- Kapaljke
- Papirnati ubrusi
- Automatske pipete različitih volumena
- Plastične bočice

Korištena otapala:

- Apsolutni etanol, *KEFO*
- Dimetilsulfoksid (DMSO, 100%-tni), *Sigma Aldrich*
- Etilacetat, *Sigma Aldrich*
- Acetonitril, *Sigma Aldrich*
- Dietileter, *Sigma Aldrich*



- Metanol, *Sigma Aldrich*
- Diklormetan, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *Sigma Aldrich*
- Tetrahidrofur (THF), *Sigma Aldrich*
- Mili-Q voda, TKA –*GenPure, Wasseraufbereitungssystem, GMBH*
- Glicerol, *Sigma Aldrich*
- Aceton (za čišćenje)

## 3.2. Metode

### 3.2.1. Fotofizička svojstva spojeva

Za snimanje apsorpcijskih i emisijskih spektara korištene su kvarcne kivete u koje se pipetira 3 ml otopine. Kod ispitivanja fotofizičkih svojstva spojeva u čistim otapalima otpipetirano je 3 ml čistog otapala te je zatim automatskom pipetom pipetirana temeljna otopina kako bi koncentracija spoja u kiveti iznosila  $c = 10^{-5}$  M. Kako su temeljne otopine napravljene otapanjem u etanolu, mora se spomenuti da će sva otapala imati određenu količinu etanola koju se ipak može zanemariti jer je manja od 1%. Također se treba napomenuti da se koristila temeljna otopina pripravljena u DMSO za izvedbu eksperimenata u DMSO kao otapalu. Točne vrijednosti otpipetiranih volumena temeljnih otopina za postizanje potrebnih koncentracija napisane su u tablici 3. Otopina u kiveti se zatim lagano miješa kako bi se otopina homogenizirala. Kiveta s pripremljenom otopinom se postavlja u instrumente, spektrofotometar i spektrofluorimetar, pokrene se program i snime se apsorpcijski i emisijski spektri otopine. Kako bi se iz spektra otopine mogao oduzeti signal otapala i dobiti signal samoga spoja, snimljeni su posebno apsorpcijski i emisijski spektri čistih otapala u rasponu od 300 do 800 nm. Valne duljine pobude za snimanje emisijskih spektra određene su iz apsorpcijskih maksimuma istih otopina.

Tablica 3. Prikaz koncentracije spojeva u kvarcnim kivetama te otpipetiranih volumena temeljnih otopina spojeva u etanolu i DMSOu.

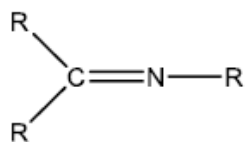
spoj	c/M	V/μL	
		Etanol	DMSO
<b>1</b>	$1 \cdot 10^{-5}$	23,68	17,66
<b>2</b>	$1 \cdot 10^{-5}$	27,83	21,20
<b>3</b>	$1 \cdot 10^{-5}$	27,27	23,68
<b>4</b>	$1 \cdot 10^{-5}$	35,34	34,80

### 3.2.2. Titracijski spektri spojeva

Kao i kod prethodnih ispitivanja u kvarcnu kivetu je otpipetirano ukupno 3 mL otapala. Nakon toga ponovno se otpipetira temeljna otopina kako bi koncentracija spoja u otapalu iznosila  $c = 10^{-5}$  M. Kako bi se napravio titracijski spektar, udio organskog otapala u sustavu otapalo/voda se smanjivao po 10 volumnih postotaka tj. 0,3 mL svaku sljedeću titraciju. Otopina se homogenizira te se postavlja u instrumente gdje se snimaju apsorpcijski i emisijski spektri otopina. Također se posebno snimaju apsorpcijski i emisijski spektri čistih otapala za kasnije oduzimanje njihovih signala iz signala otopine. Kod snimanja titracijskih spektara sustava metanol/glicerol radilo se na istome principu s povećanjem udjela glicerola svakom sljedećom titracijom. Zbog velike viskoznosti glicerola homogenizacija otopine se je provodila kroz dulje vrijeme tj. dok otopina nije bila vidljivo homogena.

## 4. Rezultati i rasprava

U ovom radu provedena je detaljna karakterizacija spektralnih svojstava četiri spoja, derivata benzimidazola, u svrhu ispitivanja njihovih AIE (engl. *aggregation induced emission*) svojstava. Ispitani spojevi pripadaju grupi organskih spojeva koji se zovu Schiffove baze. Schiffove baze tvore imino vezu (C=N) (slika 30.) Skupine R- na općenitom prikazu Schiffove baze na slici 30 mogu biti ugljikovodični lanci ali i heteroaromatski prsteni.

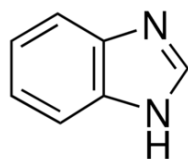


Slika 30. Opća struktura Schiffovih baza.

Schiffove baze imaju široku primjenu u brojnim znanstvenim područjima poput analitičke, biokemije i anorganske kemije. Također imaju veliku važnost u medicini i farmaciji zbog vrlo dobrih antiupalnih, analgetskih, antimikrobnih, antikancerogenih i antioksidantskih svojstava.[14] U mnogim istraživanjima je uočena AIE pojava kod Schiffovih baza, što je dodatno proširilo mogućnost njihove primjene.

Kod velikog broja Schiffovih baza je primjećen i ESIPT proces koji se može očekivati kod ispitivanih spojeva **3** i **4**. Naime, upravo ti spojevi u strukturi imaju hidroksilnu skupinu u blizini imino veze te se može očekivati da će se stvoriti intramolekularna vodikova veza.

Benzimidazoli su također pokazali slična biološka i terapijska svojstva poput Schiffovih baza te su intenzivno istraživani u posljednjim godinama. Benzimidazol pokazuje antigljivična, antimikrobna, antitumorska, antivirusna te antihistaminska svojstva. Uz to, benzimidazol je sastavni dio vitamina B<sub>12</sub> što ga čini odličnim kandidatom za upotrebu kao terapijika. Uz medicinsku primjenu, benzimidazoli su pokazali široke mogućnosti primjene u područjima optičkih lasera, polimernim bojilima, organskim fluoroforima i za detekciju biološki važnih molekula poput DNK, RNK, proteina i enzima.[13] Struktura benzimidazola je prikazana na slici 31.

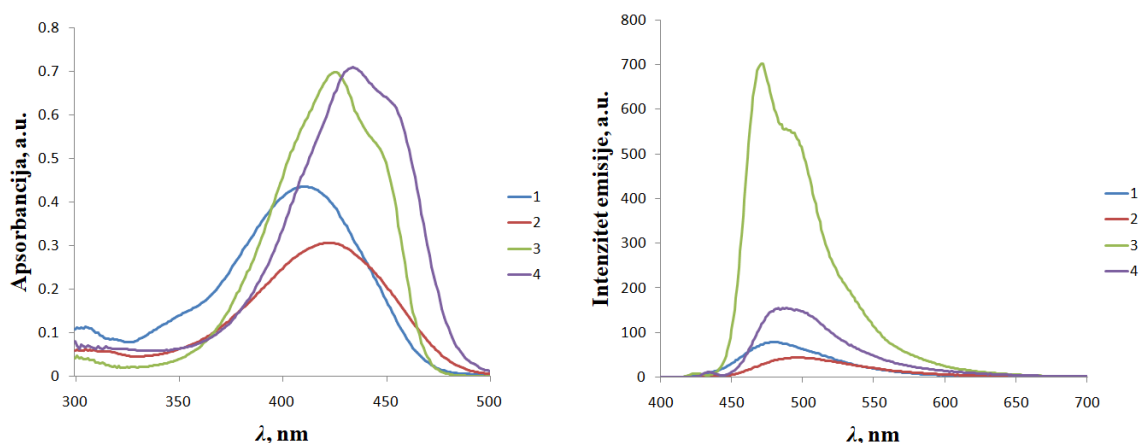


Slika 31. Struktura benzimidazola.

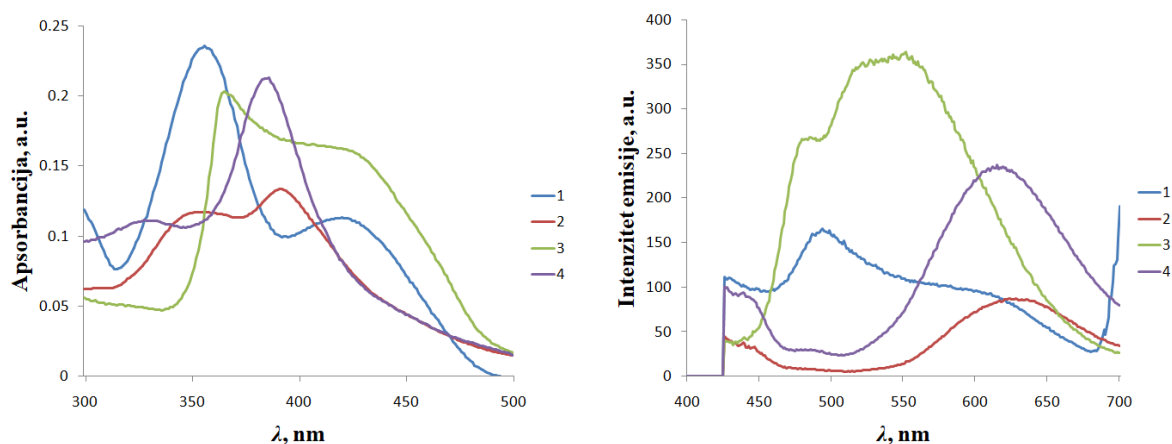
Zbog svih navedenih svojstava Schiffovih baza i benzimidazola, ispitivani spojevi 1-4 su idealni kandidati za nove funkcionalne sustave, a njihov potencijal za stvaranje emitirajućih nanoagregata nas je potaknulo za detaljnije istraživanje njihovih fluorescencijskih svojstava.

## 4.1. Fotofizička svojstva ispitivanih spojeva

Na slikama 32 i 33 prikazani su dobiveni apsorpcijski i emisijski spektri spojeva u etanolu i vodi. U tablici 4 su prikazane valne duljine maksimuma apsorpcije i emisije, molarni apsorpcijski koeficijenti ( $\epsilon$ ) i Stokesovi pomaci ispitivanih spojeva.



Slika 32. Apсорpcijski i emisijski spektri otopina ispitivanih spojeva u etanolu.



Slika 33. Apсорpcijski i emisijski spektri otopina ispitivanih spojeva u vodi.

Iz grafova na slikama 32 i 33 vidljivo je da svi spojevi u etanolu i vodi apsorbiraju svjetlost u UV i plavom području elektromagnetskog spektra. Međutim, razlike u izgledu samih spektara u etanolu i vodi su očite. Svi spojevi otopljeni u etanolu pokazuju batokromni pomak maksimuma apsorpcije u odnosu na otopine u vodi. Iznosi batokromnih pomaka za spojeve **1**, **2**, **3** i **4** iznose  $\Delta\lambda = 48, 30, 66$  i  $48$  nm. Intenziteti maksimuma apsorpcije su

veći u etanolu za sve spojeve. Za sve spojeve izračunati su molarni apsorpcijski koeficijenti ( $\epsilon$ ) i prikazani su u tablici 4. Vrijednost molarnog apsorpcijskog koeficijenta govori koliko određena tvar apsorbira. Vidljivo je da svi spojevi pokazuju veće vrijednosti molarnog apsorpcijskog koeficijenta u etanolu u odnosu na vodu tj. da apsorbiraju više svjetlosti u otopini etanola. Spoj **1** ima 1,8 puta manju vrijednost molarnog apsorpcijskog koeficijenta u vodi, spoj **2** ima 2,3 puta manju vrijednost, spoj **3** 3,4 puta manju vrijednost i spoj **4** 3,3 puta manju vrijednost molarnog apsorpcijskog koeficijenta u vodi nego u etanolu. Iz apsorpcijskih spektara i izračunatih vrijednosti molarnih apsorpcijskih koeficijenata vidljivo je da svi spojevi pokazuju manju apsorpciju u vodi nego u etanolu. Od ispitivanih spojeva spoj **4** pokazuje najveće vrijednosti apsorpcije u etanolu, spoj **1** u vodi dok spoj **2** pokazuje najmanje vrijednosti u oba otapala.

Iz emijskih spektara vidljivo je da ispitivani spojevi slabo fluoresciraju u etanolu i vodi. Emisijski spektri u etanolu snimani su pri širinama otvora 5-10, a u vodi pri širinama otvora 20-20 zbog izrazito slabe fluorescencije. Iako se ne mogu direktno uspoređivati intenziteti fluorescencije, iz spektra se uočava da je emisija spojeva u vodi slabijeg intenziteta nego u etanolu. Spojevi **2**, **3** i **4** u vodi pokazuju nove maksimume na valnim duljinama blizu  $\lambda = 600$  nm, što upućuje na pojavu emitirajućih agregata u vodi. Također svi spojevi pokazuju velike Stokesove pomake u vodi. Za spojeve **1**, **2**, **3** i **4** Stokesovi pomaci iznose 135 nm, 239 nm, 205 nm i 227 nm. Od ispitivanih spojeva spoj **3** pokazuje najveći intenzitet emisije u etanolu i u vodi.

Iako mali intenzitet fluorescencije ne upućuje na AIE pojavu, sam izgled i karakteristike koje se mogu pročitati iz apsorpcijskih i emisijskih spektara potvrđuju da dolazi do agregacije spojeva u vodi. Prilikom čega se mijenjaju fotofizička svojstva ispitivanih molekularnih sustava.

Tablica 4. Fotofizička svojstva ispitivanih spojeva iz priloženih apsorpcijskih i emijskih spektara.

Spoj	$\lambda_{\text{abs max}}/\text{nm}$		$\Delta\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em max}}/\text{nm}$		$\epsilon/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$		Stokesov pomak / nm	
	H <sub>2</sub> O	EtOH		H <sub>2</sub> O	EtOH	H <sub>2</sub> O	EtOH	H <sub>2</sub> O	EtOH
<b>1</b>	360	408	48	495	478	24 500	43 470	135	70
<b>2</b>	390	420	30	629	494	13 334	30 580	239	74
<b>3</b>	364	425	66	569	472	20 328	69 800	205	47
<b>4</b>	386	434	48	613	483	21 260	70 887	227	49

Razlike u fotofizičkim svojstvima ispitivanih spojeva međusobno (Tablica 4) mogu se opisati utjecajem strukture. Naime, svi spojevi imaju isti benzimidazolni kostur, ali s različitim supstituentima. Elektron-odvlačeći supstituenti poput  $-\text{NO}_2$  i  $-\text{CN}$  uzrokuju batokromni pomak u apsorpcijskom spektru. Gledajući kemijske strukture spojeva vidljivo je da spojevi **2** i **4** s  $-\text{NO}_2$  skupinom pokazuju maksimume pri većim valnim duljinama u odnosu na spojeve **1** i **3** tj.  $-\text{NO}_2$  je bolja elektron-akceptorska skupina. Kako spoj **4** sadrži dodatnu elektron-akceptorsku skupinu  $-\text{OH}$  on pokazuje najveću valnu duljinu apsorpcije od svih spojeva. Spojevi **3** i **4** zbog  $-\text{OH}$  skupine mogu sudjelovati u reakcijama prijenosa protona u pobuđenom stanju (ESIPT proces). Kako je već spomenuto, preko intramolekularne vodikove veze dolazi do tautomerne promjene iz enolnog u keto oblik te se emisija pomiče prema većim valnim duljinama. Kod spoja **3** vidi se veliki pomak prema većim valnim duljinama u usporedbi s spojem **1**. Spoj **4** ne pokazuje isto već ima nešto manju vrijednost nego spoj **2**. Vrijedi spomenuti da oba spoja **2** i **4** pokazuju visoke vrijednosti maksimuma emisije na  $\lambda = 629 \text{ nm}$  i  $\lambda = 613 \text{ nm}$ .

