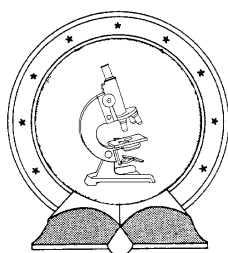


DE TTK



1949

Fényemittáló vegyületek előállítása és vizsgálata

Doktori (PhD) értekezés

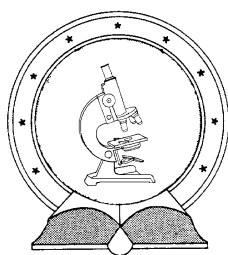
Rácz Dávid

Témavezető:

Dr. Kéki Sándor

Debreceni Egyetem
Természettudományi Doktori Tanács
Kémia Doktori Iskola
Debrecen, 2015.

DE TTK



1949

Fényemittáló vegyületek előállítása és vizsgálata

Doktori (PhD) értekezés

Rácz Dávid

Témavezető:

Dr. Kéki Sándor

Debreceni Egyetem
Természettudományi Doktori Tanács
Kémia Doktori Iskola
Debrecen, 2015.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Kémiai Doktori Iskola K/4 Makromolekuláris és felületi kémia programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2015. április 9.

Rácz Dávid

Tanúsítom, hogy Rácz Dávid doktorjelölt 2010-2013 között a fent megnevezett Doktori Iskola K/4 Makromolekuláris és felületi kémia programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2015. április 9.

Dr. Kéki Sándor

Fényemittáló vegyületek előállítása és vizsgálata

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a kémia tudományágban

Írta: **Rácz Dávid**, okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Doktori Iskolája
(Makromolekuláris és felületi kémia programja) keretében

Témavezető: **Dr. Kéki Sándor**

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Sóvágó Imre
tagok: Dr. Koczkáné Dr. Csiszár Emília
Dr. Marosi György

A doktori szigorlat időpontja: 2015. január 16.

Az értekezés bírálói:

Dr. Lázár István
Dr. Kiss Éva

A bírálóbizottság:

elnök: Dr. Antus Sándor
tagok: Dr. Borbás Anikó
Dr. Bányai István
Dr. Kóródi Ferenc
Dr. Jekő József

Az értekezés védésének időpontja: 2015.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, *Dr. Kéki Sándor* egyetemi tanárnak, az Alkalmazott Kémiai Tanszék vezetőjének, hogy lehetővé tette, mindvégig figyelemmel kísérte a tanszéken végzett munkámat, és bármilyen szakmai problémával, kérdéssel nyugodtan fordulhattam hozzá.

Köszönetemet fejezem ki *Dr. Nagy Miklósnak*, aki az elmúlt években mindig mellettem állt, és mind szakmai, mind emberi szempontból hasznos tanácsaival segítségemre volt egész munkám során.

Köszönöm *Dr. Zsuga Miklós* professzor emeritusnak támogatását, hogy mindvégig figyelemmel kísérte munkámat, és hasznos tanácsokkal látott el.

Hálával tartozom *Dr. Lázár Lászlónak*, aki számtalan értékes útmutatásával segítette a kísérletek eredményes megvalósítását, valamint *Dr. Nagy Lajosnak* és *Nagy Tibornak*, akikre mindig lehetett számítani a tömegspektrometriás vizsgálatoknál. Köszönöm *Dr. Deák Györgynek* a folyamatos támogatást és a számtalan hasznos tanácsot.

Köszönöm *Rózsáné Lukács Júlia*, *Őzséné Fábián Anette*, *Nagyné Berzovicz Cecília* és *Dékány-Adamoczkó Anita* vegyésztechnikusoknak a munkám kísérletes részében nyújtott segítségét. Hálával tartozom az Alkalmazott Kémiai Tanszék összes többi munkatársának is, hogy a munkám elvégzéséhez baráti légkört biztosítottak, valamint mindazoknak, akik valamilyen formában hozzájárultak ezen dolgozat elkészítéséhez.

Köszönettel tartozom továbbá *Dr. Daróczi Lajosnak* az elektronmikroszkópos felvételekért, *Dr. Jóna Istvánnak* a fluoreszcencia-vizsgálatokban nyújtott nélkülözhetetlen segítségéért, *Dóka Évának* az időfelbontásos fluoreszcencia spektrumok felvételéért, *Dr. Batta Gyulának* az NMR-vizsgálatokért és *Dr. Mándi Attilának* a kvantumkémiai számításokért.

Köszönetemet fejezem ki *családomnak* a nyugodt légkör biztosításáért és a támogatásért, amely nélkül ez a disszertáció nem jöhetett volna létre.

A dolgozat elkészítését az OTKA K-72524 és K-101850 számú pályázatok, valamint a TÁMOP-4.2.2./B-10/1-2010-0024 és TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0036 számú projektek támogatták, amely az Európai Unió támogatásával és az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

A dolgozatban előforduló rövidítések jegyzéke

ATP: 3/4-aminotiofenol

cmc: kritikus micellaképződési koncentráció

ESI: elektroporlasztásos ionizáció

GPC: gélpermeációs kromatográfia

HPLC: nagynyomású folyadékkromatográfia

HSQC: Hetero Single Quantum Coherence

ICAN: 1-amino-5-izocianonaftalin

ITO: indium-ón-oxid

Laurdan: 6-lauroil-2-dimetilaminonaftalin

LEP vagy PLED: fényemittáló polimer (dióda)

MALDI: mátrix-segített lézer deszorpció, ionizáció (ionforrás)

mPEG: poli(etilén-glikol)-monometil éter

mPEG-phen: poli(etilén-glikol)- α -monometil- ω -5-[1,10]-fenantrolin éter

MS: tömegspektrometria

OPA: orto-ftálaldehid

P16NP2Glu: Poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén)

P16NP2GluAc: Poli(2-(tetra-O-acetil-glükopiranozil)-1,6-naftalén-1,4-fenilén)

P16NP2OH: 1,6-dibróm-2-naftil-(tetra-O-acetil- β -D-glükozid)

PEG: poli(etilén-glikol)

phen: 1,10-fenantrolin

phen-PEG-phen: poli(etilén-glikol)-di-5-[1,10]-fenantrolin éter

phen-PIB-phen: α,ω -dihidroxi-poliizobutilén-5-[1,10]-fenantrolin diéter

PIB: poliizobutilén

PIB-phen: α -izobutil- ω -hidroxi-poliizobutilén-5-[1,10]-fenantrolin éter

Prodan: 6-propionil-2-dimetilaminonaftalin

ROESY: Rotational Overhauser Effect Spectroscopy

TEG: tetraetilén-glikol

TOF: repülési idő (analizátor)

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés.....	4
2.1. A fluoreszcencia alapjelenségei.....	4
2.2. A fluoreszcenciát leíró jellemzők.....	6
2.2.1. A fluoreszcencia élettartama és kvantumhasznosítási tényezője.....	7
2.2.2. Oldószerhatások – szolvatokróm effektus.....	9
2.2.3. Az oldószerhatások matematikai leírása.....	11
2.3. Szolvatokróm tulajdonságú fluoreszcens vegyületek.....	14
2.3.1. Naftalin alapú fluoreszcens festékanyagok.....	15
2.4. A fényemittáló polimerek működése és szerkezete.....	21
2.4.1. Fenantrolin-tartalmú lumineszcens polimerek.....	31
2.4.2. Naftalin alapú fényemittáló polimerek.....	32
2.4.3. Izoindol-tartalmú polimerek.....	33
3. Kísérleti rész.....	35
3.1. Felhasznált anyagok.....	35
3.2. Vizsgálati módszerek.....	35
3.3. Szintézisek.....	38
4. Eredmények és értékelésük.....	45
4.1. Új, amino-izocianonaftalin alapú fluoroforok előállítása és szolvatokróm tulajdonságaik.....	45
4.1.1. UV-látható abszorpciós és egyensúlyi fluoreszcenciás tulajdonságok.....	46
4.1.2. Időfelbontásos fluoreszcenciás tulajdonságok.....	57
4.1.3. Az ICAN gyakorlati alkalmazása.....	58
4.1.4. Az ICAN alkilezett származékainak előállítása és vizsgálata.....	60
4.2. Fenantrolin-funkcionalizált polimerek és Fe(II)-komplexeinek előállítása.....	67
4.2.1. A fenantrolin-funkcionalizált polimerek előállítása és vizsgálata.....	68
4.2.2. A PEG-phen önszerveződése.....	71
4.2.3. Az mPEG-phen komplexképző tulajdonságai Fe ²⁺ -ionokkal.....	72
4.2.4. A PIB-fenantrolinok komplexképző tulajdonságai Fe ²⁺ -ionokkal.....	75
4.2.5. A bifenantrolin-származékok komplexképző tulajdonságai Fe ²⁺ -ionokkal.....	76
4.3. Amfifilikus, kék fényt emittáló glükózilezett polinaftalén-fenilén kopolimer előállítása és vizsgálata.....	79
4.3.1. A P16NP2GluAc és P16NP2Glu optikai tulajdonságai.....	83
4.4. Új, egyszerű polikondenzációs eljárás kénhidas izoindol-fenilén alapú, kék fényt emittáló kopolimerek előállítására.....	87
4.4.1. A poli[(1,2-izoindolén)-(1-szulfán-4-fenilén)] NMR-vizsgálata.....	92
4.4.2. A kopolimerek optikai tulajdonságai.....	95
5. Összefoglalás.....	98
6. Summary.....	101
Irodalomjegyzék.....	104

1. Bevezetés

A fluoreszcencia jelenségének egyik első felfedezője Edward D. Clarke volt, aki 1819-ben fluorit ásványok vizsgálata közben figyelt fel azok különleges viselkedésére különböző irányból történő megvilágításuk hatására¹. Sir Frederick William Herschel 1845-ben a kinin-szulfát oldatánál figyelte meg, hogy napfény hatására halványkék színnel fluoreszkál, de ő sem tudott még tudományos magyarázatot adni a látottakra². A fluoreszcencia elnevezés George Gabriel Stokestól származik, aki 1852-ben szintén a fluorit ásványon figyelte meg, hogy az a beeső ultraibolya fényt kék színűvé alakítja³. Ugyanebben az évben kininnel végzett kísérlete során fedezte fel a fluoreszcencia egyik alapjelenségét, melyet később az ő tiszteletére neveztek el Stokes-eltolódásnak. A másik fontos állomás az első spektrofluoriméterek megjelenése volt, ami szintén a kininhez köthető, ugyanis azzal, mint maláriaellenes hatású szerrel, intenzív kutatásokat folytattak a II. Világháborúban. Így nem meglepő, hogy az első kereskedelmi forgalomban kapható, már kvarc optikával és megfelelő sávzélességű fényforrással szerelt készüléket éppen az amerikai Nemzeti Egészségügyi Szervezet fejlesztette ki az 1950-es években Robert Bowman vezetésével⁴.

A fluoreszcens vegyületek legfontosabb felhasználási területe ma is az orvosi diagnosztika és a bioanalitika, ahol a különböző fluoreszcens festékanyagokat mint jelölőanyagokat biomolekulákhoz (fehérjékhez, sejtmembránhoz), illetve biológiailag aktív anyagokhoz (elsősorban gyógyszermolekulákhoz) kötve vizsgálják az így megjelölt anyagok szerkezetét, kölcsönhatásait, helyzetük változását a szervezeten belül, és nyomon követhetők a különböző kölcsönhatásaik, fiziológiai állapotuk is⁵. Leggyakrabban fluoreszcens festékanyagokat használnak az in vitro képalkotó diagnosztikában is, ahol így teszik fluoreszcens mikroszkóp alatt szemmel is láthatóvá a sejtek különböző részeit, lehetővé téve azok akár molekuláris szintű feltérképezését^{6,7}. Ezek a festékek vagy a sejtmembránhoz kötődnek, vagy csak annak apoláros környezetében fluoreszkálva jelzik a sejt határvonalait. Fontosak még a fluoreszcens indikátorok⁸ is, melyek fluoreszcenciája nagymértékben függ valamilyen anyag (ionok, gázok, szénhidrogének) jelenlététől vagy környezeti tényezőktől (pH, hőmérséklet). Az ilyen anyagokat elterjedten használják az analitikai kémiában is (például kőolajpárlatok összetételének ASTM szabvány szerinti elemzésére^{9,10}, vagy Sodium GreenTM-t Na⁺-ionok mennyiségi meghatározására¹¹). A fluoreszcencia

analitikai célú alkalmazásainak (is) a detektálás különösen nagy érzékenysége biztosít kivételes jelentőséget, így a legérzékenyebb analitikai módszerek közt tartják számon.

Különleges jelentőséggel bírnak az úgynevezett szolvatokróm festékanyagok, melyek esetében a kibocsátott fluoreszcens fény hullámhossza és intenzitása függ a molekula közvetlen környezetének polaritásától (kisebb mértékben az abszorpcióé is). A jelenség oka, hogy a fényt abszorbeáló molekula alap- és gerjesztett állapota másképpen szolvatálódik a különböző közegekben. A szolvatokróm festékanyagok legfontosabb alkalmazási területe szintén a bioanalitika, mivel ezekkel még részletesebben megismerhetők az ilyen vegyületekkel jelölt biomolekulák, mint a hagyományos fluoreszcens festékanyagokkal: a vizsgált anyag környezetében bekövetkező legkisebb változások, kölcsönhatások is folyamatosan nyomon követhetők, így például pontosan meghatározhatók egyes enzimek kötődési helyei fehérjékben, akár aminosav szintű feltérképezést is lehetővé téve¹².

A fluoreszcens anyagok közé sorolhatjuk a fényemittáló polimereket is (jellemzően mindkét csoport tagjaiban aromás kromofor található), azonban ezeknek elsősorban nem az analitikai felhasználása áll az érdeklődés középpontjában. Legfontosabb képviselőik, a konjugált polimerek gerjesztése ugyanis nem csak fényel, hanem félvezető tulajdonságuknak köszönhetően elektromos árammal is lehetséges, így elsősorban képi megjelenítő eszközökben történő felhasználásukra folynak kiterjedt kutatások^{13,14}. Napjainkban ugyanis a hordozható távközlési és szórakoztató elektronikai eszközök (mobiltelefonok, tabletek, médialejátszók, hordható okoseszközök, stb.) egyre nagyobb mennyiségben igényelnek jó minőségű, megfelelő színhűséggel és kontraszttal rendelkező, energiatakarékos kijelzőket. Ezen kívül jelentkeznek olyan különleges igények is, mint a hajlítható, akár fólia vagy textil felületére felvitt átlátszó kijelző, amit a mai, szerves alapú folyadékkristályos TFT megoldásokkal nem, vagy csak nagyon nehezen lehet megvalósítani. Polimer alapú fényemittáló diódák alkalmazásával azonban könnyen elérhetővé válhatnak az ilyen rendhagyó célok is, ami egyrészt a polimerek kedvező tulajdonságainak (rugalmasság, szívósság, oldhatóság, jó alakíthatóság), másrészt a könnyebb (elsősorban oldatbeli) feldolgozhatóságuknak köszönhető, így az egyre gyorsabban terjedő, nyomtatással (inkjet printing)¹⁵ történő előállítási technikának is. Másik előnyük az LCD kijelzőkkel szemben, hogy nem igényelnek külön háttérvilágítást, így energiatakarékosabbak is. A fényemittáló polimerek közül is a kék fény kibocsátására képesek bírnak a legnagyobb jelentőséggel, ugyanis a látható

színtartomány legnagyobb energiával rendelkező színeként a kékből megfelelő, hatékony festékanyagok segítségével bármilyen másik, kisebb energiájú (nagyobb hullámhosszú) szín előállítható^{16,17}.

Kutatásunk célja ennek megfelelően új típusú, kék fény emissziójára képes polimerek előállítása és fluoreszcenciás tulajdonságaik, esetleges önszerveződő képességük vizsgálata volt. Egyik célunk 1 illetve 2 fenantrolin végcsoporttal rendelkező poli(etilén-glikol) és poliizobutilén láncok szintézise volt. Ezeknél a fenantrolin nem csupán a fényemisszióért felelős kromofor csoport szerepét tölti be, hanem komplexképző tulajdonsága révén fémionokkal a monofunkciósakból önszerveződő rendszereket, a bifunkciósakból ionomer hálózatokat hozhatunk létre. A komplexképződés a fluoreszcenciás tulajdonságokat is befolyásolja, az emisszió aktiválása/kioltása, illetve az emissziós hullámhossz eltolása révén.

Másik célunk új, glükóz szubsztituensekkel rendelkező naftalén-fenilén kopolimerek előállítása volt. A naftalin alapú fényemittáló polimerek ugyanis kedvező lumineszcens és elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek, legtöbbjük kék fényt emittál. A konjugált naftalin homopolimerek hátránya azonban, hogy meglehetősen rossz oldhatósággal rendelkeznek, ami feldolgozásukat jelentősen megnehezíti. A minden ismétlődő egységen jelen lévő, nagy térkitöltésű glükóz szubsztituens egyszerű és olcsó megoldást nyújt az oldhatóság növelésére, emellett a képződő polimer megfelelő intenzitású kék fény emissziójára képes.

Célul tűztük ki továbbá az eddig kevésbé kutatott, ám annál ígéretesebb jellemzőkkel bíró izoindol alapú kék fényt emittáló polimerek új módszerekkel történő előállítását is, így az analitikában elterjedt, aminok ftálaldehiddel történő mennyiségi meghatározásához használt reakció alapelvét felhasználva új, egyszerű, katalizátormentes polikondenzációs eljárás kifejlesztését. Továbbá egy hasonló reakció során, mellyel ftálaldehid és amin mellett izocianid funkciós csoportokkal rendelkező vegyületekből 1-karboxamidoizoindol egységeket tartalmazó polimert kívántunk előállítani, az egyik monomer, az 1-amino-5-izocianonaftalin érdekes, szolvatokróm fluoreszcens viselkedését véltük felfedezni, melyet mivel hasonló jellegű molekuláknál még nem írtak le, annak tüzetesebb vizsgálatát tűztük ki újabb célul.

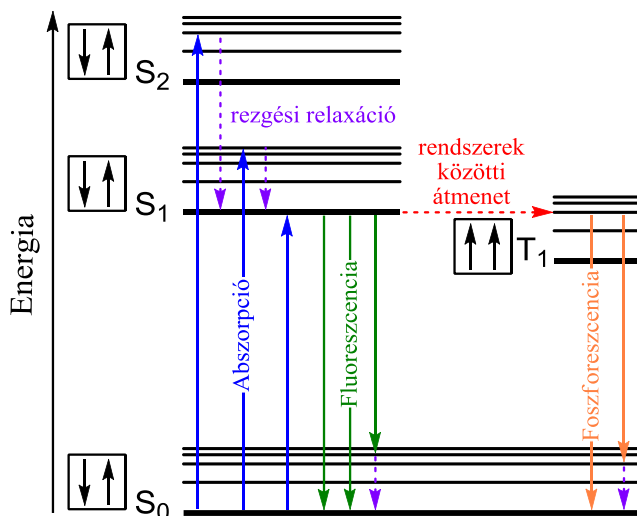
2. Irodalmi áttekintés

2.1. A fluoreszcencia alapjelenségei

Fluoreszcenciának vagy lumineszcenciának nevezzük azt a jelenséget, amikor egy molekula gerjesztett szinglet állapotban lévő elektronja egy alapállapotban lévő, ellentétes spinnel rendelkező elektronnal képez párt, és az alapállapotba történő visszatérés közben egy fotont bocsát ki. Ez a visszatérés nagyon gyorsan végbemegy (néhány ns alatt, jellemzően 10 ns körül), az ilyen spinátmenet megengedett. Néhány fluorofor (fényemisszióra képes molekula) fluoreszcenciájának élettartama azonban 1 ns alatti, aminek időfelbontásos fluoriméterrel történő mérése különleges eszközöket igényel. A fluoreszcens vegyületek leggyakrabban aromás jellegűek. Az egyik legrégebben felfedezett ilyen vegyület a kinin, ami a tonik üdítőitalban is megtalálható, kék színnel fluoreszkál, a napfényből származó UV-fény elegendő a gerjesztéséhez. A mindennapokban előforduló gyakori fluorofor még a fluorescein és a rodamin, melyeket fagyálló folyadékok színezékeként is alkalmaznak, illetve a fluoresceint élővizeknél is használták már nyomjelzésre (1877-ben segítségével fedezték fel a Duna és a Rajna folyók közötti földalatti kapcsolatot)¹⁸. A spektrofluoriméterrel rögzített fluoreszcencia-spektrumok nagyjából emissziós spektrumok, melyek az emissziós intenzitás változását mutatják a hullámhossz vagy a hullámszám függvényében. A fluoreszcens fény nagy érzékenységgel detektálható, amit számos alkalmazási területen kihasználnak, ezek közül ma talán a bioanalitika a legfontosabb¹⁷.

A fényabszorpció és emisszió során végbemenő folyamatok szemléltetésére leggyakrabban a Jablonski-diagramot használják (1. ábra). Ezen a vízszintes vonalak a különböző elektron-energiaszinteket jelölik, S a szinglet, T a triplet állapotot jelenti. S₀ jelöli az alapállapotot, S₁, S₂ a gerjesztett állapotokat. Ezekben belül különböző rezgési energiaszinteket különböztethetünk meg, melyeket szintén 0, 1, 2, stb. indexekkel jelölünk. A függőleges nyilak jelölik a különböző energiaállapotok közötti átmeneteket. Ezek a rendszeren belüli átmenetek nagyon gyorsan végbemennek, jellemzően nagyságrendileg 10⁻¹⁵ s alatt, ami nem elég ahhoz, hogy ennek hatásaként az atommag számottevő mértékben elmozduljon (Franck-Condon elv). Szobahőmérsékleten leginkább a legalacsonyabb energiájú rezgési állapotok között történik átmenet, ugyanis az S₀ alapállapot és az S₁ gerjesztett állapot energiája között viszonylag nagy a különbség, a hőenergia nem

elég az S_1 állapot magasabb rezgési energiaszintjeinek számottevő mértékű betöltésére (ezért is használunk inkább fényt a molekulák gerjesztésére, nem pedig hőt)¹⁷.

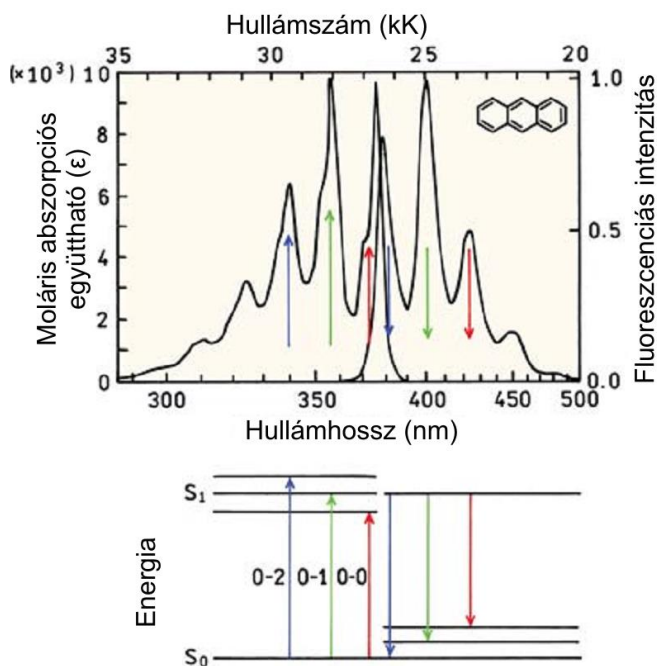


1. ábra. A Jablonski diagram egy megjelenési formája¹⁷

A molekulák abszorpció során azonban gyakran gerjesztődnek magasabb rezgési energiaszintekre, akár S_2 állapotba is, viszont kondenzált fázisban gyorsan (10^{-12} s alatt, vagy akár gyorsabban is) le is gerjesztődnek (relaxálódnak) az S_1 állapot legalacsonyabb energiájú szintjére. Ezt a fényemisszió nélküli átmenetet belső konverzióknak nevezzük. Mivel a fluoreszcencia nagyságrendileg 10^{-8} s alatt megy végbe, a belső konverzió még azelőtt lejátsszódik, tehát az emisszió általában a legkisebb rezgési energiaszintű S_1 állapotról történik. A visszatérés azonban gyakran egy gerjesztett S_0 alapállapotra megy végbe, amiről azután szintén rezgési átmenet révén kerül vissza a termikus egyensúlynak megfelelő legkisebb energiaszintre. Ez az oka annak, hogy a különböző S_0 rezgési szintekhez tartozó átmenetek elkülönülő csúcsokként vagy vállakként jelennek meg az abszorpciós illetve a gerjesztési spektrumban. Az abszorpciós és az emissziós spektrumok szerkezetüket tekintve általában egymás tükörképei, mivel a gerjesztés nem befolyásolja számottevően a molekula szerkezetét, így az energiaszintek különbsége is hasonló lesz (tükörkép-szabály, 2. ábra)¹⁷.

Egyes molekulák az S_1 állapotból spinkonverzió révén átkerülhetnek a T_1 triplet állapotba is (a gerjesztett állapotú elektron spinje ekkor megegyezik az alapállapotú párjáéval), az innen történő emissziót nevezzük foszforeszcenciának. A T_1 triplet állapotból a szinglet alapállapotba történő átmenet szimmetria-tiltott, emiatt a triplet emisszió sebességi állandója több nagyságrenddel kisebb a szingleténél, a

foszforeszcencia jellemzően nagyobb hullámhosszú (kisebb energiájú) fény kibocsátása által megy végbe mint a fluoreszcencia, és általában hosszabb ideig (akár órákig) tart. Foszforeszcenciára főként a nehéz atomokat (bróm, jód) tartalmazó molekulák hajlamosak¹⁷.



2. ábra. A tükörkép-szabály szemléltetése az antracén abszorpciós és emissziós spektruma által¹⁷. A 0, 1, 2 számok a különböző rezgési energiaszinteket jelölik.

2.2. A fluoreszcenciát leíró jellemzők

Sir G. G. Stokes 1852-ben a kinin oldatában megfigyelte, hogy az emittált fény hullámhossza mindig nagyobb (kisebb energiájú) mint az abszorbeálté³. Ezt a jelenséget róla nevezték el Stokes-eltolódásnak. A különbséget leggyakrabban az elektron S_1 gerjesztett energiaállapota egy magasabb energiájú rezgési szintjéről a legkisebb energiájúra történő gyors visszatérése okozza (sugárzásmentes bomlás). Ezenkívül a fluoroforok általában nem a legalacsonyabb S_0 alapállapotbeli rezgési energiaszintre kerülnek vissza, ráadásul a maradék rezgési energiát hő formájában adják le, ami az energiakülönbség további növekedését okozza. Ehhez még egyéb hatások, úgymint komplexképződés, energiaátadási folyamatok vagy különböző oldószerhatások is hozzájárulhatnak¹⁷.

A fluoreszcencia másik jellemzője, hogy az emissziós spektrum alakja, ha csak egyetlen fluorofor populáció van jelen, független a gerjesztő fény hullámhosszától,

csak az intenzitása különböző (Kasha-szabály)¹⁹, és ez a hullámhossz-függetlenség igaz a kvantumhasznosítási tényezőre is (Wawilow, 1926)²⁰. A jelenség elsősorban a korábban ismertetett gyors belső konverzió következménye, tehát a különböző energiaszintekre gerjesztett molekulák ugyanazon legkisebb rezgési energiaszintről térnek vissza alapállapotba, az energiatöbblettől pedig általában valamilyen sugárzásmentes módon szabadulnak meg. Kivételt képezhetnek ez alól azok a molekulák, melyeknek több különböző ionizált állapota is van, saját abszorpciós és emissziós spektrummal. Néhány molekulának S₂ állapotból történő emissziója is ismert, de ez egyrészt nagyon ritka, másrészt az ilyen emisszió kis intenzitású, rövid élettartamú, és alacsony kvantumhasznosítási tényező jellemzi^{21,22}. Az viszont gyakrabban előfordul, hogy az abszorpciós spektrumban látszik az S₀→S₂ átmenet, de az emisszióból hiányzik az S₂→S₁, mivel ez utóbbi átmenet gyorsabban, inkább belső konverzióval történik, így a spektrumoknak csak az S₁↔S₀ átmenetnek tulajdonítható része lesz egymásnak tükörképi párja¹⁷.

2.2.1. A fluoreszcencia élettartama és kvantumhasznosítási tényezője

A fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőjét az emittált és az abszorbeált fotonok számának hányadosaként kapjuk. A gerjesztett állapot fotonemisszióval kísért bomlásának sebességi állandóját Γ -val, a sugárzásmentes bomlásokét k_{nr} -el jelölve a következő egyenlet írható fel:

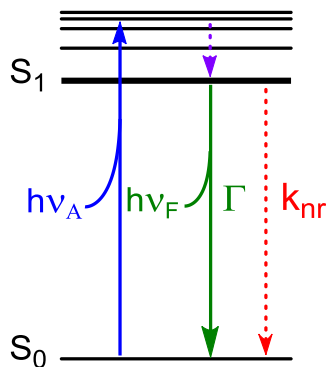
$$\Phi = \frac{\Gamma}{\Gamma + \Sigma k_{nr}} \quad (1)$$

Φ a fluorofor emisszióval kísért bomlásainak hányada, vagyis a kvantumhasznosítási tényező, vagy más néven kvantumhatásfok. Ez alapján Φ értéke 1-hez közelít, ha sokkal nagyobb az emisszió kísért bomlások aránya, mint a sugárzásmenteseké ($\Gamma \gg k_{nr}$), de a Stokes-féle energiaveszteségek miatt soha nem érheti el az 1 értéket. Minél nagyobb egy fluorofor kvantumhasznosítási tényezője, annál intenzívebbnek látszik az emittált fénye¹⁷.

A gerjesztett állapot élettartama (τ) az az átlagos időtartam, amit a molekula az alapállapotba való visszatéréséig gerjesztett állapotban tölt, a fluoreszcencia esetében ez jellemzően 10 ns nagyságrendű. Ez azért fontos jellemző, mert meghatározza, hogy az adott fluorofornak mennyi ideje van kölcsönhatásba lépni a környezetével, így információt szolgáltatni róla. Az élettartam egy átlagos fluoroforra a következőképpen számítható:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad (2)$$

Látható, hogy a kvantumhasznosítási tényező és a fluoreszcencia élettartama egymással szoros összefüggésben van. Az ezekkel kapcsolatos folyamatokat egy egyszerűsített Jablonski-diagram segítségével szemléltethetjük (3. ábra).



3. ábra. Egyszerűsített Jablonski-diagram τ és Φ kapcsolatának szemléltetésére¹⁷

A fluoroforok ún. természetes élettartamának (τ_n) nevezzük azt az (elméleti) élettartamot, amit a sugárzásmentes bomlások teljes hiánya esetén kapnánk. Ezt a mért élettartam és a kvantumhatásfok arányából is ki lehet számítani:

$$\tau_n = \frac{1}{\Gamma} = \frac{\tau}{\Phi} \quad (3)$$

A kvantumhasznosítási tényező kísérleti úton történő meghatározására²³ alapvetően kétféle módszer használatos: az abszolút és a relatív. Az abszolút módszerrel valóban a kibocsátott és az elnyelt fotonok arányát határozzuk meg (általában valamilyen közvetett módszerrel), azonban bonyolult készülékeket igényel, mérése körülményes és hosszadalmas. Mindazonáltal a referenciaként használt festékanyagokra (pl. kinin-szulfát, fluorescein, 9,10-difenilantracén) ismernünk kell ennek pontos értékét – a legfontosabbakra az irodalomban több különböző módszerrel meghatározott adatot is találunk²⁴⁻²⁷. Az ismert abszolút kvantumhasznosítási tényezővel rendelkező festékanyagok használatán alapul a relatív módszer, ami nagymértékben leegyszerűsíti egy új fluorofor kvantumhatásfokának meghatározását. A relatív meghatározási módszeren belül is két eljárást kell megemlíteni, az egypontost és az összehasonlító. Az egypontos módszer egyszerűbb, de valamivel nagyobb a hibája. Lényege, hogy az ismert kvantumhasznosítási tényezővel rendelkező referenciaanyag és a vizsgált vegyület abszorpciós és emissziós spektrumát azonos körülmények között felvéve (azonos koncentrációk, készülékek, készülék-beállítások) az abszorbanciák és az emissziós

spektrumok integráljának (görbe alatti területének) ismeretében a kvantumhatásfok a következő képlet szerint számolható:

$$\Phi_F = \Phi_R \frac{I}{I_R} \cdot \frac{OD_R}{OD} \cdot \frac{n^2}{n_R^2}, \quad (4)$$

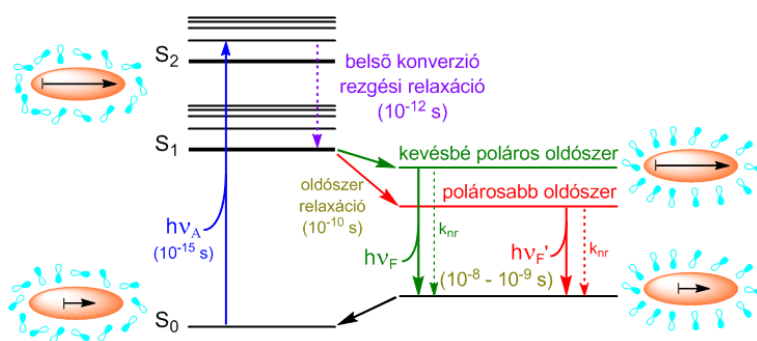
ahol Φ a kvantumhasznosítási tényező, I az emissziós spektrumok integrálja, OD az oldatok optikai sűrűsége (a gerjesztési hullámhosszon mért abszorbanciája), n pedig azok törésmutatója, az R index az ismert kvantumhasznosítási tényezővel rendelkező referencia-vegyület paramétereit jelöli. Amennyiben a két oldat koncentrációját úgy állítjuk be, hogy azok abszorbanciája megegyezzen, az optikai sűrűségek hányadosa kiesik. Arra azonban minden esetben ügyelni kell, hogy a vizsgált oldatok abszorbanciája ne haladja meg a 0,1-es értéket, ugyanis e fölött az önabszorpció és az önkvencselés (a saját emisszió kioltása) valószínűsége megnő. Az összehasonlító módszer²⁸ annyiban összetettebb, hogy esetében a vizsgált oldatokból legalább 4-5 hígítást kell készíteni, mindegyik abszorpciós és emissziós spektrumát fel kell venni, és ábrázolni az emissziós spektrumok integrálját a hozzájuk tartozó abszorbanciák függvényében – ezeknek origóból induló egyeneseknek kell lenniük. A fenti egyenletbe ezen egyenesek meredekségét kell behelyettesíteni az I értékek helyére - természetesen az optikai sűrűségekre itt nincs külön szükség¹⁷.

2.2.2. Oldószerhatások – szolvatokróm effektus

Az oldószer polaritása és a fluoroforok közvetlen környezetének egyéb jellemzői hatással lehetnek a fluoroforok abszorpciójának, de különösen az emissziójának spektrális jellemzőire. Már a fluoreszcencia felfedezésének idején megfigyelték, hogy egyes fluoreszcens vegyületek más színnel fluoreszkálnak különböző polaritású oldószerekben. A bioanalitika ezt a jelenséget is már korán hasznosítani tudta, ugyanis az egyes fluoreszcens festékanyagok emissziós jellemzői könnyedén meghatározhatók különböző polaritású oldószerrel, így meg tudják mondani, hogy milyen a makromolekula polaritása a fluorofor kötőhelyénél, vagy akár hogy milyen mértékű ez a kötődés.