## **4.2. UV-vis apsorpcija i fluorescencijska spektroskopija u otapalima različite polarnosti**

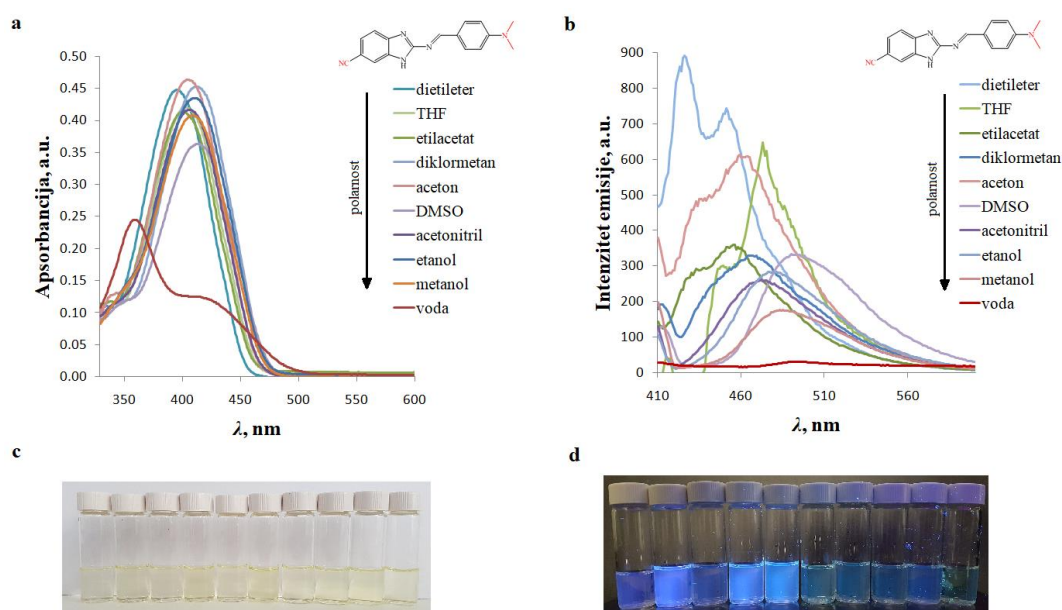
Kako bi se detaljnije proučila pojava agregacije spojeva u vodi, snimljeni su apsorpcijski i emisijski spektri ispitivanih spojeva **1-4** u otapalima različite polarnosti (poredani od najmanje do najviše polarnog): dietileter, THF, etilacetat, diklormetan, aceton, DMSO, acetonitril, etanol, metanol i voda. Otapala su odabrana prema vrijednosti  $E_T(30)$ . Empirijski parametar  $E_T(30)$  se definira kao molarna energija prijelaza elektrona iz osnovnog u prvo pobuđeno stanje te opisuje polarnost otapala. Veća polarnost otapala rezultirat će većom vrijednošću ovog parametra.

Utjecaj otapala na spektralna svojstva spojeva je opisan za svaki spoj posebno u sljedećim potpoglavljima.



## Spoj 1

Utjecaj otapala na spektralna svojstva spoja **1** je prikazan na slici 34 te opisan u tablici 5.



Slika 34. Apsorpcijski i emisijski spektri otopina spoja **1** u otapalima različitog parametra polarnosti.

Tablica 5. Spektralna svojstva spoja **1** u otapalima različitog parametra polarnosti,  $c = 10^{-5}$  M, slitovi 10-10, valna duljina pobude  $\lambda = 413$  nm.

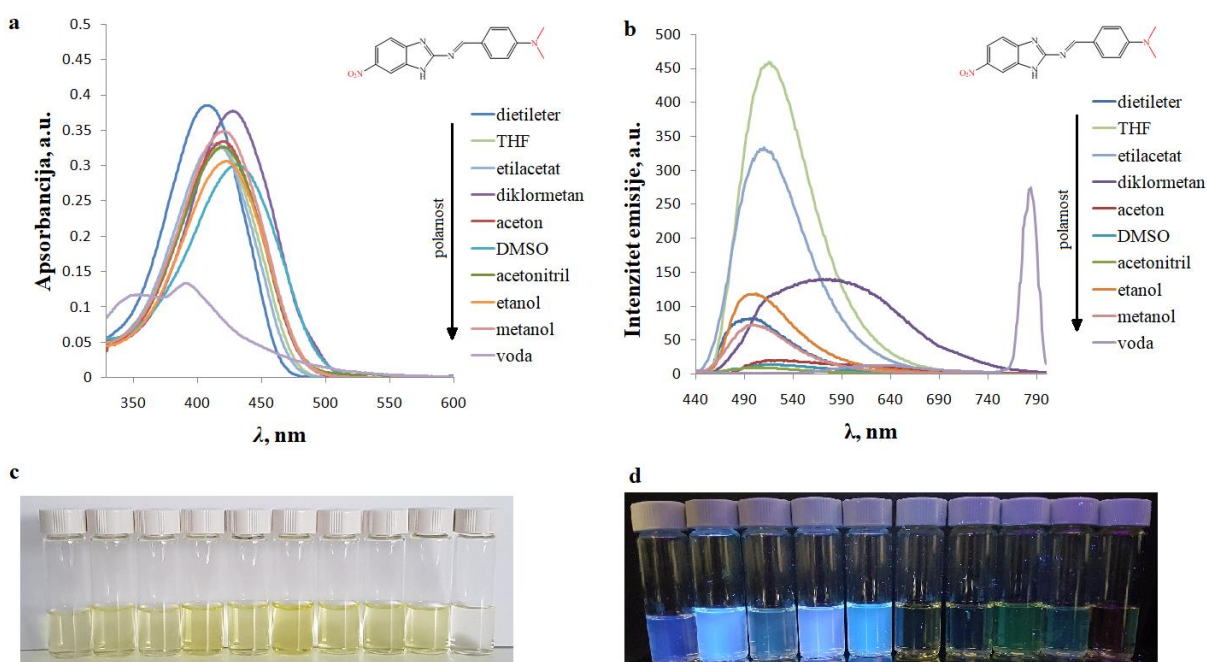
otapalo	$E_T(30)$	$\lambda_{abs\ max}/nm$	$\lambda_{em\ max}/nm$	$\epsilon/mol^{-1}dm^3cm^{-1}$	Int. Emisije / a.u.	Stokesov pomak / nm
dietileter	34,5	396	426	44 697	890,80	30
THF	37,4	403	473	41 985	646,44	70
etilacetat	38,1	401	455	41 312	359,76	44
diklormetan	40,7	413	467	45 254	329,63	54
aceton	42,2	405	459	46 317	611,56	54
DMSO	45,1	413	490	36 286	333,34	77
acetonitril	45,6	407	472	41 634	262,21	65
etanol	51,9	411	479	43 470	283,27	68
metanol	55,4	409	483	40 720	176,62	74
voda	63,1	360	496	24 500	31,06	136

Otopine spoja **1** žute su boje na dnevnom svjetlu (slika 34c) i plave fluorescencije (slika 34d) pod UV svjetlom ( $\lambda = 365$  nm). Maksimum apsorpcije je u rasponu valnih duljina od  $\lambda = 396$  do  $\lambda = 413$  nm, no u vodi se uočava bitno odstupanje te se maksimum apsorpcije

uočava na valnoj duljini  $\lambda = 360$  nm. Osim valne duljine maksimuma apsorpcije, u vodi odstupa i vrijednost apsorpcije koji je najmanji od apsorpcije u svim drugim otapalima, kao i drastično drugačiji oblik apsorpcijske vrpce što upućuje na značajne promjene u ispitivanom sustavu. Povećanjem polarnosti otapala dolazi do pomaka maksimuma apsorpcije prema većim valnim duljinama (tzv. crveni pomak), a istovremeno se smanjuje vrijednost apsorpcije. Kod emisijskih spektara se uočava da povećanjem polarnosti otapala dolazi do pomaka emisijskog maksimuma prema većim valnim duljinama (crveni pomak) uz istovremeno smanjenje intenziteta fluorescencije. Ovakav pomak je očekivan kod ove vrste molekula. Naime, prethodno spomenuta D- $\pi$ -A (elektron-donor –  $\pi$  konjugirana struktura – elektron-akceptor) struktura spoja je zbog intermolekulskog prijenosa naboja izrazito osjetljiva na vrstu otapala koja ju okružuje. Što je polarnije otapalo, veći je utjecaj na prijenos naboja unutar molekule i posljedično njenu energiju, odnosno valnu duljinu apsorpcije i emisije. Ipak, emisijski spektar u vodi je izrazito drugačiji od spektara u ostalim otapalima, pa se tako uočava najveći Stokesov pomak od 136 nm i najmanji intenzitet emisije upravo u vodi.

## Spoj 2

Utjecaj otapala na spektralna svojstva spoja **2** je prikazan na slici 35 te opisan u tablici 6.



Slika 35. Apsorpcijski i emisijski spektri otopina spoja **2** u otapalima različitog parametra polarnosti.

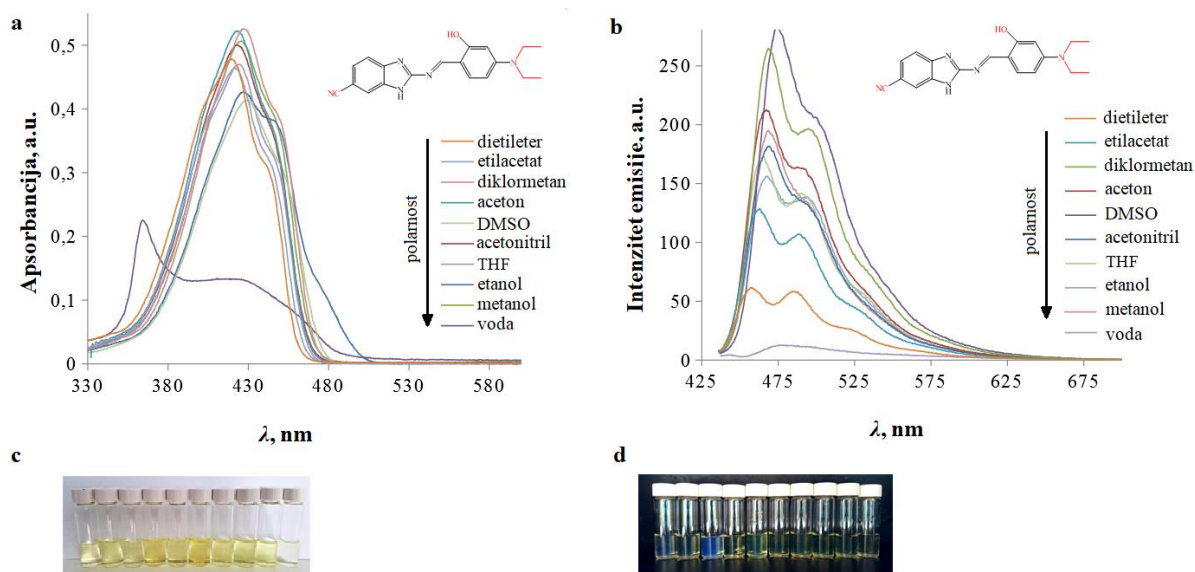
Tablica 6. Spektralna svojstva spoja **2** u otapalima različite polarnosti,  $c = 10^{-5}$  M, slitovi 10-10, valna duljina pobude je 423 nm.

otapalo	$E_T(30)$	$\lambda_{\text{abs max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em max}}/\text{nm}$	$\epsilon/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$	Int. Emisije / a.u.	Stokesov pomak / nm
dietileter	34,5	408	497	38 496	81,70	89
THF	37,4	418	515	32 499	458,76	97
etilacetat	38,1	415	510	33 089	332,78	95
diklormetan	40,7	428	583	37 680	139,73	155
aceton	42,2	421	523	33 384	20,63	102
DMSO	45,1	430	511	30 088	14,02	81
acetonitril	45,6	421	500	32 627	9,64	79
etanol	51,9	423	501	30 581	117,77	78
metanol	55,4	421	499	34 818	73,14	78
voda	63,1	391	631	13 334	12,94	240

Otopine spoja **2** žute su boje na dnevnom svjetlu (slika 35c) i plave fluoresencije (slika 35d) pod UV svjetlom ( $\lambda = 365$  nm). Maksimum apsorbancije je u rasponu od  $\lambda = 408$  do  $\lambda = 430$  nm dok je u vodi maksimum apsorbancije pri  $\lambda = 391$  nm. Kao i kod spoja **1**, uočava se značajni pad intenziteta apsorbancije u vodi. Povećanjem polarnosti otapala dolazi do pomaka apsorpcijskog maksimuma prema većim valnim duljinama (crveni pomak). Emisijski spektri pokazuju da se maksimum emisije pomiče prema većim valnim duljinama povećanjem polarnosti otapala, a nalazi se u rasponu od  $\lambda = 497$ -631 nm. Intenzitet emisije se smanjuje povećanjem polarnosti otapala te je najmanji intenzitet emisije u acetonitrilu. Spoj **2** otopljen u vodi pokazuje novi emisijski maksimum pri  $\lambda = 631$  nm i najveći Stokesov pomak od 240 nm, što upućuje na pojavu agregata u vodi.

### Spoj 3 [15]

Utjecaj otapala na spektralna svojstva spoja **3** je prikazan na slici 36 te opisan u tablici 7.



Slika 36. Apsorpcijski i emisijski spektri otopina spoja **3** u otapalima različite polarnosti.

Tablica 7. Spektralna svojstva spoja **3** u otapalima različite polarnosti,  $c = 2 \cdot 10^{-5}$  M, slitovi 5-10, valna duljina pobude  $\lambda = 423$  nm.

otapalo	$E_T(30)$	$\lambda_{abs\ max}/nm$	$\lambda_{em\ max}/nm$	$\epsilon/mol^{-1}dm^3cm^{-1}$	Int. Emisije / a.u.	Stokesov pomak / nm
dietileter	34,5	420	458	47,77	61,11	38
THF	37,4	425	464	46,25	171,50	39
etilacetat	38,1	421	463	41,33	128,59	42
diklormetan	40,7	427	468	52,60	263,61	41
aceton	42,2	423	465	52,19	205,22	42
DMSO	45,1	430	475	41,34	282,76	45
acetonitril	45,6	423	468	50,00	187,80	45
etanol	51,9	427	467	42,69	155,55	40
metanol	55,4	425	468	50,62	198,62	43
voda	63,1	364	478	22,51	12,63	114

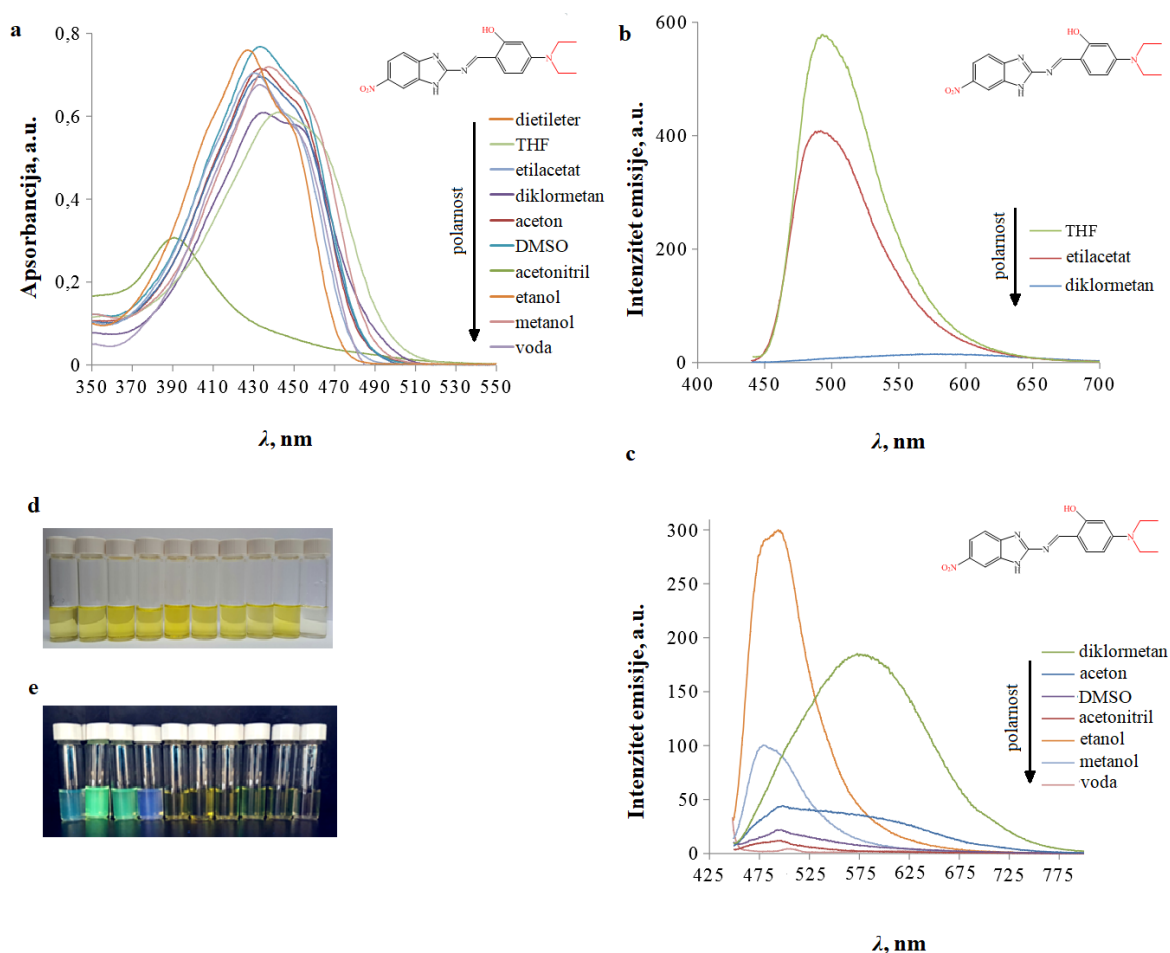
Otopine spoja **3** žute su boje (slika 36c) i plave fluorescencije (slika 36d) pod UV svjetlom ( $\lambda = 365$  nm). Maksimumi apsorpcije su u rasponu od  $\lambda = 420$ - $430$  nm u svim organskim otapalima, dok je u vodi maksimum apsorpcije pri  $\lambda = 364$  nm. Intenziteti apsorpcije se ne mijenjaju značajno, osim kod vode gdje dolazi do značajnog pada intenziteta apsorpcije. Emisijski maksimumi su u rasponu od  $\lambda = 458$ - $478$  nm u svim organskim otapalima.

Povećanjem polarnosti otapala dolazi do pomaka maksimuma emisije prema većim valnim duljinama (crveni pomak). Najmanji intenzitet emisije se uočava u vodi. Iako otopina spoja **3** u vodi ne pokazuje drastično različit emisijski maksimum, zabilježen je najveći Stokesov pomak od 114 nm.

### Spoj 4 [15]

Utjecaj otapala na spektralna svojstva spoja **4** je prikazan na slici 37 te opisan u tablici 8.

Kod spoja **4** se uočavaju drastične razlike u intenzitetu fluorescencije u ovisnosti o otapalu, zbog čega se eksperimenti nisu mogli provesti u identičnim eksperimentalnim uvjetima. Usporedba rezultata se stoga u ovoj fazi istraživanja može provesti samo kvalitativno, dok se kvantitativna usporedba provela pomoću titracijskih eksperimenata (poglavlje 4.3.) u smjesi otapala etanol/voda i DMSO/voda.



Slika 37. ApSORPCIJSKI I EMISIJSKI SPEKTRI Otopina spoja **4** u otapalima različitog parametara polarnosti

Tablica 8. Spektralna svojstva spoja **4** u otapalima različite polarности,  $c = 2 \cdot 10^{-6}$  M, slitovi 5-10, valna duljina pobude  $\lambda = 433$  nm.

otapalo	$E_T(30)$	$\lambda_{\text{abs max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em max}}/\text{nm}$	$\epsilon/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$	Int. Emisije / a.u.	Stokesov pomak / nm
dietileter	34,5	427	475	75,97	-	48
THF	37,4	433	493	67,62	-	60
etilacetat	38,1	431	490	70,38	-	59
diklormetan	40,7	438	576	71,86	185,28	138
aceton	42,2	434	501	76,74	44,23	67
DMSO	45,1	443	495	61,03	21,91	52
acetonitril	45,6	434	487	69,47	12,04	53
etanol	51,9	433	495	60,85	299,65	62
metanol	55,4	434	480	71,45	100,48	46
voda	63,1	390	500	31,16	33,30	110

Otopine spoja **4** intenzivne su žute boje na dnevnom svjetlu (slika 37d) i plavo-zelene fluorescencije (slika 37e) pod UV svjetlom ( $\lambda = 365$  nm). Maksimumi apsorpcije su u rasponu od  $\lambda = 427$ - $443$  nm u svim organskim otapalima te  $\lambda = 390$  nm u vodi. Promjenom otapala ne dolazi do značajnih promjena u apsorpcijskim spektrima, osim u slučaju vode gdje se vidi pad u intenzitetu apsorpcije kao i pomak prema manjim valnim duljinama (hipsokromni pomak). Emisijski maksimumi se uočavaju u rasponu valnih duljina od  $\lambda = 475$ - $576$  nm. Usprkos vrlo maloj fluorescenciji naspram drugih otapala, u vodi se uočava značajan Stokesov pomak od 110 nm, ali ne i najveći, koji je kod diklormetana i iznosi 138 nm. Intenziteti emisije se smanjuju porastom polarности otapala, a najmanji intenzitet emisije se uočava u acetonitrilu.

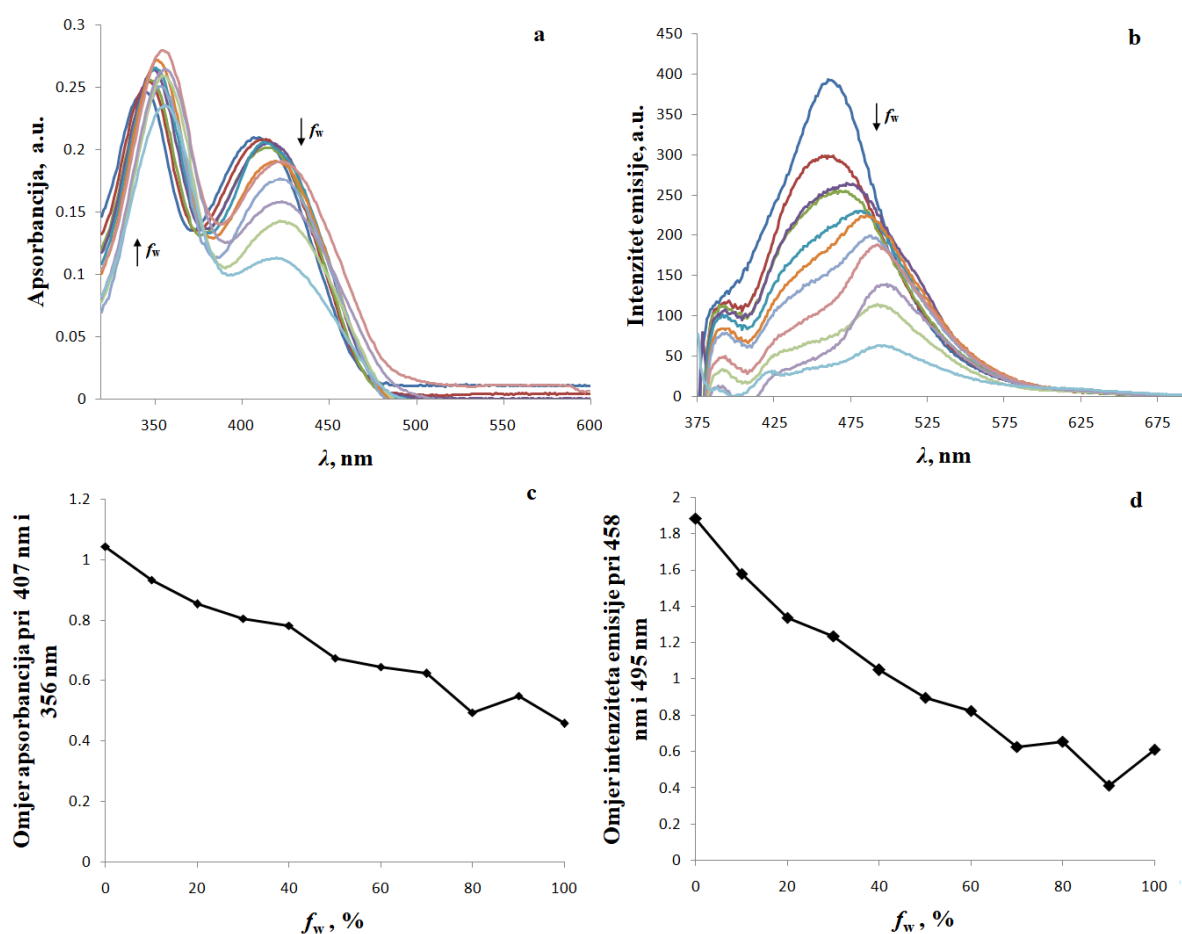
### 4.3. Titracijski spektri – etanol/voda i DMSO/voda

Kako bi se detaljno ispitala agregacija spojeva, provedeni su eksperimenti u smjesama otapala etanol/voda i DMSO/voda. Naime ispitivani spojevi su organski spojevi topivi u organskim otapalima poput etanola i DMSO, a manje topivi u polarnim otapalima poput vode. Voda se za spojeve može nazvati lošim otapalom (engl. *poor solvent*) te postoji mogućnost agregiranja spojeva povećanjem udjela vode. S obzirom na činjenicu da se prema preliminarnim eksperimentima (općenitoj fotofizičkoj karakterizaciji spojeva u različitim otapalima) može zaključiti da spojevi u vodi stvaraju agregate, pristupilo se detaljnoj spektralnoj karakterizaciji spojeva u smjesama otapala. Spojevi su ispitivani u sustavima

etanol/voda i DMSO/voda s različitim udjelima vode (u procesu formiranja agregata) te su snimani apsorpcijski i emisijski spektri. Rezultati ispitivanja su prikazani u sljedećim potpoglavljima, za svaki spoj zasebno.

### Spoj 1

Na slikama 38 i 39 prikazani su titracijski dijagrami spoja **1** u smjesi otapala etanol/voda i DMSO/voda. Na grafovima strijelice sa oznakom  $f_w$  označavaju smjer u kojem raste udio vode.



Slika 38. Titracijski apsorpcijski i emisijski spektri spoja **1** u sustavu etanol/voda.

Emisijski titracijski spektri za spoj **1** u sustavu etanol/voda su snimani pri slitovima od 10-20 i valnoj duljini pobude  $\lambda = 360$  nm. U titracijskim spektrima smjer strijelice označava smjer u kojem raste udio vode u sustavu. Koncentracija spoja **1** iznosi  $10^{-5}$ M tijekom cijelog eksperimenta.

Na slici 38 nalaze se četiri grafa označena slovima **a**, **b**, **c** i **d** a njihov je sadržaj:

**a**-apsorpcijski titracijski spektri spoja **1** u sustavu otapala etanol/voda.

**b**-grafički prikaz ovisnosti omjera apsorpcije svjetlosti valne duljine  $\lambda = 407$  i  $\lambda = 356$  nm (omjer maksimuma apsorpcije u etanolu i vodi) spoja **1** o udjelu vode u sustavu otapala etanol/voda.

**c**-emisijski titracijski spektri spoja **1** u sustavu otapala etanol/voda.

**d**-grafički prikaz ovisnosti omjera intenziteta emisije pri valnim duljinama od  $\lambda = 458$  i  $\lambda = 495$  nm (omjer maksimuma emisije u etanolu i vodi) spoja **1** pri pobudi  $\lambda = 360$  nm o udjelu vode u sustavu etanol/voda.

#### Apsorpcijski titracijski spektri spoja **1** u sustavu etanol/voda (grafovi **a** i **b**)

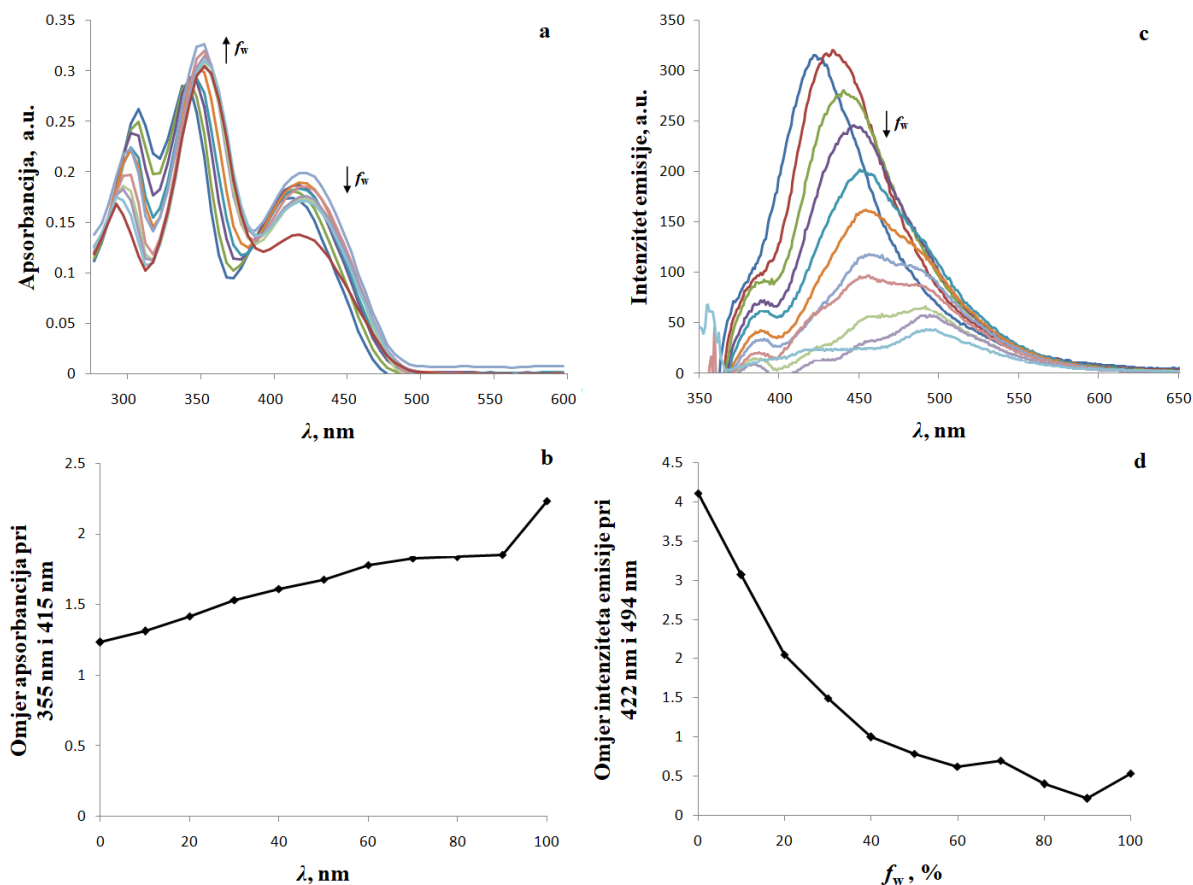
Iz apsorpcijskih titracijskih spektara vidi se da spoj **1** pokazuje male intenzitete apsorpcije te se povećavanjem udjela vode sami apsorpcijski spektri znatno ne mijenjaju. Ne pojavljuje se novi maksimum koji bi ukazivao na pojavu agregata spoja **1**. Spektralna vrpca pokazuje dva maksimuma apsorpcije pri  $\lambda = 407$  i  $\lambda = 356$  nm. Povećanjem udjela vode povećava se intenzitet maksimuma pri manjoj valnoj duljini dok se smanjuje pri većoj valnoj duljini. Smanjivanje apsorpcije pri većoj valnoj duljini je općenito veće nego povećanje pri manjoj valnoj duljini te se to jasno vidi na grafu **b** gdje je prikazan omjer apsorpcije pri  $\lambda = 407$  i  $356$  nm.

#### Emisijski titracijski spektri spoja **1** u sustavu etanol/voda (grafovi **c** i **d**)

Kao i apsorpcijski spektri, emisijski spektri spoja **1** ne pokazuju drastično različite maksimume u vodi koji bi upućivali na pojavu agregata. Maksimum intenziteta emisije pomiče se prema većim valnim duljinama povećanjem udjela vode od  $\lambda = 458$  nm za čisti etanol do  $\lambda = 495$  nm za čistu vodu. Intenziteti emisije spoja **1** kontinuirano se smanjuju povećanjem udjela vode u sustavu.

Rezultati spoja **1** u sustavu etanol/voda ne upućuju na nastajanje agregata. Grafovi **a** i **c** ne pokazuju nove maksimume kod apsorpcijskih i emisijskih titracijskih spektara u sustavu etanol/voda koji bi odgovarali agregatima spoja **1**. Također grafovi **b** i **d** pokazuju kontinuirani pad apsorpcije i emisije s porastom udjela vode te potvrđuju da u sustavu etanol/voda nisu nastali agregati, odnosno ukoliko spoj agregira u vodi, agregati ne emitiraju.





Slika 39. Titracijski apsorpcijski i emisijski spektri spoja **1** u sustavu DMSO/voda.

Emisijski titracijski spektri za spoj **1** u sustavu DMSO/voda su snimani pri slitovima od 10-10 i valnoj duljini pobude  $\lambda = 355$  nm. U titracijskim spektrima smjer strijelice označava smjer u kojem raste udio vode u sustavu. Koncentracija spoja **1** u svim titracijama iznosi  $10^{-5}$  M.