Az oldószer polaritásának emissziós jellemzőkre gyakorolt hatása tulajdonképpen az egyik legkorábban felfedezett jelenséggel, a Stokes-eltolódással kapcsolatos. Az abszorpció során az S_1 (vagy akár S_2) állapot valamelyik rezgési szintjére gerjesztett molekula a gerjesztett alapállapot energiája fölötti feleslegtől néhány ps alatt megszabadul, azt az oldószernek adja át, emiatt az emittált fény kisebb

energiájú mint az abszorbeált. A polárosabb oldószer-molekulák a gerjesztett állapot stabilizálása révén az emisszió további vörös irányú, tehát még kisebb energiák felé történő eltolódását eredményezhetik. A jelenség magyarázata, hogy a fluorofor molekulák gerjesztett állapotban jellemzően nagyobb dipólusmomentummal (μ_E) rendelkeznek, mint alapállapotban (μ_G). A gerjesztést követően az oldószer dipólusai átrendeződhetnek, vagy relaxálódhatnak μ_E körül, ami csökkenti a gerjesztett állapot energiáját, növelve ezzel a Stokes-eltolódás mértékét. Ebből következik, hogy az eleve poláros jellegű fluoroforok sokkal érzékenyebbek az oldószer polaritásának változására, mint az apolárosok. A nagy dipólusmomentummal rendelkező fluoroforokon általában egyszerre található egy elektrondonor és egy elektronakceptor csoport (rendszerint a lehető legtávolabb egymástól). Gerjesztett állapotban a donor felől az akceptor irányába töltésvándorlás megy végbe, ami nagy dipólusmomentum megjelenésével jár együtt, és elősegíti a poláros oldószer-molekulákkal történő kölcsönhatást a gerjesztett állapot energiájának csökkentése érdekében. Mivel az oldószer-molekulák relaxációja szobahőmérséklet körül néhány tíz ps alatt végbemegy, tehát jóval rövidebb idő alatt, mint a fluoreszcencia élettartama (ami jellemzően néhány ns), az oldószer polaritása jelentős hatással bírhat a fluorofor emissziós spektrumára. Ugyanakkor, mivel az abszorpció már 10^{-15} s alatt végbemegy, ilyen rövid idő alatt sem a fluorofor, sem az oldószer nem tud számottevő mozgással reagálni rá, a fluorofor alap- és gerjesztett állapota mindig azonos környezetben van (szemben az emisszióval, ahol a fluorofor környezete addigra már relaxálódott), emiatt az abszorpciós spektrumon csupán legfeljebb kismértékű változás figyelhető meg az oldószer polaritásának változtatásával¹⁷. E különbség szemléltetésére szolgál a 4. ábra.



4. ábra. A fluoreszcencia Jablonski-diagramja oldószer-relaxáció esetén¹⁷

Természetesen nem az oldószer polaritása az egyetlen tényező, ami a gerjesztett

állapot energiáját csökkenteni képes. Különböző specifikus oldószer-fluorofor kölcsönhatások is közrejátszhatnak ebben, leggyakrabban például alkoholokban tapasztalunk a várttól eltérő viselkedést (leginkább nagyobb emissziós hullámhosszak felé történő eltolódást), elsősorban hidrogénkötés kialakítására képes fluoroforok esetében²⁹⁻³². Ezenkívül több fluorofor képes belső töltésmegoszlási (internal charge transfer, ICT) állapot vagy csavart belső töltésmegoszlási (twisted internal charge transfer, TICT) állapot kialakítására is³³. Az elmélet szerint a belső töltésmegoszlásra képes (rendszerint egy donor és egy akceptor csoporttal rendelkező) fluorofornak nem egyszerűen a gerjesztett állapot energiáját csökkenti az oldószer, hanem poláros oldószerben a molekula a töltésmegoszlás (ICT) szerinti állapotára, apoláros oldószerben pedig a töltésmegoszlás nélküli, lokálisan gerjesztett (LE) állapotára jellemző legkisebb energiájú állapotban lesz. Az ilyen ICT állapotok kialakulása bizonyos esetekben a fluorofor szubsztituenseinek elfordulásával jár együtt (TICT), ami szintén megváltoztathatja az emissziós spektrumot¹⁷.

2.2.3. Az oldószerhatások matematikai leírása

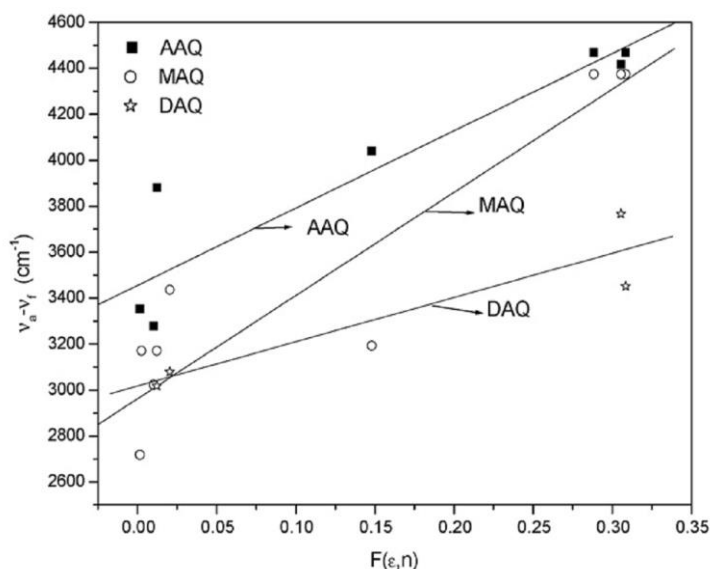
Az emissziós maximumnak az oldószer polaritás-változása miatt bekövetkező eltolódása, vagyis az általános oldószerhatás jellemzésére leggyakrabban a Lippert-Mataga elméletet alkalmazzák. A modell szerint a fluorofor egy homogén, adott dipólusmomentummal rendelkező térben lévő dipól, mely semmiféle kölcsönhatásba nem léphet a környezetével (a különböző specifikus kölcsönhatások, mint pl. hidrogénkötés kialakítása az oldószerrel, vagy töltésátviteli komplexek képződése miatt gyakran adódnak eltérések a számítottól). A fluorofor alap- és gerjesztett állapota közötti energiárés nagyságának az oldószer és a fluorofor közötti kölcsönhatás okozta változását írja le a Lippert-Mataga egyenlet^{34,35}:

$$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_e = \frac{2}{hc} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3} + konst., \quad (5)$$

ahol $\bar{\nu}_a$ és $\bar{\nu}_e$ rendre az abszorpciós és az emissziós hullámszámok (cm^{-1} egységben), h ($= 6,626 \times 10^{-27}$ erg ($= 6,626 \times 10^{-34}$ Js)) a Planck-állandó, c ($= 3,00 \times 10^{10}$ cm/s) a fénysebesség, ε az oldószer dielektromos állandója, n az oldószer törésmutatója, μ_E és μ_G rendre a fluorofor gerjesztett- és alapállapotának dipólusmomentuma, a pedig annak a térrésznek a sugara, melyben a fluorofor tartózkodik. Az egyenlet meglehetősen jó közelítést ad aprotikus oldószerekre

(tehát amelyek nem képesek hidrogénkötés kialakítására). Az egyenletben szereplő, nagy zárójelben lévő tagot orientációs polarizálhatóságnak nevezik, és Δf -el szokták jelölni. Első fele a dielektromos állandó szerepét írja le, mely az oldószer dipólusainak átfordulása és az oldószer-molekulákban lejátszódó elektronátrendeződés okozta spektrális eltolódásokért egyaránt felelős. Második fele, mely a törésmutató hatását veszi számba, csupán az elektronok átrendeződéséről tájékoztat. Mivel az elektronátrendeződés nagyon gyors folyamat, az alap- és a gerjesztett állapotot egyformán stabilizálja, így a törésmutatónak viszonylag kis befolyása van a Stokes-eltolódásra.

A Lippert-Mataga egyenleten alapuló Lippert-ábra segítségével meg lehet becsülni, hogy egy adott fluorofor mennyire érzékeny az oldószer polaritására. Az ábrán a Stokes-eltolódást ($\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_e$) ábrázoljuk az orientációs polarizálhatóság (Δf) függvényében. Egy fluorofor annál érzékenyebb a környezete polaritásának változására, minél nagyobb a különbség az alap- és a gerjesztett állapotának dipólusmomentuma között, ami az ábrán nagyobb meredekségű egyenesként jelenik meg. Egy ilyen Lippert-ábrát láthatunk az 5. ábrán.



5.ábra. Az 1-aminoantrakinon (AAQ), 1-metilaminoantrakinon (MAQ) és 1,5-diaminoantrakinon (DAQ) fluoreszcenciájának polaritásfüggése a Lippert-ábrán³⁶

A fenti példán is jól látszik a Lippert-Mataga elmélet hátránya, az illesztett egyenes körüli nagy szórás ugyanis elsősorban a különböző specifikus kölcsönhatások eredménye, amit a modell nem vesz figyelembe, a valóságban azonban ezek általában nem elhanyagolható mértékűek. Ezenkívül (illetve részben

a kölcsönhatások okozta eltérés miatt) a modell segítségével meghatározott μ_E - μ_G értéke általában túlbecsült. Számos egyéb hasonló elméletet is használnak a fluoreszcencia oldószerfüggésének leírására, mint például a Bakshiev³⁷, a Kawski-Chamma-Viallet³⁸⁻³⁹, a McRae⁴⁰ és a Suppan⁴¹ modelleket, amik a Lippert-Mataga elmélethez hasonlóan csak az oldószer dielektromos állandójával és törésmutatójával számolnak, így hasonlóan korlátozott az alkalmazhatóságuk is.

A valós rendszerekhez valamivel közelebb áll a Reichardt által kidolgozott elmélet, az oldószer dielektromos állandója és törésmutatója helyett ugyanis ez az oldószer mikroszkópikus polaritását veszi figyelembe, melyet E_T^N -el jelölnék, vonatkoztatási alapjai a víz és a tetrametilszilán (TMS), mint legszélsőségesebb polaritású oldószer⁴². Segítségével pontosabban leírhatók a polarizálhatóság és a különböző kölcsönhatások emissziós spektrumra gyakorolt hatásai, a Stokes-eltolódást az E_T^N függvényében ábrázolva általában sokkal jobb egyezést kapunk a kísérleti és a mért eredmények között^{17,43}.

Az igazi áttörést a Kamlet-Taft elmélet kidolgozása jelentette, ami az abszorpciós vagy emissziós maximumok illetve a Stokes-eltolódás értékének multilineáris regresszió-analízis általi meghatározásán alapul⁴⁴. Az vizsgált jellemző számértéke egy adott oldószerben (Y) a jellemző oldószer távollétében (praktikusan gáz fázisban) számított értékét (Y_0), az oldószer polaritását vagy polarizálhatóságát (π^*), savasságát (hidrogénkötés-donáló képesség, α) illetve bázikusságát (hidrogénkötés-akceptáló képesség, β) felhasználva a következő multilineáris egyenlet segítségével számítható:

$$Y = Y_0 + a\alpha + b\beta + c\pi^* \quad (6)$$

A 6. egyenletben szereplő a , b és c együtthatók tulajdonképpen azt adják meg, hogy a vizsgált jellemző egy adott oldószerben milyen mértékben függ az oldószer tulajdonságait leíró α , β és π^* paramétereiktől. Az együtthatók mindig az adott fluorofortól függenek, valamint az a és b együtthatók értéke általában lényegesen kisebb a c -énél (tehát az oldószer hidrogénkötés-donáló illetve –akceptáló képessége kisebb befolyással bír a fluoreszcencia jellemzőire, mint az oldószer és a fluorofor molekulák között kialakuló dipol-dipol kölcsönhatások)^{45,46}. Bár a Kamlet-Taft egyenlettel kapott értékek általában egészen jó egyezést mutatnak a mért értékekkel, az elméletnek van néhány hátránya. A legfontosabb az, hogy az oldószer polaritását és polarizálhatóságát egyetlen paraméter (π^*) írja le. A polarizálhatóságot jellemző $d\delta$ korrekciós tényező bevezetése nem elégséges a probléma megoldására, ugyanis nem nyújt elegendő lehetőséget két hasonló típusú

(pl. aromás, alifás, halogénezett) oldószer polarizálhatóságának megkülönböztetésére. Az elmélet másik hátránya, hogy a Kamlet-Taft oldószer-paraméterek meghatározása nem egy jól meghatározott, szabványosított mérési eljárás szerint történik, hanem különböző mintákra kapott értékek átlagát veszi alapul.

Az egyik legújabb elméletet Catalán és mtsi. dolgozták ki. Ennek első változata a Kamlet-Taft elmélethez hasonlóan három, kísérleti úton meghatározott polaritás-jellemző lineáris kombinációjával számol, melyek az oldószer savassága (SA), bázikussága (SB) és polaritása/polarizálhatósága (SPP)⁴⁷. Az elmélet előnye a Kamlet-Tafttal szemben, hogy az oldószer-paraméterek megállapításához egy jól meghatározott referencia-vegyülepárt használ, így ezek a paraméterek megbízhatóbban írják le a fluorofor környezetének polarizálhatóságát a szolvatokróm jelenség egészét tekintve⁴⁸. Catalán kutatócsoportjának második elmélete már négy tényező lineáris kombinációját veszi figyelembe, melyek közül kettő (SA és SB) a specifikus, kettő (SP és SdP) a nonspecifikus kölcsönhatásokat írja le (SP az oldószer polarizálhatóságát, SdP a dipolaritását jellemzi), így még megbízhatóbb eredményeket kaphatunk a segítségével, mint a korábbi modellekkel⁴⁹. A gyakorlatban azonban elsősorban a vizsgált fluorofortól függ, melyik modell alkalmazható a legelőnyösebben, általában a két modellel kapott értékek hasonló mértékben korrelálnak a mért adatokhoz, de bizonyos esetekben az SdP paraméter figyelembe vétele miatt a Catalán-elmélettel látványosan jobb egyezést érhetünk el.

2.3. Szolvatokróm tulajdonságú fluoreszcens vegyületek

A fluoreszcens festékanyagok elterjedt volta miatt az irodalomban számtalan típusút találunk, melyek jó részét a bioanalitikában, a klinikai gyakorlatban rutinszerűen használják is, elsősorban a sejtmembrán illetve a sejt és egyéb biomolekulák különböző összetételű részeinek elkülönítésére, határainak kiemelésére fluoreszcens mikroszkóp alatt (elsősorban *in vitro*), vagy akár műtétek során is (*in vivo*). A fluoreszcens festékanyagokkal történő képalkotás egyik előnye a hasonló célokra széleskörűen alkalmazott radioanalitikai módszerekkel szemben, hogy *in vivo* alkalmazás esetén a beteg semmiféle sugárterhelésnek nincs kitéve.

A bioanalitikában a fluoreszcens festékanyagokat, különösen a szolvatokróm tulajdonsággal rendelkezőket, leggyakrabban a sejtmembrán felületének megfestésére használják, melyet annak polaritásviszonyai tesznek lehetővé. A

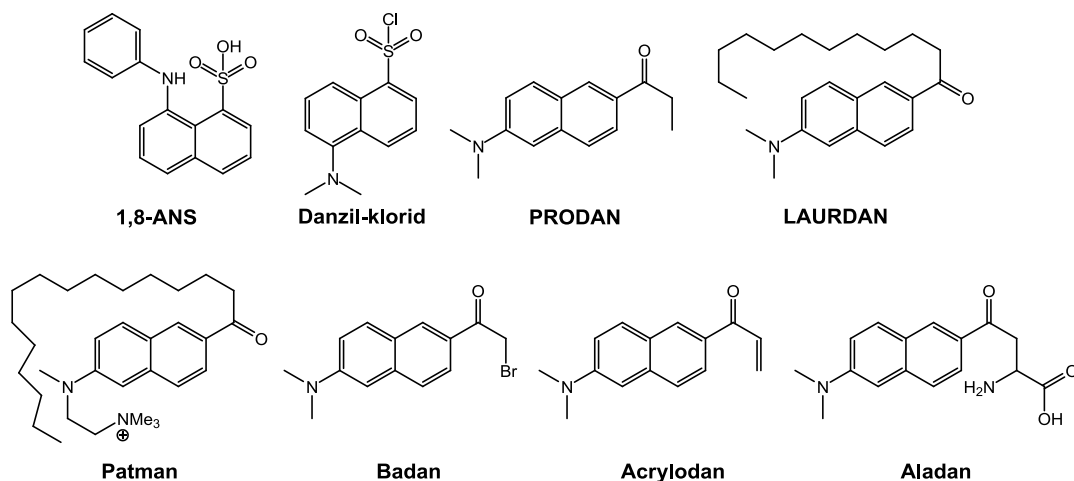
sejtmembránt alkotó lipid kettősréteg ugyanis a szénhidrogénekével összemérhető kis dielektromos állandóval rendelkezik (csupán a zsírsavakon esetlegesen jelenlévő kettős kötések környezetében tapasztalható csekély mértékű növekedés), mely egy igen poláros, nagy dielektromos állandójú vizes közegben foglal helyet, tehát a kettő között igen számottevő polaritás-különbség van, a két rész között pedig csupán 1 nm nagyságrendű a távolság. A membrán és az azt körülvevő vízmolekulák közti kapcsolatot a membrán glicerín alapváza illetve a lipidek poláros fejcsoportjai (leggyakrabban foszfatidil-kolin) között létrejövő másodlagos kötőerők biztosítják. A membrán felszínének polaritása tehát nagymértékben függ attól, hogy annak mely részét, milyen mélységben vizsgáljuk. A sejtmembránhoz kívülről kötődő anyagok, például enzimek befolyásolják a polaritásviszonyokat, így ezek jelenléte szolvatokróm festékanyagokkal kimutatható⁵⁰.

A képképzésen kívül a fluoreszcens jelölőanyagokat elterjedten használják analitikai célokra is: a nemfluoreszcens biomolekulákból (aminosav, fehérje, DNS, stb.) segítségükkel fluoreszcens származékot képeznek, melyet valamilyen kromatográfiás módszerrel, leggyakrabban HPLC-vel elválasztják a jelölőanyaggal el nem reagált anyagoktól - a fluoreszcencia-detektor segítségével felvett kromatogramok így az adott komponens(ek) minőségi és mennyiségi meghatározását teszik lehetővé. A különböző szerkezetű molekulák (mely lehet akár ugyanaz az alapváz különféle módosításokkal) más és más tulajdonságokkal rendelkeznek, így a felhasználás céljától függően kell a megfelelőt kiválasztani (vagy szintetizálni), figyelembe véve a gerjesztési és emissziós hullámhosszt, a hidrofílium-hidrofób (lipofílium) sajátosságokat, az adott oldószerben/közegben való oldhatóságot, az abban jellemző kvantumhasznosítási tényezőt, pH-érzékenységet, in vivo alkalmazás esetén az esetleges toxicitást, stb. Fontos szempont még, hogy a fluoreszcens molekula megfelelően kötődjön a vizsgálni kívánt anyaghoz, és ennek hatására valamilyen jól detektálható változást mutasson, mely általában a kibocsátott fény hullámhosszának eltolódásában és/vagy intenzitásának változásában (célszerűen növekedésében) nyilvánul meg. A festékanyagnak az adott molekula(rész)re jellemző, egyértelmű válaszjelet (a fluoreszcencia hullámhossza és koncentrációtól függő intenzitása) kell adnia, és nem szabad befolyásolnia a vizsgálandó biomolekula egyéb jellemzőit és működését.

2.3.1. Naftalin alapú fluoreszcens festékanyagok

A szolvatokróm festékanyagok egy igen jelentős csoportját képviselik a naftalin

alapú fluoroforok, melyek változatos szerkezetüknek köszönhetően igen különböző tulajdonságokkal rendelkeznek, így felhasználási területük is nagyon sokrétű. Legfontosabb képviselőinek szerkezete a 6. ábrán látható.



6. ábra. A legfontosabb naftalin alapú fluoreszcens festékanyagok szerkezete

Az **anilinaftalin-szulfonát (ANS)** talán az egyik legrégebbi vegyületcsalád, 1954-es felfedezésük⁵¹ óta a fluoreszcens festékanyagok egyik fontos képviselőjévé váltak. A nílusvöröshöz hasonlóan vizes közegben gyakorlatilag nem mutatnak fluoreszcenciát, azonban apoláros környezetben, így fehérjékhez és sejtmembránhoz kötődve intenzíven fluoreszkálnak. Ezenkívül szolvatokrómi tulajdonsággal is rendelkeznek, így például a 2,6-ANS acetonitrilben 416 nm, míg vízben 460 nm hullámhosszú fényt bocsát ki. Ezen felül nem csak az emissziós hullámhosszuk tolódik el a különböző polaritású közegekben, hanem a kvantumhasznosítási tényezőjük is: az 1,8-ANS vizes pufferben 0,002, szérumban albuminhoz kötődve 0,4-es kvantumhasznosítási tényezővel rendelkezik. A nagy különbség lehetővé teszi, hogy kiváló érzékenységgel tudjuk vizsgálni különböző fehérjék és sejtmembránok szerkezetét, ugyanis az ezekhez kevert festékanyagok gyakorlatilag csak a biomolekulákhoz kötődött hányadához tartozó fluoreszcenciáját látjuk, az oldatban maradt rész kétszázszor kisebb intenzitású, nagyobb hullámhosszú fénye (mely akár ki is szűrhető) gyakorlatilag nem zavarja a megfigyelést^{52,53}. Az ANS szulfonsav-csoportja segítségével erősen kötődik egyes zsírsavak poláros fejcsoportjához, így segítségével meg lehet állapítani a zsírsavak mikroszkópikus keveredésének mértékét és akár a sejtmembrán felületének szerkezetét, összetételét és mozgékonyágát is⁵⁴. Ezenkívül ionos jellegéből fakadóan a sejtmembrán felületi töltésének megbecslésére is alkalmas lehet⁵⁵.

A **danzil** (5-dimetilaminonaftalin-1-szulfonil) alapú festékanyagok elsősorban az

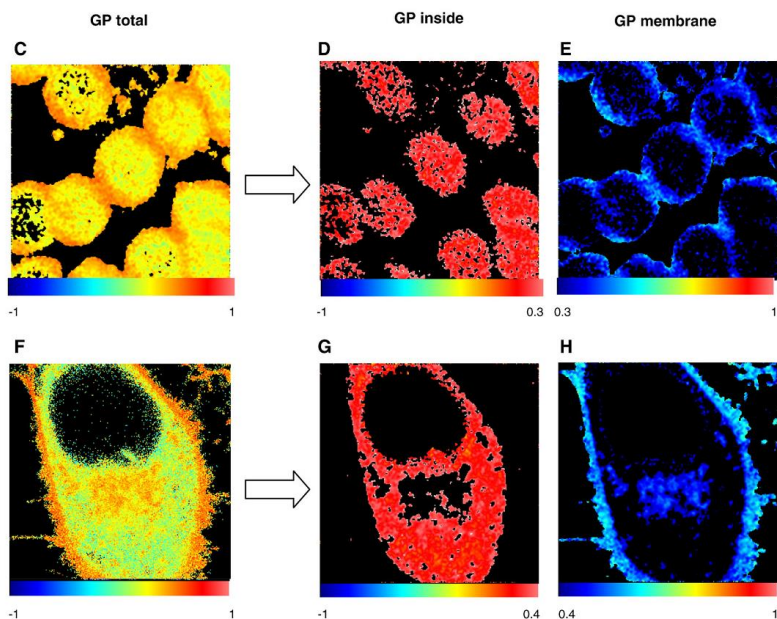
aminosavak amin csoportjához kötődnek, abszorpciós maximumuk 350 nm körül van, emissziójuk az oldószer polaritására érzékeny, jellemzően 520 nm körüli maximummal. A danzil-kloridot (DNS-C) Weber fedezte fel 1951-ben⁵⁶, ezt szokták az első szolvatokróm jelölőanyagként említeni. Legáltalánosabban aminosavak amin-csoportjainak kvantitatív meghatározására⁵⁷, illetve fehérjék Edman-lebontással végzett N-terminális szekvenálásánál⁵⁸ használják. Más körülmények között azonban reagáltatható az aminosavak hidroxil és karboxil csoportjaival is⁵⁹. A danzil-kloridot elterjedten használják aminosavak és fehérjék HPLC-vel történő vizsgálatához is a nagy érzékenységre alkalmas fluoreszcens detektálhatóság biztosítása céljából, különösen ha a polarizálhatóságot is meg kell határozni. A módszer elsősorban különböző aminosavak egymás melletti mennyiségi meghatározásánál hasznos biológiai eredetű mintákban, például tejtermékekben⁶⁰, de gyógyszerek hatásmechanizmusának vizsgálatánál is használják^{61,62}. A danzil-származékok fluoreszcenciája cikloheptaamilózhoz hozzáadásával még intenzívebbé tehető⁶³. A danzil aminosav-származékával fehérjék konformációs változásainak vizsgálata is lehetővé válik⁶⁴. Az ilyen kisméretű, környezeti változásokra érzékeny biomimetikus festékanyagok különösen hasznosak lehetnek a fehérjék szerkezetének és különböző kölcsönhatásainak felderítésében, különösen a sejtbiológia és a neurobiológia területén. Érdemes még megemlíteni a danzil-amidot is, melynek amid csoportja könnyen protonálható/deprotonálható, ezáltal számos származék képzését lehetővé teszi. Különösen hatékony különböző fémionok kimutatásában, szelektív megkötésében is^{66,67}.

A **Prodan**-t (6-propionil-2-dimetilaminonaftalin), mely ma az egyik legelterjedtebb szolvatokróm fluoreszcens festékanyag, Weber és Farris fejlesztette ki 1979-ben néhány egyéb 2-dimetilamino-6-acilnaftalin származékkal együtt, kifejezetten azzal a céllal, hogy minél nagyobb dipólusmomentummal rendelkezzen gerjesztett állapotban, így fluoreszcens emissziója minél érzékenyebb legyen az oldószer, illetve környezetének polaritásváltozására⁶⁸. Ennek alapelve az volt, hogy egy aromás alapvázon (naftalin) a lehető legmesszebb legyen egymástól egy donor (dimetilamin) és egy akceptor (propionil) csoport, melyek között a töltésmegoszlás nagy dipólusmomentumot eredményez. A Prodan emissziós maximuma ciklohexánban 401 nm, vízben 531 nm, ami ~20 D dipólusmomentum-növekedést jelent. Hidrogénkötés-donor tulajdonságú molekulákkal hidrogénkötést tud létesíteni, mely az emissziós spektrum nagyobb mértékű vörös irányú eltolódásával jár együtt⁶⁹. Ez a molekula hidrogénkötés-akceptor karbonil

csoportjának köszönhető, és bár a fluorofor környezetének polaritása megállapításánál esetenként zavaró lehet, a membránok hidratációjának tanulmányozásakor igen nagy segítséget nyújt. Mivel a Prodan nem rendelkezik hosszú, apoláros szubsztituenssel, mely segítségével be tudna ágyazódni a membránba, elsősorban annak felületéhez kötődik, spontán módon. Leginkább telítetlen kötést is tartalmazó lipidekből álló membránok esetén tapasztalható, hogy a Prodan egyszerre két különböző polaritású környezetben fordul elő, melyek között egyensúly alakul ki, ami két, egymással átlapoló emissziós csúcsot eredményez^{70,71}. A fluoreszcens emisszió ilyesfajta bimodális eloszlását a membránba különböző mélységben beágyazódott fluorofor környezetével való kölcsönhatásának tulajdonítják: a membrán poláros felületén megkötődő molekula hidrogénkötést képes kialakítani a lipidek fejrészeivel (470-505 nm közötti emissziós maximum), míg a mélyebben elhelyezkedőknek az apoláros környezetben erre nincs lehetősége (430-445 nm közötti emissziós maximum)^{72,73}. A két állapot közötti egyensúlyt a hidrosztatikai nyomás kismértékben befolyásolni képes, nagyobb nyomáson a Prodan nagyobb arányban található meg az apoláros részben⁷⁴. Koleszterin jelenlétében azonban az egyensúly megszűnik, a Prodan teljes mennyisége mélyebbre ágyazódik a membránban. Ez a koleszterinnel való kedvezményezett kölcsönhatás elővigyázatosságra int összetett lipidkeverékeknél történő használata esetén, különösen biológiai membránokkal végzett vizsgálatoknál⁷⁵. Több hullámhosszon végzett általános polarizációval a Prodan különböző környezetekből származó emissziójának spektrális jellemzői szétválaszthatók, így megállapítható, hogy milyen arányban helyezkedik el a vizes fázisban és a foszfolipidben, illetve a foszfolipiden belül annak melyik fázisában (gél vagy folyadékkristály)⁷⁶. Különböző lánchosszúságú alkoholok az oldószer megnövekedett dipoláris relaxációja következtében eltérő mértékben befolyásolják a Prodan két emissziós csúcsának helyzetét és relatív intenzitását, mely lehetőséget nyújt az etanol sejtmembránra gyakorolt hatásának vizsgálatára már kis (farmakológiai) koncentrációkban is⁷⁷.

A **Laurdant** (6-lauroil-2-dimetilaminonaftalin) a Prodannal együtt fejlesztette ki Weber és Farris, kedvező tulajdonságai miatt ma már népszerűbb annál. A hosszú, apoláros lauril lánc miatt ugyanis mélyebben be tud ágyazódni a membránba, tehát közelebb tud kerülni a lipid kettősréteg közepéhez, valamint a membránban való eloszlása is lényegesen egyenletesebb, mint a Prodan esetén⁷⁸. Ennek köszönhetően gyorsabb válaszreakciót is tud adni a környezet változásaira, hiszen nincs szükség a fluorofor átrendeződésére. A membránba való stabilabb beágyazódást bizonyítja az

is, hogy a Prodanal ellentétben a Laurdan emissziós spektruma nagy hidrosztatikai nyomás esetén sem változik meg⁷⁹. Az erős kötődés a Laurdan hosszú alkil szubsztituense és a zsírsavak apoláros lánc közötti van der Waals kölcsönhatással magyarázható⁸⁰. A Laurdan lauril láncai párhuzamosan helyezkednek el a lipidekével a membrán belsejében, a fluoreszcenciáért felelős naftalin kromofor pedig a membrán felületéhez nagyon közel, a glicerín alapvázba ágyazódva úgy, hogy a kromofor excitációs dipólusa a membrán felületére merőlegesen áll⁸¹. Az eltérő mélységű beágyazódás miatt a Prodan és a Laurdan egyidejű alkalmazása előnyös lehet a membránok szerkezetének és dinamikus viselkedésének tanulmányozása során. A Prodanal említett általános polarizációs eljárást széleskörűen használják a biológiai membránok és vezikulák vizsgálatánál a Laurdan esetében is, ugyanis segítségével megkülönböztethetők egymástól a makromolekulák felületének különböző összetételű részei⁸²⁻⁸⁴. Egy ilyen, általános polarizációs eljárással készített mikroszkópos kép látható a 7. ábrán.



7. ábra. Általános polarizációs eljárással készült kép élő sejtekről. Laurdannel festett emberi eritrociták (C-E) és egy HeLa sejt (F-H) fluoreszcens mikroszkópos képe (C, F) és polarizációs elválasztás után külön a sejt belseje (D, G) valamint a sejtmembrán (E,H)⁸⁵

Apolárosabb jellegéből fakadóan a Prodanal ellentétben a Laurdan vízben gyakorlatilag egyáltalán nem fluoreszcens, így biológiai minták vizsgálatánál gyakorlatilag nincs háttérsugárzása⁸⁶. A szubsztituensek akár csak kismértékű módosításával jelentősen befolyásolható a fluorofor viselkedése, így például a Laurdan egyik N-metil csoportját karboximetilre cserélve tovább tudták növelni a

térbeli meghatározásának pontosságát, így élesebb képet szolgáltatva, valamint a polaritás-érzékenységen is sikerült javítani⁸⁷. A Laurdan a sejtmembrán felületén "úszó", koleszterinben és glikoszfinfolipidekben gazdag szigetek ("raftok") vizsgálatához is segítséget tud nyújtani^{88,89}. Ezek a szigetek fontos szerepet töltenek be a szervezetben, a sejtek közötti kommunikációért, a koleszterin felvételének és szállításának szabályozásáért, valamint egyes vírusok megkötődéséért is felelősek lehetnek. A Laurdan módosításával olyan festékanyagot is előállítottak, mellyel ezek a szigetek akár élő sejtekben és szövetekben is vizsgálhatók⁹⁰.

A legfontosabb 2-amino-6-acilnaftalin származékokon, a Prodanon és Laurdanon kívül még számos hasonló szerkezetű szolvatokróm fluoreszcens festékanyagot előállítottak a különféle igényekhez igazodva. A **Patman** (6-palmitoil-2-(((2-(trimetilammónium)etil)metil)amino)naftalin-klorid) egy kvaterner ammónium-származék, így ionos jellegű vegyület. A membránban a Prodanonnál mélyebben, a foszfolipidek észter csoportjai között kötődik meg. Értékes információk nyerhetők a segítségével a különböző szénhidrogén-láncokkal rendelkező foszfolipidek fejcsoportjainak dinamikus viselkedéséről és hidratációjuk mértékéről^{91,92}.

A **Badan** (6-brómacetil-2-dimetilaminonaftalin) a Prodanhoz hasonló fluoreszcens tulajdonságokkal rendelkezik, bromid csoportja reaktivitásának köszönhetően kovalensen köthető különböző, elsősorban tiol csoportokkal rendelkező aminosavakhoz, fehérjékhez. Szelektíven jelölhetőek vele fehérjék kiválasztott részei, így jól vizsgálhatók a fehérje-lipid kölcsönhatások, a fehérjék megkötődése és eloszlása a sejtmembrán felületén, illetve maga a membrán hidratációjának mértéke, helyi polaritásvizonyai is^{93,94}.

Az **Akrilodannal** (6-akriloil-2-dimetilaminonaftalin), mely gyakorlatilag a Prodan olefin származéka, szelektíven jelölhetőek a fehérjék tioltartalmú egységei. A fluorofor a tiollal történő kapcsolási reakció után lényegesen nagyobb kvantumhasznosítási tényezővel bír, mint önmagában (a karbonil csoporttal konjugálódó akril csoport dezaktiváló hatása miatt), miközben fluoreszcenciája továbbra is a Prodanhoz hasonló érzékenységet mutat a környezet polaritásváltozásaira⁹⁵. Így nyomonkövethetőek a fehérje jelölt része körül bekövetkező változások, melyek közül a konformáció-változások illetve az enzimek vagy egyéb ligandumok megkötődése a legfontosabb⁹⁶⁻⁹⁸.

Az **Aladan** egy szintetikus aminosavnak tekinthető, szintén a Prodanon rokon szerkezetű, az acil részen etil helyett alanin csoport található. Az alanin szubsztituens miatt könnyen, célzottan hozzáköthető gyakorlatilag bármilyen

fehérje külső vagy belső részéhez is, célszerűen egy alanin egység Aladanra cserélésével, miközben elvileg nem változtatja meg számottevően sem a fehérje szerkezetét, sem működését. Így pontosan és nagy érzékenységgel vizsgálhatóak a fehérjék elektrosztatikus kölcsönhatásai, melyek meghatározzák a fehérjék szerkezetét és aktivitását⁹⁹. Alkalmazhatóságának korlátja azonban, hogy az aminonaftalin kromoforral együtt az Aladan lényegesen nagyobb méretű, mint a legnagyobb természetben előforduló aminosav, a triptofán, ami problémákat okozhat a vele jelölt fehérje működésében és stabilitásában is¹⁰⁰. Ennek ellenére előnyösen alkalmazható akár *in vivo* is¹⁰¹.