U slici 39 nalaze se četiri grafa označena slovima **a**, **b**, **c** i **d** a njihov je sadržaj:

**a**-apsorpcijski titracijski spektri spoja **1**.

**b**-grafički prikaz ovisnosti omjera apsorpcije svjetlosti valne duljine  $\lambda = 415$  i  $\lambda = 355$  nm spoja **1** o udjelu vode u sustavu DMSO/voda.

**c**-emisijski titracijski spektri spoja **1**.

**d**-grafički prikaz ovisnosti omjera intenziteta emisije pri valnim duljinama  $\lambda = 422$  i  $\lambda = 494$  nm spoja **1** pri pobudi  $\lambda = 355$  nm o udjelu vode u sustavu DMSO/voda.

### Apsorpcijski titracijski spektri spoja 1 u sustavu DMSO/voda (grafovi a i b)

Apsorpcijski spektri spoja 1 u sustavu DMSO/voda pokazuju sličnosti sa sustavom etanol/voda i također ne upućuju na pojavu agregata. Povećanjem udjela vode ne dolazi do novih maksimuma i nema nekih značajnih promjena u obliku apsorpcijskih spektra. Omjer intenziteta apsorpcije se kontinuirano smanjuje povećanjem udjela vode.

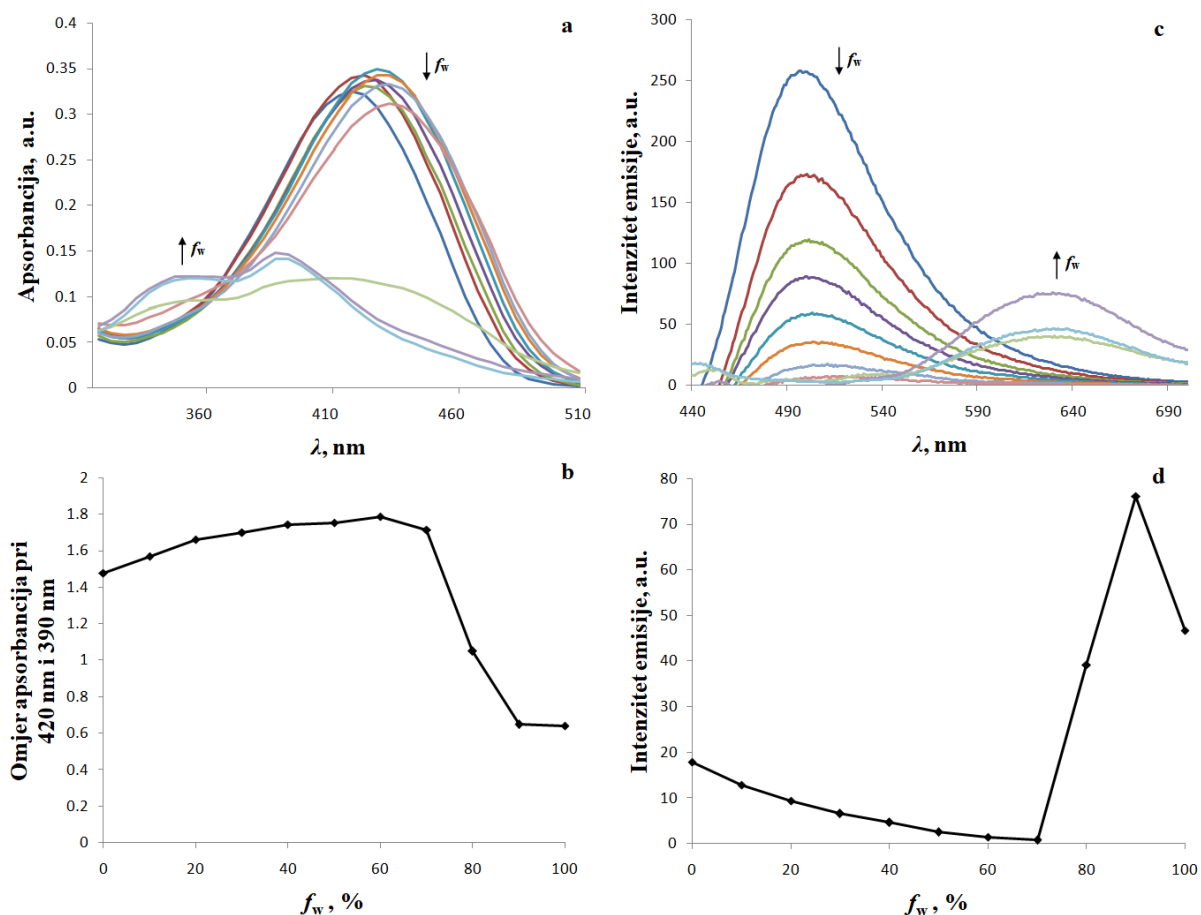
### Emisijski titracijski spektri spoja 1 u sustavu DMSO/voda (grafovi c i d)

Emisijski spektri također ne pokazuju nove maksimume, a intenzitet emisije se kontinuirano smanjuje povećanjem udjela vode. Maksimumi intenziteta emisije pomiču se prema većim valnim duljinama povećanjem udjela vode. Za čisti DMSO maksimum intenziteta emisije nalazi se na  $\lambda = 422$  nm dok je u čistoj vodi na  $\lambda = 494$  nm.

Kao i u prethodnom sustavu spoj 1 u svojim apsorpcijskim i emisijskim spektrima ne pokazuje znakove stvaranja agregata. Povećanjem udjela vode u oba sustava ne dolazi do pojava novih maksimuma kod apsorpcije i emisije. Smanjivanje intenziteta apsorpcije i emisije potvrđuje da u navedenim sustavima spoj 1 ne tvori agregate ili tvori agregate koji ne posjeduju mogućnost emisije (AIE).

## **Spoj 2**

Na slikama 40 i 41 prikazani su tiracijski dijagrami spoja 2 u smjesi otapala etanol/voda i DMSO/voda. Na grafovima strijelice sa oznakom  $f_w$  označavaju smjer u kojem raste udio vode.



Slika 40. Titracijski apsorpcijski i emisijski spektri spoja **2** u sustavu etanol/voda.

Emisijski titracijski spektri za spoj **2** u sustavu etanol/voda su snimani pri slitovima od 10-20 i valnoj duljini pobude od  $\lambda = 390$  nm. U titracijskim spektrima smjer strijelice označava smjer u kojem raste udio vode u sustavu. Koncentracija spoja **2** u svim titracijama iznosi  $10^{-5}$  M.

U slici 40 nalaze se četiri grafa označena slovima **a**, **b**, **c** i **d** a njihov je sadržaj:

**a**-apsorpcijski titracijski spektri spoja **2**.

**b**-grafički prikaz ovisnosti omjera apsorpcije svjetlosti valne duljine  $\lambda = 420$  i  $\lambda = 390$  nm spoja **2** o udjelu vode u sustavu etanol/voda.

**c**-emisijski titracijski spektri spoja **2**.

**d**-grafički prikaz ovisnosti intenziteta emisije pri valnoj duljini  $\lambda = 629$  nm spoja **2** pri pobudi  $\lambda = 390$  nm o udjelu vode u sustavu etanol/voda.

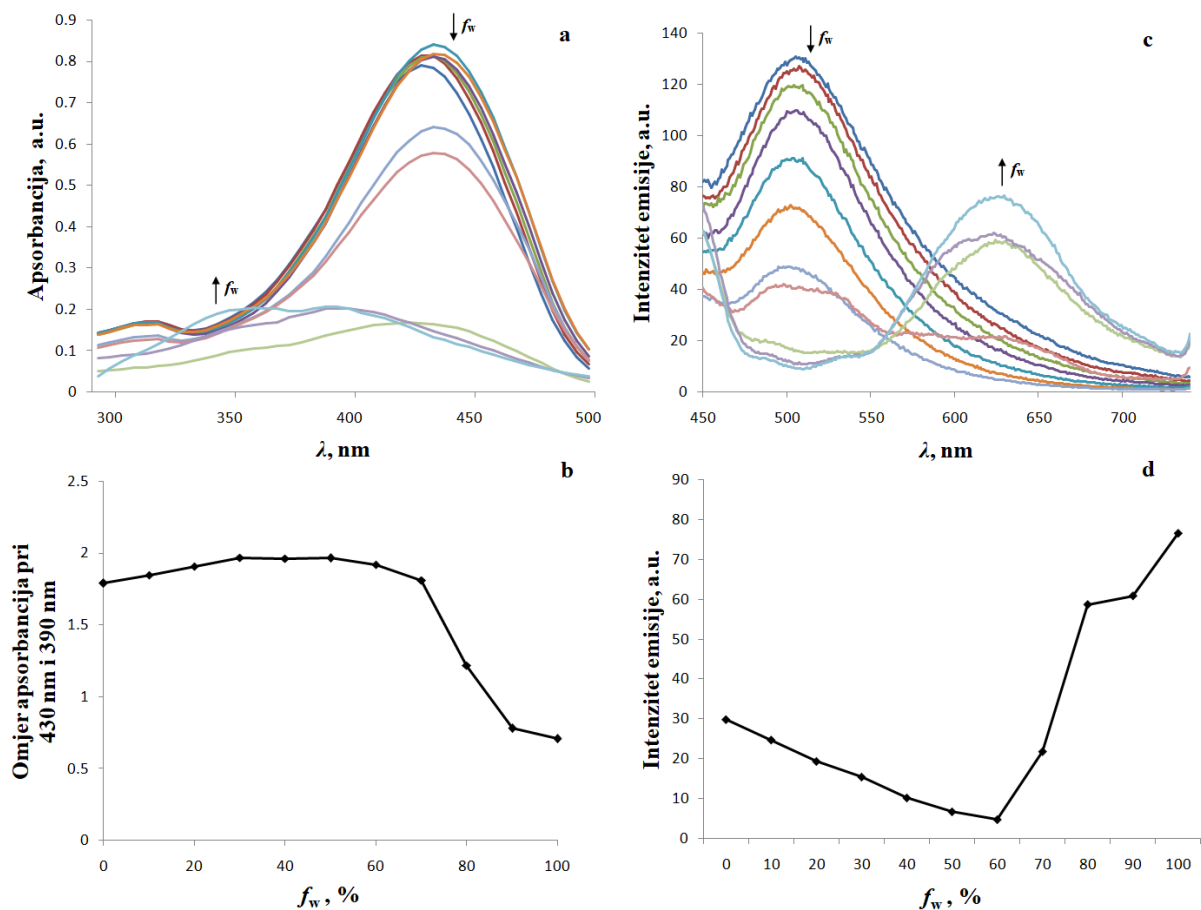
### Apsorpcijski titracijski spektri spoja 2 u sustavu etanol/voda (grafovi a i b)

Apsorpcijski spektri spoja 2 u udjelima vode od 0% do 70% pokazuju slične vrijednosti u intenzitetima apsorpcije bez nekih bitnih promjena. Nakon što udio vode pređe 70% dolazi do hipsokromnog pomaka u apsorpciji, što upućuje na moguću pojavu agregata spoja 2 u sustavu. Uz hipsokromni pomak dolazi i do hipokromnog pomaka tj. smanjivanja intenziteta apsorpcije koji se bolje vidi na grafu b. Pri udjelu vode od 80% dolazi do naglog pada intenziteta apsorpcije koji se nastavlja povećanjem udjela vode. Oblik spektralne vrpce spoja 2 se također značajno mijenja pri udjelu vode od 80%. Do udjela vode od 70% maksimum apsorpcije ima oštar uspon i pad te se samo malo mijenja intenzitet ovisno o udjelu vode. Pri udjelima vode većim od 70% vidimo kako maksimum apsorpcije više ne pokazuje oštar uspon i pad nego je razvučen što može biti uzrokovano raspršenjem svjetlosti na nastalim agregatima spoja 2.

### Emisijski titracijski spektri spoja 2 u sustavu etanol/voda (grafovi c i d)

Emisijski spektri spoja 2 pokazuju dva maksimuma emisije. Veći maksimum emisije odgovara otopljenim molekulama spoja 2 u etanolu i nalazi se na  $\lambda = 497$  nm. Najveći intenzitet emisije je u čistom etanolu a intenzitet emisije se kontinuirano smanjuje povećanjem udjela vode, tj. dolazi do hipokromnog pomaka emisije. Drugi maksimum emisije se nalazi na  $\lambda = 629$  nm a pojavljuje se pri udjelima vode većim od 70% te odgovara nastalim agregatima spoja 2 u vodi. Vrijednost intenziteta emisije agregata je manja od emisije otopljenih molekula u etanolu. Najveći intenzitet emisije agregata postiže se pri udjelu vode od 90% što može upućivati na promjenu u načinu pakiranja agregata pri dodatku vode ili da dolazi do taloženja spoja što može kao posljedicu imati manju vrijednost intenziteta emisije.

Apsorpcijski spektri pokazuju da nastaju agregati spoja 2 kod udjela vode od 80% i imaju maksimum apsorpcije pri  $\lambda = 390$  nm. Također je vidljivo da nastali agregati slabije apsorbiraju svjetlost od otopljenih molekula spoja. Emisijski spektri slijede slični uzorak. Agregati pokazuju novi maksimum emisije pri  $\lambda = 629$  nm ali je sam intenzitet emisije manji od otopljenih molekula u etanolu dakle nema pojave AIE. Kao zaključak može se reći da u sustavu etanol/voda nastaju agregati spoja 2 pri udjelu vode od 80% koji slabo apsorbiraju i emitiraju svjetlost.



Slika 41. Titracijski apsorpcijski i emisijski spektri spoja **2** u sustavu DMSO/voda.

Emisijski titracijski spektri za spoj **2** u sustavu DMSO/voda su snimani pri slitovima od 20-20 i valnoj duljini pobude  $\lambda = 390$  nm. U titracijskim spektrima smjer strijelice označava smjer u kojem raste udio vode u sustavu. Koncentracija spoja **2** u svim titracijama iznosi  $10^{-5}$  M.

U slici 41 nalaze se četiri grafa označena slovima **a**, **b**, **c** i **d** a njihov je sadržaj:

**a**-apsorpcijski titracijski spektri spoja **2**.

**b**-grafički prikaz ovisnosti omjera apsorpcije svijetlosti valne duljine  $\lambda = 430$  i  $\lambda = 390$  nm spoja **2** o udjelu vode u sustavu DMSO/voda.

**c**-emisijski titracijski spektri spoja **2**.

**d**-grafički prikaz ovisnosti intenziteta emisije pri valnoj duljini  $\lambda = 629$  nm spoja **2** pri pobudi  $\lambda = 390$  nm o udjelu vode u sustavu DMSO/voda.

### Apsorpcijski titracijski spektri spoja 2 u sustavu DMSO/voda (grafovi a i b)

Slično kao i kod sustava etanol/voda u sustavu DMSO/voda dolazi do hipsokromnog i hipokromnog pomaka apsorpcijskog maksimuma spoja 2 pri udjelima vode većih od 70%. Intenziteti apsorpcije agregata nastalih u udjelima većima od 70% voda su istih vrijednosti kao u prethodnom sustavu dok su intenziteti otopljenog spoja 2 u otapalu veći nego u sustavu etanol/voda.