A fentiekén kívül még sok más egyéb, egyedileg kialakított Prodan és más naftalin-származék található az irodalomban, melyeket fluoreszcens jelölőanyagként használnak. Az itt kiemelték általában kereskedelmi forgalomban is kaphatóak, ám nagyon drágák, jellemzően több mint 1 millió Ft/g áron kínálják őket. Ez még annak tudatában is soknak tűnik, hogy tudjuk, a fluoreszcens fény nagyon érzékenyen detektálható, így kevés kell ezekből a festékanyagokból. Az értekezésben ismertetett, általunk előállított amino-izocianonafthalin származékok előnye, hogy több nagyságrenddel olcsóbbak, egyszerűen, akár helyben is előállíthatók, miközben gyakorlatilag azonos fluoreszcenciás tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a Prodan.

2.4. A fényemittáló polimerek működése és szerkezete

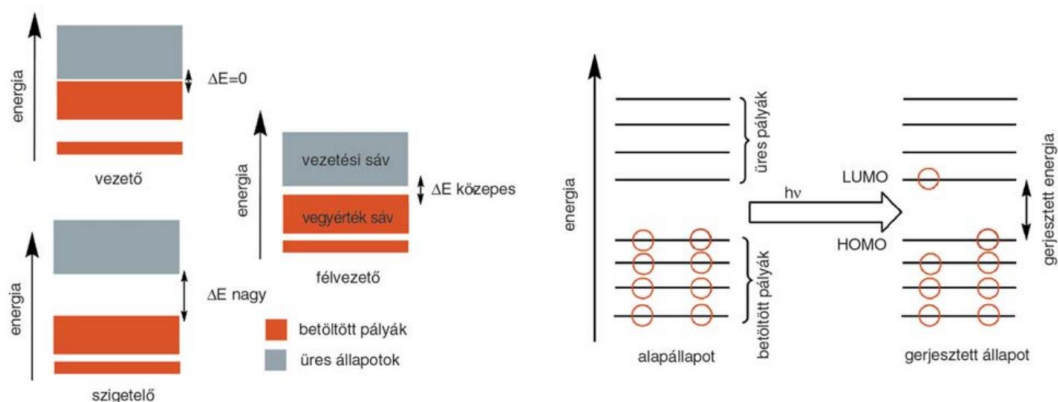
A fényemittáló polimereket, mint fluoreszcens vegyületeket alapvetően két csoportra oszthatjuk: konjugált és nemkonjugált polimerekre. A **nemkonjugált fényemittáló polimereket** leginkább fluoreszcens polimerekként szokták említeni. Ezek a fluoreszcens fényemisszióért felelős kromofor csoport(ka)t, ami leggyakrabban itt is valamilyen aromás vagy heteroaromás egységet jelent, leggyakrabban a polimerlánc végén vagy oldalláncként tartalmazzák, de számos példát találunk a kromofor elemeket a polimer láncban tartalmazó nemkonjugált makromolekulákra is. Az ilyen típusú polimerek előállítására számtalan lehetőség kínálkozik: fluoreszcens tulajdonságú monomerek polimerizációjával, fluoreszcens iniciátort vagy láncátadószert használva, meglévő polimert fluoreszcens csoporttal funkcionálizálva, vagy nemfluoreszcens monomerek polimerizációjával kromofor csoportokat kialakítva. Felhasználásuk célját tekintve is eltérnek a konjugált polimerektől, a különböző szerkezetű fluoreszcens polimerek igen változatos igények kielégítésére alkalmasak. Ugyanúgy alkalmasak fluoreszcens

jelölőanyagként szolgálni¹⁰²⁻¹⁰⁴, mint a kismolekulájú fluoreszcens vegyületek, létrehozhatók intelligens polimer eszközök is belőlük¹⁰⁵, fluoreszcens kemo- és bioszenzorokként^{106,107}, hőérzékelőkként¹⁰⁸ is alkalmazhatók, a fluoreszcens képalkotásban is segítségre lehetnek^{109,110}, valamint gyógyszerhordozóként is szolgálhatnak^{111,112}. A polimerek egyszerű feldolgozhatósága is kihasználható esetükben, így felvihetők kis részecskék és nagyobb sík felületek felszínére is vékony filmként, így optikai szálakra és hullámvezetőkre is¹⁰⁷, melyekből különböző vegyszerekre vagy környezeti hatásokra érzékeny érzékelők is kialakíthatók¹¹³. Ha a polimeren lévő kromofor csoport egyben fémkomplexek kialakítására is alkalmas (mint a fenantrolin vagy a terpiridil csoport) lehetőség nyílik a polimerrel fémionok megkötésére, azok jelenlétének kimutatására vagy akár mennyiségi meghatározására¹¹⁴, ionomer hálózatok és nanokompozitok¹¹⁵ létrehozására is. Mindezekén túl egyes nemkonjugált fluoreszcens polimerek is mutathatnak a konjugáltakhoz hasonló félvezető tulajdonságot, elektromos árammal is gerjeszthetők, így akár fényemittáló diódák előállítására is alkalmasak lehetnek. Jellemzően ezek kvantumhasznosítási tényezője lényegesen elmarad a konjugált polimerekéétől, viszont egyes típusai előnyösen hasznosíthatók töltésátviteli réteggént. Nagyszerű példa erre a poli(N-vinilkarbazol) és a poli(N-epoxipropilkarbazol), melyek elektrolumineszcens tulajdonságai nagyon gyengék¹¹⁶, ellenben lyuktranszport jellemzői kiválóak, ezért elterjedten használják töltésátviteli réteggént konjugált polimerekből készült fényemittáló diódákban¹¹⁷⁻¹¹⁹. Az irodalomban találunk még néhány példát nemkonjugált fényemittáló polimerekre is: a perilén oldalcsoportokat tartalmazó, poli(metilakrilamid) alapú polimer $\lambda_{EL}=478-491$ nm hullámhosszú fényt bocsát ki meglehetősen magas, 15 V működési feszültség mellett, 500 cd/m² fényerővel, de csupán ~0,01 % kvantumhasznosítási tényezővel¹²⁰; az oldalláncban oxadiazolt tartalmazó sztirol-N-vinilkarbazol alapú kopolimerrel sikerült 0,3 %-os kvantumhatásfokot is elérni, de még mindig magas, 16 V-os feszültség mellett¹²¹; különböző hosszúságú oldalláncokat tartalmazó, láncban benzoxazolt tartalmazó kopolimerekből gyakorlatilag a látható fény teljes tartományában sikerült fényemittáló eszközöket készíteni (a szerzők szerint fehér fényűt is, bár a megadott színparaméterek eltérnek a szabvány szerinti fehér fényétől) a komonomerek arányának változtatásával, 6 V feszültség mellett¹²².

A **konjugált fényemittáló polimerek** főlánca leggyakrabban aromás, heteroaromás, vinilén vagy etinilén egységekből áll, melyek az egyszeres (σ) és többszörös (π) kötések szabályos váltakozása miatt konjugált láncot alkotnak,

amiben a delokalizált, könnyen polarizálható π -elektronok a fémes félvezetőkhez hasonlóan szabadon mozognak, ezért a polimerek elektromos félvezetőként vagy vezetőként viselkednek. Az (elsősorban aromás vagy heteroaromás egységeket tartalmazó) konjugált homo- vagy kopolimerek π -elektronjai a nemkonjugált fluoreszcens polimerekhez és kismolekulájú festékanyagokhoz hasonlóan fénnel, elsősorban nagyobb energiájú, UV-fény elnyelése útján gerjeszthetők, mely során π - π^* elektronátmenet következik be. Ezt az állapotot a konjugált polimerek azonban elektromos árammal történő gerjesztés útján is elérhetik, itt a nehezebben gerjeszthető molekulák esetében a nagyobb energiájú (kisebb hullámhosszal rendelkező) fényt nagyobb feszültséggel helyettesítjük. A gerjesztett állapotból, melyet excitonnak is neveznek, a fluoreszcencia jelenségénél tárgyaltaknak megfelelően kétféleképpen térhetnek vissza alapállapotba: vagy sugárzás nélküli módon szabadulnak meg az energia-feleslegtől (leggyakrabban hő formájában, vagy átadva egy másik molekulának), vagy fényként bocsátják ki azt (a félvezetőknél előszeretettel használt régebbi elmélet a fényemissziót a katód felől "áramló" ún. lyukak (töltés nélküli helyek) és az anód felől áramló elektronok polimer rétegben bekövetkező rekombinálódása révén felszabaduló energiaként írja le). A jelenséget fénnel történő gerjesztés esetében fluoreszcenciának/fotolumineszcenciának (PL), elektromos árammal való gerjesztésnél elektrolumineszcenciának (EL) nevezzük¹²³.

A folyamatot a fluoreszcencia szemléletes magyarázatára használt Jablonski-diagram helyett vagy a molekulapálya-elmélettel, vagy a sávmélettel írják le. Ha a fényemittáló polimerekre szerves molekulákként tekintünk, a molekulapálya-elmélet szerint azokban a gerjesztés hatására a legmagasabb (energiájú) betöltött molekulapályáról (HOMO) egy elektron a legalacsonyabb betöltetlen molekulapályára (LUMO) kerül, majd alapállapotba történő visszatéréskor ismét a HOMO pályára. A két molekulapálya energiája közötti különbség a gerjesztési energia (8. ábra).



8. ábra. A fényemisszió értelmezése a sávmélettel és a molekulapálya elmélettel¹²³

Ha félvezetőként tekintünk a fényemittáló polimerekre, azok viselkedése a sávmélettel magyarázható. Az atomtörzsekhez tartozó elektronokat itt is energiájuk szerint különböztetjük meg, a konjugált rendszerben lévő elektronok nagy száma miatt azonban nem energiaszintekről, hanem azok egybemosódása miatt sávokról beszélünk. Az elektronok csak ún. megengedett sávokban helyezkedhetnek el, az ezek közötti tiltott sávokban nem. A teljesen betöltött sávokat vegyértéksávoknak vagy alapsávoknak, a nem vagy csak részlegesen betöltött sávokat pedig vezetési sávoknak nevezzük. A vezetőképességet a vegyértéksáv és a vezetési sáv közötti tiltott sáv energiakülönbségének, energiárésének ("band gap") nagysága határozza meg (az összefüggés a molekulapálya elmélet aktiválási energiája és az energiárés között nyilvánvaló). Vezetők esetében nincs energiárés (páratlan vegyértékű fémeknél az elektronok egy része eleve a vezetési sávban van, páros vegyértékűeknél a két sáv összemosódik), az elektronok az elektromos térből elegendő energiát nyernek ahhoz, hogy magasabb energianívóra kerüljenek. Szigetelők esetében az energiárés nagyon széles (legalább 2-10 eV), ezért sem elektromos feszültség, sem hő hatására nem tudnak elektronok a vezetési sávra kerülni. Félvezetők pedig azok az anyagok, melyeknél az energiárés viszonylag kicsi (néhány tized eV), így megfelelően nagy feszültségű áram vagy hő hatására a vegyértéksávra elektronok kerülhetnek át a vezetési sávra. Fényemittáló polimerek esetében előnyös, ha ez az energiárés minél kisebb, ugyanis a belőlük készült fényemittáló eszköz annál hatékonyabb lesz, tehát kevesebb áramot "fogyaszt". Csökkentésének egyik legkézenfekvőbb módja, mivel ezekben az eszközökben a fényemittáló polimerből készült filmréteg egy anód és egy katód között helyezkedik el, ezek anyagának megfelelő megválasztása, figyelembe véve azok elektródpotenciálját. Egy másik lehetőség, hogy az anódot

és/vagy a katódot töltésátvivő réteggel vonják be (elektrontranszport és lyuktranszport réteg)¹²⁴, mely igen gyakran szintén valamilyen konjugált polimer, általában PEDOT:PSS (poli(3,4-etiléndioxitiofén) – polisztirol-szulfonát blend), de a fentebb említett nemkonjugált polimerek is alkalmasak lehetnek erre a célra, ahogy az már korábban említésre került. Az egyes rétegek töltésblokkoló képessége, bennük a töltések mozgékonyága további filmrétegek felvitelével, polimer blendek készítésével módosítható¹²⁵. Általánosnak tekinthető eljárás még az ún. dópolás, a szerves félvezetők körében is alkalmazott szabályozott "szennyezés".

A fényemittáló polimerekből készített diódákban (LEP vagy PLED) leggyakrabban indium-ón-oxidot (ITO) használnak anódként. Ennek két oka is van, egyrészt hogy teljesen átlátszó, így ez az oldala a kijelző látható, felhasználó felé eső része, másrészt mivel elektródpotenciálja nagyon közel esik a legtöbb fényemittáló polimer HOMO pályájának energiaszintjéhez (ami töltésátviteli réteg alkalmazásával tovább közelíthető). Az ITO réteget hagyományosan üveglapra viszik fel (vákumban történő elpárologtatással, elektronnyalábos párologtatással vagy katódporlasztással), ha viszont hajlékony kijelzőre van szükség, polimer fóliát alkalmaznak hordozóként, leggyakrabban poli(etilén-tereftalát)ot (PET). Mivel az így képződött felület nem tökéletesen sima, azt plazmakezelésnek kell alávetni a rövidzárlatok elkerülése érdekében¹²⁶. Erre egyesével kell felvinni töltésátviteli, a fényemittáló, és az esetleges egyéb rétegeket, melynek két elterjedt módja van (a vákuum-párologtatás itt nem jöhet szóba, mivel a polimereknek nincs forráspontja). A klasszikus módszer a forgatásos szétterítés, az ún. "spin-coating", amikor a felvinni kívánt anyag oldatát az ITO-val bevont lap közepére cseppentik, majd egy motorral a lapot nagy sebességgel megforgatva szétterítik az oldatot a felületen. Ezután az oldószert, rendszerint vákuum alkalmazása mellett, elpárologtatják. A módszer egyszerű, de hátránya, hogy nem igazán lehet vele a lap teljes átmérőjében egyenletes, vékony réteget kialakítani, illetve az újabb rétegek felvitelkor az oldószert feloldhatja a már felvitteket, így többrétegű szerkezeteket nehéz előállítani. A másik, egyre elterjedtebb módszer a tintasugaras nyomtatás ("inkjet printing"), mellyel az irodai nyomtatókéval szinte teljesen megegyező módszerrel lehet akár hajlékony felületre is felvinni az oldatokat, teljesen egyenletes rétegben, kis csíkszélességgel (akár néhány μm), rövid szakaszokban, pontokban is. Több nyomtató egymás utáni elhelyezésével a kijelzőgyártás ugyanazon a szalagon folyamatosan, gyorsan, teljesen automatizálva végezhető^{127,128}. Sőt, mivel nem csak fényemittáló polimereket, hanem egyéb szerves félvezetőket, tranzisztorokat is a

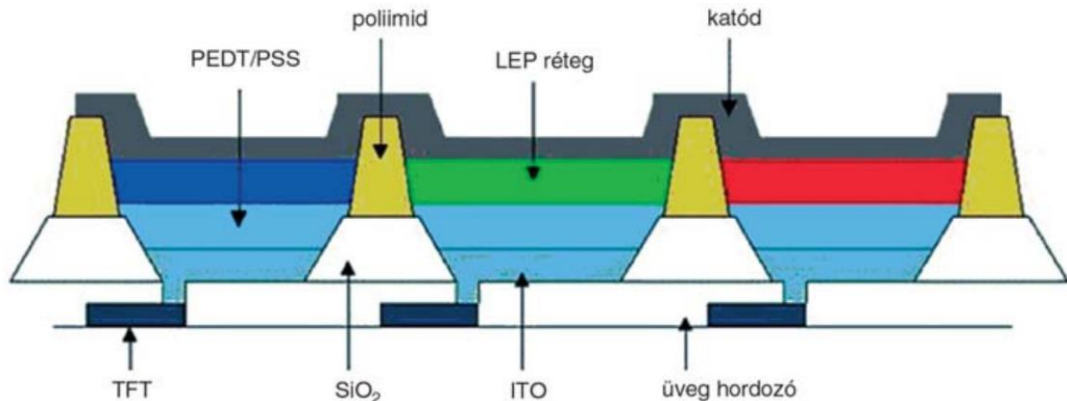
felületre lehet így nyomtatni, ami a kijelző vezérlését is szolgálhatja, akár teljesen polimerből készült megjelenítő eszközök is készülhetnek ezzel a módszerrel¹²⁹. Az utolsó lépés a katód felvitele, mely mivel leggyakrabban valamilyen fém (Ca, Mg, Al, Ba), többnyire vákuum-párolgatásos módszerrel történik. A katód kiválasztásánál a megfelelő elektródpotenciál a legfontosabb szempont, a legjobb ha az valamivel a fényemittáló polimer LUMO pályájának energiaszintje alatt van. Szoktak kombinált vagy többretegű katódot is használni, ami az egyik legjobb katód-anyag, a kalcium esetén lehet előnyös reaktivitásának csökkentése céljából. Megfelelően vékony katód fém, vagy anyagában átlátszó katód, pl. vezető polimer alkalmazásával akár átlátszó, hajlékony kijelzők is előállíthatók¹³⁰ (9. ábra). A levegő oxigénjére és a nedvességre érzékeny alkotóelemek védelme érdekében az egész eszközt valamilyen bevonattal látják el, ami lehet egy egyszerű epoxidgyanta réteg is.



9.ábra. Átlátszó, flexibilis műanyag hordozóra felvitt, szerves fényemittáló diódán alapuló kijelző

A fényemittáló polimerekből készült diódákból általában többszínű, képpontokból (pixelekből) álló, nagyfelbontású kijelző előállítás a végső cél. A legegyszerűbb az lenne, ha az egyes képpontokban lévő fényemittáló polimerek által kibocsátott fény színét a pixelre kapcsolt feszültség nagyságával egyenként szabályozni tudnánk a látható fény teljes tartományában, intenzitását pedig az áramerősséggel. Sajnos ez jelenleg nem tűnik megvalósíthatónak, ezért a katódsugárcsöves színes televíziókkal megjelent, LCD-kijelzőknél is használt megoldást alkalmazzák valamilyen formában ezeknél az eszközöknél is. Ez azon alapul, hogy az emberi szem felbontása korlátozott, így egy bizonyos távolságon túl a szorosan egymás mellett lévő, eltérő színű képpontokat külön-külön nem, csak azok kevert színét látja (ezen az elven alapul a színes nyomdatechnika is). Tehát ha a három alapszínből (vörös, zöld, kék, melyek angol rövidítése az RGB) képpont-tartományokat (legegyszerűbb esetben a katódsugárcsöves televíziókhöz hasonlóan sávokat) készítünk, melyek fényintenzitása képpontonként szabályozható, a látható színtartomány egészét lefedő kijelzőt kapunk. Ennek különböző megvalósítási

lehetőségei vannak. Legegyszerűbb esetben háromféle színű fényforrást használunk, erre láthatunk példát a 10. ábrán. Ennek hátránya, hogy a jellemzően nagymértékben különböző emissziós jellemzőkkel bíró fényforrások működését nehéz összehangolni, különösen ha működés során az egyik intenzitása idővel lecsökken (PLED-eknél először a kék szín "fakul ki").



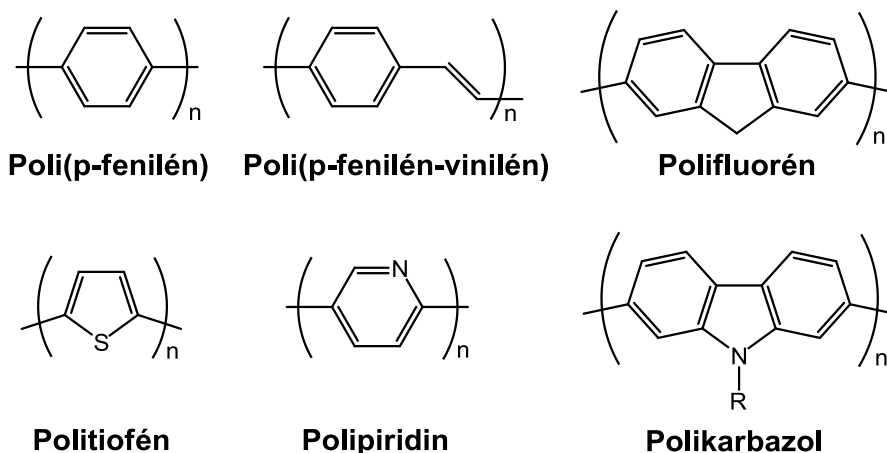
10. ábra. Egy háromszínű PLED felépítése (PEDT: poli(etiléndioxi-tiofén); PSS: poli(sztirolszulfonát); TFT: vékonyfilm-tranzisztor, ITO: indium-ón-oxid)¹²³

A másik megoldás, hogy valamilyen színszűrővel, mely lehetőleg minél kisebb fényintenzitás-csökkenést okoz, kiszűrjük a "felesleges" színeket. A szűrő lehet egyszerűen festék vagy színes folyadékkristály réteg. Ez rossz hatékonyságú megoldás, és csak folyamatos fényű fényforrásnál alkalmazható (így működnek az LCD projektorok is), sávosnál nem. A legelőnyösebb eljárás szerint a nagyobb energiájú fényt kell kisebb energiájúvá alakítanunk valamilyen hatékony festékanyaggal. Ezért különös jelentőségük a kék fényt emittáló polimerek, hiszen a kék fény a látható spektrum legnagyobb energiájú színe, így belőle az összes többi szín előállítható. Sajnos éppen ezeknél jelentkeznek leghatározottabban a fényemittáló polimerekre jellemző hátrányok, így ezek a legérzékenyebbek az oxigénre és a nedvességre, legkisebb a fényerejük, ami elég gyorsan is csökken, tehát összességében ezeknek a legrövidebb az élettartama. Jellemzően poliaromás szerkezetük miatt oldhatóságuk, feldolgozhatóságuk nagyon rossz.

A gyakorlatban is használható polimer alapú megjelenítő eszközök megvalósításához tehát olyan kék fényt emittáló polimereket kell kifejleszteni, melyek hosszú élettartamúak (kevésbé érzékenyek a környezeti hatásokra), nagy fényerővel, magas hatásfokkal és alacsony működési feszültséggel rendelkeznek, jól szabályozható a fényintenzitásuk és könnyen feldolgozhatóak. A polimereknek nagyon tisztának is kell lenniük, ugyanis a gerjesztéskor képződő excitonokat már

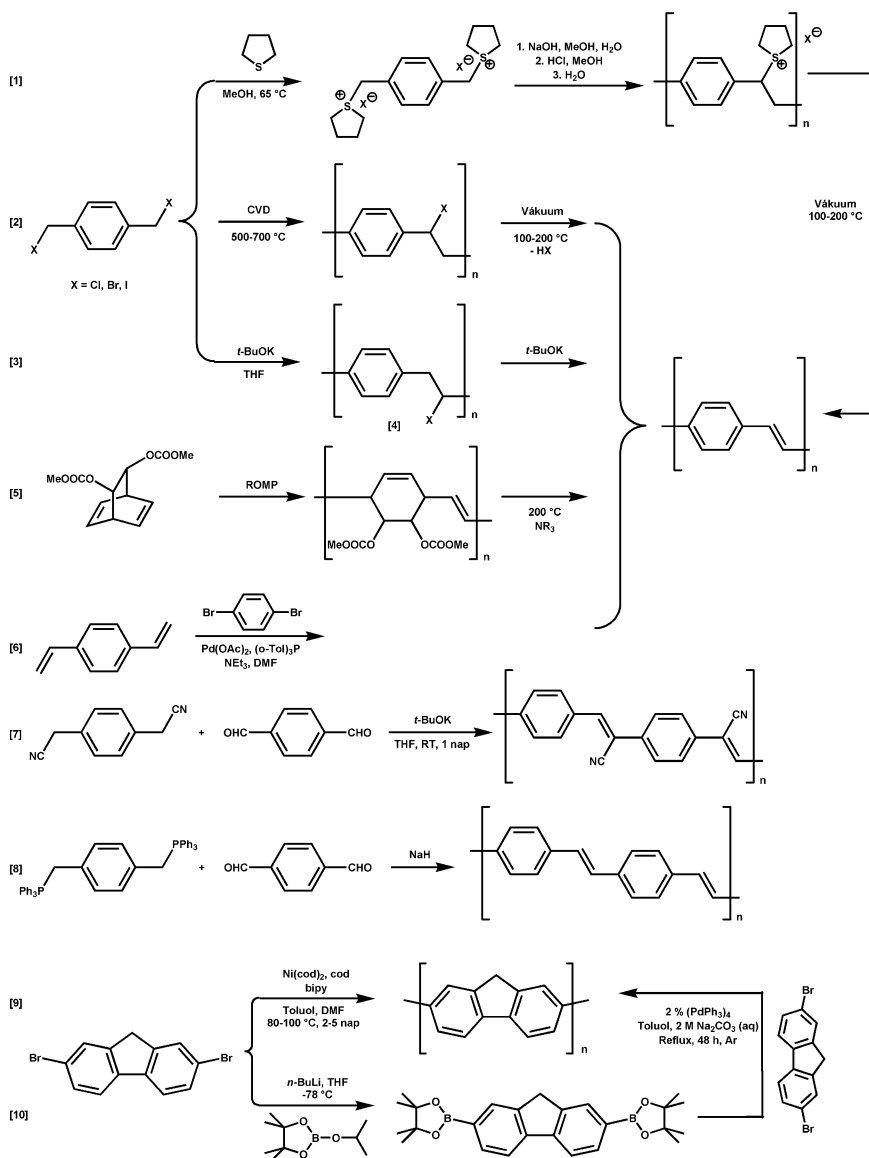
kis mennyiségű szennyező is kioltja, erre az előállítás módjának kiválasztásakor és a tisztításnál is figyelemmel kell lenni (pl. katalizátor-maradványok eltávolítása).

A leggyakoribb polimer típusok, melyek kék fény emissziójára képesek, általában aromás vagy heteroaromás egységekből épülnek fel, ilyen a poli(p-fenilén) (PPP), a poli(p-fenilén-vinilén) (PPV), a polifluorén (PF), a polikarbazol (PC), a politiofén (PT) és a polipiridin, melyek alapvázainak szerkezete a 11. ábrán látható. Természetesen nem csak homopolimereket állítanak elő, hanem számtalan alternáló-, blokk- és random kopolimert is - ez például a kibocsátott fény színének vagy az elektromos tulajdonságok beállítása szempontjából is előnyös lehet.



11. ábra. A leggyakoribb kék fényt emittáló polimerek szerkezeti képlete

A fenti polimerek előállítása általában valamilyen speciális polikondenzációs vagy gyűrűfelnyílásos módszerrel történik, úgymint a termokonverziós (Wessling-Zimmerman) [1] és a kémiai gőzlecsapásos (Chemical Vapor Deposition, CVD) [2] módszerek, a gyűrűfelnyílásos metatézis polimerizáció (ROMP) [3], a Gilch-polikondenzáció [4] és annak klórprekurzoros ROMP változata [5], a Heck-kapcsolás [6], a Knoevenagel-polikondenzáció [7], a Wittig-Horner kondenzáció [8], a Yamamoto-polikondenzáció [9] valamint a Suzuki-polikondenzáció [10], de igen elterjedt az elektropolimerizáció is. Ezek egyszerűsített reakciósémája a 12. ábrán látható összefoglalva a PPV és a polifluorén előállításának példáján. Az ábrán szereplő, kapcsos zárójelben lévő számokhoz tartozó eljárások neve a fenti szövegben található.



12. ábra. A fényemittáló polimerek előállításának legelterjedtebb módszerei a PPV és PF példáján keresztül. A zárójelben lévő számokhoz tartozó eljárások neve a szövegben található.

A fenti eljárások többsége magas hőmérsékletet vagy erős bázisokat (t-BuOK, NaH) használ, melyet nem minden típusú polimer visel el, esetenként fémtartalmú katalizátort alkalmaz, melyek egyrészt jellemzően igen drágák (és bizonyos esetekben viszonylag nagy mennyiségre van szükség belőlük), másrészt nehéz tőlük megtisztítani a polimert, és ha kis mennyiség is a késztermékben marad, nagymértékben rontja a fényemittáló eszköz hatásfokát.

A poliaromás konjugált vegyületek jellemzően nagyon rossz oldhatósággal

rendelkeznek, ami a feldolgozhatóságukat erősen megnehezíti. Kezdetben ezt úgy hidalták át, hogy egy prekursorból készült filmet vittek fel a hordozóra, melyet hőkezeléssel polimerizáltak. Ehelyett később az a gyakorlat alakult ki, hogy a fentebb ismertetett alapvázak monomerjeit valamilyen oldhatóságot elősegítő, általában nagy térkitöltésű szubsztituenssel látják el, mely lehet nyílt láncú vagy elágazó alifás lánc különböző szubsztituensekkel vagy azok nélkül (butil, hexil, oktil, 2-etilhexil, t-butil, ciklohexil, stb.), kisebb oligomerek (TEG, PEG, PIB), szénhidrátok, koronaéterek, melyeket közvetlenül, éter- vagy észterkötésen keresztül kapcsolnak a monomerhez. Az oldhatóság javításán kívül ezeknek a szubsztituenseknek még más szerepe is lehet, például reaktív csoportok segítségével a további módosítás lehetőségének megteremtése, a felülethez való kötődés elősegítése, fémionok komplexálása, stb. A szubsztituensek megváltoztathatják a polimer elektromos jellemzőit, az abszorpciós és az emissziós spektrumot is – jellemzően az utóbbit nagyobb mértékben. Csökkentik a polimerek aggregációs hajlamát is, ami jellemzően a kibocsátott fény színének vörös irányú eltolódását okozza. A kedvező hatások mellett azonban figyelemmel kell lenni arra is, hogy a szomszédos aromás egységek közötti diéderes szög növelésével csökkenthetik a konjugáció mértékét, illetve növelhetik a HOMO és a LUMO pályák energiaszintje közötti különbséget is¹³¹.

A konjugált, aromás egységekből felépülő polimerek jellemzően jóval kisebb (legfeljebb száz-as nagyságrendű) polimerizációfokkal rendelkeznek, mint a tömegpolimerek. Ez részben a lineáris, merev, rúdszerű szerkezetükkel magyarázható. Mert bár a konjugált polimerek gerince nem tökéletesen egyenes, néhány kisebb törés előfordulhat rajta, sőt bizonyos mértékben csavart állapotot is felvehetnek oldatban, lényegesen kevesebb konformációs szabadsági fokkal rendelkeznek, mint a telített láncú polimerek, például a polisztirol, és ez az oldhatóságra is kedvezőtlen hatással van. A szerkezettel kapcsolatos a konjugációs hossz is, ami nagy hatással van az elektromos vezetőképességre (nagyobb konjugációs hossz esetén jellemzően kisebb a vezetési és a vegyértéksáv közötti energiárés) és a kibocsátott fény színére is (a konjugációs hossz növekedésével az emissziós maximum általában a nagyobb hullámhosszak felé tolódik). Általában minél merevebb, planárisabb és lineárisabb szerkezetű egy polimer, annál nagyobb a valószínűsége hogy a lánc egésze részt vesz a konjugációban¹³². Ez az elv azonban nem általánosítható, bizonyos típusú polimerek esetében, mint a poli(p-fenilén)ek, a túlzott planarizáció akár csökkentheti is a konjugációs hosszt¹³³.

2.4.1. Fenantrolin-tartalmú lumineszcens polimerek

Az 1,10-fenantrolin (phen) leginkább jó komplexképző tulajdonságáról ismert, szinte minden fémionnal kelátkomplexet alkot, melyek egy része színes ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$: vörös, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$: halványkék, $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$: rózsaszín), ezért indikátorként is használják¹³⁴. Szerkezete és tulajdonságai a 2,2'-bipiridinhez hasonlóak. Ezek alapján nem meglepő, hogy a fenantrolin polimerekben történő alkalmazása legnagyobb részben annak komplexképző tulajdonságára épül.

A legtöbb fenantrolin-tartalmú lumineszcens polimer nem is hagyományos értelemben vett polimer, mivel ezekben a bifunkciós monomeregységeket nem kovalens, hanem fémion központú koordinációs kötések kapcsolják össze. Az egyik ilyen koordinációs polimer liganduma két fenantrolint tartalmazó p-bisz(fenantrolin-imidazolil)-benzol származék, melynek Cu^{2+} és Zn^{2+} komplexeit vizsgálták. A $\text{DP}_n=7$ polimerizációfokkal rendelkező vegyületek emissziós maximuma a komplexképződés hatására vörös irányba tolódik a szabad ligandumhoz képest, szilárdan zöld-kék (itt jelentős intenzitás-növekedést is megfigyeltek), DMSO-ban oldva kék-ibolya színnel fluoreszkálnak¹³⁵. A benzol helyett bifenil központi csoportot tartalmazó származék ezzel szinte teljesen megegyező tulajdonságokkal bír¹³⁶. Ugyanennek a kutatócsoportnak a fenantrolin-imidazolil-hidroxikinolin aszimmetrikus liganduma, melyben a fenantrolin az egyik, a hidroxikinolin a másik kelátképző csoport, már szilárd fázisban is kék színnel fluoreszkál Cu^{2+} és Zn^{2+} komplexként. Érdekes módon itt a polimer emissziós maximuma oldatban kék, szilárd fázisban pedig kissé vörös irányba tolódik a szabad ligandumhoz képest, és utóbbiban egy második csúcs is megjelenik nagyobb hullámhossznál, melyet a szerzők a fémion $d\pi$ és a ligandum π^* pályája közötti töltésátmenettel magyaráznak¹³⁷. Egy másik kutatócsoport a bifenil központi csoporttal rendelkező ligandum Ti^{3+} - és V^{3+} -komplexeit vizsgálta, melyek szinte azonos fluoreszcens tulajdonságokkal rendelkeztek, mint a fent említett Cu^{2+} és Zn^{2+} komplexei¹³⁸. Ebből arra következtethetünk, hogy az ilyen típusú polimereknél inkább csak a ligandum szerkezete van befolyással a komplexek emissziós tulajdonságaira, a fémion szinte egyáltalán nem. Míg az előbb említett koordinációs polimereket elsősorban fényemittáló eszközökben alkalmazva képzelik el a szerzők, találunk bioanalitikai célút is. Egy ilyen az adenzin-difoszfát (ADP) Tb^{3+} -ionnal képzett koordinációs polimere, melyben a fémionhoz még egy fenantrolin is koordinálódik. A szerzők vizsgálatai alapján ezekből úgy képződik polimer, hogy az ADP difoszfát egysége és az adenin amin csoportja a vele szomszédos 7-es helyzetű nitrogénnel együtt egyaránt

koordinálódik a fémionhoz (így lesz bifunkciós monomer), és az így kialakult polimer fémionjaihoz koordinálódik még fenantrolin is. A polimer fenantrolin nélkül alig mutat fluoreszcenciát, azzal együtt viszont intenzív zöld fényt bocsát ki. Analitikai alkalmazása azon alapszik, hogy a fenantrolin Fe^{2+} -ionnal stabilabb komplexet képez mint Tb^{3+} -al, ezért annak jelenléte kioltja a polimer fluoreszcenciáját, a válaszjel a Fe^{2+} -koncentrációval lineáris. A szerzők a polimerrel humán szérum Fe^{2+} -tartalmát határozták meg¹³⁹.

A fenantrolinból azonban nem csak koordinációs, hanem hagyományos, akár konjugált polimerek is készülhetnek. Fenantrolin homopolimer plazma polimerizációval is előállítható, bár a termék szerkezete így nem szabályozható pontosan. A konjugált fenantrolin homopolimer nem veszíti el komplexképző képességét sem, az irodalomban annak Ir^{3+} komplexére találhatunk példát. A különböző teljesítményű plazma segítségével előállított polimerek molekulatömege 17 és 23 ezer Da közötti, melyek oldatát IrCl_3 -al forralva képződik belőlük Ir-komplex. Mind a polimer, mind annak Ir-komplexének oldatában kék színű fluoreszcenciát figyeltek meg, utóbbi határozott foszforeszcenciát is mutatott. Az ebből készült fényemittáló eszköz jó közelítéssel fehér fényt bocsátott ki, egészen jó működési paraméterek mellett¹⁴⁰. Egy másik közleményben fenantrolin fenilénnel és fluorénnel alkotott konjugált kopolimereit találjuk, melyek oldata intenzív kék fluoreszcenciát mutat. A kopolimerek emissziója az oldószerre, savakra és fémionokra is érzékenynek bizonyult. A legszembevetőbb változást a fémionok alkalmazásával érték el: a fémionmentes oldat ibolyáskék színe Mg^{2+} -al kék, Zn^{2+} -el zöld, Al^{3+} -al sárga színűre változott, Ni^{2+} -el pedig nem mutatott fluoreszcenciát¹⁴¹. A fenantrolin alapú polimerek tehát a fényemittáló eszközök ígéretes alapanyagai, mivel jó hatásfokú emisszió érhető el velük, és a kibocsátott fény színe különböző fémionok alkalmazásával befolyásolható.

2.4.2. Naftalin alapú fényemittáló polimerek

A naftalin, bár leginkább a benzolhoz hasonló szerkezettel rendelkezik, annál sokkal különlegesebb elektromos és lumineszcens tulajdonságokkal bír: nagyon sok naftalin-származék kristályos formában félvezető tulajdonságú, emellett intenzív lumineszcenciát is mutat. Ez nagyjából a naftalin molekulák π -elektronrendszerének intermolekuláris kölcsönhatásának, az aromás gyűrűk összetapadásának köszönhető. Naftalinból nagy konjugációs hosszal rendelkező polimert annak 1,4-, 1,5- és 2,6-helyzetű kapcsolásával lehet előállítani, más

helyzetekben a képződő polimer lánc túlzottan csavart lesz. A naftalin homopolimerek nagy hátránya azonban, hogy a polifenilénéknél is sokkal rosszabb oldhatósággal rendelkeznek (oldhatóságot növelő szubsztituensek felvitele ellenére is), így még tanulmányozni is nehéz azok optikai és elektromos tulajdonságait. Ezért elsősorban kopolimeri jelentősebbek, kiemelve a fenilénnel, vinilénnel és a tiofénnel képzettek, de néhány fluorénnel és karbazollal alkotott kopolimert is találunk az irodalomban¹⁴³⁻¹⁴⁶ – bár a naftalin rossz oldhatósága és benzolhoz képest csökkent reakcióképessége miatt nem túl gyakran alkalmazott komonomer¹⁴².

A naftalin 1,4-, 1,5- és 2,6-helyzetű, homo- és fenilénnel alkotott kopolimerjeinek fotolumineszcens viselkedését összehasonlítva azt tapasztalták, hogy az 1,4- és 1,5-kapcsolódásúak egészen hasonlóan viselkednek oldatban és szilárd fázisban is (intenzív ibolyáskék színnel fluoreszkálnak), a 2,6-helyzetű viszont oldatban hasonló emissziós hullámhossz mellett lényegesen nagyobb kvantumhatásfokkal rendelkezik. Ez a monomeregységek közötti kisebb diéderes szög által lehetővé tett nagyobb konjugációs hosszal magyarázható. Szilárd fázisban a polimer emissziója jelentős (közel 100 nm-es) vörös irányú eltolódást szenved, ami a polimer láncok π -elektronjainak specifikus intermolekuláris kölcsönhatásával értelmezhető¹⁴².

Míg az egyszerűbb naftalén-fenilén/vinilén kopolimerek inkább narancssárga lumineszcenciát mutatnak¹⁴⁷ (a 2,6-kapcsolódásúak inkább zöld¹⁴⁸), a szubsztituensekkel ellátott, jobb oldhatósággal rendelkezők már inkább zöldes emisszióval rendelkeznek, ami a naftalin-tartalom növelésével még inkább kék irányba tolódik¹⁴⁹. Mindazonáltal naftalén-fenilén kopolimerből nagyon keveset állítottak elő, és tiofén-kopolimerjeivel is csak kis számban találkozhatunk. Ez utóbbiak többnyire kék, esetleg zöldes lumineszcenciával rendelkeznek, a fenilén-származékokénál jellemzően jobb oldhatóság és kvantumhatásfok mellett¹⁵⁰⁻¹⁵². A naftalin-csoport kedvező tulajdonságai miatt érdemesnek tűnik további kutatásokat végezni ezen a területen, a kisszámú ilyen témájú közlemény miatt a lehetőségek pedig szinte határtalanok.

2.4.3. Izoindol-tartalmú polimerek

Míg az izoindollal analóg szerkezetű pirrolból készült konjugált polimerek előállítására és vizsgálatára kiterjedt kutatások folytak, az izoindol nem igazán vonzotta a kutatók érdeklődését. Ez valószínűleg elsősorban annak tudható be, hogy az izoindol önmagában meglehetősen instabil vegyület, levegőn gyorsan

bomlik, tautomerizációra és önkondenzációra hajlamos¹⁵⁴. Az N-szubsztituált izoindolok azonban lényegesen stabilabbak, mivel a tautomerizáció ezeknél nem lehetséges, illetve polimerizációval is számottevő mértékben növelhető az élettartamuk. A poliizoindolok jó elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek, és többnyire kék vagy zöldes színű lumineszcenciával bírnak¹⁵³.

Poliizoindolt kezdetben ftálimidekből P₄S₁₀-el állítottak elő, de így csupán kis móltömegű, heterogén összetételű, rossz oldhatóságú, viszont jó hőstabilitású oligomereket kaptak¹⁵⁵. Az első poli(N-metil-izoindol)okat kémiai illetve elektrokémiai oxidációs módszerrel szintetizálták, melyek már lényegesen jobb oldhatósággal és vezetőképességgel rendelkeztek, ezenkívül elektrokróm tulajdonságot is mutattak (elektromos áram hatására változik a molekula fényelnyelése)¹⁵⁶. A polifenilezett izoindolok és a belőlük előállított polimerek egészen jó stabilitással és intenzív fluoreszcenciával rendelkeznek, polimerizációnál az elérhető molekulatömeg meglehetősen nagy. Ezek már PLED-ekben is felhasználhatók, mind emissziós, mind töltésátviteli réteg formájában, a belőlük készült eszköz működési feszültsége viszonylag alacsony (4 V körüli)^{157,158}. Az elmúlt 15 évben azonban gyakorlatilag nem született újabb közlemény lumineszcens poliizoindolokkal kapcsolatban, ezért tanszékünk intenzív kutatásba kezdett ezen az ígéretesnek tűnő területen, elsősorban egyszerű, katalizátormentes eljárásokat keresve ezek előállítására.

3. Kísérleti rész

3.1. Felhasznált anyagok

A szintézisekhez használt oldószereket (diklórmetán, hexán, dimetil-formamid (a.r., Sigma-Aldrich, Németország) kalcium-hidridről desztilláltuk, a tetrahydrofuran (HPLC minőség, Merck, Németország) benzofenon jelenlétében fém nátriumon forraltuk, míg az elegy színe kékre változott, jelezve ezzel annak vízmentességét, majd ledesztilláltuk. Az acetonitrilt (HPLC minőség, VWR, Németország) tisztítás nélkül használtuk fel.

A szintéziseknél alkalmazott reagenseket (1,5-diaminonaftalin, metil-jodid, allil-bromid, 5,6-epoxi-5,6-dihidro-[1,10]-fenantrolin, trifenilfoszfín, széntetrbromid, tionil-klorid, 1,6-dibróm-2-naftol, bórt trifluorid-éterát, benzol-1,4-dibórsav, tetrakisz-palládium-trifenilfoszfín, orto-ftáldialdehid, 4-aminotiofenol, 3-aminotiofenol (Sigma-Aldrich, Németország) és β -D-glükóz-pentaacetát (Fluka, Németország)) további tisztítás nélkül használtuk. A poli(etilén-glikol)-monometil-étert (Fluka, Németország, $M_n=1100$ g/mol) és a poli(etilén-glikol)t (Sigma-Aldrich, Németország, $M_n=1540$ g/mol) egy éjszakán keresztül vákuum-száritószekrényben száritottuk.

Az optikai vizsgálatokhoz használt analitikai reagens tisztaságú oldószereket (aceton, diklórmetán, hexán, 2-propanol, toluol, kloroform, etil-acetát, etanol (Molar Chemicals, Magyarország), ciklohexán, 1,4-dioxán (Reanal, Magyarország)) felhasználás előtt desztillációval tisztítottuk, a HPLC minősítésűeket (acetonitril, tetrahydrofuran, metanol, dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid, piridin (VWR, Németország)), valamint a polimereket (poli(etilén-glikol), poli(propilén-glikol) (Sigma-Aldrich, Németország)) tisztítás nélkül használtuk.

A tömegspektrometriás vizsgálatokhoz (2,5-dihidroxibenzoésav, 1,8-dihidrox-9(10H)-antracén, nátrium-trifluoracetát, ezüst-trifluoracetát (Sigma-Aldrich, Németország)) és az NMR-spektrumok felvételéhez (kloroform-d, dimetil-szulfoxid- d_6 (Merck, Németország)) a vegyszereket tisztítás nélkül használtuk fel.

3.2. Vizsgálati módszerek

3.2.1. Mágneses magrezonancia (NMR) spektroszkópia

Az ^1H (360 MHz) és ^{13}C NMR (90,54 MHz) spektrumokat Bruker DRX-360

típusú spektrométeren vettük fel szobahőmérsékleten, deuterált kloroformban (CDCl_3) illetve dimetil-szulfoxidban (DMSO-d_6) oldva. A kémiai eltolódásokat az oldószerhez adott Me_4Si -hoz ($\delta=0,00$ ppm ^1H esetében), illetve magához az oldószer jeléhez (CDCl_3 : $\delta=77,00$ ppm ^{13}C esetében) igazítottuk. A 2D Hetero Single Quantum Coherence (HSQC), Rotational Overhauser Effect Spectroscopy (ROESY), Total Correlation Spectroscopy (TOCSY), Heteronuclear Multiple Bond Correlation (HMBC) méréseket Bruker DRX-500 (500,13 MHz) készüléken végeztük, 293 K hőmérsékleten.

3.2.2. MALDI-TOF tömegspektrometria

A MALDI MS méréseket egy repülési idő (TOF) tömeganalizátorral felszerelt Bruker BIFLEX IIITM tömegspektrométeren végeztük 19 kV gyorsító feszültség mellett, pulzáló ionáram (PIETM) alkalmazásával. A készüléket reflektoron módban (20 kV) használtuk és pozitív ionokat detektáltunk. A lézer deszorpciót 4 Hz frekvenciával pulzáló nitrogén lézer (337 nm, 3 ns pulzushossz, $106\text{--}107$ W/cm²) végezte, 500 lövést összegeztünk. A mintákat 2,5-dihidroxi-benzoészav vagy ditranol mátrix (20 mg/ml), a vizsgálandó oldat (10 mg/ml) és nátrium- vagy ezüst-trifluor-acetát ionizáló (5 mg/ml) tetrahidrofuránban készült oldatának 50:10:5 arányú elegyítésével készítettük.

3.2.3. ESI-HRMS tömegspektrometria

A vegyületek ESI-HRMS vizsgálatát elektroporlasztásos kvadrupol repülési idő MS/MS (ESI-QqTOF) készüléken végeztük. Az MS mérések ESI ionforrással szerelt Bruker MicroTOF-Q típusú QqTOF MS műszeren történtek. A mintaoldatokat 3 μL /perc áramlási sebességgel közvetlenül az ESI ionforrásba juttattuk egy automata fecskendő adagolóval (Cole-Parmer Ins. Co.). A szárító gáz (N_2) hőmérsékletét állandó 180 °C-on tartottuk. Az ESI ionforrásra 4 kV feszültséget kapcsolunk. A spektrumokat nátrium-trifluoracetát oldatból elektroporlasztással képződő só-klaszterekre kalibráltuk (külső kalibráció).

A felvett tömegspektrumokat a Bruker Data Analysis 3.4 szoftverével értékeltük ki. A mért monoizotópos tömegek és izotópeloszlások jó egyezést mutattak az adott vegyületek szerkezeti képletei alapján számoltakkal.

3.2.4. UV-Vis spektrofotometria és spektrofluorimetria

Az UV-Vis spektrumokat egy HP 8453 diódasoros spektrofotométerrel vettük fel, 1 cm optikai úthosszal rendelkező kvarc küvettában, melybe 3,00 cm³ oldatot

mértünk.

A fluoreszcenciás méréseket a 4.3. és 4.4. fejezetekben bemutatott vegyületek esetén egy Jobin Yvon SPEX FluoroMax spektrofluoriméteren, míg a 4.1. fejezetben ismertetett ICAN-származékok vizsgálatát egy Xe-lámpa fényforrással szerelt Jasco FP-8200 spektrofluoriméteren végeztük. A gerjesztési és az emissziós spektrumokat szobahőmérsékleten, 2,5 nm gerjesztési és 5,0 nm emissziós sáv szélesség mellett, 100 nm/perc sebességgel vettük fel. A fluoreszcenciás kvantumhasznosítási tényezők számításához a kinin-szulfát 0,1 mol/dm³ koncentrációjú kénsavoldatban készült, ismert abszolút kvantumhasznosítási tényezővel ($\Phi_n = 55\%$) rendelkező oldatát használtuk vonatkoztatási alapként. Az UV-Vis és a fluoreszcenciás mérésekhez a vizsgált vegyületből 0,2 mg/cm³ koncentrációjú törzsoldatot készítettünk az adott oldószerben, melyet 4,00 mg/dm³-re és 0,800 mg/dm³-re hígítottunk (fluoreszcenciás méréshez csak az utóbbit használtuk).

3.2.5. Gélpermeációs kromatográfia (GPC)

A gélpermeációs kromatogramokat THF-ban vettük fel, a 4.2. és 4.3. fejezetekben tárgyalt polimerek esetén 0,5 ml/perc áramlási sebesség mellett 35 °C hőmérsékleten, négy gél kolonnával (4,6 x 300 mm, 4,6 μ m Styragel kolonnák: HR 0,5, 1, 2 és 4), Waters Alliance e2695 HPLC pumpával és Waters 2414 törésmutató detektorral szerelt Waters kromatográfival, míg a 4.4. fejezetben bemutatott polimerek esetén 0,6 ml/perc áramlási sebesség mellett 35 °C hőmérsékleten, négy gél kolonnával (7,8 x 300 mm, 7 μ m Ultrastyrigel kolonnák: 500, 103, 104 és 105 Å), Waters 600 HPLC pumpával és Waters 410 törésmutató detektorral felszerelt Waters kromatográfival. Az előállított polimerek GPC-vel meghatározott molekulatömegei és molekulatömeg-eloszlásai meghatározásához polisztirolt standardot használtunk.

3.2.6. Dinamikus fényszórás fotometria (DLS)

A dinamikus fényszórás fotometriás méréseket egy Brookhaven BI-9000 digitális korrelátorral és termosztált goniométerrel felszerelt műszeren végeztük. Fényforrásként egy $\lambda = 533$ nm hullámhosszon működő, szilárdfázisú, függőleges irányban polarizált lézert használtunk. A részecskeméret-eloszlást 90°-os szóródási szögénél határoztuk meg, a nemnegatív legkisebb négyzetek elvének felhasználásával. A mintákból készült hígított vizes oldatsorozatokat 1 μ m-es szűrőn szűrtük, és 12 óra állás után mértük le, hogy az egyensúlyi állapot beálljon.

3.2.7. Optikai és pásztázó, transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatok

Az optikai mikroszkópos vizsgálatokat egy Olympus Provis AX-70/A fluoreszcenciás mikroszkóppal hajtottuk végre, egy Olympus Camedia 4040 digitális fényképezőgéppel felszerelve, x40 és x100 olajimmerziós objektívekkel. A fluoreszcenciás vizsgálatokat 320-360 nm-es gerjesztőfény-szűrő segítségével kiviteleztük.

A TEM-felvételeket egy 200 kV feszültségen üzemelő JEOL 2000 FX-II pásztázó, transzmissziós elektronmikroszkóp segítségével készítettük. A mintából a megfelelő oldószerrel 1 %(m/m)-os oldatot készítettünk, ezt egy 50 nm vastag amorf szénhártyára vittük fel, amit szárítás után a réz mikrorács mintatartóra helyeztünk.

3.3. Szintézisek

3.3.1. 1-amino-5-izocianonaftalin

Egy hűtővel, csepegtetőtölcsérral, gázbevezetővel és mágneses keverővel felszerelt 250 ml-es háromnyakú lombikban 3,00 g (19,0 mmol) 1,5-diaminonaftalint oldunk 30 ml kloroform, 20 ml toluol és 10 ml etanol elegyében. A kevertetett elegyhez óvatosan hozzácsepegtetjük 12,0 g (0,214 mmol) kálium-hidroxid 50 ml vizes oldatát, és argon alatt, erőteljes kevertetés mellett 12 órán keresztül forraljuk. Lehűlés után 100 ml acetont adunk a reakcióelegyhez, választótölcsérben elválasztjuk a szerves fázist, amit utána háromszor vízzel mosunk, majd vízmentes magnézium-szulfáton szárítjuk. Az oldószert rotációs vákuumbepárlón ledesztilláljuk, a maradékot normál fázisú szilikagéllel töltött kromatográfiás oszlopon tisztítjuk diklórmetán eluent használva. A termék halványsárga, kristályos anyag (kitermelés: 0,32 g, 9,9 %). A reakció melléktermékeként 1,5-diizocianonaftalin is számottevő mennyiségben képződött, melyet az oszlop-kromatográfiás elválasztás után tisztán nyertünk ki, fehér, kristályos anyagként (0,11 g, 3,4 %).

MS (EI) m/z : 168 (M^+ , 100 %; a kapott tömegspektrum 90 % egyezést mutatott a NIST05 adatbázisban szereplő 1-amino-4-cianonaftalin vegyületével). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ_{H} = 4.24 (2H, s, NH_2), 6.87 (1H, dd, $J=7.5$ and 0.8 Hz, H_2), 7.39 (1H, dd, $J=7.4$ and 8.5 Hz, H_3), 7.46 (1H, dd, $J=7.5$ and 8.3 Hz, H_7), 7.57 (1H, d, $J=7.3$ Hz, H_6), 7.63 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H_8), 7.88 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H_4) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ_{C} = 109.6 (C_2), 112.0 (C_4), 120.7 (C_8), 121.5

(C₇), 121.6 (C₉), 122.5 (C₆), 126.3 (C₃), 126.8 (C₁₀), 139.8 (C₁,C₅), 162.9 (C_{NC}) ppm. IR (KBr tabletta) $\bar{\nu}_{max} = 3470, 3430, 3380, 3353$ (s, N-H), 2121 (s, NC), 3241, 3064, 3046, 3023, 2923 (m, Ar-H) cm⁻¹.

3.3.2. 1-N-alkilamino-5-izocianonaftalinok

Egy mágneses keverővel felszerelt 250 ml-es gömblombikban 1,00 g (5,94 mmol) 1-amino-5-izocianonaftalint oldunk 100 ml foszfor-pentoxidról frissen desztillált dimetil-formamidban, és 0,670 g (11,9 mmol) kálium-hidroxidot adunk hozzá. Az elegyhez 1,11 ml (17,8 mmol) metil-jodidot vagy 2,57 ml (29,7 mmol) illetve 5,14 ml (59,4 mmol) allil-bromidot* mérünk, majd argonnal átöblítjük, és gumi szeptummal lezárjuk. A reakcióelegyet fénytől védve, szobahőmérsékleten kevertetjük. 2 nap reakcióidő után 200 ml diklórmetán és 5 %-os ammónia-oldatot adunk hozzá, ötször vízzel extraháljuk, majd a szerves fázist vízmentes magnézium-szulfáton szárítjuk. Az oldószert rotációs vákuumbepárló segítségével ledesztilláljuk, a maradékot normál fázisú szilikagéllel töltött oszlopon kromatografáljuk, hexán:diklórmetán = 1:1 (V/V) eluent használva.

*Metil-jodid segítségével 1-N,N-dimetilamino-5-izocianonaftalin állítható elő. A termék világoszöld, viaszszerű anyag (kitermelés: 295 mg, 25 %). Allil-bromid használata esetén 1-N-allilamino- és 1-N,N-diallilamino-5-izocianonaftalin keverékét kapjuk. Az allil-bromid főlegével a mono- és diallilezett termékek aránya jól szabályozható. 5 mólekvalens allil-bromidot használva 452 mg mono- (aransárga kristályok) és 368 mg diallil-származékot (világoszöld viszkózus olaj) kaptunk (62 % teljes kitermelés). 10 mólekvalens allil-bromid alkalmazása esetén 96 mg mono- és 740 mg diallil-származékot sikerült előállítani (58 % teljes kitermelés).

1-N,N-dimetilamino-5-izocianonaftalin: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta_H = 8.29$ (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, Ar), 7.83 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, Ar), 7.55 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, Ar), 7.41 (dd, $J = 8.5, 7.4$ Hz, 1H, Ar), 7.15 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, Ar), 2.88 (s, 6H, NCH₃) ppm.

¹³C{¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃) $\delta_C = 167.15$ (Ar-NC), 151.75 (quart. Ar), 129.70 (quart. Ar), 129.41 (quart. Ar), 128.22 (Ar), 126.42 (Ar), 124.70 (Ar), 124.11 (Ar), 117.58 (Ar), 115.68 (Ar), 45.45 (NCH₃) ppm.

1-N-allilamino-5-izocianonaftalin: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta_H = 7.88$ (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, Ar), 7.46-7.59 (m, 3H, Ar), 7.36 (dd, $J = 8.4, 7.5$ Hz, 1H, Ar), 6.70 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, Ar), 6.13 – 5.97 (m, 1H, Allil -CH), 5.37 (dd, $J = 17.2, 1.5$ Hz, 1H, Allil =CH₂), 5.25 (dd, $J = 10.3, 1.3$ Hz, 1H, Allil =CH₂), 4.54 (s, 1H, NH), 3.95 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, Allil -CH₂-) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{C}} = 167.07$ (quart. Ar-NC), 143.78 (quart. Ar), 134.71 (Ar), 129.31 (quart. Ar), 129.13 (Allil-CH), 124.73 (Ar), 123.90 (quart. Ar), 123.58 (Ar), 122.01 (Ar), 117.27 (Allil $=\text{CH}_2$), 112.19 (Ar), 106.35 (Ar), 46.86 (Allil $-\text{CH}_2-$) ppm.

1-N,N-diállilamino-5-izocianonaftalin: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.37$ (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, Ar), 7.89 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar), 7.63 – 7.51 (m, 2H, Ar), 7.43 (dd, $J = 8.6, 7.4$ Hz, 1H, Ar), 7.19 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, Ar), 5.76 – 5.90 (m, 2H, Allil-CH), 5.22 (dd, $J = 17.3, 1.5$ Hz, 2H, Allil $=\text{CH}_2$), 5.15 (dd, $J = 10.3, 1.4$ Hz, 2H, Allil $=\text{CH}_2$), 3.77 (dd, $J = 4.8, 1.2$ Hz, 4H, Allil $-\text{CH}_2-$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{C}} = 167.05$ (quart. Ar-NC), 148.55 (quart. Ar), 134.64 (Ar), 130.65 (quart. Ar), 129.71 (quart. Ar), 127.77 (Allil-CH), 126.13 (Ar), 124.77 (Ar), 124.40 (Ar), 119.46 (Ar), 118.21 (Ar), 117.85 (Allil $=\text{CH}_2$), 56.57 (Allil $-\text{CH}_2-$) ppm.

3.3.3. 5-hidroxi-[1,10]-fenantrolin

Egy hűtővel és mágneses keverővel felszerelt 100 ml-es gömblombikban 1,00 g (5,1 mmol) 5,6-epoxi-5,6-dihidro-[1,10]-fenantrolint oldunk 20 ml 96 %-os kénsavban, argon alatt. Az oldatot $100\text{ }^\circ\text{C}$ -ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten kevertetjük egy órán keresztül, majd hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni, és 20 g jégre öntjük. A lehűlt elegyet jégfürdőbe helyezük, és 50 %-os NaOH-oldattal titráljuk pH=7 eléréséig, miközben a hőmérsékletét nem engedjük $5\text{ }^\circ\text{C}$ fölé emelkedni. A vízdoldhatatlan termék semleges pH-n vörösesbarna porként kicsapódik az elegyből, ezt leszűrjük, többször hideg vízzel mossuk, és vákuumban szárítjuk (kitermelés: 0,83 g, 83 %)¹⁵⁹.

^1H NMR (360 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{H}} = 8.95$ (dd, $J = 4.7, 1.3$ Hz, 2H), 8.05 (dd, $J = 7.6, 1.3$ Hz, 2H), 7.44 (dd, $J = 7.6, 4.8$ Hz, 2H), 7.31 (s, 1H), 4.66 (s, 1H) ppm.

3.3.4. Hidroxi-telekelikus poliizobutilének

Az α,ω -dihidroxi-poliizobutilén (HO-PIB-OH, $M_n=2000$ g/mol, MWD=1,22) és az α -izobutil- ω -hidroxi-poliizobutilén (PIB-OH, $M_n=1000$ g/mol, MWD=1,19) előállítása az Alkalmazott Kémiai Tanszéken kidolgozott, a hivatkozott irodalomban ismertett receptek alapján történt^{160,161}.

3.3.5. ω -klór-poli(etilén-glikol)-monometil éter (mPEG-Cl) és α,ω -diklór-poli(etilén-glikol) (Cl-PEG-Cl)

Egy hűtővel és mágneses keverővel felszerelt 250 ml-es gömblombikban 5,00 g

(4,5 mmol) PEG-monometil étert illetve 5,00 g (3,3 mmol) PEG 1540-et oldunk 100 ml toluolban, majd 1,65 ml tionil-kloridot adunk hozzá, és 3 napig kevertetjük 70 °C hőmérsékleten. Ezután az oldószert és a tionil-klorid feleslegét rotációs vákuumbepárlón ledesztilláljuk, majd a szilárd nyersterméket 30 ml toluolban újra feloldjuk, és szárazra pároljuk. A műveletet addig ismételjük, míg már nem érződik az anyagon a tionil-klorid szaga (kitermelés: 4,5 g, 90 %).

3.3.6. α,ω -dibróm telekelikus poliizobutilén (Br-PIB-Br) és α -izobutil- ω -bróm-poliizobutilén (PIB-Br)

Egy mágneses keverővel ellátott 100 ml-es háromnyakú lombikba 2,00 g (1,0 mmol) dihidroxi-telekelikus poliizobutilént ($M_n=2000$ g/mol) illetve 2,00 g (2,0 mmol) monohidroxi-PIB-et ($M_n=1000$ g/mol) oldunk 50 ml diklórmétánban, és 1,00 g (3,0 mmol) széntetrabromidot adunk hozzá. A kevertetett elegyet 0 °C-ra hűtjük, és 0,79 g (2,9 mmol) trifenil-foszfint adunk hozzá kis részletekben, 30 perc alatt, majd hagyjuk szobahőmérsékletűre melegedni, és tovább kevertetjük egy éjszakán keresztül. Az oldószert vákuumban eltávolítjuk, a maradékot 20 ml hexánban szuszpendáljuk, majd leszűrjük. A tiszta hexános oldathoz ezután annyi metanolt öntünk, hogy a poliizobutilén teljes mennyisége kicsapódjon, majd az oldószerkeletet dekantáljuk. A hexánban való oldást követő metanolos kicsapást még kétszer megismételjük, majd a megtisztított polimert vákuumban szárítjuk (kitermelés: 1,97 g, 93 %).

3.3.7. Poli(etilén-glikol)- α -monometil- ω -5-[1,10]-fenantrolin éter (mPEG-phen) és poli(etilén-glikol)-di-5-[1,10]-fenantrolin éter (phen-PEG-phen)

Általános eljárás PEG-fenantrolin éterek előállítására. Egy mágneses keverővel ellátott 50 ml-es gömblombikban 0,63 g (3,4 mmol) 5-hidroxi-[1,10]-fenantrolint oldunk 12,5 ml vízmentes DMF-ben, folyamatos kevertetés mellett, nitrogén alatt. Az elegyhez 0,14 g (3,5 mmol) nátrium-hidridet adunk, és további 15 percig kevertetjük. Ezután hozzásepegtetjük a 2,00 g PEG-klorid (mono- (1,8 mmol) vagy diklorid (1,3 mmol)) 12,5 ml vízmentes DMF-ben készült oldatát. Az elegyet 70 °C-ra melegítjük, és 2 napig kevertetjük ezen a hőmérsékleten, azután szárazra pároljuk. A nyersterméket fordított fázisú (C18) szilikagéllal töltött oszlopon kromatografáljuk: az elúciót metanol:víz = 1:1 (V/V) eleggyel kezdjük, majd miután az összes színes frakciót eltávolítottuk, metanol:víz = 7:3 (V/V) eluensre váltunk. A frakciók fenantrolin-tartalmát vas(II)-szulfát segítségével követhetjük nyomon, ugyanis az vörös színű vas(II)-fenantrolin komplex képződésével jelzi, ha

megjelenik a fenantrolin-funkcionalizált PEG termék a frakciókban. Elúciós sorrend: fenantrolin→ monofenantrolin-PEG→ difenantrolin-PEG→ elreagálatlan PEG. A megfelelő frakciókat egyesítjük, vákuumban bepároljuk. A kitermelés jellemzően 20-40 % között változik.

phen-PEG-phen: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta_{\text{H}} = 9.16$ (d, H-2), 9.00 (d, H-9), 8.68 (d, H-4), 8.11 (d, H-7) 7.63 (m, H-8), 7.54 (m, H-3), 6.96 (s, H-6), 3.61 (m, PEG CH_2CH_2), 4.40 (s, phen OCH_2) ppm.

3.3.8. α,ω -dihidroxi-poliizobutilén-5-[1,10]-fenantrolin diéter (phen-PIB-phen) és α -izobutil- ω -hidroxi-poliizobutilén-5-[1,10]-fenantrolin éter (PIB-phen)

Általános eljárás PIB-fenantrolin éterek előállítására. Egy mágneses keverővel ellátott 100 ml-es gömblombikba 0,50 g (2,7 mmol) 5-hidroxi-[1,10]-fenantrolint és 0,11 g (2,8 mmol) nátrium-hidridet mérünk 20 ml vízmentes etanolban oldva, nitrogén alatt. 15 perc szobahőmérsékleten történő kevertetés után 0,5 ekvivalens mennyiségű, 20 ml vízmentes THF-ban oldott poliizobutilén-bromidot (mono- vagy dibromidot) csepegtetünk az elegyhez, majd 2 napon keresztül forraljuk, végül rotációs vákuumbepárlón szárazra pároljuk. A maradékot kevés hexánban oldjuk, majd annyi metanolt adunk hozzá, hogy a polimer teljes mennyisége kicsapódjon. Az oldószerkeletet dekantáljuk, a polimert vákuumban szárítjuk. A nyersterméket normál fázisú szilikagéllal töltött oszlopon tisztíthatjuk: hexános elúcióval az elreagálatlan PIB távolítható el, majd a termékek THF:metanol:ecetsav = 6:4:0,5 (V/V) eleggyel választhatók el. A megfelelő frakciókat egyesítjük, vákuumban bepároljuk. A kitermelés phen-PIB-phen esetén 20 % körüli, míg PIB-phen esetén 40 % körül alakul.

phen-PIB-phen: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta_{\text{H}} = 9.20$ (d, H-2), 9.02 (d, H-9), 8.72 (d, H-4), 8.09 (d, H-7), 7.65 (m, H-8), 7.55 (m, H-3), 7.24 (s, 4H-Ar, PIB iniciátor maradék), 6.93 (s, H-6), 4.07 (m, PIB- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-O-phen}$), 3.94 (m, PIB- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-O-phen}$), 2.24 (m, PIB- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-O-phen}$), 1.41 (s, PIB CH_2 (ismétlődő egység)), 1.10 (s, PIB CH_3 (ismétlődő egység)), 0.77 (s, PIB- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-O-phen}$) ppm.

3.3.9. 1,6-dibróm-2-naftil-(tetra-O-acetil- β -D-glükózid) (P16NP2OH)

Egy 100 ml-es, mágneses keverővel, csepegtetőtölcsérrel és gázbevezetővel ellátott háromnyakú lombikban 1,00 g (3,31 mmol) 1,6-dibróm-2-naftolt valamint 3,88 g (9,93 mmol) β -D-glükóz-pentaacetátot oldunk 30 ml diklórmetánban, és kevertetés közben, folyamatos nitrogénáram mellett hozzáadunk 6,70 ml (53,3

mmol) bór-trifluorid-éterátot, majd szobahőmérsékleten további 16 órát kevertetjük az elegyet, fénytől védve. Ezután 30 ml diklórmetánt adunk hozzá, választótölcsérbe öntjük, és vízzel, NaHCO₃-oldattal, végül telített NaCl-oldattal mossuk, a szerves fázist Na₂SO₄-on szárítjuk, majd vákuumban bepároljuk. A nyersterméket etanolból átkristályosítva fehér tús kristályokat kapunk (kitermelés: 0,91 g, 41 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H = 8,14-8,09 (d, J = 9,1 Hz, 1H, naftalin H-4), 7,99-7,96 (d, J = 1,8 Hz, 1H, naftalin H-5), 7,72-7,67 (d, J = 9,0 Hz, 1H, naftalin H-3), 7,67-7,62 (dd, J = 9,1, 2,0 Hz, 1H, naftalin H-8), 7,44-7,39 (d, J = 9,0 Hz, 1H, naftalin H-7), 5,47-5,40 (dd, J = 9,4, 7,8 Hz, 1H, glükóz H-2), 5,37-5,28 (t, J = 9,3 Hz, 1H, glükóz H-3), 5,26-5,18 (t, J = 9,50 Hz, 1H, glükóz H-4), 5,16-5,10 (d, J = 7,8 Hz, 1H, glükóz H-1), 4,36-4,19 (ddd, J = 37,5, 5,2, 2,6 Hz, 2H, glükóz CH₂), 3,92-3,84 (ddd, J = 9,9, 5,2, 2,5 Hz, 1H, glükóz H-5), 2,12, 2,09, 2,06, 2,05 (s, 12H, glükóz CH₃COO) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ_C = 20,6 (glükóz acetyl CH₃), 61,9 (glükóz CH₂), 68,2 (glükóz C-4), 70,9 (glükóz C-2), 72,2 (glükóz C-3), 72,5 (glükóz C-5), 100,4 (glükóz C-1), 111,7 (naftalin C-1), 119,4 (naftalin C-3), 119,7 (naftalin C-6), 127,9 (naftalin C-8), 128,7 (naftalin C-5), 129,9 (naftalin C-7), 131,2 (naftalin C-4), 131,5 (naftalin C-10), 132,1 (naftalin C-9), 151,6 (naftalin C-2), 169,3, 170,2, 170,5 (glükóz acetyl CO) ppm.