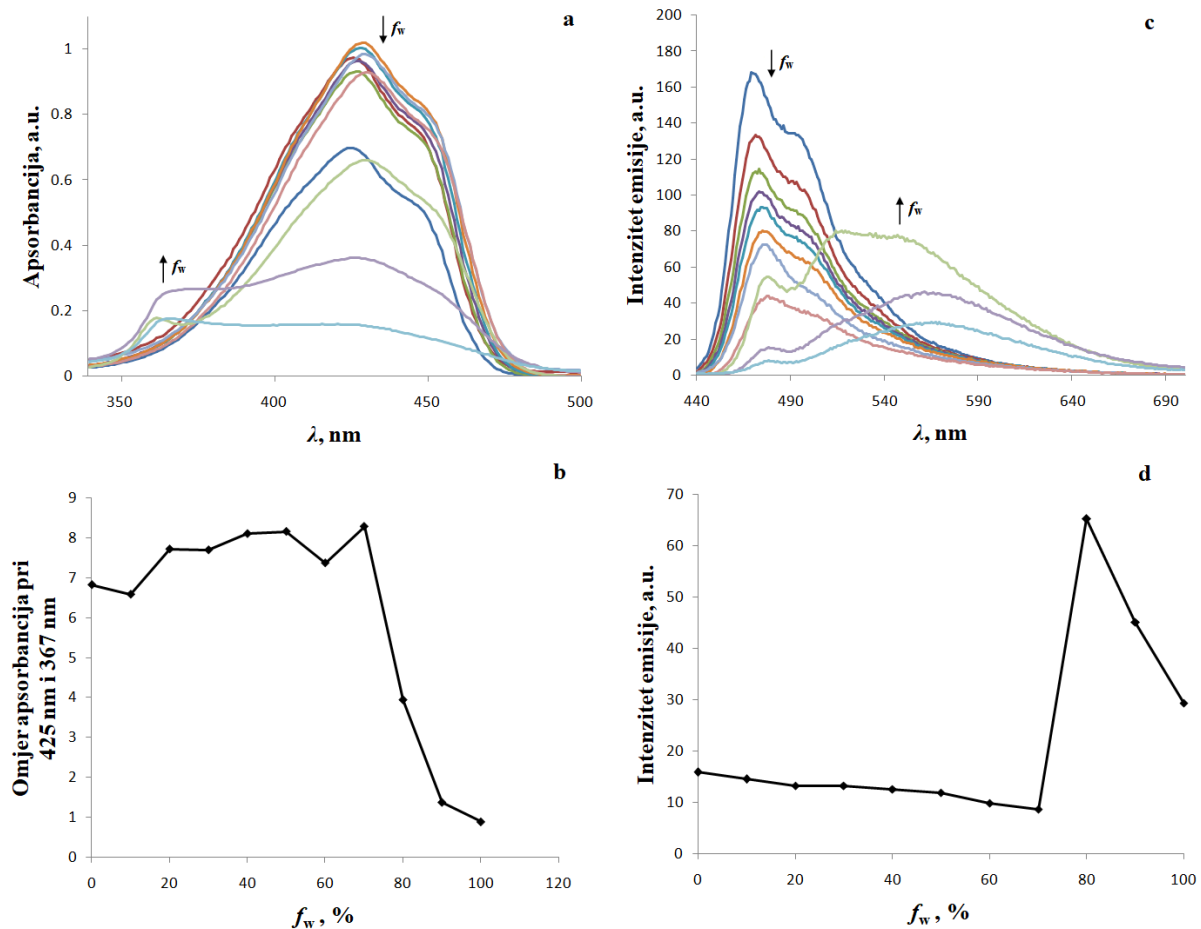
### Emisijski titracijski spektri spoja 2 u sustavu DMSO/voda (grafovi c i d)

Intenziteti emisijskih spektra spoja 2 u sustavu DMSO/voda snimani pri slitovima 20-20 imaju manje vrijednosti za razliku od spoja 2 u sustavu etanol/voda pri slitovima 10-20, tj. došlo je do hipokromnog pomaka emisije promjenom otapala. Također se vide dva maksimuma emisije, jedan za otopljene molekule spoja a drugi pri  $\lambda = 629$  nm za agregate spoja 2. Za razliku od sustava etanol/voda u sustavu DMSO/voda najveći intenzitet emisije više nije pri udjelu vode od 90% već u čistoj vodi.

Apsorpcijski i emisijski spektri spoja 2 u sustavu DMSO/voda se ne razlikuju značajno u odnosu na sustav etanol/voda. Pri udjelima vode većima od 70% dolazi do nastajanja agregata koji imaju slabu emisiju a maksimum emisije se nalazi na  $\lambda = 629$  nm. Neovisno o otapalu agregati pokazuju manju apsorpciju svjetlosti i širu spektralnu vrpcu šta je uzrokovano raspršenjem svjetlosti na samim agregatima. U sustavu etanol/voda agregati imaju maksimum emisije kod udjela vode 90 %, dok u sustavu DMSO/voda agregati imaju maksimum emisije kod čiste vode. Iako možemo potvrditi nastajanje agregata u vodi te nova spektralna svojstva koja proizlaze od agregata (npr. valna duljina emisije), u suštini pojavu AIE u promatranim sustavima ne možemo funkcionalno iskoristiti. Naime, u oba otapala veću vrijednost emisije imaju otopljene molekule spoja, stoga AIE u ovim sustavima (u vodi) nema potencijala za daljnju primjenu.

### **Spoj 3**

Na slikama 42 i 43 prikazani su tiracijski dijagrami spoja 3 u smjesi otapala etanol/voda i DMSO/voda. Na grafovima strijelice sa oznakom  $f_w$  označavaju smjer u kojem raste udio vode.



Slika 42. Titracijski apsorpcijski i emisijski spektri spoja **3** u sustavu etanol/voda.

Emisijski titracijski spektri za spoj **3** u sustavu etanol/voda su snimani pri slitovima od 5-10 i valnoj duljini pobude  $\lambda = 364$  nm. U titracijskim spektrima smjer strijelice označava smjer u kojem raste udio vode u sustavu. Koncentracija spoja **3** u svim titracijama iznosi  $10^{-5}$  M.

U slici 42 nalaze se četiri grafa označena slovima **a**, **b**, **c** i **d** a njihov je sadržaj:

**a**-apsorpcijski titracijski spektri spoja **3**.

**b**-grafički prikaz ovisnosti omjera apsorpcije svjetlosti valne duljine  $\lambda = 425$  i  $\lambda = 367$  nm spoja **3** o udjelu vode u sustavu etanol/voda.

**c**-emisijski titracijski spektri spoja **3**.

**d**-grafički prikaz ovisnosti intenziteta emisije pri valnoj duljini  $\lambda = 569$  nm spoja **3** pri pobudi  $\lambda = 364$  nm o udjelu vode u sustavu etanol/voda.

### Apsorpcijski titracijski spektri spoja 3 u sustavu etanol/voda (grafovi a i b)

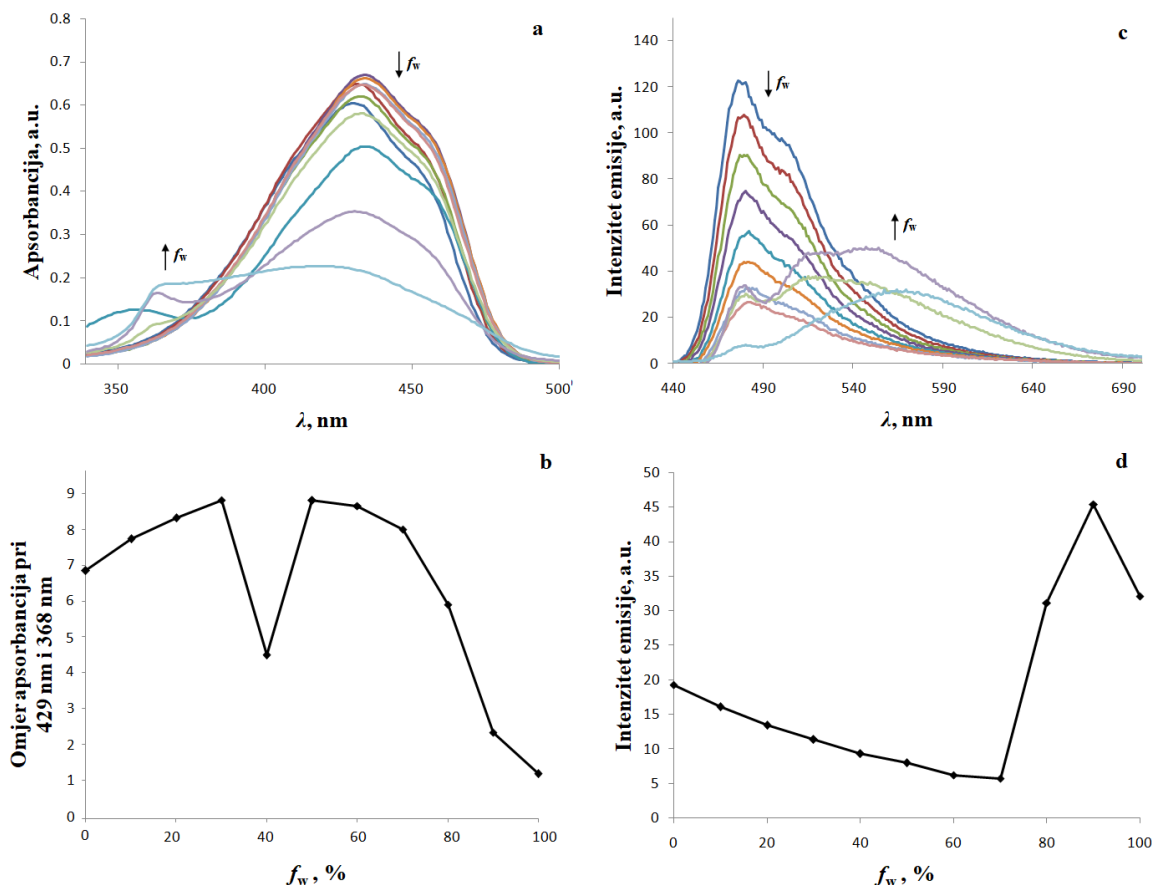
Slično kao i sa spojem 2 vidi se hipsokromni i hipokromni pomak intenziteta apsorpcije, što se događa pri udjelima vode od 80% i više te je prikazano na grafu b. Maksimum apsorpcije otopljenih molekula je pri valnoj duljini  $\lambda = 425$  nm, a maksimum agregata pri valnoj duljini  $\lambda = 367$  nm. Novi apsorpcijski maksimumi upućuju na nastanak agregata spoja 3 pri udjelima vode od 80% i većima koji imaju manju apsorpciju svjetlosti od spojeva u otapalu. Spektralne vrpce kao i kod spoja 17 više nisu oštri i uski već razvučeni što opet može biti uzrokovano raspršenjem svjetlosti na agregatima spoja.

### Emisijski titracijski spektri spoja 3 u sustavu etanol/voda (grafovi c i d)

Emisijski spektri spoja 3 pokazuju dva emisijska maksimuma koja potvrđuju nastanak agregata spoja 3 pri udjelima vode većima od 80%. Molekule otopljene u otapalu pokazuju veću vrijednost maksimuma intenziteta emisije od agregata a nalaze se pri valnoj duljini  $\lambda = 469$  nm. Agregati pokazuju maksimum emisije na valnoj duljini  $\lambda = 569$  nm a najveća vrijednost intenziteta emisije se pojavljuje kod udjela vode od 80% što je vidljivo na grafu d. Ova pojava može upućivati na promjenu pakiranja molekula pri većim udjelima vode ili taloženjem samog spoja šta bi imalo za posljedicu smanjenje intenziteta emisije.

Apsorpcijski i emisijski spektri spoja 3 pokazuju da nastaju agregati kod udjela vode od 80%. Nastali agregati apsorbiraju na valnoj duljini  $\lambda = 367$  nm te imaju manje vrijednosti apsorpcije od otopljenih molekula spoja. Slično vrijedi i za emisijske spektra spoja 3. Agregati pokazuju novi emisijski maksimum na valnoj duljini  $\lambda = 569$  nm. Nastali agregati pokazuju manje intenzitete emisije od otopljenih molekula u oba otapala, dakle ni spoj 3 ne pokazuje pojavu AIE koja bi se mogla funkcionalno iskoristiti u vodenom mediju. Ipak, potvrđen je nastanak agregata novih spektralnih svojstava te se spojevi mogu dalje istraživati i razmatrati kao npr. fluorofori u čvrstom stanju (engl. *solid state fluorophores*) gdje bi AIE mogao imati dominantniji utjecaj na fluorescenciju.





Slika 43. Titracijski apsorpcijski i emisijski spektri spoja **3** u sustavu DMSO/voda.

Emisijski titracijski spektri za spoj **3** u sustavu DMSO/voda su snimani pri slitovima od 5-10 i valnoj duljini pobude  $\lambda = 364$  nm. U titracijskim spektrima smjer strijelice označava smjer u kojem raste udio vode u sustavu. Koncentracija spoja **3** u svim titracijama iznosi  $10^{-5}$  M.

U slici 43 nalaze se četiri grafa označena slovima **a**, **b**, **c** i **d** a njihov je sadržaj:

**a**-apsorpcijski titracijski spektri spoja **3**.

**b**-grafički prikaz ovisnosti omjera apsorpcije svjetlosti valne duljine  $\lambda = 429$  i  $\lambda = 368$  nm spoja **3** o udjelu vode u sustavu etanol/voda.

**c**-emisijski titracijski spektri spoja **3**.

**d**-grafički prikaz ovisnosti intenziteta emisije pri valnoj duljini  $\lambda = 564$  nm spoja **3** pri pobudi  $\lambda = 364$  nm o udjelu vode u sustavu etanol/voda.

### Apsorpcijski titracijski spektri spoja 3 u sustavu DMSO/voda (grafovi a i b)

Kao i u sustavu etanol/voda pri udjelima vode od 80% i više vidi se hipsokromni i hipokromni pomak maksimuma apsorpcije. Maksimum apsorpcije otopljenih molekula je pri  $\lambda = 429$  nm dok je maksimum apsorpcije agregata pri  $\lambda = 364$  nm. Uz pad intenziteta primjetna je i promjena oblika spektralne vrpce koja je opet dosta široka i razvučena.

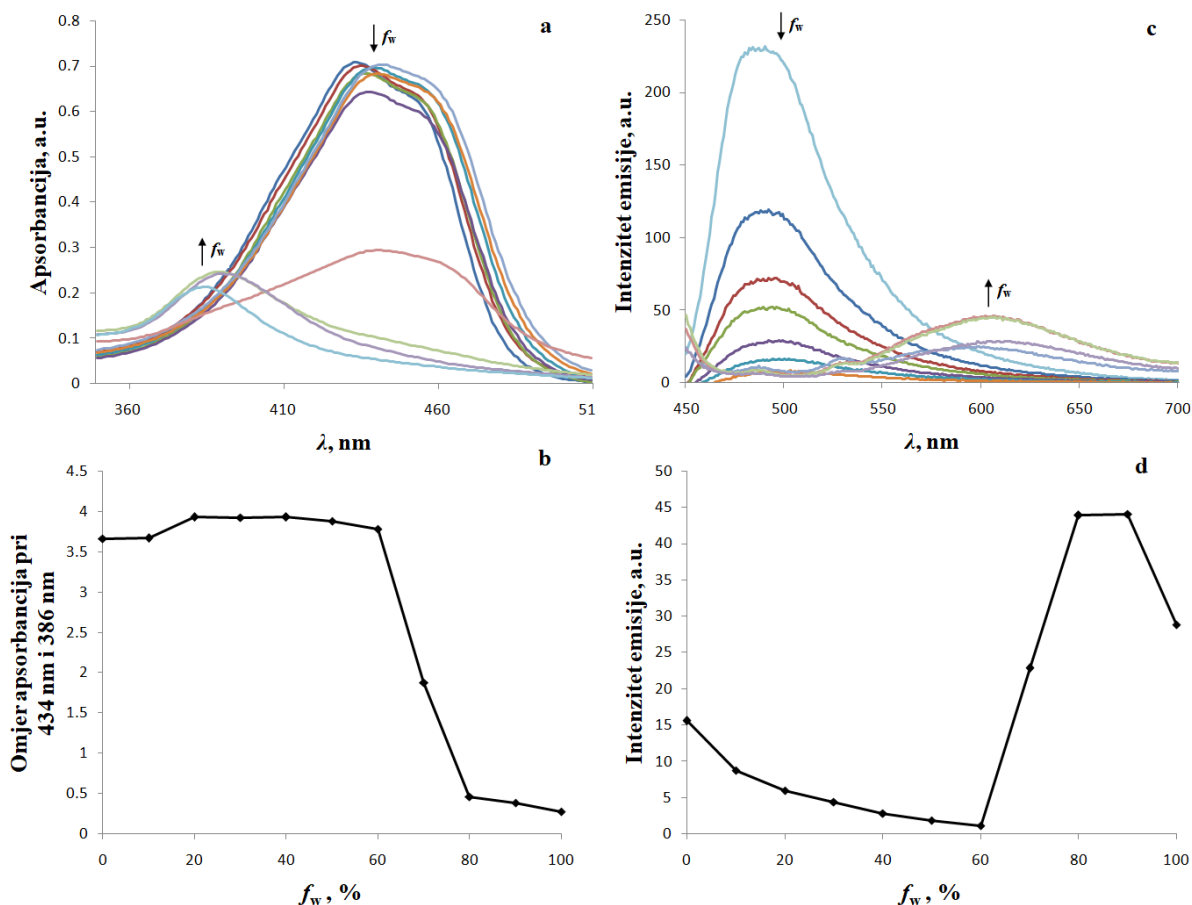
### Emisijski titracijski spektri spoja 3 u sustavu DMSO/voda (grafovi c i d)

Emisijski spektri potvrđuju nastanak agregata spoja 3. Vide se dva različita emisijska maksimuma. Veći maksimum emisije odgovara otopljenim molekulama spoja 3 u DMSO dok manji maksimum odgovara agregatima spoja 3. Maksimum emisije otopljenih molekula je pri  $\lambda = 476$  nm dok agregati imaju maksimum emisije pri  $\lambda = 564$  nm. Drugi maksimum se postiže pri udjelima vode od 80% i više te najveća vrijednost intenziteta emisije agregata je pri udjelu vode od 90%.