3.3.10. Poli(2-(tetra-O-acetil-glükopiranozil)-1,6-naftalén-1,4-fenilén)

Egy hűtővel, szeptummal, gázbevezetővel és mágneses keverővel ellátott 100 ml-es háromnyakú lombikba 10 ml 1 M-os vizes NaHCO₃-oldatot és 30 ml THF-t töltünk, mely elegyen 30 percig nitrogént buborékoltatunk keresztül gázmentesítés végett, majd nitrogén alatt 3 órán keresztül forraljuk. Közben egy hasonlóképpen felszerelt 50 ml-es háromnyakú lombikba nitrogén alatt 0,458 g (0,725 mmol) 1,6-dibróm-2-naftil-(tetra-O-acetil-β-D-glükózid)-ot, 0,100 g (0,604 mmol) benzol-1,4-dibórsavat és 0,035 g (0,030 mmol) tetrakis(trifenilfoszfin)-palládium(0) (Pd(PPh₃)₄) katalizátort mérünk, végül 25 ml-t adunk hozzá a másik lombikban készített oldószerkelegetől fecskendővel, a szeptumon keresztül. A reakcióelegyet 4 napon keresztül forraljuk erőteljes kevertetés mellett, nitrogén alatt, sötétben. Ezután a kivált fekete kristályokat kiszűrjük, a szűrletről a szerves oldószert az eredeti térfogat kb. 1/10-ed részéig vákuumban lepároljuk, a kivált barna csapadékot leszűrjük, majd THF-ban oldjuk, újra leszűrjük, és a szűrletet rotációs vákuumbepárlón szárazra pároljuk. A termék sötétbarna, kristályos (kitermelés:

0,231 g, 70 %; $M_n=1570$ Da, $M_w/M_n=1,58$).

3.3.11. Poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén)

Egy mágneses keverővel felszerelt 250 ml-es gömblombikban 0,200 g poli(2-(tetra-O-acetil-glükopiranozil)-1,6-naftalén-1,4-fenilén)-t oldunk 100 ml metanolban, az elegyhez katalitikus mennyiségű nátrium-metilátot adunk, és szobahőmérsékleten kevertetjük 1 napon keresztül. Az elegyet rotációs vákuumbepárlón betöményítjük, és vízzel kicsapjuk a polimert, amit azután leszűrünk. A nyersterméket normál fázisú szilikagéllel töltött kromatográfiás oszlopon tisztíthatjuk: THF eluenssel eltávolíthatók a szennyezők, metanollal pedig a terméket eluálhatjuk. A megfelelő frakciókat egyesítjük, vákuumban bepároljuk. Halványsárga kristályokat kapunk (kitermelés: 0,104 g, 61 %; $M_n=1690$ Da, $M_w/M_n=1,34$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 -DMSO): $\delta_{\text{H}} = 8,34$ -8,09 (naftalin H-5), 8,07-7,97 (benzol H-2, 6), 7,96-7,84 (benzol H-3, 5), 7,81-7,70 (naftalin H-4, 8), 7,71-7,55 (naftalin H-7), 7,54-7,45 (naftalin H-1, 3), 5,12-4,39 (glükóz H-1, OH), 3,90-3,74 (glükóz CH_2), 3,71-3,54 (glükóz H-5), 3,50-3,12 (glükóz H-2-4) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 61,8$ (glükóz CH_2), 70,7 (glükóz C-4), 74,4 (glükóz C-3), 77,9 (glükóz C-2), 78,1 (glükóz C-5), 101,8 (glükóz C-1), 115,3 (naftalin C-1), 118,2 (naftalin C-3), 125,6 (naftalin C-10), 126,6 (benzol C-2, 6), 127,4 (naftalin C-7), 127,8 (naftalin C-5), 127,9 (naftalin C-8) 128,3 (benzol C-3, 5), 130,0 (naftalin C-4), 135,8 (naftalin C-9), 136,4 (benzol C-1, 4), 148,4 (naftalin C-6), 152,8 (naftalin C-2) ppm.

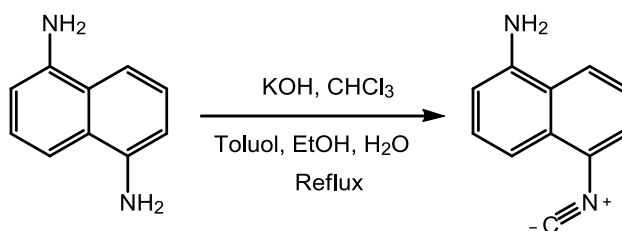
3.3.12. Poli[(1,2-izoindolén)-(1-szulfán-4-fenilén)] és poli[(1,2-izoindolén)-(1-szulfán-3-fenilén)]

Egy hűtővel, csepegtetőtölcsérrel, gázbevezetővel és mágneses keverővel felszerelt 250 ml-es háromnyakú lombikba 0,466 g (3,73 mmol) 4- illetve 3-aminotiofenolt mérünk, és 100 ml acetonitrilben oldjuk. A kevertetett oldathoz lassan hozzácsepegtetjük 0,500 g (3,73 mmol) orto-ftálaldehid 50 ml acetonitrilben készült oldatát, majd 4 órán keresztül nitrogén alatt forraljuk. Sárga kristályok képződnek, melyek a lombik falára rakódnak. Miután az elegy kihűlt leszűrjük, háromszor acetonitrillel mossuk, a szüredéket vákuumban szárítjuk. A termék citromsárga por (kitermelés: 0,66 g, 79 % az 1,4-fenilén, míg 0,21 g, 25 % az 1,3-fenilén termék esetében).

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Új, amino-izocianonaftalin alapú fluoroforok előállítása és szolvatokróm tulajdonságaik*

Az 1-naftilamin egy jól ismert fluorofor, szolvatokróm tulajdonsága a szakirodalomból régóta ismert^{162,163}, így magas kvantumhasznosítási tényezője is, azonban emissziós maximuma a legtöbb oldószerben az UV színtartományba esik, így szabad szemmel nem vizsgálható. Ezenkívül Stokes-eltolódásai is viszonylag kis értékűek ($\sim 3600 \rightarrow 7000 \text{ cm}^{-1}$, hexán \rightarrow metanol). Kutatócsoportunk olyan új, nagy hatékonyságú, naftalin alapú fluorofor előállítását tűzte ki célul, mely donorként amin, akceptoroként izocianid csoportot tartalmaz a molekulán. Az 1-amino-5-izocianonaftalint (ICAN) 1,5-diaminonaftalinból állítottuk elő kloroformból nyert diklórkarbénal. A reakció a 13. ábrán látható. Az 1-amino-5-izocianonaftalin és a vele analóg szerkezetű vegyületek, az 1,5-diamino- és 1,5-diizocianonaftalin THF-ban felvett fluoreszcencia spektrumai a 14. ábrán találhatóak.

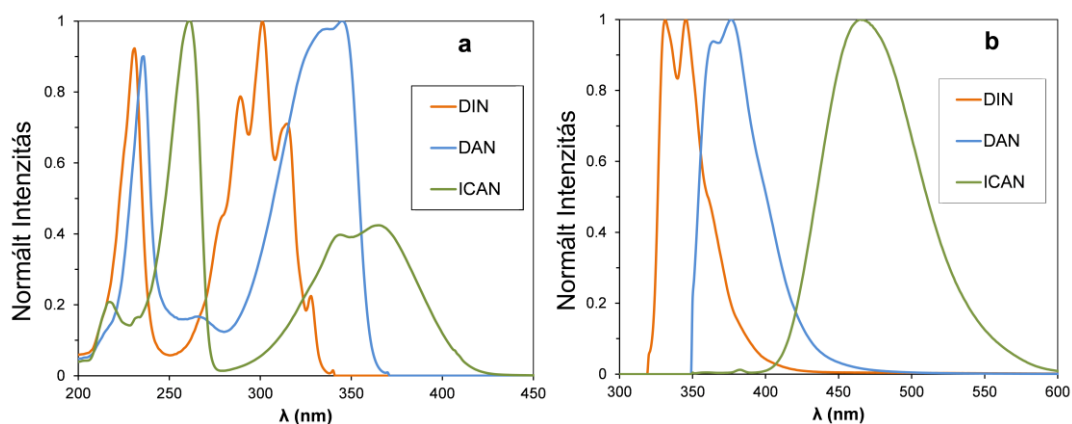


13. ábra. Az 1-amino-5-izocianonaftalin előállítása

Ahogy az az ábrán is látható, mind az 1,5-diamino, mind az 1,5-diizocianonaftalin emissziós maximumai a 400 nm alatti, UV-tartományban foglalnak helyet. Az 1-aminonaftalin emissziós maximuma THF-ban már 405 nm-nél van, míg az ICAN emissziós csúcsa ennél is jóval nagyobb mértékű vörös irányú eltolódással rendelkezik, a kék szín tartományában, 464 nm-nél helyezkedik el. Az emissziós maximum közel 60 nm-es eltolódása az izocianid csoport bevitelével magyarázható a naftalin 5-ös helyzetében. Az ICAN gerjesztési maximumai szintén nagyobb hullámhosszaknál találhatóak, mint a három másik vegyület esetében. Az ICAN

*A fejezet a következő közleményeken alapul: Rácz, D., Nagy, M., Mándi, A., Zsuga, M., Kéki, S. *J. Photoch. Photobiol. A* **2013**, 270, 19-27.; Nagy, M., Rácz, D., Lázár, L., Purgel, M., Ditrói, T., Zsuga, M., Kéki, S. *ChemPhysChem* **2014**, 15, 3614-3625.

gerjesztési spektrumának alakja az 1,5-diaminonaftalinéhoz hasonló, ugyanis mindkettőnél van egy dupla csúcs 300 nm fölött, ami két rezgési energiaszintről történő elektronátmenet egyidejű jelenlétével értelmezhető. Az 1,5-diizocianonaftalin második gerjesztési sávja ugyanakkor öt rezgési energiaszinthez tartozó keskenyebb csúcs egymásra szuperponálódása, mely egy merevebb szerkezetre enged következtetni. Az ICAN esetében ezenkívül még a viszonylag nagy Stokes-eltolódás (7564 cm^{-1}) is szembetűnő lehet, mely polárosabb oldószerekben, például metanolban még nagyobb értékű, így 365 nm-es UV gerjesztő fényforrást alkalmazva a kibocsátott fény színe a THF-ban tapasztalt kékről metanolban zöldre változik. Az ICAN nagy Stokes-eltolódását és a szolvatokróm tulajdonságait a molekulán lévő amin és izocianid csoportok közötti töltésátvitellel magyarázzuk. A feltevést igazolandó, mélyrehatóan tanulmányoztuk az ICAN UV-látható abszorpciós és fluoreszcenciás tulajdonságait.



14. ábra. Az 1,5-diizocianonaftalin (DIN), az 1,5-diaminonaftalin (DAN) és az 1-amino-5-izocianonaftalin (ICAN) gerjesztési (a) és emissziós (b) spektruma

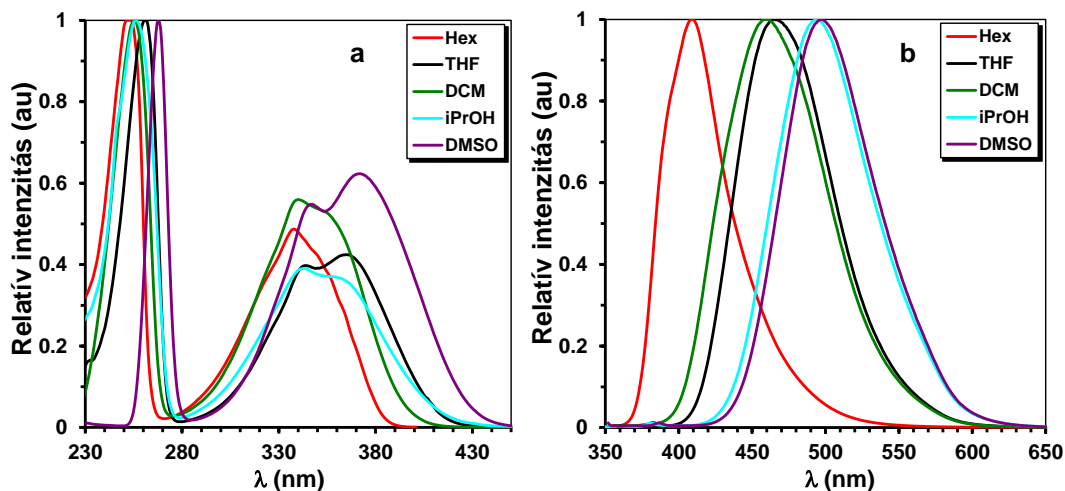
4.1.1. UV-látható abszorpciós és egyensúlyi fluoreszcenciás tulajdonságok

A különféle oldószerben oldott 1-amino-5-izocianonaftalin UV-látható abszorpciós és gerjesztési spektrumában két fő sávot találunk, 260 nm körül és 340-360 nm között (az abszorpciós spektrumok megegyeznek a gerjesztési spektrumokkal). Az 1-amino-5-izocianonaftalin gerjesztési spektrumainak jellemző adatai az 1. táblázatban találhatóak összegyűjtve, a gerjesztési spektrumok néhány kiválasztott oldószerben pedig a 15. ábrán láthatók.

1. táblázat. A különböző oldószerekben oldott 1-amino-5-izocianonaftalin gerjesztési maximumai

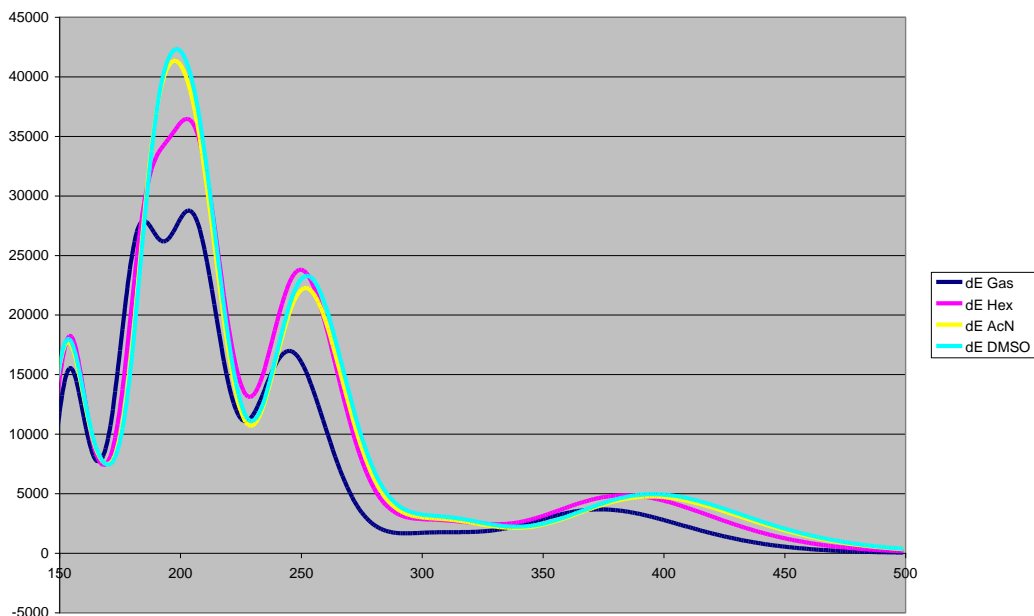
	Oldószer*	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)
1	Hexán	252	338	350
2	Toluol	n/a	341	354
3	1,4-Dioxán	259	343	360
4	Tetrahidrofurán (THF)	261	344	365
5	Etilacetát	260	342	360
6	Diklórmétán	255	340	356
7	Kloroform	254	340	358
8	Poli(propilénglikol) (PPG, M _n =1000 g/mol)	251	345	365
9	Aceton	n/a	345	364
10	Piridin	n/a	347	368
11	Dimetilformamid (DMF)	269	346	369
12	Acetonitril	257	342	361
13	Poli(etilénglikol) (PEG, M _n =400 g/mol)	265	345	367
14	Dimetilszulfoxid (DMSO)	268	347	372
15	2-Propanol	256	343	361
16	Metanol	256	342	365
17	Víz	255	336	-

* Az oldószerek a bennük mért Stokes-eltolódás szerinti növekvő sorrendben szerepelnek a táblázatban



15. ábra. Az 1-amino-5-izocianonaftalin gerjesztési (a) és emissziós (b) spektruma hexánban (Hex), tetrahidrofuránban (THF), diklórmétánban (DCM), 2-propanolban (iPrOH) és dimetil-szulfoxidban (DMSO)

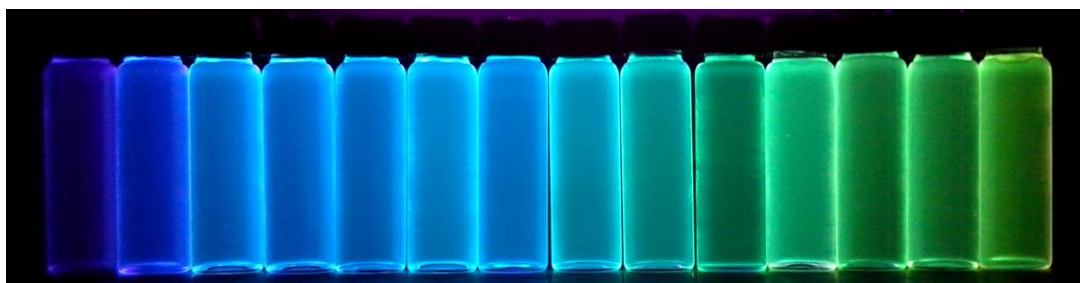
A táblázat adataiból és az ábráról jól látszik, hogy az apolárosaktól a polárosabb oldószerek felé haladva az abszorpciós sávok kismértékben vörös irányba tolódnak. Ez a jelenség a 16. ábrán látható számított spektrumon is megfigyelhető.



16. Az ICAN B3LYP/TZVP szerint számított abszorbancia spektrumai vákuumban, PCM/hexánban, PCM/acetonitrilben és PCM/DMSO-ban, optimált geometria szerint, azonos szintekre. A spektrumok nincsenek skálázva, sem méretezve.

A 251 és 269 nm közötti első abszorpciós sáv S_0 - S_2 átmenetként azonosítható. A második és a harmadik sávok rendre a 336-347 nm és a 350-373 nm közötti tartományokban foglalnak helyet. Ez utóbbiaknak nem csak helyzete, hanem alakja is változik az oldószer polaritásával, ahogyan az a 15. ábrán is megfigyelhető. Ez a két csúcs az S_0 - S_1 átmenetnek tulajdonítható, melyhez különböző rezgési energiaszintekről történő átmenetek is kapcsolódnak. A második és a harmadik csúcs maximumai közötti, átlagosan közel 1500 cm^{-1} -es különbség a C=C kötés rezgési nyújtómozgásának feleltethető meg. Az optimált konformer UV-spektrumainak számításához alkalmazott elmélet mindhárom szintjén csupán egy kisebb energiájú átmenetet eredményezett, ami megerősíti az elméletünket, hogy ezen átmenet felhasadása különböző rezgési energiaszintek jelenlétének köszönhető. Érdeemes még megjegyezni, hogy a második elnyelési sávra meghatározott moláris abszorpciós együttható (ϵ) közel azonos a különböző polaritású oldószerekben, értéke minden esetben $6000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ körüli. Az 1.

táblázat adataiból jól látszik továbbá az ICAN fluoreszcenciás emissziós maximumának jelentős vörös irányú eltolódása az oldószer polaritásának növelésével. A 15. ábrán lévő fluoreszcencia spektrumokon fellelhető további érdekesség, hogy a hexánban felvett emissziós spektrum a 340-360 nm közé eső gerjesztési sáv “tükörképe”. Az oldószer polaritásának növelésével azonban az emissziós sáv finomszerkezete (a nagyobb hullámhosszknál jelentkező váll) eltűnik. Fontos megjegyezni továbbá, hogy az emissziós csúcsok alakja és a maximális intenzitásokhoz tartozó hullámhosszak függetlenek a gerjesztő fény hullámhosszától, tehát kisebb hullámhosszon (250-260 nm között) gerjesztve is hasonló emissziós spektrumokat kapunk. Az ICAN különböző oldószerekben felvett emissziós spektrumainak legfontosabb jellemzői a 2. táblázatban kerültek összefoglalásra, a 17. ábrán pedig a fluoreszcens tulajdonságok oldószerfüggésének szemléletes bemutatása látható.



17. ábra. A különböző oldószerekben oldott 1-amino-5-izocianonaftalin (ICAN) fluoreszcenciás tulajdonságainak szemléletes bemutatása, 365 nm-es UV-fénnyel gerjesztve. Az oldószerek balról jobbra haladva: hexán, toluol, 1,4-dioxán, diklórmétán, etilacetát, tetrahidrofurán, kloroform, aceton, acetonitril, piridin, dimetilformamid, 2-propanol, metanol, dimetilszulfid.

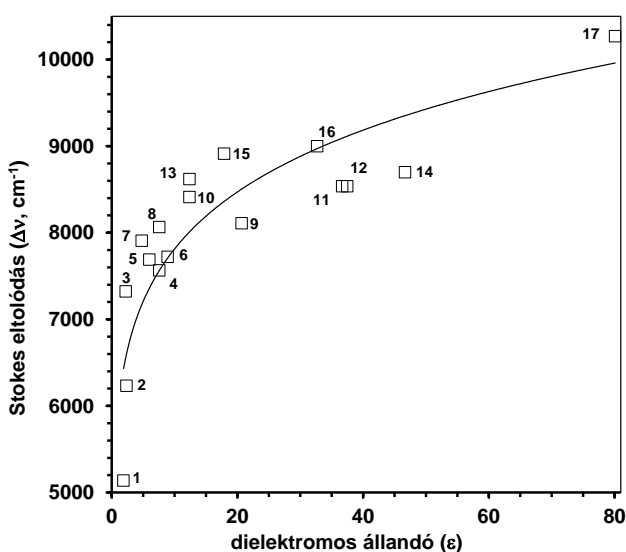
2. táblázat. Az 1-amino-5-izocianonaftalin gerjesztési (λ_{ex}) és fluoreszcenciás emissziós maximumához tartozó ($\lambda_{em,max}$) hullámhosszak, valamint a Stokes-eltolódások és a kvantumhasznosítási tényezők (Φ_F) különböző oldószerekben mérve. A Stokes-eltolódás az abszorpciós (gerjesztési) és az emissziós maximumokhoz tartozó hullámszámok különbsége.

Oldószer*	λ_{ex} (nm)	$\lambda_{em,max}$ (nm)	Stokes-elt. ($\Delta\bar{\nu}$, cm^{-1})	Φ_F
1 Hexán	338	409	5136	0,55
2 Toluol	341	433	6231	0,66
3 1,4-Dioxán	343	458	7320	0,95
4 Tetrahidrofurán (THF)	344	465	7564	0,66
5 Etilacetát	342	464	7688	0,45
6 Diklórmétán	340	461	7720	0,88
7 Kloroform	340	465	7906	0,63
8 Poli(propilénglikol) (PPG, $M_n=1000$ g/mol)	345	478	8065	-
9 Aceton	345	479	8109	0,50
10 Piridin	347	490	8410	0,28
11 Dimetilformamid(DMF)	346	491	8535	0,48
12 Acetonitril	342	483	8536	0,38
13 Poli(etilénglikol) (PEG, $M_n=400$ g/mol)	345	491	8619	-
14 Dimetilszulfoxid (DMSO)	347	497	8698	0,74
15 2-Propanol	343	494	8912	0,40
16 Metanol	342	494	8997	0,54
17 Víz	336	513	10269	0,04

* Az oldószerek a bennük mért Stokes-eltolódás szerint növekvő sorrendben szerepelnek a táblázatban. A Φ_F mérések hibája $\pm 10\%$ -on belüli.

A 17. ábrán és a 2. táblázat adataiból jól látható, hogy a különféle oldószerekben oldott 1-amino-5-izocianonaftalin intenzív fluoreszcenciát mutat, az emissziós maximumhoz tartozó hullámhossz $\lambda=409$ nm-től (kék) $\lambda=513$ nm-ig (zöld) változik. A 2. táblázatból az is kiténik, hogy mind poláros, mind apoláros oldószerben magas kvantumhatásfokot kaptunk, a víz kivételével. A vízben tapasztalható alacsony kvantumhatásfok ($\Phi_F=0,04$) azzal magyarázható, hogy vízben az S_1 -ből S_0 állapotba történő elektronátmenet főleg sugárzásmentes folyamatokkal megy végbe. A 2. táblázat adataiból az is kiderül, hogy az emissziós maximumok az oldószer polaritásával jelentősen változnak (a gerjesztést minden esetben az abszorpciós maximum hullámhosszán végeztük). Az abszorpciós és a gerjesztési

spektrumok korábban említett egyezősége, valamint hogy az emissziós spektrumok függetlenek az alkalmazott gerjesztő fény hullámhosszától, azt jelzi, hogy az elektronátmenet minden gerjesztett állapotból ugyanarra a legalacsonyabb energiájú alapállapotba történik. Első megközelítésben az emissziós maximum és/vagy a Stokes-eltolódás ($\Delta\bar{\nu}$, az abszorpciós ($\bar{\nu}_a$) és emissziós ($\bar{\nu}_e$) maximumok hullámszáma közötti különbség) nagyobb hullámszámok felé történő tolodása az oldószer polaritásának növekedésével magyarázható. Valójában a Stokes-eltolódás és a fluoreszcenciás emisszió maximuma az oldószer növekvő dielektromos állandója miatt tolik a nagyobb hullámszámok felé. Ez az összefüggés az 18. ábrán is megfigyelhető.



18. ábra. Az 1-amino-5-izocianonaftalin (ICAN) Stokes-eltolódásának ($\Delta\bar{\nu}$) változása a dielektromos állandó (ϵ) függvényében. A jelek melletti számok az oldószereket jelölik, az 1. táblázat szerint.

Az oldószer fluoreszcenciás emissziós spektrumra gyakorolt hatását első közelítésben a Lippert-Mataga egyenlettel írtuk le:

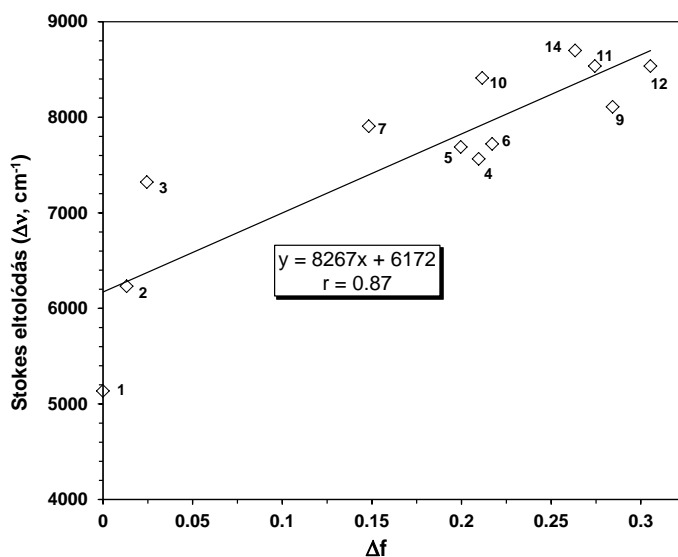
$$\Delta\bar{\nu} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{4\pi\epsilon_0 hca^3} \Delta f + \text{const} \quad (7)$$

ahol $\Delta\bar{\nu}$ a Stokes-eltolódás, (cm^{-1} egységben), μ_e és μ_g rendre a gerjesztett és az alapállapot dipólusmomentuma, h , c és ϵ_0 rendre a Planck-állandó, a fény sebessége vákuumban, és a vákuum permittivitása. a annak a gömb alakú térrésznek a sugara, melyben a fluorofor molekula tartózkodik. Δf az orientációs polarizálhatóság, mely a következőképpen fejezhető ki:

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon - 1} - \frac{n^2}{2n^2 - 1} \quad (7b)$$

ahol ε az oldószer dielektromos állandója, n pedig a törésmutatója.

A 7. egyenlet alapján megszerkeszthető a jól ismert Lippert-Mataga ábra is. Az egyenlet alkalmazásánál azonban figyelembe kell vennünk, hogy az elmélet néhány egyszerűsítő feltételezést tartalmaz: (I) a fluorofor és az oldószer különböző állapotaihoz (gerjesztett- és alapállapot) tartozó dipólusmomentumokat nem befolyásolják a különböző kölcsönhatások. (II) Az emisszió a fluorofor relaxált (legkisebb rezgési energiaszintű) gerjesztett állapotából történik. (III) Az oldószer-molekulák és a fluorofor egyik állapota között sem jöhet létre specifikus kölcsönhatás. Ez utóbbi márpedig nagy valószínűséggel bekövetkezik, ha protikus oldószert használunk, például hidroxid-csoporttal rendelkező, vagy a fluorofor molekulával hidrogénkötés kialakítására képes oldószert. A 2. táblázatban szereplő oldószerek Lippert-Mataga egyenlet szerinti Δf értékeinek felhasználásával megszerkesztett Lippert-Mataga ábra a 19. ábrán látható (a protikus oldószereket kihagytuk).



19. ábra. Az ICAN Stokes-eltolódásának ($\Delta \bar{\nu}$) változása a Δf függvényében (Lippert-Mataga ábrázolás). A jelek melletti számok az 1. táblázat szerinti oldószereket jelölik.

Ahogy a 19. ábrán is látható, a $\Delta \bar{\nu}$ - Δf függvényre elfogadható korrelációval ($r = 0.87$) egyenes illeszthető, melynek meredekségéből a tranziens dipólusmomentumot határozhatjuk meg, vagyis a $\mu_e - \mu_g$ értékét, jó közelítéssel $0,4$ nm-es részecskeátmérőt feltételezve (a részecskeátmérőt az $a_0 = [3M/(4\pi N_{Ap})]^{1/3}$

egyenlet alapján becsültük meg, ahol M a molekulatömeg, N_A az Avogadro állandó, ρ pedig a sűrűség, melyet $\sim 1 \text{ g/cm}^3$ értékűnek vehetünk). A fenti becsléssel élve 7 D körüli $\Delta\mu$ dipólusmomentum-különbséget kapunk, mely érték nagyon közel áll a Prodanéhoz, ami az irodalmi áttekintésben is említett, elterjedten használt szolvatokróm fluorofor^{164,165}. Az acetonitrilben illetve DMSO-ban oldott ICAN molekulára kvantumkémiailag számításokat is végeztünk. Az alap- és a gerjesztett állapot dipólusmomentuma közötti különbség acetonitrilben $\Delta\mu=6,71$ D-nak, DMSO-ban $\Delta\mu=6,73$ D-nak adódott, ami jó egyezést mutat a becsült 7 D-al. A $\Delta\mu$ és a szétvált töltések közötti távolság értékét ($\sim 0,8$ nm) figyelembe véve az is megbecsülhető, hogy az amin nitrogénjétől az izociano-csoport irányába történő töltéseltolódás nem teljes, $\sim \pm 0,2$ értékű töltésszétválás valószínűsíthető a donor (amin) és az akceptor (izocianid) csoportok gerjesztett- és alapállapota között.

Ahogy az korábban is említésre került, a Lippert–Mataga elmélet nem alkalmas a fluorofor és az oldószer közötti specifikus kölcsönhatások figyelembevételére. A Δf paraméter csupán az állandó dipólusmomentummal (ϵ) és a polarizálhatósággal (n) kapcsolatos tulajdonságokat képes számításba venni. Másrészt, bár a Lippert–Mataga ábrázolás alapján egyértelműen lineáris összefüggés van $\Delta\bar{\nu}$ és Δf között, a nagymértékű szórás arra utal, hogy az orientáció is, nem csak az orientációs polarizálhatóság (Δf) befolyásolja a Stokes-eltolódás értékét. Ezért az ICAN különböző (mind protikus, mind aprotikus) oldószerekben mutatott szolvatokróm tulajdonságainak leírására alkalmasabbnak tűnt a Kamlet-Taft elmélet, mivel ez figyelembe veszi az oldószer polaritását és polarizálhatóságán kívül azok savasságát illetve bázikusságát is¹⁶⁶.

A Kamlet-Taft elmélet szerint az egyes tulajdonságok (ezeket általános esetben Y -al jelöljük), mint például az abszorpció ($\bar{\nu}_{\text{abs,max}}$) vagy az emissziós ($\bar{\nu}_{\text{em,max}}$) sávok eltolódása, esetleg a Stokes-eltolódás ($\Delta\bar{\nu}$) három, oldószerrel függő paraméter lineáris kombinációjából számítható, a 8. egyenlet szerint.

$$Y = Y_0 + a\alpha + b\beta + c\pi^* \quad (8)$$

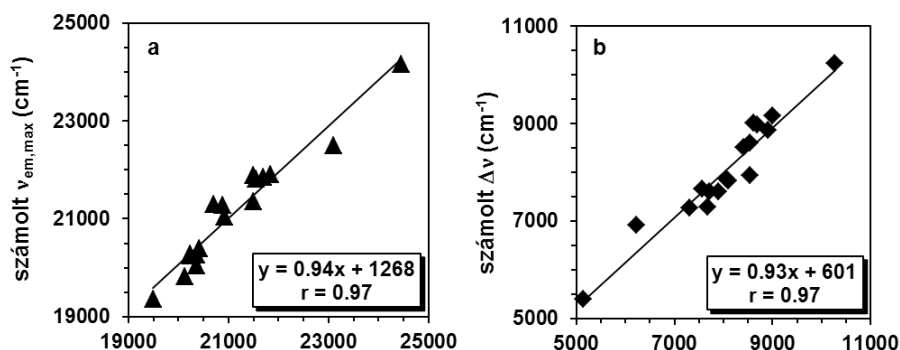
ahol Y_0 a vizsgált anyag egy tulajdonsága oldószer távollétében (például gáz fázisban), α , β és π^* pedig az oldószer jellemzői, melyek rendre annak savasságát, bázikusságát és polaritását vagy polarizálhatóságát írják le; a , b és c pedig a megfelelő együtthatók. Az emissziós maximumhoz tartozó hullámszám ($\bar{\nu}_{\text{em,max}}$) és a Stokes-eltolódás ($\Delta\bar{\nu}$) 8. egyenlettel való számításához a hivatkozott irodalomban található α , β és π^* oldószer-paramétereket használtuk^{167,168}. A $\bar{\nu}_{\text{em,max}}$ és $\Delta\bar{\nu}$ adott oldószerben várt értékének meghatározásához szükséges Kamlet-Taft

együtthatókat multilinéaris regresszió-analízissel számítottuk ki, melyekkel a következő összefüggések írhatók fel a $\bar{\nu}_{em,max}$ és $\Delta\bar{\nu}$ jellemzőkre:

$$\bar{\nu}_{em,max} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = (23890 \pm 220) - (767 \pm 234) \alpha - (2256 \pm 373) \beta - (2360 \pm 350) \pi^* \quad (9)$$

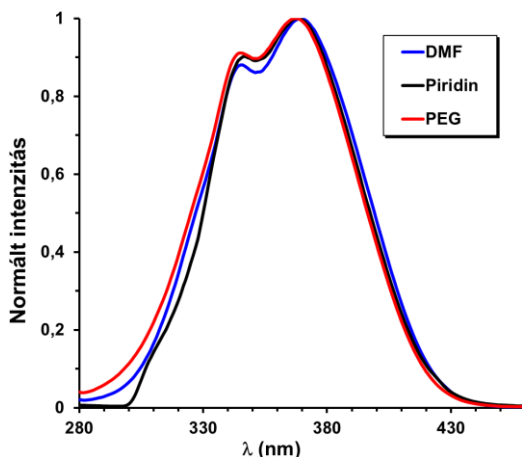
$$\Delta\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = (5640 \pm 230) + (1254 \pm 242) \alpha + (1390 \pm 386) \beta + (2280 \pm 360) \pi^* \quad (10)$$

Az illesztett paraméterek között nem találtunk kereszt-korrelációt. Az illesztés pontosságának szemléltetésére szolgál a 20. ábra, melyen a 9. illetve 10. egyenlettel számolt értékek láthatók a megfelelő, mért $\bar{\nu}_{em,max}$ és $\Delta\bar{\nu}$ értékek függvényében.



20. ábra. Az ICAN Kamlet-Taft egyenlet segítségével számított emissziós maximumainak (a) és Stokes-eltolódásának (b) grafikus összehasonlítása a mért adatokkal

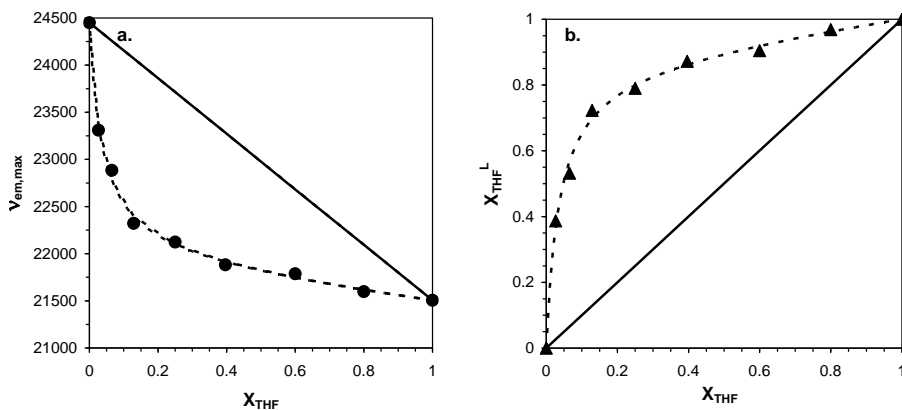
A 20. ábrán látható, hogy a fenti egyenletekkel számított $\bar{\nu}_{em,max}$ és $\Delta\bar{\nu}$ értékek jó egyezést mutatnak a mértekkel, az illesztett görbék meredeksége egyhez közeli érték, és a görbék regressziós együtthatója mindkét esetben $r = 0,97$. A fenti számítások eredményének fényében könnyen belátható, hogy a Kamlet-Taft elmélet kiválóan alkalmas az ICAN szolvatokróm viselkedésének leírására az oldószerek széles körében (beleértve az aprotikusakat és a protikusakat is). Az elmélet alkalmazhatónak bizonyult még a második, λ_2 abszorpciós/gerjesztési sáv eltolódásának leírására is. Úgy találtuk, hogy az oldószer savasságát jellemző együttható (α) nem befolyásolja az abszorpciós maximum helyét. A 21. ábrán a DMF-ben, piridinben illetve PEG-ben oldott ICAN gerjesztési spektruma látható a 280-460 nm közötti tartományban (a gerjesztési spektrumok gyakorlatilag teljesen megegyeznek az abszorpciósakkal).



21. ábra. Az ICAN dimetil-formamidban (DMF), piridinben és poli(etilén-glikol)ban (PEG) készült oldatainak normált gerjesztési spektrumai

A 21. ábrán megfigyelhető, hogy a három spektrum nagyon hasonlít egymásra, mind a maximumaik, mind az alakjuk tekintetében. Ez a nagyfokú hasonlóság az oldószerek Kamlet-Taft paramétereit elemezve könnyen megmagyarázható. A DMF Kamlet-Taft paraméterei ($\alpha = 0$, $\beta = 0,68$ és $\pi^* = 0,88$) majdnem megegyeznek a piridinével ($\alpha = 0$, $\beta = 0,64$ és $\pi^* = 0,84$). Ellenben, bár a PEG β és π^* Kamlet-Taft paraméterei is nagyon hasonlóak a DMF-éhez és a piridinéhez, α értéke (0,31) jelentősen különbözik azokétól, mégis nagyon hasonlít egymáshoz a három gerjesztési spektrum. Ebből arra a következtetésre juthatunk, hogy az α értékének nincs számottevő befolyása a gerjesztési illetve abszorpciós spektrumra a 280-460 nm közötti tartományban.

Az ICAN optikai tulajdonságainak tiszta oldószerekben történő vizsgálata után különböző összetételű kétkomponensű elegyekben is végeztünk kísérleteket, hogy kiderítsük, az ICAN mutatja-e a kedvezményezett oldódás jelenségét. Erre a célra a ciklohexán és tetrahydrofuran (THF) elegyét választottuk, és megvizsgáltuk az emissziós maximum oldószerelegy-összetételtől való függését. A 22. ábrán az ICAN emissziós maximumának változása látható a THF móltörtjével kifejezett oldószerelegy-összetétel függvényében.



22. ábra. (a) Az ICAN emissziós maximumának változása a tetrahydrofuran átlagos móltörtjével (X_{THF}) valamint (b) a tetrahydrofuran helyi móltörtje (X_{THF}^L) a tetrahydrofuran átlagos móltörtjének (X_{THF}) függvényében, ciklohexán-tetrahydrofuran elegyben. A folytonos vonalak az ideális elegy tulajdonságait jelölik, míg a szaggatott vonalak a 12. egyenlet (b), illetve a fejezet alapjául szolgáló közlemény 7. egyenlete (a) alapján illesztett görbék.

Ideális esetben, amikor nem tapasztalható kedvezményezett oldódás, a mért $\bar{v}_{em,max}$ emissziós maximumok megegyeznek a tiszta oldószerekben mért emissziós maximumok lineáris kombinációjával, ezt írja le a 11. egyenlet:

$$\bar{v}_{em,max}(\text{ideális}) = \bar{v}_{em,max_1}(1 - X_2) + \bar{v}_{em,max_2}X_2 \quad (11)$$

ahol \bar{v}_{em,max_1} és \bar{v}_{em,max_2} az 1 és 2 jelű oldószerekben mért emissziós maximumok, X_2 pedig a 2-es jelű oldószer móltörtje az oldószerelegyen (általában a polárosabb oldószert szokás 2-es számmal jelölni, esetünkben ez a THF).

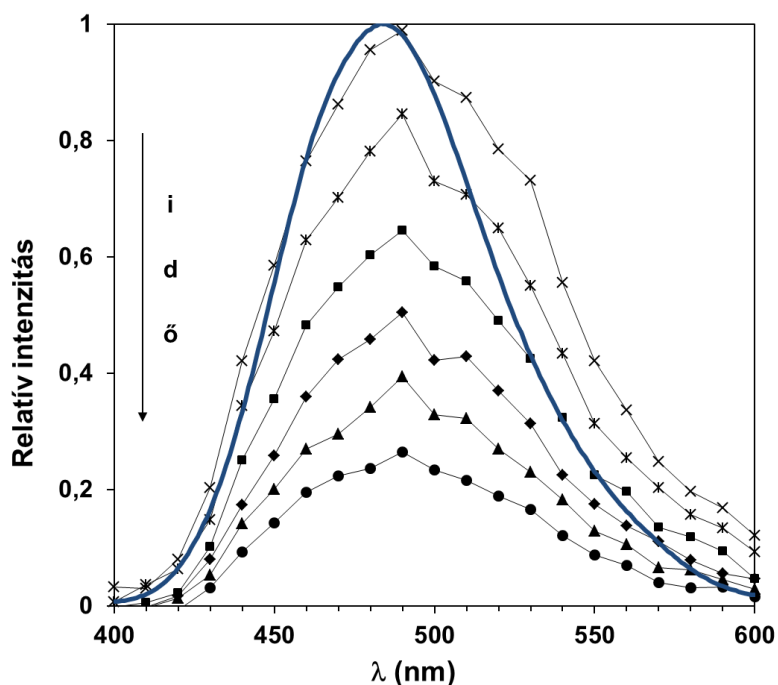
A 22a. ábrán tisztán látszik, hogy a $\bar{v}_{em,max}$ értékek jelentős mértékben eltérnek az ideális esettől, ami az ICAN kedvezményezett oldódását jelzi a ciklohexán-THF elegyben. A kedvezményezett oldódás következtében előfordulhat, hogy a fluorofor körül más az oldószerelegyen összetétele, mint a rendszert egészében nézve. Mivel a fluorofor fluoreszcenciás emissziója érzékeny a közvetlen környezetének összetételére, ez az összetétel a 12. egyenlet segítségével kiszámolható.

$$X_2^L = \frac{\bar{v}_{em,max} - \bar{v}_{em,max_1}}{\bar{v}_{em,max_2} - \bar{v}_{em,max_1}} \quad (12)$$

ahol X_2 és X_2^L a 2-essel jelölt oldószer móltörtje, rendre a rendszer egészét tekintve, illetve a fluorofor közvetlen környezetében. Ahogy az a 22b. ábrán jól látszik, a THF móltörtje lényegesen nagyobb a fluorofor környezetében mint a rendszer egészében, ami a THF-ban történő kedvezményezett oldódást jelzi ciklohexánnal szemben.

4.1.2. Időfelbontásos fluoreszcenciás tulajdonságok

Az ICAN időfelbontásos fluoreszcenciás tulajdonságait lézer villanófény fotometriás készüléssel vizsgáltuk hat, egymástól polaritásukban nagymértékben különböző oldószerben. A gerjesztést 266 nm-en működő lézerrel végeztük, mely a rendszert S_0 -ból S_2 állapotba gerjeszti fel, azonban az S_2 -ből S_1 állapotba történő átmenet sokkal gyorsabban végbemegy (sugárzás nélküli módon), mint az S_1 - S_0 átmenet. Az alkalmazott gerjesztő fény hullámhossza nincs hatással a fluoreszcencia spektrumra, ahogyan az korábban is említésre került. A 23. ábra az ICAN acetonitrilben, különböző időpillanatokban felvett fluoreszcencia spektrumait mutatja, illetve összehasonlításképpen az egyensúlyi fluoreszcencia spektrumot.



23.ábra. Az ICAN acetonitrilben felvett időfelbontásos és egyensúlyi fluoreszcencia spektrumai. A jelekkel ellátott görbék a $\Delta t = 2,6$ ns-onként rögzített időfelbontásos spektrumok, míg a folytonos szürke vonallal jelölt az egyensúlyi fluoreszcencia spektrum.

A 23. ábrán jól látható, hogy a fluoreszcencia spektrum alakja nem változik, a különböző időpillanatokban felvett spektrumok jó egyezést mutatnak az egyensúlyival. A sugárzással végbemenő bomlás sebessége (k_F) a Strickler-Berg egyenlet segítségével számolható, az abszorpciós és emissziós spektrumok

felhasználásával (13. egyenlet)¹⁶⁹:

$$k_F(s^{-1}) = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \frac{\int F(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int F(\bar{\nu}) \bar{\nu}^{-3} d\bar{\nu}} \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu} \quad (13)$$

ahol n az oldószer törésmutatója, $\varepsilon(\bar{\nu})$ a moláris abszorpciós együttható, $F(\bar{\nu})$ pedig a fluoreszcenciás intenzitás $\bar{\nu}$ hullámszámmal. A sugárzással végbemenő bomlás sebessége (k_F) a bomlási sebesség (k) felhasználásával is megadható, a 14. egyenlet szerint:

$$k_F = \Phi_F k \quad (14)$$

ahol Φ_F a kvantumhasznosítási tényező. A mért és a 14. egyenlet segítségével számított, sugárzással végbemenő bomlás sebességei (k_F), valamint a bomlási sebességek (k) hat különböző oldószerben a 3. táblázatban kerültek összefoglalásra.

3. táblázat. Az ICAN különböző oldószerekben mért bomlási sebességei (k), valamint a mért ($k_{F,mért}$) és a Strickler-Berg egyenlettel (14. egyenlet) számított ($k_{F,sz}$) sugárzással végbemenő bomlási sebességek

Oldószer	k (s ⁻¹)	$k_{F,mért}$ (s ⁻¹)	$k_{F,sz}$ (s ⁻¹)
Hexán	1,5x10 ⁸	8,4x10 ⁷	8,1x10 ⁷
Tetrahydrofurán	9,3x10 ⁷	6,2x10 ⁷	7,4x10 ⁷
Diklórmétán	9,8x10 ⁷	8,6x10 ⁷	7,4x10 ⁷
Acetonitril	1,2x10 ⁸	4,4x10 ⁷	6,0x10 ⁷
Metanol	9,7x10 ⁷	5,2x10 ⁷	4,7x10 ⁷
Dimetilszulfoxid	6,2x10 ⁷	4,6x10 ⁷	7,1x10 ⁷

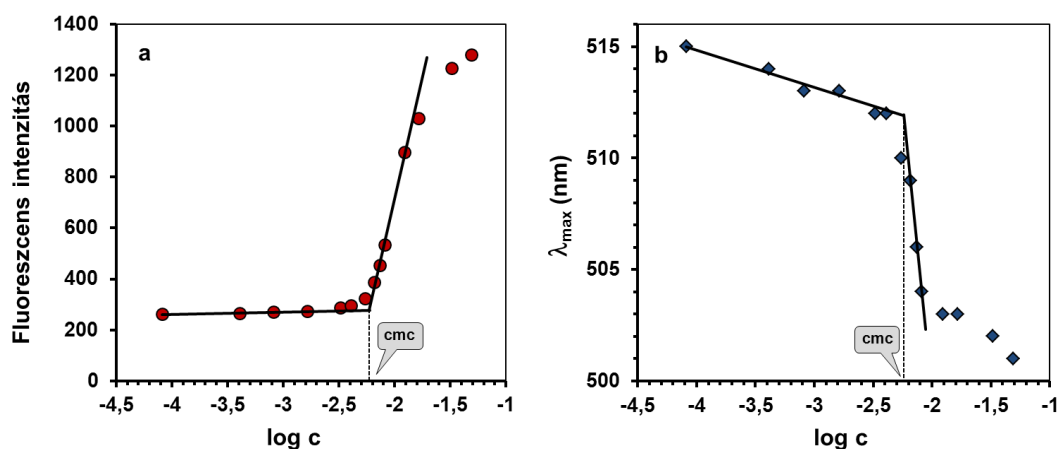
* A k értékek mérési hibája $\pm 10\%$ -on belüli. A k_F értékek k -ből történő számításához az 1. táblázatban szereplő Φ_F értékeket használtuk.

A 3. táblázat adataiból kitűnik, hogy a bomlási sebességek csak kis mértékben változnak az oldószer polaritásának változásával. A gerjesztett állapot élettartama ($\tau = 1/k$) a felsorolt oldószer mindegyikében a 10 ns-os nagyságrendbe esik. A legrövidebb élettartamot hexánban (6,4 ns), a leghosszabbat (16,3 ns) dimetilszulfoxidban kaptuk. Azt is megállapíthatjuk továbbá a táblázatból, hogy a számított és a kísérletileg meghatározott bomlási sebességek jó egyezést mutatnak, a legnagyobb eltérés a dimetilszulfoxid esetében mutatkozik.

4.1.3. Az ICAN gyakorlati alkalmazása

Az ICAN-hoz hasonló szolvatokróm fluoroforokat, mint az irodalmi áttekintésben

is említett Prodan, nanodiszperz rendszerek (kettősrétegek, membránok, micellák) belső vagy külső felületi polaritásviszonyainak feltérképezésére használják. Az ICAN apoláros jellegét tekintve azt vártuk, hogy kölcsönhatásba lép vagy beágyazódik egy önszerveződő nanoszerkezet hidrofób magjába. Egy hosszú szénhidrogén-lánccal rendelkező felületaktív anyag, mint a nátrium-laurilszulfát, jó modellvegyületnek tűnt a fent említett kölcsönhatások igazolására. Ennek megfelelően a vízben oldott ICAN fluoreszcenciás intenzitásának és emissziós maximumának változását vizsgáltuk különböző nátrium-laurilszulfát (SLS) koncentrációk esetén. Az így kapott eredmények a 24. ábrán láthatók.



24. ábra. Az ICAN fluoreszcenciás emissziós intenzitásának (a) és maximumának (b) változása vízben, a nátrium-laurilszulfát logaritmált koncentrációjának függvényében. Az ICAN koncentrációja $4,7 \times 10^{-6}$ mol/l, $\lambda_{\text{ex}} = 336$ nm, $T = 25$ °C.

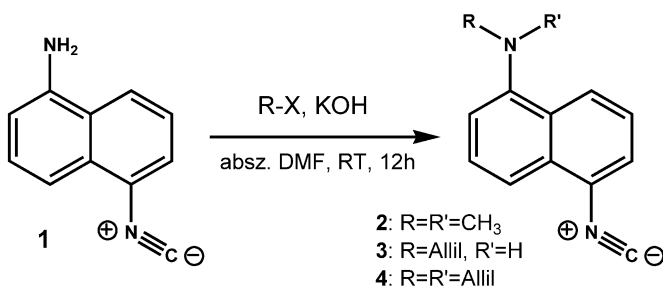
A 24. ábrán megfigyelhető, hogy a nátrium-laurilszulfát koncentrációjának növelésével növekszik az emissziós intenzitás is, az emissziós maximum pedig kék irányba tolódik. Egy meghatározott nátrium-laurilszulfát koncentráció-értéknél azonban az emissziós intenzitás és a maximum menete is határozottan megváltozik. Az emissziós intenzitás hirtelen növekedése és az emisszió hullámhosszának hasonló mértékű csökkenése éppen a kritikus micellaképződési koncentrációnál (cmc) figyelhető meg, amint az a 24. ábrán is látható. Ezek a megfigyelések az ICAN szolvatokróm tulajdonságából következnek: a cmc fölött az ICAN molekulák a képződött micellák apoláros magjába ágyazódnak. Az apoláros környezet egyrészt az ICAN fluoreszcens emissziójának kék irányú eltolódását, másrészt a kvantumhasznosítási tényező növekedését eredményezi (ez a növekedés a 2. táblázatban szereplő, vízben mért egészen alacsony értékekhez képest értendő). A nátrium-laurilszulfátra a 24. ábra szerint grafikus módszerrel meghatározott cmc

értéke így 6,2 mmol/l lett. Ez a független konduktometriás méréssel meghatározott 7,3 mmol/l-hez és az irodalomban talált 8 mmol/l-hez képest elfogadható eredményt jelent.

Az itt bemutatott kolloidikai alkalmazáson kívül az ICAN kiválóan alkalmas lehet biológiai minták esetében, szolvatokróm fluoreszcens festékanyagként történő felhasználásra is, ugyanis segítségével a vizes oldatként értelmezhető testnedvekben a molekula környezetének polaritásviszonyai is feltérképezhetők, illetve reaktív amin csoportja révén különböző biomolekulákhoz (aminosavak, fehérjék, nukleinsavak, stb.) kapcsolva az adott molekula pontos helyzete is meghatározható. Az ilyen irányú kísérletek interdiszciplináris együttműködés keretében jelenleg is folynak.

4.1.4. Az ICAN alkilezett származékainak előállítása és vizsgálata

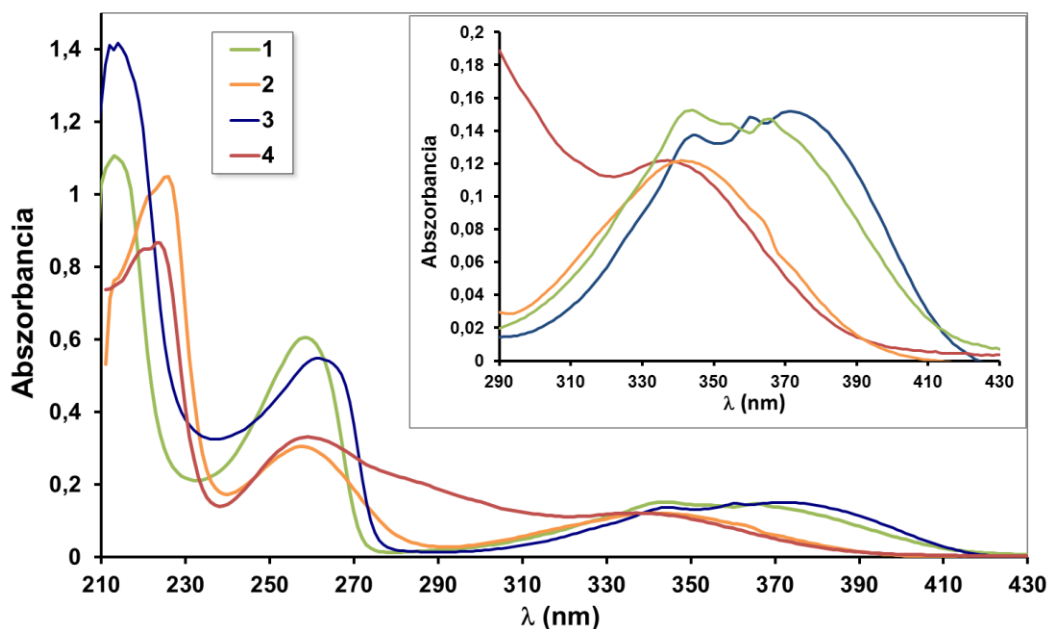
Az ICAN (1) amin-csoportjának elektrononáló tulajdonságát fokozandó, illetve reaktivitásának szabályozása céljából előállítottuk annak három alkilezett származékát is. Mivel az izocianid-csoport erősen lúgos közegben is stabil, az N-alkilezést kálium-hidroxid bázis jelenlétében, száraz dimetil-formamidban végeztük a megfelelő alkil-halogenidekkel. Így metil-jodiddal 1-N,N-dimetilamino-5-izocianonaftalint (2), míg allil-bromiddal 1-N-allilamino- (3) és 1-N,N-diallilamino-5-izocianonaftalint (4) állítottunk elő a 25. ábra szerint. A 3 és 4 képződésének arányát az allil-bromid feleslegével tudtuk szabályozni: ötszörös mennyiségű allil-bromid alkalmazása esetén valamivel több monoallil-származék képződik mint diallil, tízszeres mennyiség esetén viszont a diallil-származék lesz a meghatározó termék.



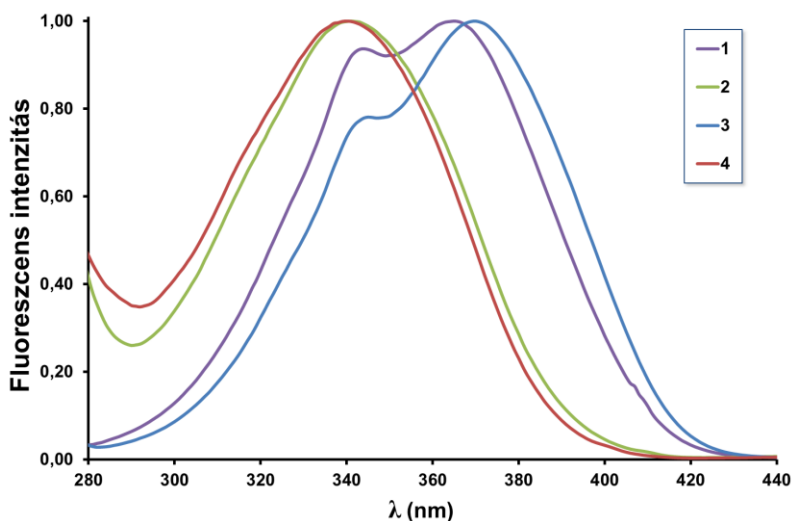
25. ábra. A mono- és dialkilezett ICAN-származékok előállítása

Az ICAN-hoz hasonlóan mindhárom alkilezett termék intenzíven fluoreszkált a legtöbb oldószerben oldva. A négy vegyület abszorpciós illetve gerjesztési

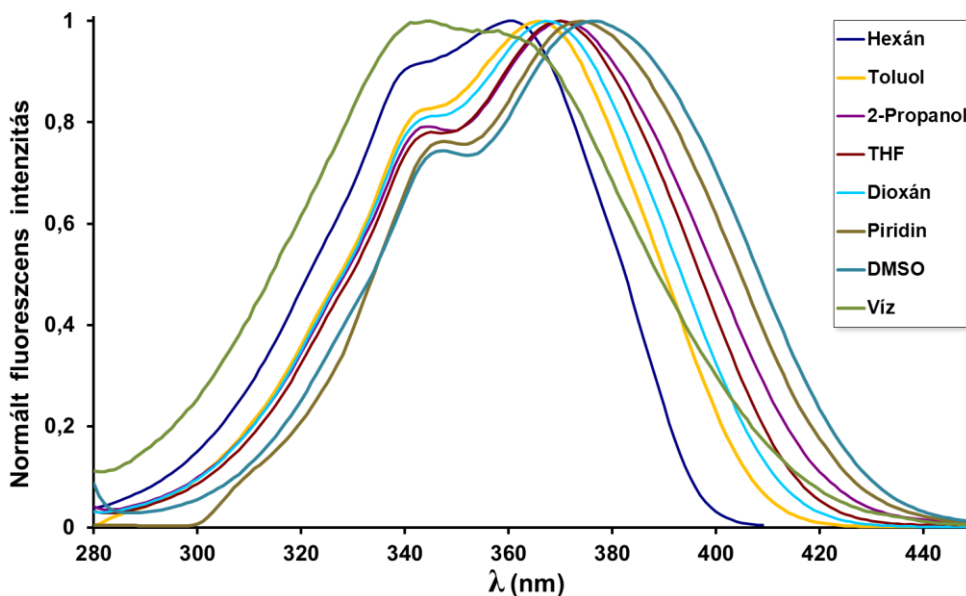
spektrumai azonban mutatnak némi eltérést egymáshoz képest, mely a 26. és 27. ábrákon jól megfigyelhető. Míg a nagyobb energiájú abszorpciós sávok (220 és 260 nm körül) csupán helyzetükben és relatív intenzitásukban térnek el kis mértékben, addig a molekulák HOMO-LUMO átmenetéhez rendelhető, 300-400 nm közötti sávok szerkezete alapján jól elkülöníthetők egymástól a különböző számú szubsztituensekkel rendelkező származékok. A dialkil-vegyületek (**2** és **4**) ugyanis csupán egyetlen abszorpciós csúccsal rendelkeznek 300 nm fölött, és az kisebb hullámhossznál is jelentkeznek, mint az ICAN (**1**) és a monoallil-származék (**3**) esetében. Ez utóbbiak abszorpciós csúcsainak kiszélesedése és vörös irányú eltolódása valószínűleg az N-H kötés rezgőmozgásának az eredménye. További érdekességük még, hogy a spektrumon látható két, egymásba olvadó csúcsnak nem csak helyzete (szolvatokróm effektus), de alakja is oldószerfüggést mutat: polárosabb oldószerekben a két csúcs egyre jobban elkülönül egymástól, emellett a nagyobb hullámhossznál lévők a relatív intenzitása is növekszik. A változások a monoallil-származék (**3**) 28. ábrán lévő gerjesztési spektrumán jól nyomon követhetők (az abszorpciós és a gerjesztési spektrumok megegyeznek).



26. ábra. Az ICAN (**1**, $2,38 \cdot 10^{-5}$ M), az 1-N,N-dimetilamino-5-izocianonaftalin (**2**, $2,33 \cdot 10^{-5}$ M), az 1-N-allilamino-5-izocianonaftalin (**3**, $2,31 \cdot 10^{-5}$ M) és az 1-N,N-diallilamino-5-izocianonaftalin (**4**, $1,94 \cdot 10^{-5}$ M) UV-Vis spektrumai (THF, 20 °C)



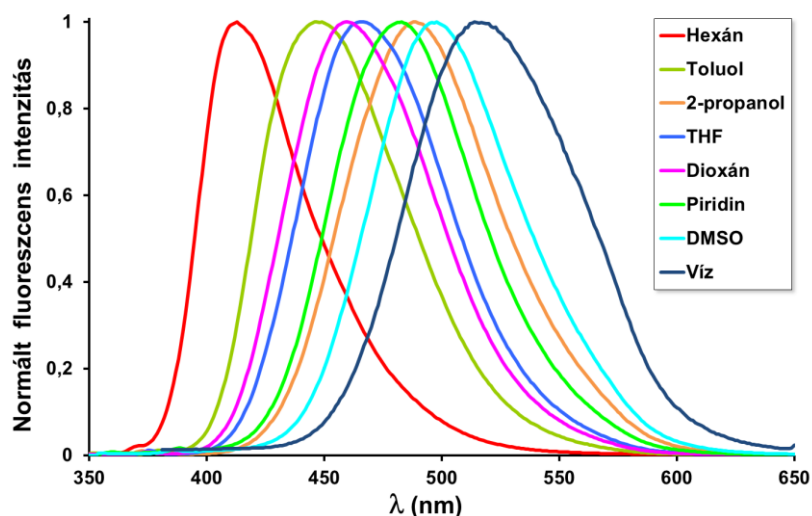
27. ábra. Az ICAN (**1**, $4,76 \cdot 10^{-6}$ M), az 1-N,N-dimetilamino-5-izocianonaftalin (**2**, $4,66 \cdot 10^{-6}$ M), az 1-N-allilamino-5-izocianonaftalin (**3**, $4,76 \cdot 10^{-6}$ M) és az 1-N,N-diallilamino-5-izocianonaftalin (**4**, $3,88 \cdot 10^{-6}$ M) normált gerjesztési spektrumai (THF, 20 °C)



28. ábra. Az 1-N-allilamino-5-izocianonaftalin (**3**) normált gerjesztési spektruma különböző oldószerekben (20 °C, $4,76 \cdot 10^{-6}$ M)

Az emissziós spektrumok felvételéhez a nagyobb intenzitású gerjesztési csúcsokat használtuk. A dimetil-származék (**2**) különböző polaritású oldószerekben rögzített spektrumai a 29. ábrán találhatóak, az emissziós csúcsok alakja az allil-származékok esetében sem különbözik számottevő mértékben. Az összesített emissziós jellemzők (gerjesztési és emissziós hullámhosszak, Stokes-eltolódások,

kvantumhasznosítási tényezők) az 4. táblázatban olvashatók.



29. ábra. Az 1-N,N-dimetilamino-5 izocianonaftalin (2) normált emissziós spektruma különböző polaritású oldószerekben (20 °C, $4,76 \cdot 10^{-6}$ M)

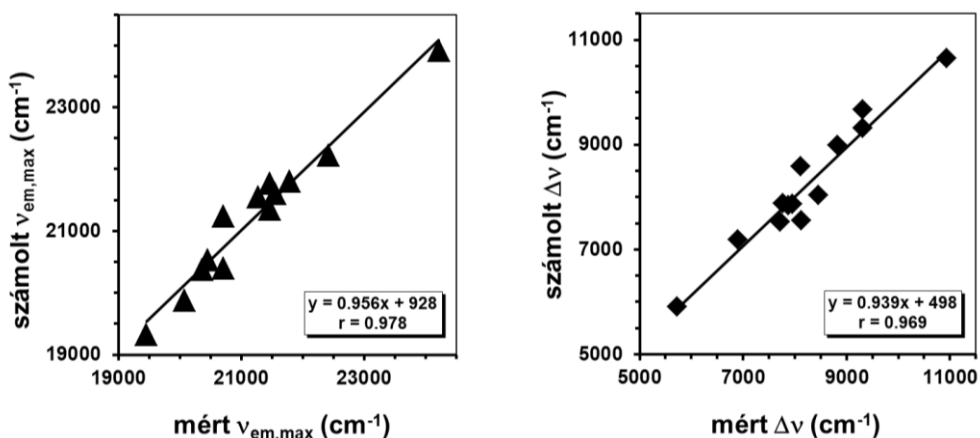
4. táblázat. A **2**, **3**, **4** vegyületek gerjesztési (λ_{ex}) és emissziós ($\lambda_{\text{em,max}}$) hullámhosszai, Stokes-eltolódásai, valamint kvantumhasznosítási tényezői (Φ_F) különböző oldószerekben

Oldószer	λ_{ex} nm			λ_{em} nm			Stokes eltolódás (cm ⁻¹)			QY (%)		
	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4
Hexán	334	360	334	413	417	413	5727	3797	5727	29	52	25
Ciklohexán	335	362	335	414	420	416	5696	3815	5812	49	75	36
Toluol	341	366	339	446	444	433	6904	4800	6404	37	63	48
Diklórmétán	343	367	341	470	464	461	7878	5696	7634	38	57	67
Izopropanol	336	370	337	489	486	474	9312	6451	8577	66	39	60
THF	340	370	339	466	462	454	7953	5382	7472	59	60	46
Kloroform	341	366	342	464	464	458	7774	5771	7406	59	50	61
Etilacetát	338	368	337	466	463	453	8127	5576	7599	42	50	45
Dioxán	339	367	338	459	457	451	7712	5366	7413	73	74	61
Aceton	343	370	344	483	479	466	8451	6150	7611	60	49	41
Metanol	337	370	338	491	490	479	9307	6619	8709	75	42	45
Piridin	347	374	345	483	484	467	8115	6077	7572	93	24	28
DMSO	346	376	345	498	493	484	8821	6312	8324	90	53	44
Víz	329	343	331	514	512	502	10940	8170	10291	11	9	22

Az 4. táblázat adataiból jól látszik, hogy a három alkilezett származék az előző fejezet részben ismertetett ICAN-hoz hasonló szolvatokróm tulajdonságokkal bír, emissziós maximumaik jól követik az oldószer polaritásának változását. Az emissziós maximumok a **2**, **3** és **4** vegyületek esetében rendre $\Delta\lambda = 101$ (413-514), 95 (417-512) és 89 nm (413-502 nm) tartományt ölelnek fel. Mindhárom vegyület

magas kvantumhasznosítási tényezővel rendelkeznek, ennek értéke a legtöbb esetben $\Phi_F = 50\%$ körüli, illetve e fölötti.

Az emissziós tulajdonságok oldószerfüggésének kvantitatív leírására a **2**, **3**, **4** ICAN-származékok esetében is a Kamlet-Taft elméletet használtuk. A multilineáris regresszió-analízissel nyert, az emissziós maximumok helyére és a Stokes-eltolódásokra vonatkozó adatokat a 5. táblázat tartalmazza. A jobb áttekinthetőség érdekében a számított és a mért értékeket grafikusán is ábrázoltuk. A grafikonok a **2** vegyületre a 30. ábrán található, hasonlóan jó egyezést kaptunk a **3**, **4** származékok esetében is.



30. ábra. Az 1-N,N-dimetilamino-5 izocianonaftalin (**2**) mért, valamint a Kamlet-Taft egyenlettel számított emissziós maximumai és Stokes-eltolódásai

Az ábrákon megfigyelhető, hogy a számított és a mért értékek nagyon jól korrelálnak egymással mindkét jellemzőre, a regressziós koefficiensek egyhez közeli értéket adtak ($r = 0,970-0,985$ az emissziós maximumokra). Az illetett paraméterek között nem találtunk kereszt-korrelációt.