Apsorpcijski i emisijski spektri pokazuju da nastaju agregati spoja 3 pri udjelima vode od 80% i više. Agregati pokazuju maksimum apsorpcije pri  $\lambda = 364$  nm te imaju manje vrijednosti intenziteta apsorpcije od otopljenih molekula. Maksimum emisije nastalih agregata se nalazi na  $\lambda = 564$  nm a najveća vrijednost emisije se postiže kod udjela vode od 90%. Intenzitet emisije nastalih agregata je također manji od emisije otopljenih molekula tj. iako je potvrđen nastanak agregata novih spektralnih svojstava, ne dolazi do pojave AIE koja bi se mogla funkcionalno iskoristiti u vodenom mediju.

## **Spoj 4**

Na slikama 44 i 45 prikazani su titracijski dijagrami spoja 4 u smjesi otapala etanol/voda i DMSO/voda. Na grafovima strijelice sa oznakom  $f_w$  označavaju smjer u kojem raste udio vode.



Slika 44. Titracijski apsorpcijski i emisijski spektri spoja **4** u sustavu etanol/voda.

Emisijski titracijski spektri za spoj **4** u sustavu etanol/voda su snimani pri slitovima od 10-10 i valnoj duljini pobude  $\lambda = 386$  nm. U titracijskim spektrima smjer strijelice označava smjer u kojem raste udio vode u sustavu. Koncentracija spoja **4** u svim titracijama iznosi  $10^{-5}$  M.

U slici 44 nalaze se četiri grafa označena slovima **a**, **b**, **c** i **d** a njihov je sadržaj:

**a**-apsorpcijski titracijski spektri spoja **4**.

**b**-grafički prikaz ovisnosti omjera apsorpcije svjetlosti valne duljine  $\lambda = 434$  i  $\lambda = 386$  nm spoja **4** o udjelu vode u sustavu etanol/voda.

**c**-emisijski titracijski spektri spoja **4**.

**d**-grafički prikaz ovisnosti intenziteta emisije pri valnoj duljini  $\lambda = 613$  nm spoja **4** pri pobudi  $\lambda = 386$  nm o udjelu vode u sustavu etanol/voda.

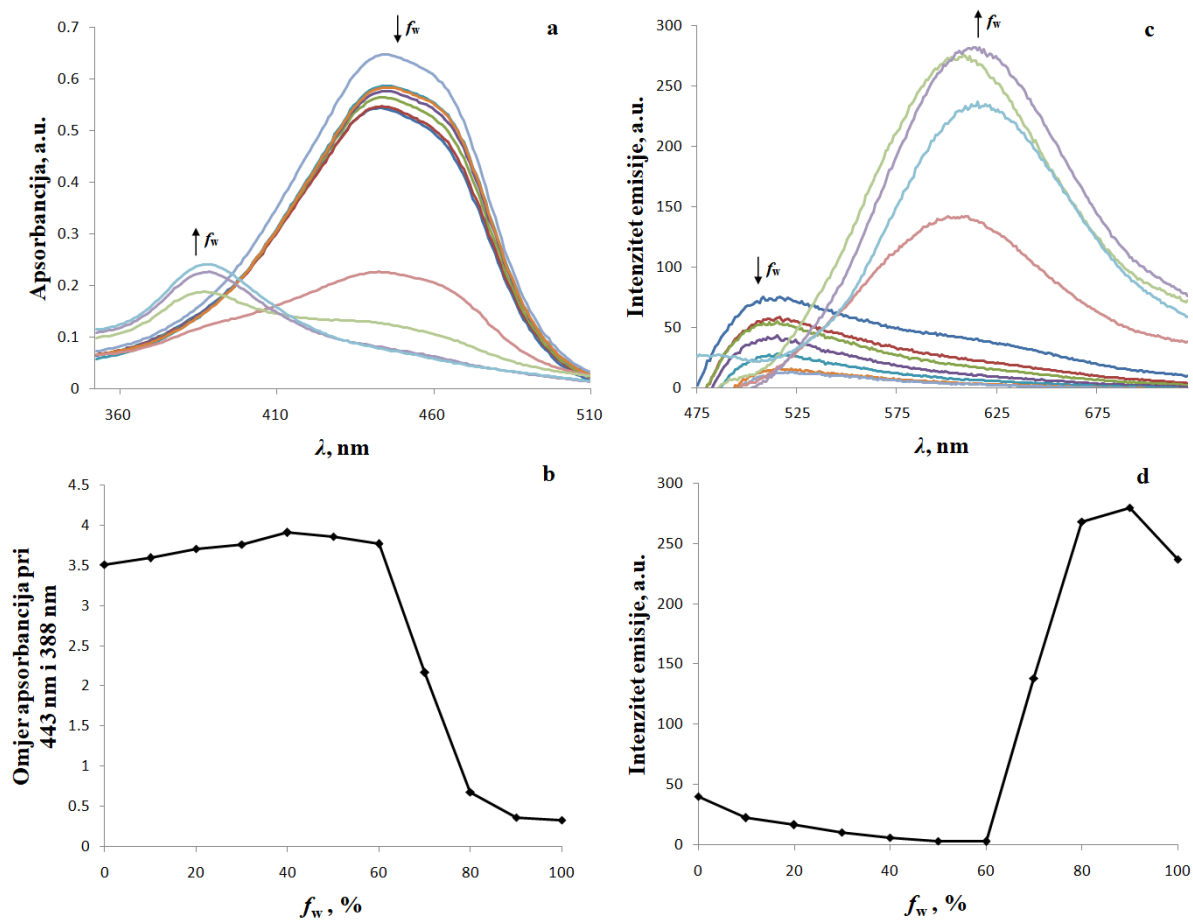
#### Apsorpcijski titracijski spektri spoja 4 u sustavu etanol/voda (grafovi a i b)

Povećanjem udjela vode kao i sa prethodnim spojevima dolazi do hipsokromnog pomaka maksimuma apsorpcije sa 434 nm na 386 nm pri udjelima vode od 70% i više. Također se vidi da dolazi do smanjenja apsorpcije šta se bolje vidi na grafu **b**. Same spektralne vrpce se proširuju pri većim udjelima vode šta opet upućuje na raspršivanje svjetlosti na nastalim agregatima spoja **4**.

#### Emisijski titracijski spektri spoja 4 u sustavu etanol/voda (grafovi c i d)

Emisijski spektri spoja **4** pokazuju dva različita maksimuma emisije. Prvi maksimum odgovara otopljenim molekulama spoja i nalazi se pri 490 nm. Pri udjelima od 70% i više dolazi do drugog maksimuma koji odgovara agregatima spoja a nalazi se pri 613 nm. Intenziteti emisije agregata imaju manje vrijednosti od otopljenih molekula tj. došlo je do hipsokromnog pomaka emisije. Najveći intenzitet emisije agregata pri 613 nm postiže se kod udjela vode od 90% šta je vidljivo na grafu **d**.

Iz apsorpcijskih i emisijkih spektra može se zaključiti da nastaju agregati spoja **4** pri udjelu vode od 70%. Agregati apsorbiraju pri valnoj duljini  $\lambda = 386$  nm i imaju maksimum emisije pri valnoj duljini  $\lambda = 613$  nm. Nastali agregati spoja **4** pokazuju manje vrijednosti apsorpcije i emisije svjetlosti od otopljenih molekula spoja.



Slika 45. Titracijski apsorpcijski i emisijski spektri spoja **4** u sustavu DMSO/voda.

Emisijski titracijski spektri za spoj **4** u sustavu DMSO/voda su snimani pri slitovima od 20-20 i valnoj duljini pobude  $\lambda = 389$  nm. U titracijskim spektrima smjer strijelice označava smjer u kojem raste udio vode u sustavu. Koncentracija spoja **4** u svim titracijama iznosi  $10^{-5}$  M.

U slici 45 nalaze se četiri grafa označena slovima **a**, **b**, **c** i **d** a njihov je sadržaj:

**a**-apsorpcijski titracijski spektri spoja **4**.

**b**-grafički prikaz ovisnosti omjera apsorpcije svjetlosti valne duljine  $\lambda = 443$  i  $\lambda = 388$  nm spoja **4** o udjelu vode u sustavu etanol/voda.

**c**-emisijski titracijski spektri spoja **4**.

**d**-grafički prikaz ovisnosti intenziteta emisije pri valnoj duljini  $\lambda = 615$  nm spoja **4** pri pobudi  $\lambda = 389$  nm o udjelu vode u sustavu etanol/voda.

#### Apsorpcijski titracijski spektri spoja 4 u sustavu DMSO/voda (grafovi a i b)

Pri udjelu vode od 70% dolazi do pojave novog maksimuma apsorpcije pri valnoj duljini od  $\lambda = 388$  nm koja odgovara agregatima spoja 4. Maksimum apsorpcije otopljenih molekula u DMSO je pri valnoj duljini  $\lambda = 443$  nm. Kao i u prethodnim slučajevima agregati pokazuju manju apsorpciju svjetlosti u odnosu na otopljene molekule spoja te proširenje spektralne vrpce uzrokovano raspršenjem svjetlosti na agregatima.

#### Emisijski titracijski spektri spoja 4 u sustavu DMSO/voda (grafovi c i d)

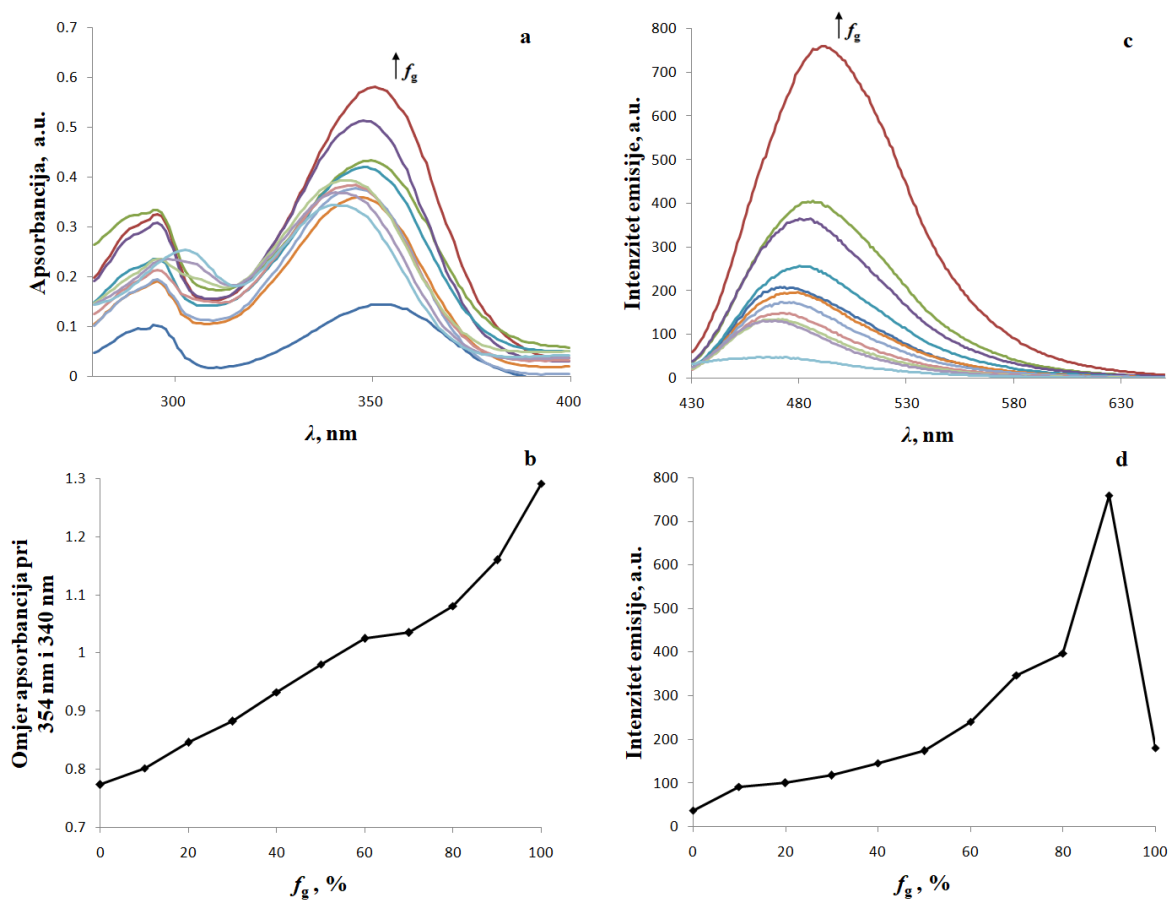
Pri udjelu vode od 70% i više dolazi do pojave novog maksimuma emisija pri valnoj duljini  $\lambda = 615$  nm koja odgovara agregatima spoja 4. Agregati pokazuju veći iznos intenziteta emisije od otopljenih molekula spojeva a najveći intenzitet je pri udjelu vode od 90%.

Apsorpcijski i emisijski spektri pokazuju kako nastaju agregati spoja 4 koji slabije apsorbiraju svjetlost od otopljenih molekula. Agregati imaju apsorpcijski maksimum pri valnoj duljini  $\lambda = 388$  nm a maksimum emisije pri valnoj duljini  $\lambda = 615$  nm. Intenziteti emisije u sustavu DMSO/voda su snimani pri slitovima 20/20 a u sustavu etanol/voda pri slitovima 10-10 tj. dolazi do smanjenja intenziteta emisije. Za razliku od sustava etanol/voda u sustavu DMSO/voda agregati pokazuju veći intenzitet emisije od otopljenih molekula te se može zaključiti da spoj 4 posjeduje svojstvo AIE. Razlike u spektralnim svojstvima agregata koji se formiraju iz etanola ili iz DMSO-a se mogu pripisati morfološkoj strukturi samih agregata. Naime, veličina i oblik agregata se razlikuje ovisno na načinu pripreve, stoga posljedično pokazuju i različita spektralna svojstva.

### **4.3. Titracijski spektri – glicerol/metanol**

Titracijskim eksperimentima u smjesama otapala etanol/voda i DMSO/voda dolazimo do zaključka da nijedan ispitivani spoj u otopinama nije pokazao pojavu AIE koja se može funkcionalno iskoristiti u vodi (osim spoja 4 ukoliko su agregati pripremljeni iz DMSO-a), ali se uočava da spojevi 2, 3 i 4 tvore agregate u vodi. Mogući razlog slaboj emisiji agregata je u samom pakiranju agregata, koji omogućava slobodnu intramolekularnu rotaciju molekula a tako i neradijativnu relaksaciju. Kako bi se vidjelo da li aktiviranjem RIR procesa (engl.

restriction of molecular motion) dolazi do pojave AIE kod ispitivanih spojeva pristupilo se daljnjoj analizi spojeva. Naime, upravo je RIR process odgovoran za aktivaciju AIE fenomena jer on omogućava promjenu iz neradijativne u radijativnu relaksaciju kromofora. U svrhu ispitivanja utjecaja RIR procesa, u spektralnoj karakterizaciji spojeva korištena je smjesa otapala glicerol/metanol kako bi se ograničila rotacija molekula. Titracijski spektri molekula **1-4** u smjesama otapala glicerol/metanol, s postupnim povećanjem udjela glicerola, odnosno postupnim povećanjem viskoznosti medija, prikazani su na slikama 46-49.



Slika 46. Titracijski apsorpcijski i emisijski spektri spoja **1** u sustavu glicerol/metanol.

Emisijski titracijski spektri za spoj **1** u sustavu glicreol/metanol su snimani pri slitovima od 10-10 i valnoj duljini pobude  $\lambda = 409$  nm. U titracijskim spektrima smjer strijelice označava smjer u kojem raste udio glicerola u sustavu. Koncentracija spoja **1** u svim titracijama iznosi  $10^{-5}$  M.

U slici 46 nalaze se četiri grafa označena slovima **a**, **b**, **c** i **d** a njihov je sadržaj:

**a**-apsorpcijski titracijski spektri spoja **1**.

**b**-grafički prikaz ovisnosti omjera apsorpcije svjetlosti valne duljine  $\lambda = 354$  i  $\lambda = 340$  nm spoja **1** o udjelu glicerola u sustavu glicerol/metanol.