5. táblázat. A Kamlet-Taft paraméterek (α , β , π^*) **1**, **2**, **3** és **4** vegyületekre multilineáris regresszió-analízissel számított korrelációs együtthatói (a_α , b_β , c_{π^*}), a vonatkoztatási rendszer oldószerfüggő jellemzője ($\bar{\nu}_{em,max}$)₀, a korrelációs koefficiens (r) és a számításhoz használt oldószerek száma (n)

Vegyület	$(\bar{\nu}_{em,max})_0$ (cm ⁻¹)	a_α	b_β	c_{π^*}	r	n
1	23890 ± 220	-767±234	-2256±373	-2360±350	0.970	13
2	23640 ± 200	-683±217	-1644±350	-2518±317	0.978	13
3	23580 ± 158	-760±171	-1557±277	-2301±251	0.985	13
4	23860 ± 184	-827±199	-1202±322	-2296±292	0.977	13

A 5. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy az emissziós maximum helyzetét elsősorban az oldószer polaritását/polarizálhatóságát jellemző c_{π^*} együttható határozza meg. A negatív előjel az emittált fény hullámhosszának batokróml eltolódását jelzi az oldószer növekvő polaritásával. A legnagyobb abszolút értéket ($\bar{\nu} = 2518 \text{ cm}^{-1}$) a dimetilamin-származékokra (**2**) kaptuk, ami a két metil-csoport pozitív induktív effektusával magyarázható, mely miatt az amin nitrogén atomján megnő az elektronsűrűség, így hatékonyabb töltésátvitel mehet végbe az amin és az izocianid csoportok között, mint az ICAN (**1**) esetében, ahol a c_{π^*} értéke $\bar{\nu} = -2360 \text{ cm}^{-1}$. Az amin csoport monoallilezése csekély hatással van a molekula alap- és gerjesztett állapotához tartozó dipólusmomentumok különbségére (a c_{π^*} változása itt csupán $\Delta\bar{\nu} = 60 \text{ cm}^{-1}$ körüli), és a diallilezés is kísérleti hibán belüli eltérést eredményez.

A legszámottevőbb változást a Kamlet-Taft egyenlet β paraméterének együtthatója esetében tapasztaltuk. A származékok között **1**→**4** irányba haldva közel 50 %-os csökkenés figyelhető meg az együtthatónál, a legkisebb eltérés a **2** és **3** értékei között mutatkozik, ami meglepő, hiszen a **2** N,N-dimetil, a **3** N-monoallil-származék. A β paraméter az oldószer oldott anyaggal szembeni hidrogénkötés-akceptorként, illetve elektronpár-donorként való viselkedésére való hajlamot jelzi, tehát hogy milyen könnyen jön létre oldott anyag→oldószer hidrogénkötés illetve oldószer→oldott anyag koordinatív kötés. Mivel az ICAN amin és izocianid csoportja közötti töltésmegoszlás az amin rész parciális pozitív töltését eredményezi, a nagy β paraméterrel rendelkező oldószerek az amin-csoport elektronihiányát csökkenteni képesek. Mivel az ICAN (**1**) primer aromás amin, két szabad amin hidrogénje révén az oldószerral szemben hidrogénkötés-donorként viselkedhet. A hidrogénkötésen keresztül történő töltésátvitel, melyben az egyik vagy mindkét hidrogén atom részt vehet, kiváló lehetőséget nyújt az amin nitrogén atomján jelentkező parciális pozitív töltés csökkentésére. A hidrogén atomok metil-csoportra történő cseréje a **2** esetében megszünteti a hidrogénkötés kialakításának lehetőségét, ami magyarázattal szolgálhat a b_{β} együttható jelentős, $\bar{\nu} = 2256 \text{ cm}^{-1}$ -ről $\bar{\nu} = 1644 \text{ cm}^{-1}$ -re való csökkenésére.

Ez utóbbi érték még mindig meglehetősen nagy, mely az oldószer elektrononáló képességét, így az oldószer felől az oldott anyag felé irányuló koordinatív kötés kialakítását jelezheti, mint fő folyamatot. A **2** és **3** b_{β} értékei hasonlóak (rendre $\bar{\nu} = 1644$ és 1557 cm^{-1}) annak ellenére, hogy a **3** egy szabad hidrogén atomot tartalmaz, a **2** pedig egyet sem. Ez alapján azt feltételezhetjük, hogy a monoallil-származék

esetében mind a hidrogénkötés, mind az oldószer→oldott anyag koordinatív kötés jelen van, azonban az allil-csoport mindkettőt sztérikusan gátolja. A sztérikus gátlás jelenlétét támaszthatja alá a **2** (dimetil) és a **4** (diállil) vegyületek b_β értéke közötti közel 25 %-os különbség is (rendre $\bar{\nu} = 1644$ és 1202 cm^{-1}). Ekkora eltérést nem okozhat a metil- és az allil-csoportok elektrondonáló képességének különbsége, az ammónia-származékok irodalmi pK_a értékei alapján (dimetilamin $pK_a = 10,64$ a diállilamin $pK_a = 9,29$ és a trimetilamin $pK_a = 9,76$ a diállilmetilamin $pK_a = 8,79$ értékéhez képest¹⁷⁰).

Esetünkben az oldószer savasságát jellemző a_α a legkisebb befolyással rendelkező paraméter a három közül, ennek értéke $\bar{\nu} = 683$ és 827 cm^{-1} között mozog.

4.2. Fenantrolin-funkcionalizált polimerek és Fe(II)-komplexeinek előállítása*

Munkánk során jól meghatározott szerkezetű mono- és bifunkciós, fenantrolin végcsoporttal ellátott poli(etilén-glikol)t (PEG) és poliizobutilént (PIB) állítottunk elő, melyekből Fe(II)-ionokkal polimer hálózatokat hoztunk létre.

A polimer hálózatokat az élet számos területén használják mint speciális bevonatok, sejt-kapszulázásnál, elektrolizáló berendezések és üzemanyagcellák féligáteresztő membránjaként, sportszereknél. A hálózatok permanens kovalens keresztkötésekkel történő előállítására számtalan lehetőség kínálkozik. Azonban az ilyen hálózatokat, bár kiváló mechanikai és termikus tulajdonságokkal rendelkeznek, nehéz feldolgozni, mivel túl nagy külső erő hatására a kovalens kötések irreverzibilis módon hasadnak. A többszöri használhatóság szempontjából a gyenge kölcsönhatások kedvezőbbek, mint például a hidrogénkötés, hidrofíl és hidrofób kölcsönhatások, mikrofázis szeparáció, melyek segítségével reverzibilis polimer hálózatok hozhatók létre. Az ilyen polimer hálózatok tulajdonságai egyaránt függenek az őket alkotó egységek típusától és a közöttük ható kölcsönhatásoktól.

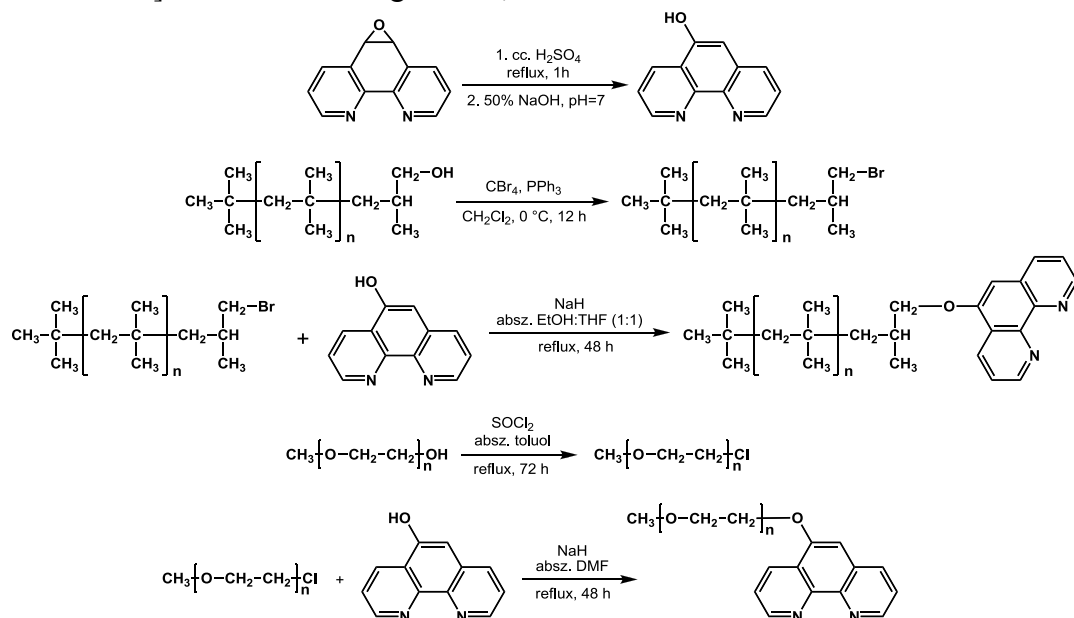
Kutatásunk során 1,10-fenantrolin végcsoportokkal pontosan funkcionalizált, jól meghatározott szerkezetű homotelekelikus polimereket állítottunk elő, melyek fenantrolin végcsoportjai révén Fe(II)-vel triszkomplexekeket képeznek. Így a bifunkciós telekelikus polimerekből egyszerűen állíthatunk elő koordinációs hálózatokat, ahol a keresztkapcsolást a fémion és a végcsoportok közötti koordinációs kötés biztosítja. Ezáltal a keresztkapcsolások sűrűsége és sztöchiometriája a fémion koordinációs számának megfelelő megválasztásával könnyedén szabályozható.

A fenantrolin a koordinációs kémia napjaink egyik legszéleskörűben alkalmazott kelátképző liganduma. Átmenetifém-komplexeinél apoláros oldószerekben azonban gyakran oldhatósági problémák lépnek fel. A fenantrolin-komplexelek szerves oldószerekben való oldhatósága a kívánt polaritású polimer láncsal kapcsolva növelhető, így apoláros oldószerhez poliizobutilénnel, poláros vagy mérsékelten apoláros oldószerhez poli(etilén-glikol)-al kapcsolva lesznek alkalmasak.

*A fejezet a következő közleményen alapul: Nagy, M., Zsuga, M., Rácz, D., Kéki, S. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2010**, *48*, 2709–2715.

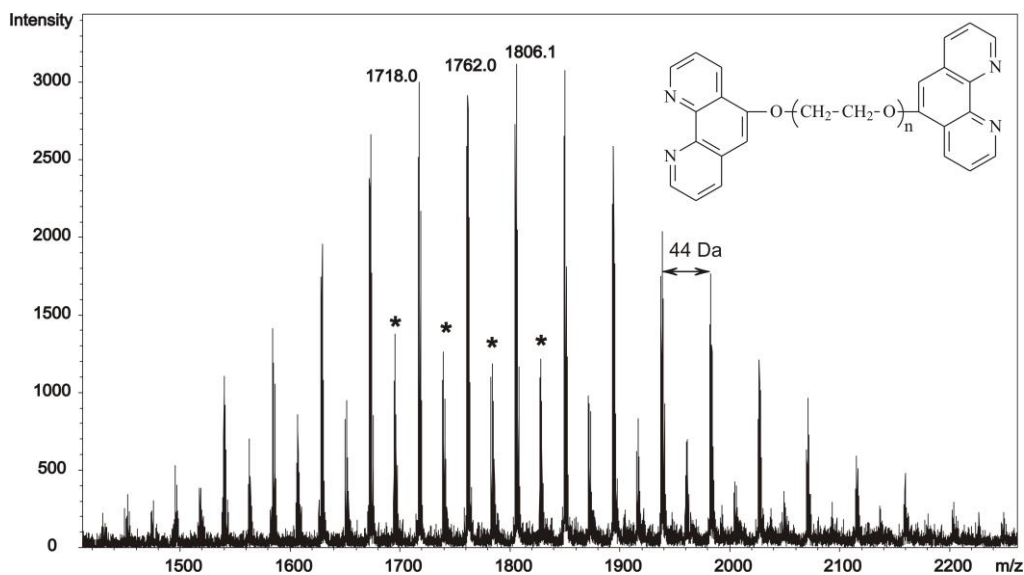
4.2.1. A fenantrolin-funkcionalizált polimerek előállítása és vizsgálata

A fenantrolin-funkcionalizált polimerek előállítását Williamson-szintézissel végeztük, mivel az így képződő éterkötés hidrolitikusan stabil. Első lépésben PEG- és PIB-halogenideket állítottunk elő ezek primer hidroxil-analógjaiból. A PIB-bromidot Appel-reakcióval állítottuk elő CBr_4 és PPh_3 segítségével. PEG-ek esetében az Appel-reakció nem eredményezett teljes konverziót, itt a tionil-klorid használata bizonyult előnyösebbnek. A megfelelő halogenideket ezután 5-hidroxi[1,10]fenantrolinnal reagáltattuk, a 31. ábra szerinti módon.



31. ábra. A PEG- és PIB-monofenantrolin éterek előállításának reakciósémája. A difenantrolin éterek előállítása ugyanilyen módszerrel történt.

Bár a reakció vízmentes etanolban is megfelelően végbemegy, a PEG éteresítését dimetil-formamidban (DMF) végeztük, a PEG-etil éterek lehetséges képződésének elkerülése végett, mivel azokat a reakció végén nehéz lenne eltávolítani. Tiszta termékeket csak fordított fázisú (C18) oszlopon történő kromatográfálással sikerült előállítani, normál fázisú szilikagélen nem váltak el a komponensek. A fenantrolin végcsoport jelenlétét MALDI-TOF MS módszerrel mutattuk ki, a difenantrolin-funkcionalizált PEG spektruma a 32. ábrán látható.

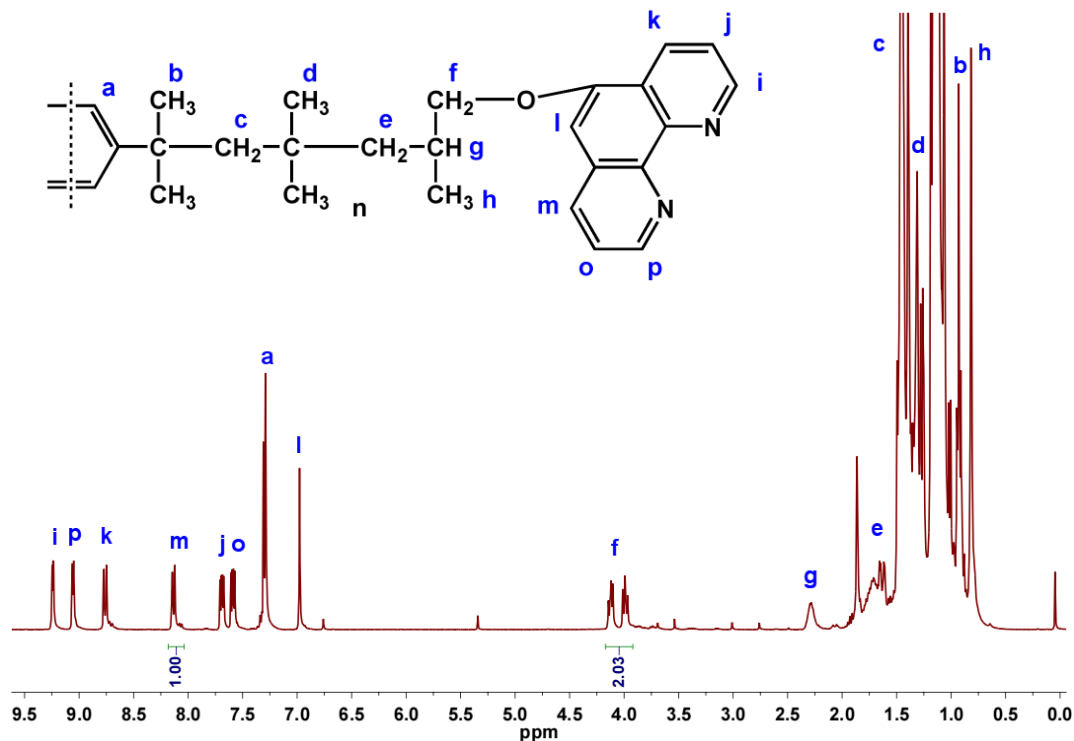


32. ábra. A poli(etilén-glikol)-5-[1,10]fenantrolin diéter MALDI-TOF MS spektruma reflektoron módban felvéve. A *-gal jelölt kisebb csúcscsoportok a protonált molekulaionokhoz tartoznak.

A spektrumon két csúcscsozat látható, azonban mindkettő a tiszta termékhez, a phen-PEG-phen-hez tartozik. A fő sorozatok a nátriummal kationizált phen-PEG-phen-hez, a kisebb sorozatok a protonált phen-PEG-phen-hez köthetők. A sorozatban a szomszédos csúcsok közötti tömegkülönbség 44 Da, mely egy etilén-oxid ismétlődő egység tömegének felel meg. A mért molekulatömegek megegyeznek a phen-PEG-phen-re számítottal. Így például a nátriummal kationizált, 31 etilén-oxid egységet tartalmazó phen-PEG-phen mért tömege 1762,00 Da, míg a $(C_2H_4O)_{31}O(C_{12}N_2H_7)_2Na^+$ polimerre számított tömeg 1761,92 Da. A protonált termékek a fősorozatnál 22-vel kisebb m/z értékeknél láthatók. Például az 1740,00 m/z-nél lévő csúcs a $(C_2H_4O)_{31}O(C_{12}N_2H_7)_2H^+$ összetételű vegyületnek felel meg (az erre számított m/z érték 1739,94). A tömegspektrumon nem látható a kiindulási dihidroxi-PEG-hez illetve más PEG-származékhoz tartozó jel, mely a tiszta, fenantrolin végcsoporttal rendelkező termék kizárólagos jelenlétét bizonyítja.

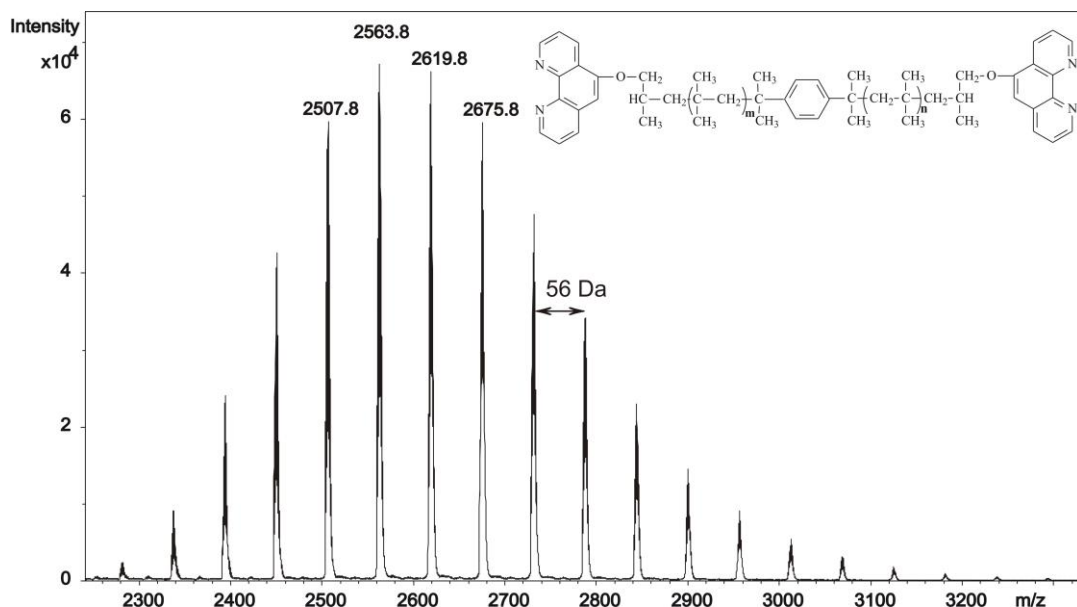
A Williamson-szintézishez poláros oldószerre van szükség, azonban a PIB ezek többségében gyakorlatilag oldhatatlan. Ezért a PIB-származékok előállításához csökkenteni kellett az oldószer polaritását, az előkísérletek eredménye alapján az éterképzéshez az etanol:tetrahidrofuran (1:1 V/V) oldószerkelet bizonyult a legmegfelelőbbnek. A termékek tisztaságának ellenőrzésére és a szerkezet azonosítására azokat 1H NMR és MALDI-TOF MS módszerekkel karakterizáltuk.

A jellemző ^1H NMR spektrum (phen-PIB-phen) asszignálva a 33. ábrán látható.



33. ábra. Az α, ω -dihidroxi-poliizobutilén-5-[1,10]fenantrolin diéter ^1H NMR spektruma ($T=300\text{ K}$, $c=10\text{ mg/ml}$, CDCl_3)

A spektrumon az aromás tartományban (9,2-7,0 ppm) a fenantrolin-gyűrűk protonjaihoz tartozó jeleket találjuk, a PIB láncvégi metilénjéhez tartozóakat 4,07-3,94 ppm-nél. A kiindulási dihidroxi-PIB-hez tartozó láncvégi metilén-csoportok jelei (3,50-3,30 ppm) teljesen eltűntek a spektrumból, mely teljes konverziót jelez. A fenantrolin-gyűrű 8,09 ppm-nél látható proton (d, H-7, phen) csúcsa és az éterkötés melletti CH_2 -hez tartozó (4,07-3,94 ppm) csúcs integrálját 1:2 arányúnak találtuk, ami kvantitatív végfunkcionalizálást jelez. A számítás PEG-fenantrolinok esetén a fenantrolin-csoport összes protonjához és a főlánc O-CH_2 protonjaihoz tartozó jelek intenzitás-aránya alapján történt. PIB-phen és mPEG-phen esetében $F_n=0,95 \pm 0,05$, phen-PIB-phen és phen-PEG-phen esetében pedig $F_n=1,97 \pm 0,03$ volt. A számítlag funkcionálisok egész számhoz nagyon közeli értékek, mely teljes végfunkcionalizálást és tiszta termékeket jelez. Minden vegyületről felvettük azok MALDI-TOF tömegspektrumát is, a phen-PIB-phen-é a 34. ábrán látható.



34. ábra. Az α,ω -dihidroxi-poliizobutilén-5-[1,10]fenantrolin diéter (phen-PIB-phen) MALDI-TOF tömegspektruma reflektoron módban felvéve

A spektrumban csak egyetlen intenzív sorozat jelent meg. A szomszédos csúcsok közötti tömegkülönbség 56 Da, ami egy izobutilén egység tömegének felel meg. A tömegek (M) a spektrum adataiból a 15. egyenlet alapján számíthatók:

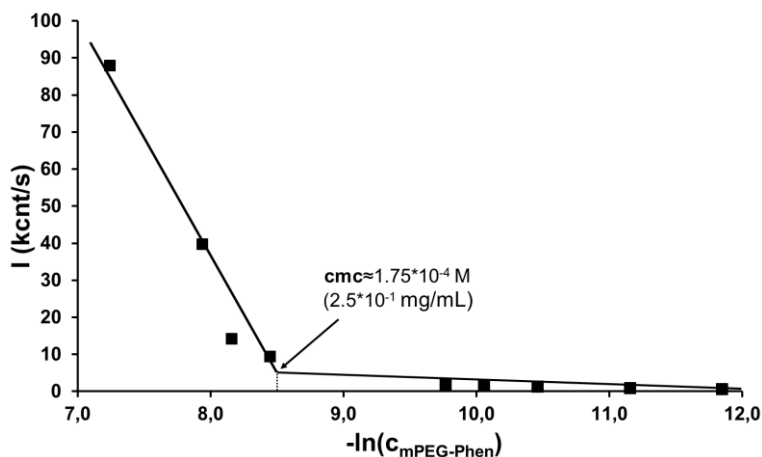
$$M = M_{Ag^+} + (n+m) \cdot M_{IB} + M_{ini} + 2 \cdot M_{end} \quad (15)$$

Ahol M_{Ag^+} a kation (Ag^+), M_{IB} az ismétlődő egység (izobutilén), M_{ini} az aromás iniciátor maradéka ($C_{12}H_{16}$), M_{end} pedig a fenantrolin funkciós csoport tömege, beleértve a láncvégi utolsó izobutilén egységeket is ($C_{12}H_7N_2O + C_4H_7$); $n+m$ az iniciátor két oldalán lévő ismétlődő egységek (izobutilén) számának összege. Ha a legnagyobb számban előforduló tömeghez tartozó csúcsot tekintjük 2563,8 Da-nál, arra a számított tömeg 2564,3 Da, ha $n+m = 32$. A számított izotópeloszlást a mérttel összevetve igen jó egyezést kaptunk.

4.2.2. A PEG-phen önszerveződése

A kiindulási PEG-hez hasonlóan az mPEG-phen és a phen-PEG-phen is vízdoldhatóak. Az mPEG-phen-t vízben oldva opálos oldatot kapunk. A polimer fenantrolin része pH = 7 körül vízben gyakorlatilag oldhatatlan, ezért aggregátumok képződését vártuk. Az aggregátumok vízben való viselkedésének tanulmányozásához, és a legfontosabb oldatbeli paraméterek meghatározásához dinamikus fényszórás-méréseket végeztünk. 1,00-0,01 mg/ml koncentráció-

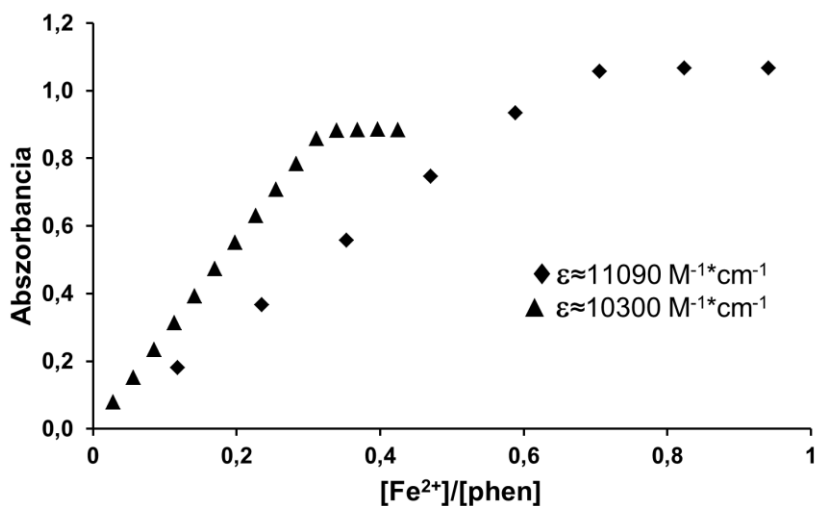
tartományban készítettünk oldatsorozatot, és meghatároztuk a kritikus micellaképződési koncentrációt (cmc). A szórt fény intenzitását a koncentráció függvényében ábrázolva a kapott görbe kezdő- és végpontjára egy-egy egyenest illesztettünk. A cmc értékét a két egyenes metszéspontja adja a koncentráció-tengelyre vetítve, ez $\sim 1,75 \cdot 10^{-4}$ M (0,25 mg/ml) (35. ábra). Az aggregátumok hidrodinamikai sugarát $R_h \approx 75$ nm-nek határoztuk meg. A nagy méret miatt kizárhatjuk a klasszikus micellák képződésének lehetőségét; valószínűbbnek tűnik, hogy vezikulyszerű aggregátumok jönnek létre.



35. ábra. Az mPEG-phen cmc értékének grafikus meghatározása vízben ($T=20$ °C, $\Theta=90^\circ$)

4.2.3. Az mPEG-phen komplexképző tulajdonságai Fe^{2+} -ionokkal

A fenantrolin ismert jellemzője, hogy átmenetifém-ionokkal stabil komplexeket képez, így Fe^{2+} -ionokkal is. A komplexképződés követhető egyszerű UV-Vis spektrofotometriával is. Ehhez mPEG-phen-ből és phen-PEG-phen-ből ismert koncentrációjú vizes oldatokat készítettünk. A mintákat vas(II)-ammónium-szulfát (Mohr-só) vizes oldatával titráltuk, és rögzítettük a kapott abszorpciós spektrumokat. Gyors komplexképződés volt megfigyelhető: a két oldat összerázása után azonnal halvány vörös szín jelent meg. A Fe^{2+} hozzáadását követő 15 percben már nem volt megfigyelhető változás az abszorpciós spektrumban; az abszorpciós maximum 515 nm-re tehető. A további számításokat az ezen a hullámhosszon mért abszorbancia értékekkel végeztük. Az abszorbancia értékeket a hozzáadott Fe^{2+} -ion/fenantrolin végcsoportok molarányának függvényében ábrázoltuk (36. ábra).



36. ábra. Az abszorbancia változása 515 nm-en a hozzáadott Fe(II)-ionok és a polimer fenantrolin funkciós csoportjai molarányának függvényében az oldatban.

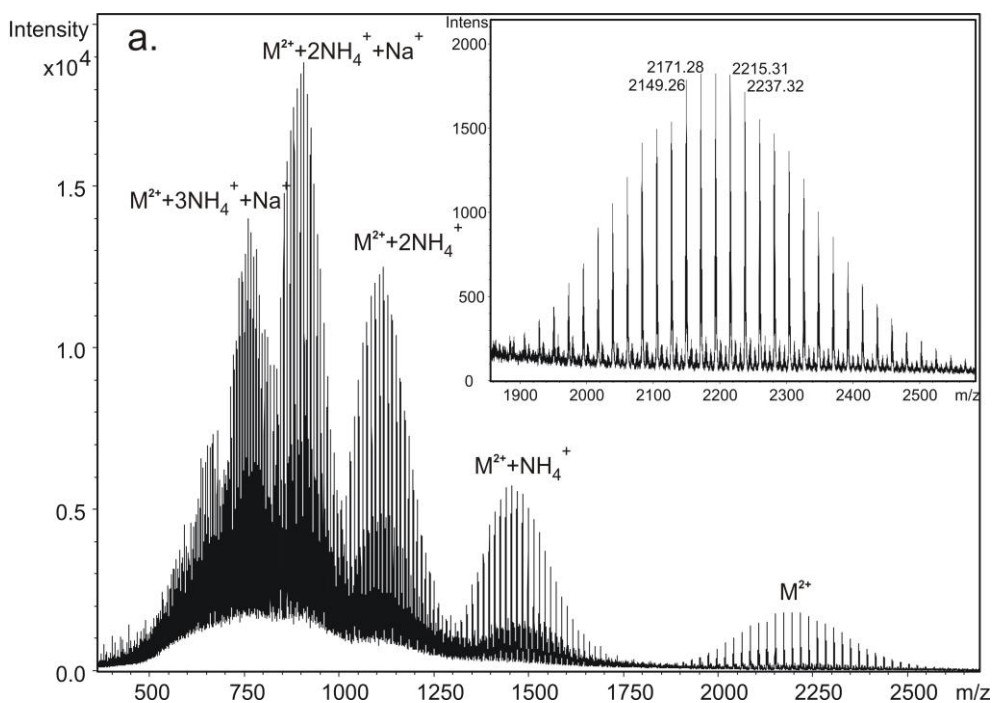
Poli(etilén-glikol)- α -monometil- ω -5[1,10]fenantrolin éter (▲, $c=2,7 \cdot 10^{-4}$ M).

Poli(etilén-glikol)-5[1,10]fenantrolin diéter (◆, $c=1,25 \cdot 10^{-4}$ M).

A görbék mPEG-phen esetében 0,33-nál (3:1 polimer:Fe(II)-arányánál), phen-PEG-phen esetében pedig 0,66-nál (3:2 polimer:Fe(II)-arányánál) telítésbe futnak, mely egyértelműen triszfenantrolin-vas(II) komplex képződését mutatja. Az abszorbancia-Fe²⁺ koncentráció görbék meredeksége a moláris abszorpciós koefficiens (ϵ) értékét adja, mely phen-PEG-phenre $\epsilon = 11090 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ -nek, mPEG-phenre $\epsilon = 10300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ -nek adódott. Ezek az ϵ értékek jó egyezést mutatnak a feroinra közölt irodalmi értékekkel ($\epsilon = 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Az mPEG-phen-Fe²⁺ komplex vizes oldatát szerves oldószerrel (diklórmetánnal) extrahálva azt tapasztaltuk, hogy az megoszlik a két fázis között, melyet vörös szín jelzett mindkét fázisban (38. c ábra). Mivel mind az mPEG-phen polimer, mind annak Fe²⁺ komplexe jól oldódik poláros és apoláros oldószerekben egyaránt, előnyösen használható lehet fázistranszfer katalizátorként szerves szintézisekben, vagy akár atomtranszfer gyökös polimerizációnál (ATRP) is, ahol gyakran használnak fenantrolin-komplexeket.

Az mPEG-phen-Fe²⁺ komplexeket ESI-MS módszerrel is megvizsgáltuk, a kapott spektrum a 37. ábrán látható.

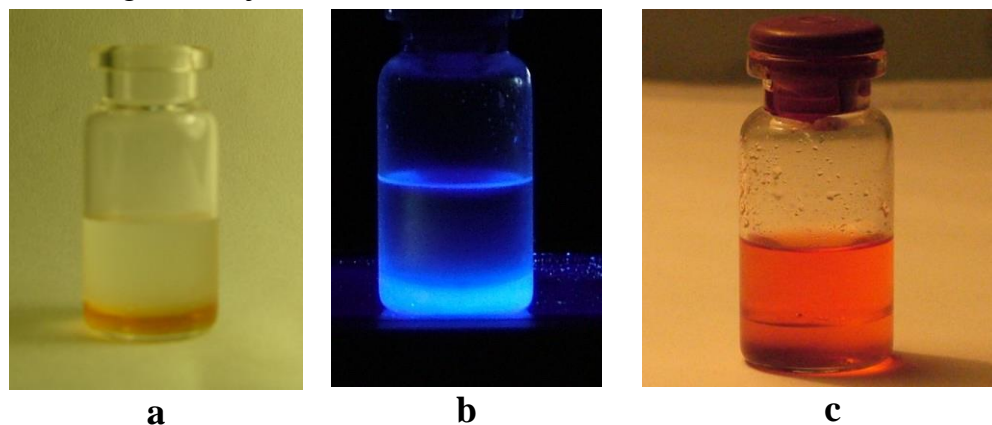


37. ábra. Az mPEG-phen Fe^{2+} -vel alkotott komplexének ESI-TOF tömegspektruma. Az M^{2+} az $[(\text{mPEG-phen})_3\text{Fe}]^{2+}$ -t jelöli.

Az mPEG-phen esetén több, jól elkülöníthető sorozatot látunk. Ennek oka, hogy a PEG-típusú poliéterek több helyen is meg tudják kötni a kationokat, így többszörös töltésű származékok jelei is láthatóak a spektrumon. Ezek a sorozatok a szomszédos csúcsok közötti tömegkülönbségek alapján különböztethetők meg: mivel egy etilén-oxid egység tömege 44 Da, 22 Da a kétszeres, 14,7 Da a háromszoros töltésű sorozatra, és így tovább egészen 7,33 Da-ig, mely a +6 töltésű sorozatra jellemző. A kétszeres töltésű sorozat, mely $[(\text{mPEG-phen})_3\text{Fe}]^{2+}$ komplex ionokként azonosítható, 2200 Da körül látható a betétábrán, míg a kisebb tömegnél lévő sorozatok egy vagy több Na^+ vagy NH_4^+ iont tartalmaznak a komplexhez kapcsolódva, mint például az 1400 Da körüli sorozat, mely az $\text{NH}_4[(\text{mPEG-phen})_3\text{Fe}]^{3+}$ képletnek feleltethető meg. A 37. ábra betétábráján látható csúcssorozat az mPEG-phen Fe^{2+} -vel alkotott triszkomplexéhez társítható. A $[(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{83}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O})_3\text{Fe}]^{2+}$ összegképlettel jellemezhető $[(\text{mPEG-phen})_3\text{Fe}]^{2+}$ -re számított tömeg/töltés arány 2171,18, mely jó egyezést mutat a mért 2171,28 m/z értékkel. A szomszédos csúcsok közötti távolság 22 Da, mely kétszeres töltést jelez. A fentieket a számított és a mért izotópeloszlások egyezősége is alátámasztja. A 37. ábrán a kisebb m/z értéknél lévő csúcssorozatok a fent említett komplex ion +4, +5 és +6 töltésű származékainak feleltethető meg.