**c**-emisijski titracijski spektri spoja **1**.

**d**-grafički prikaz ovisnosti intenziteta emisije pri valnoj duljini  $\lambda = 491$  nm spoja **1** pri pobudi  $\lambda = 409$  nm o udjelu glicerola u sustavu glicerol/metanol.

#### Apsorpcijski titracijski spektri spoja **1** u sustavu glicerol/metanol (grafovi **a** i **b**)

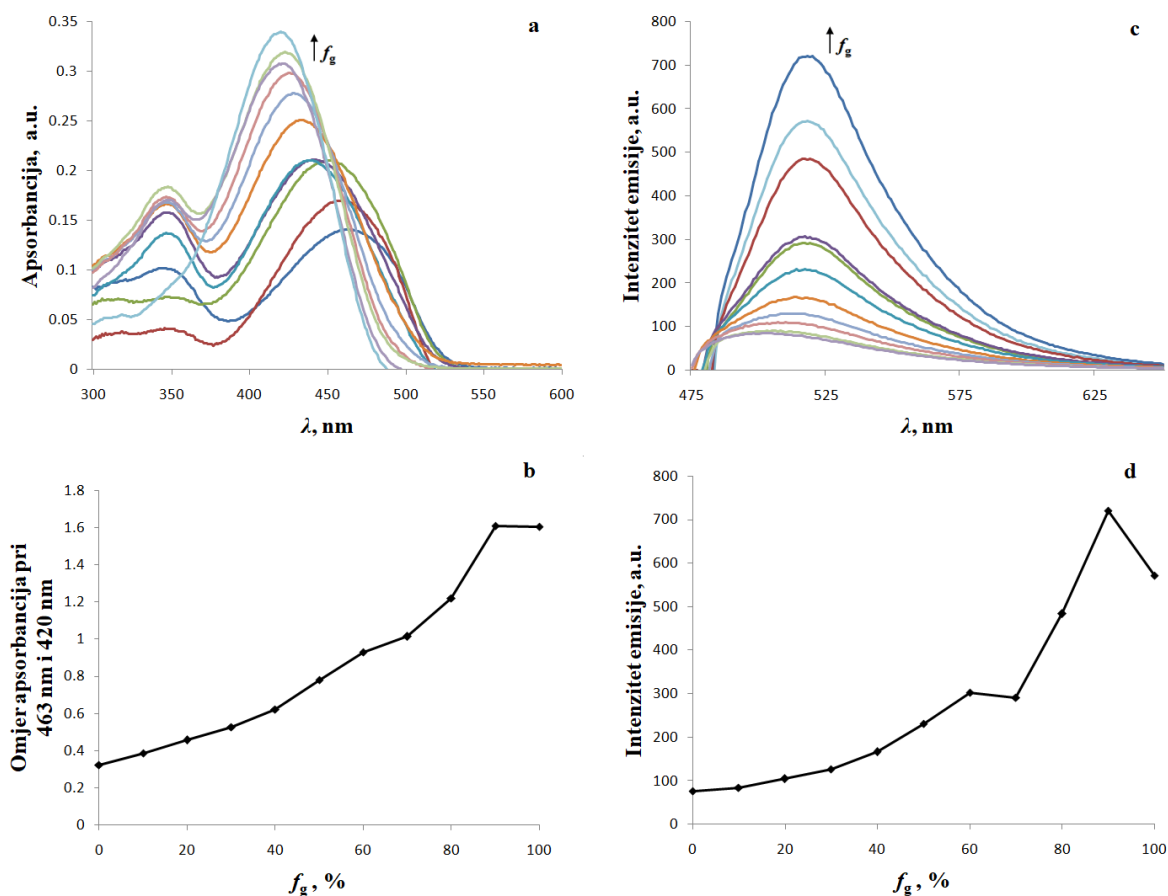
Iz grafa **a** vidi se kako povećanjem udjela glicerola ne dolazi do promjene oblika spektralne vrpce već samo do intenziteta apsorpcije. Maksimum apsorpcije se uočava pri  $\lambda = 409$  nm. Povećanjem udjela glicerola tj. viskoznosti otopine dolazi do kontinuiranog povećanja intenziteta apsorpcije (graf **b**).

#### Emisijski titracijski spektri spoja **1** u sustavu glicerol/metanol (grafovi **c** i **d**)

Kao i apsorpcijski maksimum ne dolazi do promjene u obliku spektralne vrpce niti do novoga maksimuma, no intenzitet emisije se značajno povećava s povećanjem udjela glicerola tj. viskoznosti otapala. Povećanjem udjela glicerola maksimum intenziteta emisije se pomiče prema većim valnim duljinama. Maksimumi emisije se nalaze u rasponu od  $\lambda = 471$  do  $\lambda = 491$  nm. Maksimum intenziteta emisije se postiže pri udjelu glicerola od 90% i pri valnoj duljini  $\lambda = 491$  nm.

Povećanjem viskoznosti otapala i ograničavanjem rotacije molekula spoja **1** došlo je do značajnog povećanja intenziteta emisije. Iako spoj **1** nije prethodno pokazao znakove stvaranja agregata sam spoj pokazuje znakove povećanja intenziteta emisije prilikom ograničavanja rotacija molekula.





Slika 47. Titracijski apsorpcijski i emisijski spektri spoja **2** u sustavu glicerol/metanol.

Emisijski titracijski spektri za spoj **2** u sustavu glicreol/metanol su snimani pri slitovima od 10-20 i valnoj duljini pobude  $\lambda = 462$  nm. U titracijskim spektrima smjer strijelice označava smjer u kojem raste udio glicerola u sustavu. Koncentracija spoja **2** u svim titracijama iznosi  $10^{-5}$  M.

U slici 47 nalaze se četiri grafa označena slovima **a**, **b**, **c** i **d** a njihov je sadržaj:

**a**-apsorpcijski titracijski spektri spoja **2**.

**b**-grafički prikaz ovisnosti omjera apsorpcije svjetlosti valne duljine  $\lambda = 463$  i  $\lambda = 420$  nm spoja **2** o udjelu glicerola u sustavu glicerol/metanol.

**c**-emisijski titracijski spektri spoja **2**.

**d**-grafički prikaz ovisnosti intenziteta emisije pri valnoj duljini  $\lambda = 518$  nm spoja **2** pri pobudi  $\lambda = 462$  nm o udjelu glicerola u sustavu glicerol/metanol.

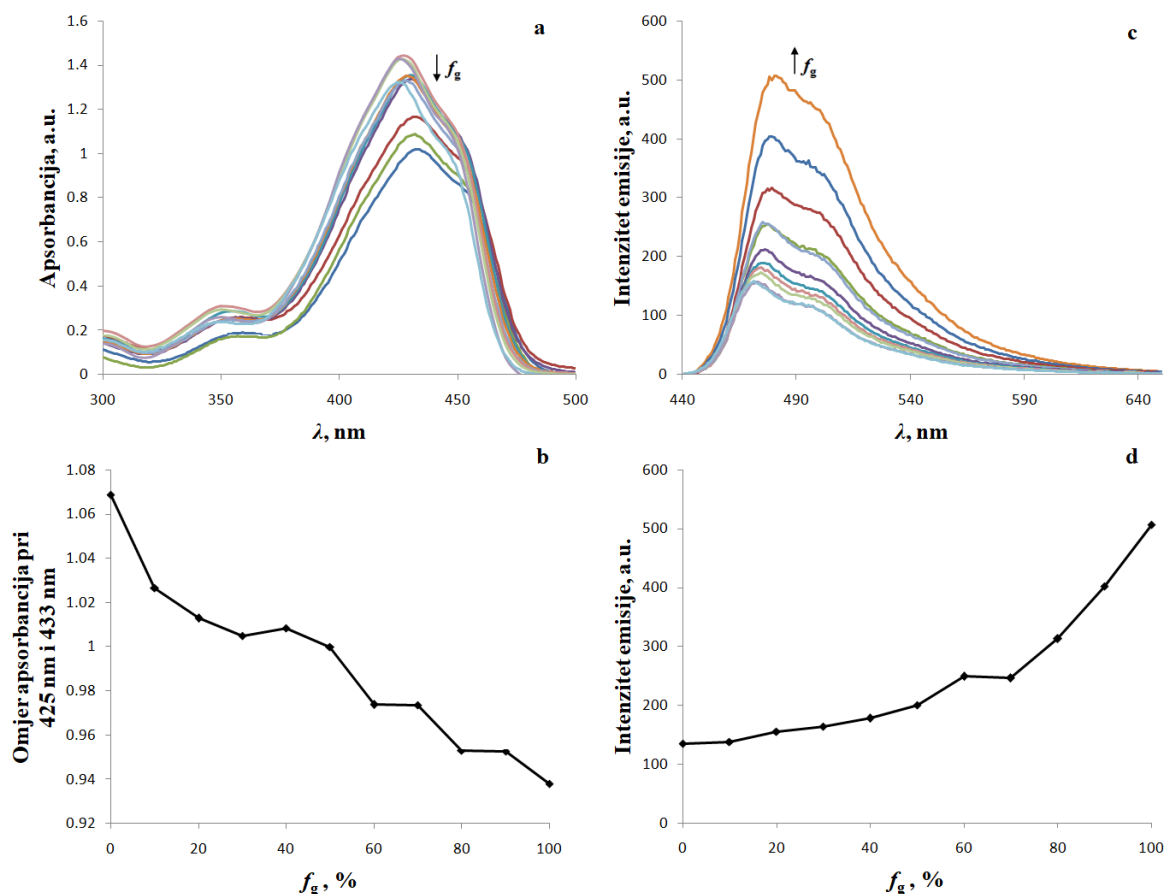
### Apsorpcijski titracijski spektri spoja **2** u sustavu glicerol/metanol (grafovi **a** i **b**)

Iz grafa **a** vidi se kako povećanjem udjela glicerola dolazi do pomaka maksimuma apsorpcije prema većim valnim duljinama. Maksimumi apsorpcije su u rasponu od 420 nm do 463 nm. Sam oblik spectra se ne mijenja značajno s povećanjem udjela glicerola. Povećanjem udjela glicerola tj. viskoznosti otopine dolazi do kontinuiranog povećanja intenziteta apsorpcije (graf **b**).

### Emisijski titracijski spektri spoja **2** u sustavu glicerol/metanol (grafovi **c** i **d**)

Kao i apsorpcijski maksimum dolazi do pomaka maksimuma emisije prema većim valnim duljinama povećanjem udjela glicerola. Maksimum emisije se nalazi u rasponu od  $\lambda = 504$  do  $\lambda = 518$  nm. Intenzitet emisije se značajno povećava s povećanjem udjela glicerola tj. viskoznosti otapala. Do udjela glicerola od 70% rast intenziteta emisije je linearan dok pri udjelu od 80% glicerola rast intenziteta naglo skače. Ovaj nagli rast intenziteta emisije se pripisuje ograničavanju intramolekularne rotacije spoja. Najveći iznos intenziteta emisije se postiže pri čistom glicerol pri valnoj duljini maksimuma emisije  $\lambda = 518$  nm.

Povećanjem viskoznosti otapala i ograničavanjem rotacije molekula spoja **2** došlo je do značajnog povećanja intenziteta emisije. Iako agregati spoja **2** nisu pokazali značajnu pojavu AIE u otopini vode, povećanjem viskoznosti tj. povećanjem udjela glicerola dolazi do povećanja intenziteta fluorescencije, odnosno RIR mehanizam utječe na fluorescenciju spoja. Eksponencijalni rast intenziteta emisije započinje pri udjelu glicerola od 80%.



Slika 48. Titracijski apsorpcijski i emisijski spektri spoja **3** u sustavu glicerol/metanol.

Emisijski titracijski spektri za spoj **3** u sustavu glicreol/metanol su snimani pri slitovima od 5-5 i valnoj duljini pobude od 433 nm. U titracijskim spektrima smjer strijelice označava smjer u kojem raste udio glicerola u sustavu. Koncentracija spoja **3** u svim titracijama iznosi  $10^{-5}$  M.

U slici 48 nalaze se četiri grafa označena slovima **a**, **b**, **c** i **d** a njihov je sadržaj:

**a**-apsorpcijski titracijski spektri spoja **3**.

**b**-grafički prikaz ovisnosti omjera apsorpcije svjetlosti valne duljine  $\lambda = 425$  i  $\lambda = 433$  nm spoja **3** o udjelu glicerola u sustavu glicerol/metanol.

**c**-emisijski titracijski spektri spoja **3**.

**d**-grafički prikaz ovisnosti omjera intenziteta emisije pri valnoj duljini  $\lambda = 480$  nm i  $\lambda = 471$  nm spoja **3** pri pobudi  $\lambda = 433$  nm o udjelu glicerola u sustavu glicerol/metanol.

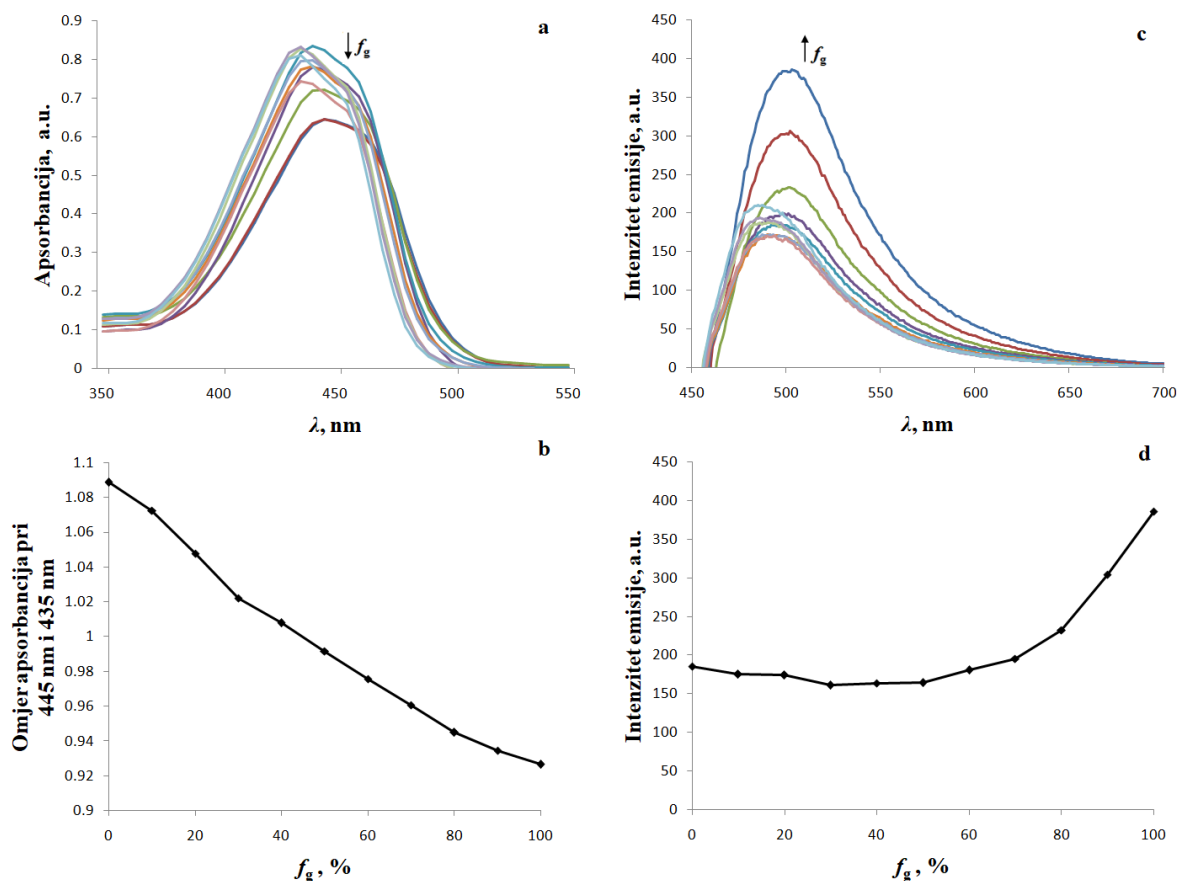
### Apsorpcijski titracijski spektri spoja **3** u sustavu glicerol/metanol (grafovi **a** i **b**)

Povećanjem udjela glicerola dolazi do pomaka maksimuma apsorbancije prema manjim većim valnim duljinama. Pomak se odvija u rasponu od 433 do 425 nm. Uz to općenito dolazi do smanjivanja iznosa apsorbancije povećanjem udjela glicerola šta se jasno vidi na grafu b.

### Emisijski titracijski spektri spoja **3** u sustavu glicerol/metanol (grafovi **c** i **d**)

Intenziteti emisije pokazuju linearno povećanje intenziteta emisije do udjela glicerola od 70% nakon kojega dolazi do naglog povećanja intenziteta emisije. Do toga dolazi zbog stvaranja agregata spoja **3** koji će dodatno ograničiti intramolekularne rotacije. Povećanjem udjela glicerola maksimumi emisije pomiču se prema većim valnim duljinama. Maksimumi emisije nalaze se u rasponu od  $\lambda = 471$  do  $\lambda = 480$  nm. Najveći intenzitet emisije je u čistome glicerolu pri valnoj duljini emisije  $\lambda = 480$  nm.

Ograničavanjem intramolekularnih rotacija dolazi do porasta intenziteta emisije te se aktivira RIR mehanizam spoja **3**. Formiranje agregata i eksponencijalni rast intenziteta emisije je započeo pri udjelu glicerola od 80%.



Slika 49. Titracijski apsorpcijski i emisijski spektri spoja **4** u sustavu glicerol/metanol.

Emisijski titracijski spektri za spoj **4** u sustavu glicreol/metanol su snimani pri slitovima od 10-10 i valnoj duljini pobude  $\lambda = 445$  nm. U titracijskim spektrima smjer strijelice označava smjer u kojem raste udio glicerola u sustavu. Koncentracija spoja **4** u svim titracijama iznosi  $10^{-5}$  M.

U slici 49 nalaze se četiri grafa označena slovima **a**, **b**, **c** i **d** a njihov je sadržaj:

**a**-apsorpcijski titracijski spektri spoja **4**.

**b**-grafički prikaz ovisnosti omjera apsorpcije svjetlosti valne duljine  $\lambda = 445$  i  $\lambda = 435$  nm spoja **4** o udjelu glicerola u sustavu glicerol/metanol.

**c**-emisijski titracijski spektri spoja **4**.

**d**-grafički prikaz ovisnosti omjera intenziteta emisije pri valnoj duljini  $\lambda = 503$  nm spoja **4** pri pobudi  $\lambda = 445$  nm o udjelu glicerola u sustavu glicerol/metanol

#### Apsorpcijski titracijski spektri spoja 4 u sustavu glicerol/metanol (grafovi a i b)

Povećanjem udjela glicerola dolazi do pomaka maksimuma apsorpcije prema manjim većim valnim duljinama. Pomak se odvija u rasponu od  $\lambda = 445$  do  $\lambda = 435$  nm. Uz to općenito dolazi do smanjivanja iznosa apsorpcije povećanjem udjela glicerola šta se jasno vidi na grafu b.

#### Emisijski titracijski spektri spoja 4 u sustavu glicerol/metanol (grafovi c i d)

Intenziteti emisije pokazuju otprilike iste vrijednosti do udjela od 50% glicerola nakon kojega slijedi linearni porast intenziteta do 70% glicerola. Već na 80% glicerola kreće intenzivan rast intenziteta emisije koji je uzrokovan restrikcijom intramolekulskih kretanja spoja 4. Povećanjem udjela glicerola maksimum emisije se pomiče prema većim valnim duljinama i u rasponu je od  $\lambda = 485$  nm do  $\lambda = 503$  nm. Najveći intenzitet emisije je u čistom glicerolu.

Ograničavanjem intramolekularnih rotacija došlo je do pojave intenzivnije fluorescenije kod spoja 4. Eksponencijalni rast intenziteta emisije započinje pri udjelu glicerola od 80%.

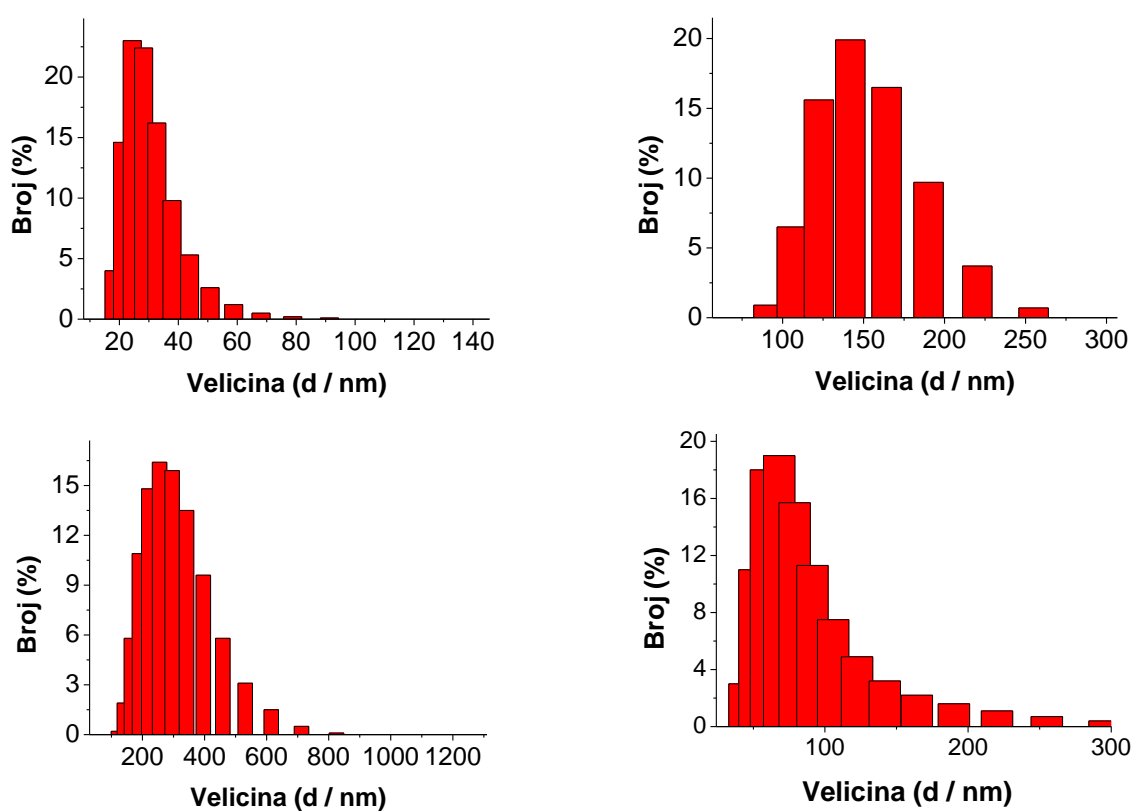
### **4.4. Dinamičko raspršenje svjetlosti**

Kao što je prethodno zaključeno, niti jedan ispitivani spoj u otopinama nije pokazao pojavu AIE koja se može funkcionalno iskoristiti u vodi (osim spoja 4 ukoliko su agregati pripremljeni iz DMSO-a), ali se uočava da spojevi 2, 3 i 4 tvore agregate u vodi. Dodatnim eksperimentima u viskoznom mediju dokazano je da aktiviranjem RIR procesa (engl. *restriction of molecular motion*) dolazi do pojave intenzivne emisije kod ispitivanih spojeva. Na poslijetku, potrebno je dodatnim metodama potvrditi postojanje agregata u vodi. Kao metodu smo odabrali dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS) kojom se dobila raspodjela veličine čestica u otopini [16].

DLS je neinvazivna tehnika za mjerenje veličine i distribucije veličina molekula ili čestica, najčešće u submikronskom području dok s najnovijom tehnologijom i u nanometarskom

području. Brownovo gibanje čestica ili molekula u suspenziji uzrokuje raspršenje laserske svjetlosti pri različitim intenzitetima. Analiziranjem fluktuacija intenziteta preko Stokes-Einstenove jednakosti dolazi se do veličine čestica. DLS je precizna, pouzdana i ponovljiva tehnika s jednostavnom analizom u par minuta.

Snimljena su DLS mjerenja za spojeve **1-4** u etanolu i u vodi. Kako je prethodno pretpostavljeno, u etanolu se nije pojavio nikakav rezultat, odnosno ne postoje agregati, dok je u vodi zabilježeno stvaranje agregata u nanodimenzijama (20 – 600 nm). Raspodjele veličine čestica **1-4** u vodi su prikazane na slici 50.



Slika 50. Raspodjela veličine čestica spojeva **1, 2, 3, 4**.

Iz prikazanih DLS grafova uočavamo da su agregati **1-4** različite veličine i raspodjele. Kao što je prethodno pretpostavljeno, razlike u spektralnim svojstvima agregata se mogu pripisati upravo morfološkoj strukturi, veličini i obliku agregata.

## 5. Zaključak



Provedena je spektralna karakterizacija spojeva **1-4** u organskim otapalima i vodi s ciljem razvoja novih AIE (engl. *aggregation induced emission*) molekulskih sustava. UV-vidljivom apsorpcijskom i fluorescencijskom karakterizacijom spojeva doneseni su sljedeći zaključci:

- Svi spojevi u vodi posjeduju niže vrijednosti apsorpcije i emisije u odnosu na različita organska otapala. Usprkos tome, spojevi u vodi pokazuju jako velike iznose Stokesova pomaka što indicira na značajne promjene u sustavu. Preliminarnom spektralnom karakterizacijom utvrdilo se moguće stvaranje agregata svih ispitivanih spojeva te se pristupilo daljnoj analizi.
- Snimanjem spektara spojeva **1-4** u smjesama otapala etanol/voda i DMSO/voda, s različitim udjelom vode u sustavu), ustanovljeno je da spojevi **2, 3** i **4** stvaraju emitirajuće agregate u vodenom mediju. Agregati mijenjaju spektralna svojstva ispitivanog molekulskog sustava te se uočava fluorescencija na većim valnim duljinama (batokromni pomak). Novi maksimumi emisije se uglavnom pojavljuju pri udjelima vode od 70% ili 80%. Iako spojevi pri većim udjelima vode pokazuju nove maksimume, iznosi intenziteta emisije su manji nego u čistom etanolu, stoga AIE nema potencijala za daljnju primjenu u vodenom mediju. Ipak, potvrđen je nastanak agregata novih spektralnih svojstava te se spojevi mogu dalje istraživati i razmatrati kao npr. fluorofori u čvrstom stanju (engl. *solid state fluorophores*) gdje bi AIE mogao imati dominantniji utjecaj na fluorescenciju.
- Kao konačan dokaz stvaranja agregata spojeva **1-4** u vodi izmjereno je dinamičko raspršenje svjetlosti u vodenim otopinama spojeva 1-4, pri čemu se dokazala prisutnost nanoagregata dimenzija 20-600 nm. Osim toga, snimljeni su apsorpcijski i fluorescencijski spektri u viskoznom mediju. Povećanjem viskoznosti otapala onemogućavaju se kretnje unutar molekulskog sustava te su sva 4 spoja pokazala značajno povećanje intenziteta emisije, što govori da pakiranje molekula u agregatima nije dovoljno ograničavajuće za intramolekularne rotacije te i dalje dolazi do neradijativne relaksacije molekula.

Povećanjem viskoznosti dokazalo se da spojevi mogu imati veće vrijednosti emisije u agregiranom stanju te je potrebno dodatno istraživanje spojeva za primjenu u polimernim filmovima ili u fluorescenciji čvrstoga stanja. Moguće je da će se u takvome okruženju uspjeti eliminirati neradijativni mehanizmi relaksacije spojeva i aktivirati AIE pojava. Dodatno agregati spojeva **2**, **3** i **4** su pokazali velike pomake emisije prema crvenome dijelu spektra (većim valnim duljinama) šta je dosta vrijedno svojstvo AIE spojeva te bi se trebalo dodatno istražiti. Batokromni pomak maksimuma emisije kao i veliki iznosi Stokesova pomaka spojeva **3** i **4** nastaju zbog ESIPT procesa. Oba spoja u strukturi imaju hidroksilnu skupinu zbog koje mogu stvarati intramolekularnu vodikovu vezu te dolazi do velikog pomaka valne duljine emisije. Bitno je napomeniti da su ESIPT sustavi s AIE karakteristikama vrlo atraktivno područje istraživanje, upravo zbog visokih valnih duljina emisije i velikog Stokesovog pomaka.

## Literatura

1. Lakowicz, J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Vol. Third Edition. 2006: Springer US. 954.
2. Katalin Toth, J.L., Jan Krieger, <*Absorption and Fluorescence Spectroscopy*>. Biophysics of Macromolecules. **B040**: p. 3-5.
3. Hong, Y.N., J.W.Y. Lam, and B.Z. Tang, *Aggregation-induced emission*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(11): p. 5361-5388.
4. Korištenje interneta:  
<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/aggregation-induced-emission-luminogens.html> (pristup: 10. kolovoza 2018.).
5. Hong, Y.N., J.W.Y. Lam, and B.Z. Tang, *Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications*. Chemical Communications, 2009(29): p. 4332-4353.
6. Mei, J., et al., *Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar!* Chemical Reviews, 2015. **115**(21): p. 11718-11940.
7. Pannipara, M., et al., *Naphthalene based AIE active stimuli-responsive material as rewritable media for temporary communication*. Optical Materials, 2017. **72**: p. 442-446.
8. Zhan, Y., et al., *Reversible mechanofluorochromism and acidochromism using a cyanostyrylbenzimidazole derivative with aggregation-induced emission*. RSC Advances, 2017. **7**(77): p. 48777-48784.
9. Hu, Z., B.J. Deibert, and J. Li, *Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(16): p. 5815-5840.
10. Sun, X.C., Y. Wang, and Y. Lei, *Fluorescence based explosive detection: from mechanisms to sensory materials*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(22): p. 8019-8061.
11. Ding, D., et al., *Bioprobes Based on AIE Fluorogens*. Accounts of Chemical Research, 2013. **46**(11): p. 2441-2453.
12. Anjun Qin, B.Z.T., *Aggregation-Induced Emission: Applications*. 2013. p. 1-30.

13. Hranjec, M., et al., *Synthesis, spectroscopic characterization and antiproliferative evaluation in vitro of novel Schiff bases related to benzimidazoles*. European journal of medicinal chemistry, 2011. **46**(6): p. 2274-2279.
14. Kajal, A., et al., *Schiff Bases: A Versatile Pharmacophore*. Journal of Catalysts, 2013. **2013**: p. 14.
15. Horak, E., et al., *Benzimidazole functionalised Schiff bases: Novel pH sensitive fluorescence turn-on chromoionophores for ion-selective optodes*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. **258**: p. 415-423.
16. Rad u pripremi: E.Horak i suradnici, *Tunelable solid-state emitters based on benzimidazole derivatives aggregation induced red emission and mechanochromism of D-pi-A fluorophore*

## Popis simbola

ACQ (engl. *aggregation-caused quenching*)-gašenje emisije izazvana agregacijom

AEE (engl. *aggregation enhanced emission*)-poboljšanje emisije izazvano agregacijom

AIE (engl. *aggregation induced emission*)-emisija izazvana agregacijom

ESIPT (engl. *excited-state intramolecular proton transfer*)-intramolekularni prijenos protona u pobuđenom stanju

HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*)-najviša popunjena MO

ICT (engl. *ion charge transfer*)- intramolekularni prijenos naboja

LED (engl. *light emitting diode*)-svjetloemitirajuća dioda

LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*)-najniža nepopunjena MO

OLEDs (engl. *organic light emitting diodes*)-organske svjetleće diode

RIM (engl. *restriction of intramolecular motions*)-ograničavanje intramolekularnih kretnji

RIR (engl. *restriction of intramolecular rotation*)-ograničavanje intramolekularnih rotacija

RIV (engl. *restriction of intramolecular vibrations*)-ograničavanje intramolekularnih vibracija

TICT (engl. *twisted intramolecular charge transfer*)-odnosno intramolekularni prijenos naboja izvijanjem

THF-tetrahidrofur

HPS-heksafenilsilol

TPE-tetrafeniletlen

TNT-2,4,6-trinitrotoluen

2,4-DNT-2,4-dinitrotoluen

DNK-deoksiribonukleinska kiselina

RNK-ribonukleinska kiselina

DMSO-dimetilsulfoksid

## Životopis

████████████████████ Išao sam u osnovnu školu „III. Osnovna škola“ u Bjelovaru. Nakon osnovne škole pohađao sam i maturirao u srednjoj školi „Gimnazija Bjelovar“, opći smjer. Zatim, 2012. godine upisao sam preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom studija obavio sam stručnu praksu u tvrtci Sirela d.o.o na ljeto 2014.godine. Preddiplomski studij sam završio 2016. godine čime sam stekao titulu prvostupnika kemijskog inženjerstva. Iste godine sam upisao diplomski studij, studij Kemija i inženjerstvo materijala.