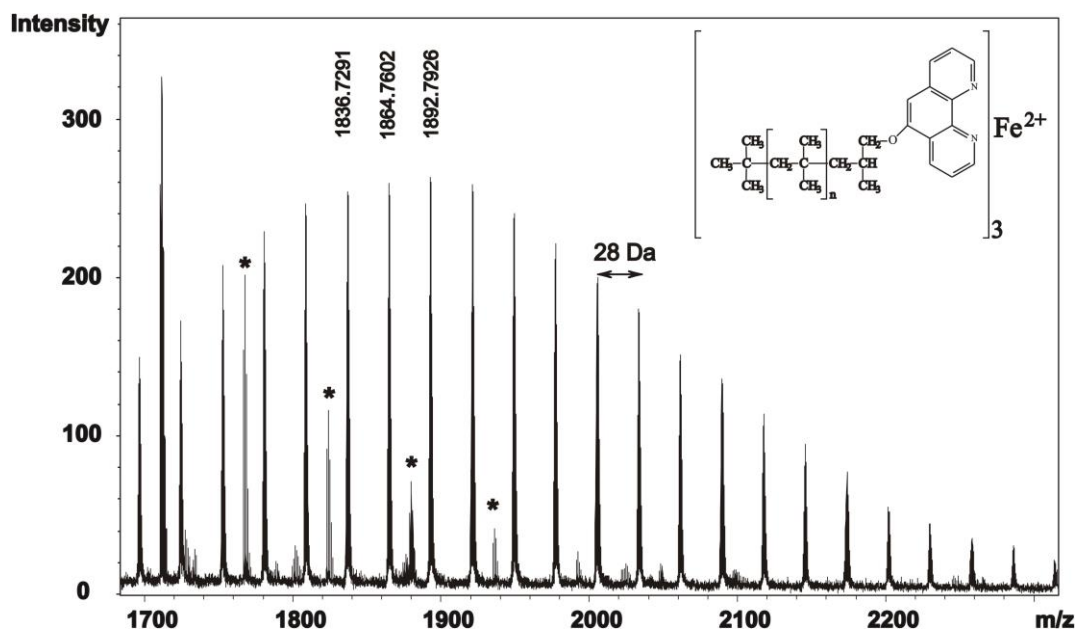
4.2.4. A PIB-fenantrolinok komplexképző tulajdonságai Fe^{2+} -ionokkal

Mind a PIB, mind a fenantrolin vízben oldhatatlan, míg a Mohr-só apoláros oldószerekben nem oldódik. A diklórmetánban oldott PIB-phen-t egy éjszakán keresztül Mohr-só telített vizes oldatával kevertettük: vörös szín megjelenése jelezte a kvantitatív komplexképződést. A keverés leállításával a fázisok elváltak (38.a ábra), a vörös színű Fe(II) -komplex a szerves fázisban maradt. A szerves fázis 365 nm-es UV-fénnyel megvilágítva intenzív kék színnel fluoreszkált (38.b ábra), mely egyértelműen a fenantrolin-vas komplexnek tulajdonítható, ugyanis a PIB-fenantrolin oldata Mohr-só hozzáadása előtt nem mutatott számottevő mértékű fluoreszcenciát. A szerves fázist vákuumban szárítottuk, a kapott vörös, gumyszerű anyag egy hónap múltán is stabil maradt. A komplexet újra fel lehetett oldani apoláros oldószerekben, így hexánban, diklórmetánban és tetrahydrofuranban is. A fenti tulajdonságok előnyösen használhatók fel fázistranszfer katalizátorként történő alkalmazás esetén, illetve a fenantrolinnal stabil komplexet képző nehézfém-ionok (pl. vas, réz, ezüst) vízből történő eltávolítására is. Ez utóbbi esetén az is kedvező lehet, hogy a komplexek erős savval megbonthatók, így a szabad ligandum újból használható.



38. ábra. A PIB-phen- Fe^{2+} komplex diklórmetános oldata (alsó fázis) vízzel való extrakció után látható fényvel (a), illetve UV-fénnyel megvilágítva (b, $\lambda=365$ nm), a PEG-phen- Fe^{2+} komplex a vizes (felső) és a diklórmetános (alsó) fázisban (c)

A PIB-phen vas-komplexének vizsgálatához legmegfelelőbb eljárásnak az ESI-TOF tömegspektrometria bizonyult, tanszékünkön ugyanis korábban sikeresen alkalmaztuk ezt a módszert különböző szubsztituensekkel rendelkező ferroin-származékok gázfázisú stabilitásának vizsgálatára. A $[(\text{PIB-phen})_3\text{Fe}]^{2+}$ -ből 10^{-4} M-os oldatot készítettünk diklórmetánban, és ezt injektáltuk az ESI-TOF MS készülékbe. A 39. ábrán az így kapott spektrum egy kinagyított részlete látható.



39. ábra. A $[(\text{PIB-phen})_3\text{Fe}]^{2+}$ ESI-TOF spektrumának egy kinagyított részlete. A *-al jelölt csúcsok a szabad protonált PIB-phen ligandumokhoz társíthatók 1767,85, 1823,91, 1879,93 és 1936,03 m/z értékeknél, mely 28, 29, 30 és 31 izobutilén ismétlődő egységnek felel meg.

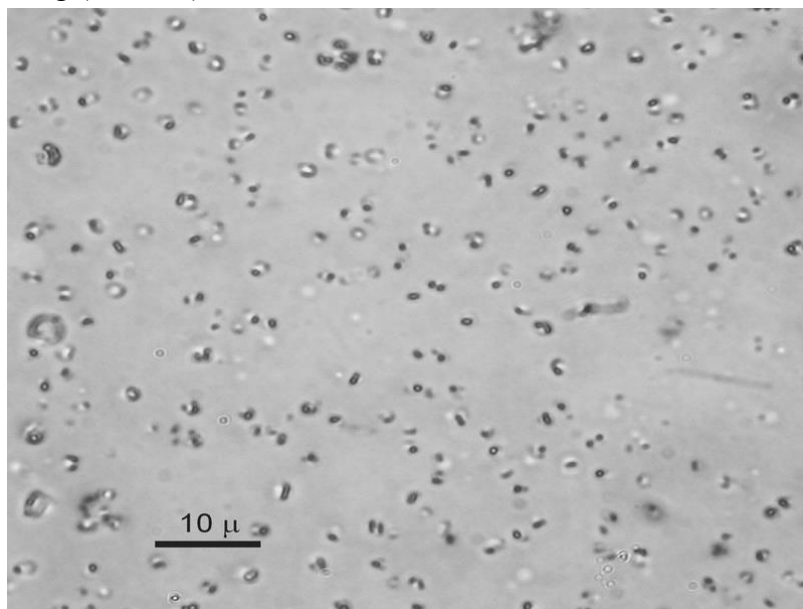
Mivel a komplex ionok kétszeres töltésűek, a szomszédos csúcsok közötti távolság 28 Da, mely pontosan a fele egy izobutilén ismétlődő egység tömegének (56 Da). Az 1864,76 m/z értéknél lévő csúcs a $[(\text{C}_4\text{H}_8)_{55}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O})_3\text{Fe}]^{2+}$ általános összetételű komplex ionnak feleltethető meg, a számított m/z érték 1864,78, három PIB-phen ligandummal számolva, melyek egyenként 55 izobutilén ismétlődő egységgel rendelkeznek.

4.2.5. A bifenantrolin-származékok komplexképző tulajdonságai Fe^{2+} -ionokkal

A bifenantrolin-származékok esetén keresztkapcsolt komplex hálózatok képződését vártuk. A szilárd hálózat előállításához a phen-PEG-phen és a Mohr-só vizes oldatát sztöchiometrikus arányban összekevertük, és a kapott oldatot levegőn szárítottuk. Egy gumyszerű, élénkvrös filmréteget kaptunk, melyet könnyen, nyom nélkül el lehetett távolítani az üveg felületéről. A szárítás után már nem volt mérhető tömegcsökkenés, tehát a polimer hálózat nem köt meg vizet, és nem képez hidrogélt.

Az ionomer vízben újra feloldható. Az oldódás lassú folyamat, folyamatos kevertetés mellett is általában 4-5 óra szükséges hozzá. UV-Vis spektrofotometriás vizsgálattal három hét elteltével is ugyanazokat az abszorbancia értékeket kaptuk,

mint a frissen készített oldat esetében. Az ionomer szerkezete a $(\text{NH}_4)_4[(\text{phen-PEG-phen})_3\text{Fe}_2](\text{SO}_4)_4$ összegképlettel adható meg. Az ionomer szerkezet stabilan megköti a vas (II)-ionokat, és megvédi a levegőn stabilabb vas(III)-á történő oxidációtól. Az ionomer filmréteg mikroszerkezetét optikai mikroszkóppal határoztuk meg (40. ábra).



40. ábra. Az $(\text{NH}_4)_4[(\text{phen-PEG-phen})_3\text{Fe}_2](\text{SO}_4)_4$ ionomer optikai mikroszkópos képe 1000x-es nagyításnál

A képen jól látható, hogy a homogén PEG-mátrixba közel azonos méretű kis kristályos domének ágyazódnak, szabályos elrendeződésben. Egy kristályos domén mérete 0,5-1 mikron közötti. Ezt a szabályos mikrostruktúrát fel lehet használni jól meghatározott szerkezetű, vastartalmú felületek kémiai módosítással történő létrehozására.

Következőleg a phen-PIB-phen Fe^{2+} -ionokkal alkotott komplexének képződését vizsgáltuk. Mivel a Fe^{2+} -ionok nehezen oldhatók a PIB számára kedvező apoláros szerves oldószerekben, úgy döntöttünk, hogy a reakciót kétfázisú elegyben hajtjuk végre. Összesen 0,20 g phen-PIB-phen-t oldottunk 10 ml diklórmetánban, és ezt kevertettük 40 ml 0,50 M-os Mohr-só vizes oldatával. Az elegy színe gyorsan vörösre változott, mely a komplex képződését mutatta, és nagy mennyiségű vörös színű gél kiválása volt megfigyelhető (41. ábra, bal). Ezt üvegszűrőn leszűrtük, vízzel többször mostuk, így egy vörös, kocsonyaszerű gélt nyertünk.

Száradás során az ebből kapott hálózat vörös színű szilárd anyag lett, mely elvesztette a kis móltömegű PIB-ekre jellemző ragacsos tapintását (41. ábra, jobb).

Tömege kezdetben jóval nagyobb volt a vártnál, a kiindulási phen-PIB-phen tömegének több mint 200-szorosa. A gél azonban vizet veszített, az első néhány napban gyorsabban, végül állandó tömegét 2 hét után érte el. A megszáradt polimer hálózatot nem sikerült semmilyen, egyébként PIB oldására alkalmas oldószerben feloldani, mely a térhálós szerkezetet bizonyítja.

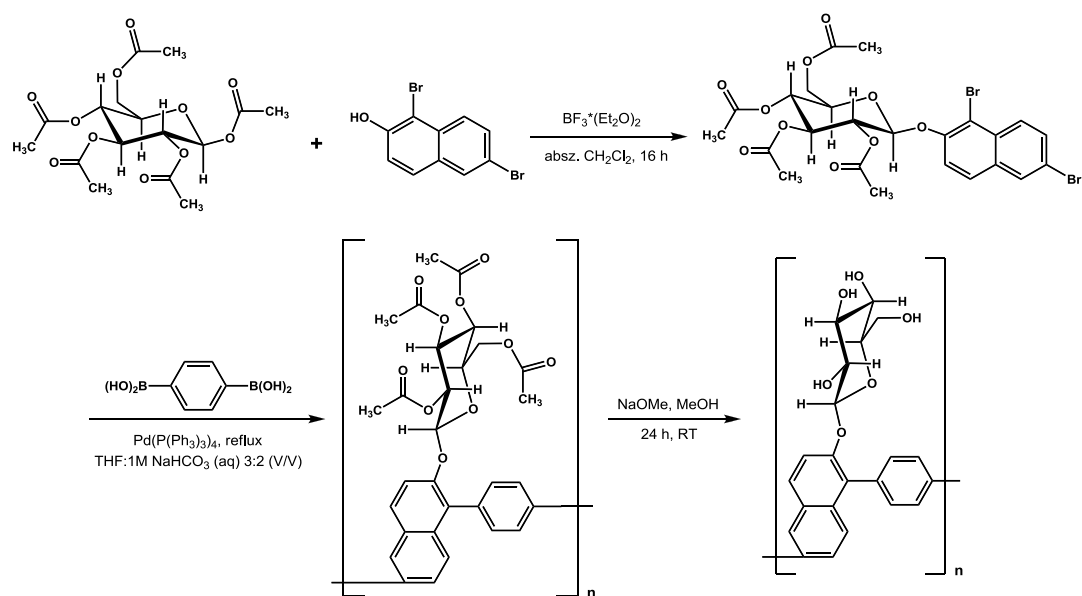


41. ábra. A phen-PIB-phen Fe^{2+} -ionokkal alkotott komplexe közvetlenül a reagensek összekeverése után (balra), és szűrés, levegőn való szárítás után 3 nap múlva (jobbra)

4.3. Amfifilikus, kék fényt emittáló glükozilezett polinaftalén-fenilén kopolimer előállítása és vizsgálata*

Ezen kutatásunk célja olyan kék fényt emittáló polimer előállítása volt, mely szerves oldószerekben jól oldható, és önszerveződő képességének köszönhetően jól meghatározott szerkezettel rendelkezik úgy oldatban, mint szilárd fázisban.

Alapláncként a jellemzően kék fényt emittáló polinaftalén-fenilén típusú kopolimert választottuk, nagy térkitöltésű szubsztituensként pedig β -D-glükopiranozt. A naftalin monomert 2-hidroxil-1,6-dibrómnaftalin és β -D-glükóz-pentaacetát bór-trifluoriddal katalizált glükozilezési reakciójával nyertük (42. ábra, felső sor). A glükozilezett dibrómnaftalin nyerstermékét etanolból átkristályosítva tiszta terméket kaptunk.



42. ábra. A poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén) szintézise

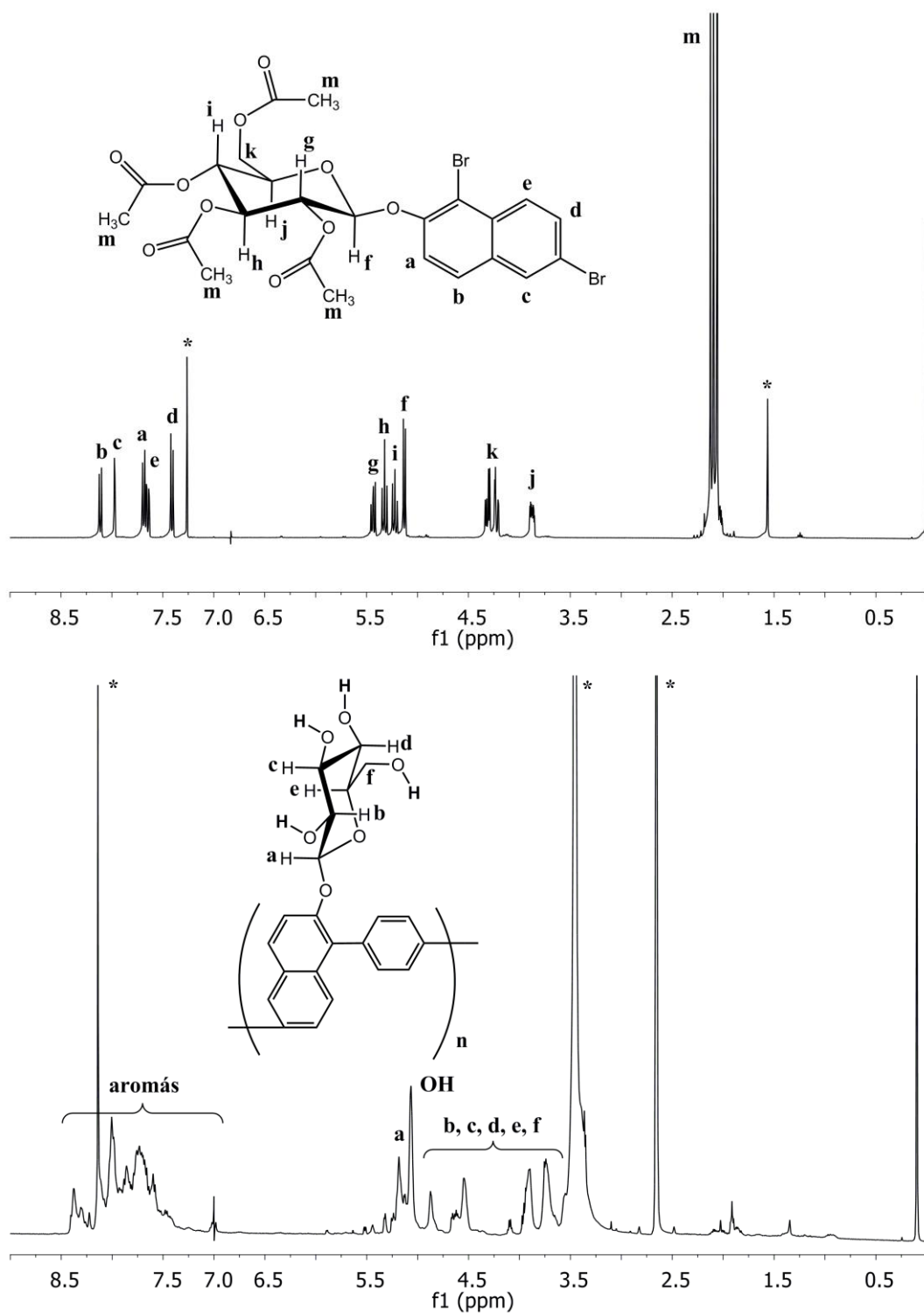
A polimerizációt a glükozilezett dibrómnaftalin és fenil-1,4-dibórsav között Suzuki-polikondenzációval hajtottuk végre tetrahidrofurán és NaHCO_3 vizes oldatának elegyében (42. ábra, alsó sor). Azonos körülmények mellett végeztünk egy kontroll-polimerizációt is, 1,6-dibróm-2-naftolt és fenil-1,4-dibórsavat

*A fejezet a következő közleményen alapul: Nagy, M., Rácz, D., Daróczi, L., Lukács, B., Jóna, I., Zsuga, M., Kéki, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212, 1891-1899.

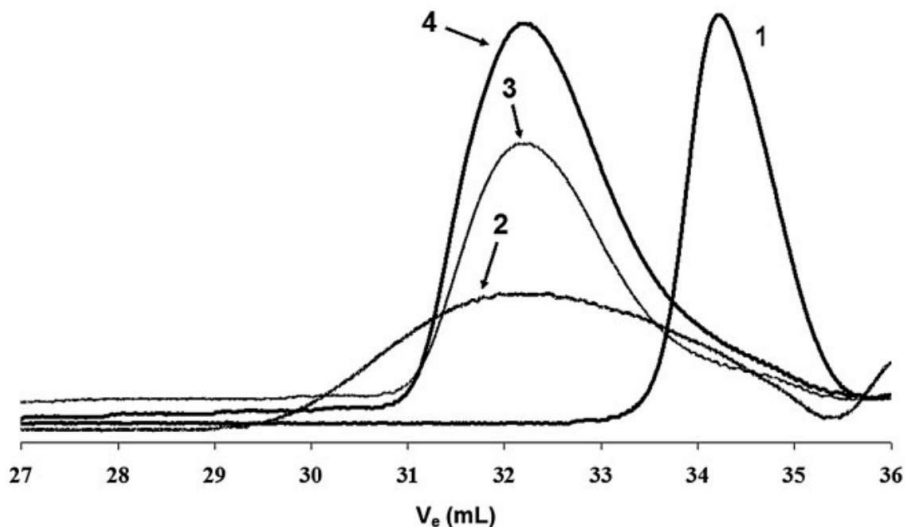
használva monomerekként (**P16NP2OH**). A peracetyl-glükóz csoportok nélküli kontroll-polimer a reakcióelegyből két nap után fekete csapadék formájában kicsapódott, ez a csapadék csupán dimetil-formamidban volt oldható. Ezzel szemben a peracetyl-glükózilezett polimer (**P16NP2GluAc**) oldata homogén maradt, és a polimer metanol hozzáadására sem csapódott ki. A polimer egy része tetrahydrofuranban, másik része metanolban oldódott jobban, de a két oldószer elegyében a teljes mennyiség feloldódott. Azért, hogy a polimer egésze azonos szerkezetű legyen, a glükóz szubsztituensek összes acetyl védőcsoportjának eltávolítása mellett döntöttünk, melyet Zemplén-féle átészterelési eljárás segítségével végeztünk. A kapott polimert (**P16NP2Glu**) oszlop-kromatográfiás módszerrel tisztítottuk. Az $^1\text{H-NMR}$ spektrum alapján kijelenthetjük, hogy az acetyl-csoportokat teljesen el sikerült távolítanunk (43. ábra).

A 43. ábrán látható, hogy az acetyl védőcsoport metilén protonjaihoz tartozó, 2,0 ppm-nél lévő intenzív jel a **P16NP2Glu** esetében eltűnt, míg a glükopiranoz egységek szabad hidroxil-csoportjainak jelenléte következtében éles jel emelkedik ki 5,0 ppm-nél. Az aromás résznek a monomer esetén még jól elkülöníthető jelszerkezete diffúz jeltömeggé olvadt össze 8,5-től 7,3 ppm-ig, ami a poliaromás vegyületekre jellemző, így a polimer képződését bizonyítja.

A polimerizációs folyamatokat gélpermeációs kromatográfiával (GPC) követtük nyomon. Négy napon keresztül vettünk naponta egy mintát, de az első nap után a moláris tömegek már nem növekedtek tovább. A glükózilezett monomer és a polimer reakció végén felvett kromatogramjai a 44. ábrán, ezek összegzett eredményei pedig a 6. táblázatban láthatóak.



43. ábra. A kiindulási 1,6-dibróm-2-naftil tetra-O-acetil-β-D-glükózid monomer (*felső*) és a poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén) (*alsó*) ¹H-NMR spektruma. A *-al jelölt csúcsok az oldószerhez tartoznak.



44. ábra. Az 1,6-dibróm-2-naftil-tetra-O-acetil- β -D-glükózid monomer (1), a poli(2-hidroxi-1,6-naftalén-1,4-fenilén) (2), a poli(2-(tetra-O-acetil-glükopiranozil)-1,6-naftalén-1,4-fenilén) (3) és a poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén) (4) GPC kromatogramjai

6. táblázat. Az előállított polimerek molekulatömege, molekulatömeg-eloszlása GPC alapján

Az M_n és M_w/M_n értékek számítását polisztirol standarddal történő kalibráció alapján végeztük

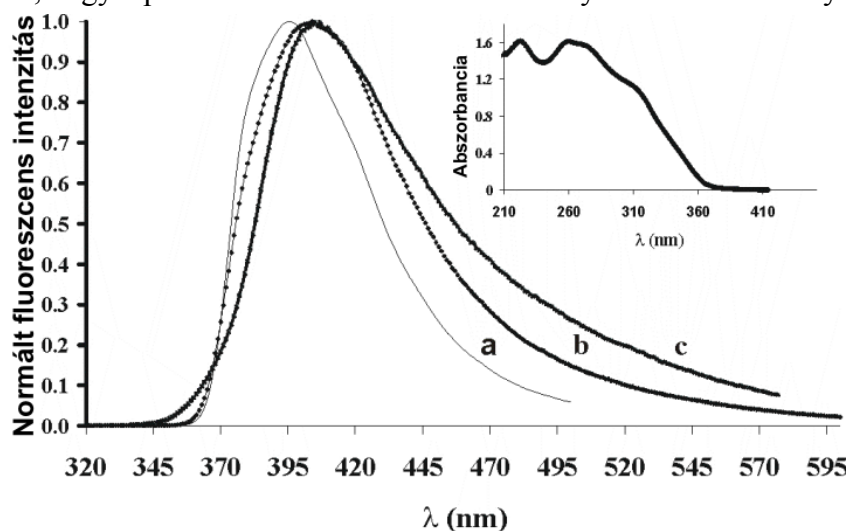
<i>Minta neve</i>	<i>Minta kód</i>	M_n	M_w	M_p	M_w/M_n
poli(2-hidroxi-1,6-naftalén-1,4-fenilén)	P16NP2OH	1520	2950	2930	1,94
poli(2-(tetra-O-acetil-glükopiranozil)-1,6-naftalén-1,4-fenilén)	P16NP2GluAc	1570	2489	2857	1,58
poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén)	P16NP2Glu	1690	2270	2610	1,34

A kopolimerek viszonylag kis molekulatömeggel ($M_n \approx 1700$ Da) rendelkeznek, a polimerizációfok nagyjából 8 és 14 közötti. Bár az összes polimer közel azonos átlagos molekulatömeggel bír, polidiszperzitásuk jelentősen eltér egymástól. A **P16NP2OH** kontroll-polimer oldhatósága nagyon kicsi a polimerizáció során alkalmazott víz/tetrahidrofurán közegben, ezért viszonylag széles, 2 körüli polidiszperzitás értékkel jellemezhető molekulatömeg-eloszlással rendelkezik. Az acetilezett glükopiranozil egységek a polikondenzációs reakció során is nagymértékben növelték a **P16NP2GluAc** oldhatóságát, így ennél viszonylag szűk

molekulatömeg-eloszlást kaptunk. Ezt tovább tudtuk szűkíteni az acetil védőcsoportok eltávolításával, így a **P16NP2Glu** esetében már 1,38-as polidiszperzitás értéket mértünk. A védőcsoportok nélküli glükopiranózzal ellátott polimer polárosabb oldószerekben, például metanolban oldódott jobban.

4.3.1. A **P16NP2GluAc** és **P16NP2Glu** optikai tulajdonságai

A **P16NP2Glu** THF és metanol elegyében (1:1 V/V) felvett UV-Vis abszorpciós spektruma a 45. ábra betétábráján található. A polimer ~280 nm-nél intenzív elnyelést mutat, és a π - π^* átmenet következtében ~330 nm-nél is látható egy széles váll. A 300 nm körüli intenzív abszorpciós sáv a polimer vázát alkotó aromás gyűrűkön végig ható π -konjugáció jelenlétét mutatja. A 45. ábráról ezenkívül az is leolvasható, hogy a polimernek a látható színtartományban már nincs elnyelése.

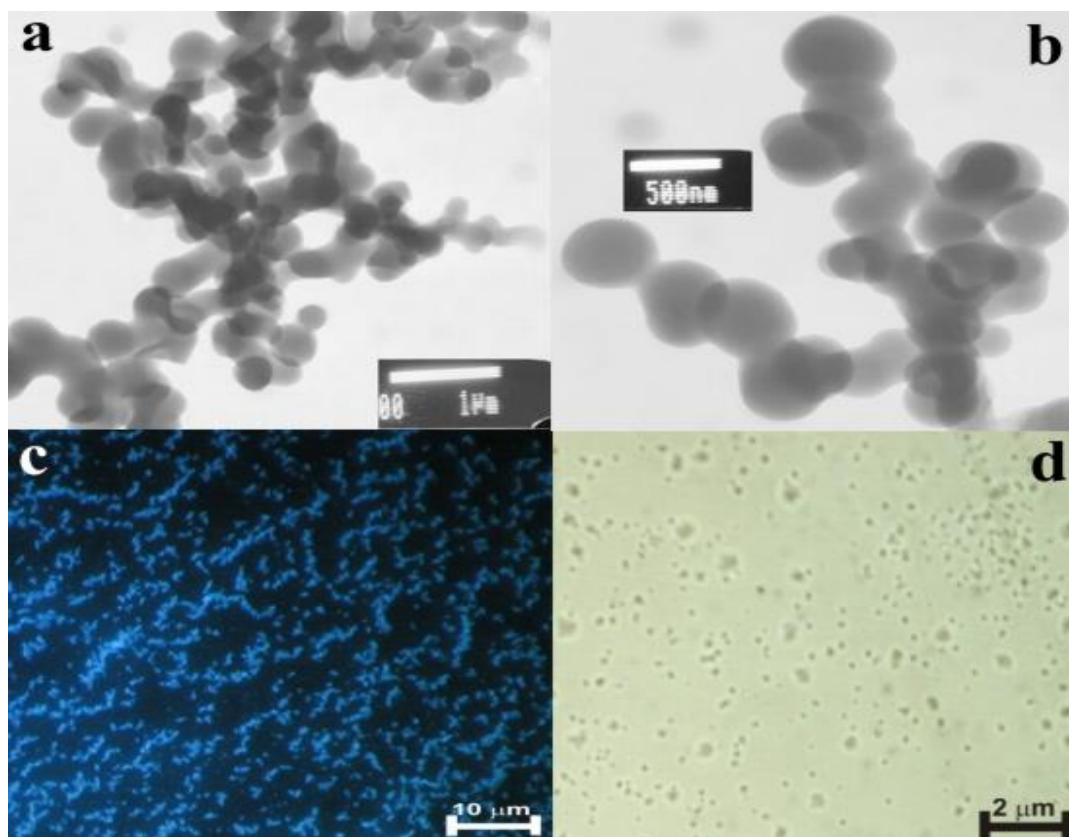


45. ábra. A **P16NP2GluAc** MeOH/THF (1:1 V/V) elegyben (a), a **P16NP2Glu** MeOH/THF (1:1 V/V) elegyben (b) és a **P16NP2Glu** vízben (c) felvett fotolumineszcencia-spektruma. A betétábrán a **P16NP2Glu** MeOH/THF (1:1 V/V) elegyben felvett UV-Vis spektruma

Mind a **P16NP2GluAc**, mind a **P16NP2Glu** intenzív, kék színű fluoreszcenciát mutatott oldatban. A gerjesztési maximumot $\lambda_{\max}=275$ nm-nek határoztuk meg. A 45. ábrán lévő emissziós spektrumokat ezen a gerjesztési hullámhosszon vettük fel, az **a** és **b** esetében MeOH/THF (1:1 V/V) elegyben, a **P16NP2Glu** spektrumát pedig vízben is (c). A **P16NP2GluAc** emissziós spektruma egy viszonylag keskeny emissziós csúccsal rendelkezik $\lambda_{\max}=396$ nm-nél. Az acetilezett származékához képest a **P16NP2Glu** emissziós maximuma nagyobb hullámhosszak felé tolódott el, ami szélesebb emissziós sávot eredményezett, MeOH/THF elegyben $\lambda_{\max}=403$

nm, vízben $\lambda_{\max}=405$ nm-es maximummal. Az **a**, **b** és **c** fluoreszcenciás kvantumhasznosítási tényezői rendre 22,1 %, 19,0 % és 2,7 % voltak, meghatározásukhoz kinin-szulfátot használtunk referenciaképpen, melynek abszolút kvantumhasznosítási tényezője $\Phi_n = 55\%$. A **P16NP2Glu** vízben mért kvantumhatásfokának kiugróan alacsony értéke fényszórással magyarázható: mivel az oldat opálos volt, mind a bejövő, mind a kisugárzott fény szóródott a részecskéken, így kevesebb emittált fény jutott el a detektorig, ami alacsonyabb emissziós hatásfokot eredményezett. A teljes dezacetilezés után az emissziós csúcsok kiszélesedtek. A vörös irányú eltolódás és az emisszió szélesedése a polimer láncok oldatbeli önszerveződésével magyarázható. Mivel a metanol és a víz a polinaftalinok számára nem ideális oldószer, a polinaftalén-fenilén láncok szorosan egymás mellé rendeződnek, és így egy sajátos π -kölcsonhatás alakul ki a polimer láncok között. Ez a π -kölcsonhatás elsősorban vékony polinaftalin-filmekben jelentkezik, de valószínűnek tűnik, hogy esetünkben oldatfázisban is ez történik, és a kopolimer polaritásának a glükopiranoz gyűrűk acetilezése/dezacetilezése által történő befolyásolásával, illetve az oldószer gondos megválasztásával ez igény szerint befolyásolható.

Az emissziós vizsgálatok eredményeinek alátámasztására a **P16NP2Glu** önszerveződő képességét is megvizsgáltuk. A polinaftalin-származékok az aromás gyűrűk erős apoláros jellege miatt teljesen oldhatatlanok metanolban és vízben is. Mivel a glükóz szabad formában hidrofil, azt vártuk, hogy a **P16NP2Glu** felületaktív anyagként viselkedik. A **P16NP2Glu**-ból MeOH/THF (1:1 v/v) elegyben készített híg oldatot vékony grafit rétegre cseppentettük, levegőn szárítottuk, és elektronmikroszkóppal vizsgáltuk meg. A mikroszkópos képen azt láthatjuk, hogy egységes méretű gömbök képződtek (46. ábra **a** és **b**).

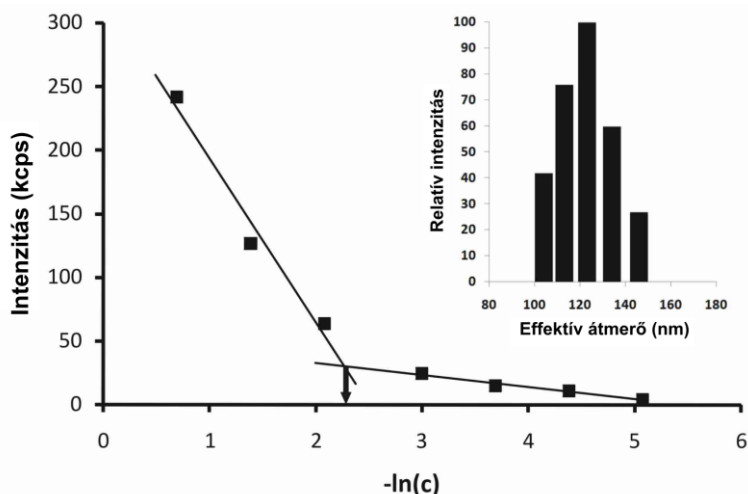


46. ábra. A **P16NP2Glu** MeOH/THF (1:1 V/V) elegyéből képződő aggregátumok elektronmikroszkópos képe (a), ennek nagyított részlete (b); A **P16NP2Glu**-ból kialakult aggregátumok optikai mikroszkópos képe $\lambda=320-360$ nm-en gerjesztve (c); A **P16NP2Glu**-ból képződő aggregátumok vízben (d) (az a, b és c szilárd, d oldatban lévő minta)

A 46. b ábrán lévő nanogömbök méretét egyenként lemérve azt kaptuk, hogy azok átmérője 380 és 580 nm között változik, átlagos átmérőjük 460 nm, a gömbök átlagos térfogata $5,39 \cdot 10^7 \text{ nm}^3$. A nanogömböket optikai mikroszkóppal is megvizsgáltuk, fluoreszcens gerjesztést alkalmazva ($\lambda_{\text{ex}}=320-360$ nm). A 46. c ábrán láthatjuk, hogy a polimer nanogömbök szilárd fázisban is kék fényt emittálnak. A 46. d ábrán a **P16NP2Glu**-ból vízben képződő aggregátumokat figyelhetjük meg. Ha a **P16NP2Glu**-ból metanolban készült tömény oldatot nagy mennyiségű vízzel keverjük össze, opálos oldatot kapunk. Ez az opálos oldat napokig stabil marad, mely valódi kolloid oldat képződését bizonyítja, amiben így aggregátumok kialakulását várjuk.

Az aggregátumok vízben való viselkedésének vizsgálatára, illetve a fontosabb oldatbeli paramétereik meghatározása céljából dinamikus fényszórás-méréseket végeztünk. 0,5-0,006 mg/ml közötti koncentráció-tartományban készítettünk

oldatsorozatot vízben, és ezek fényszórásából meghatároztuk a kritikus micellaképződési koncentrációt (cmc). A szórt fény intenzitását a koncentráció függvényében ábrázoltuk (47. ábra).

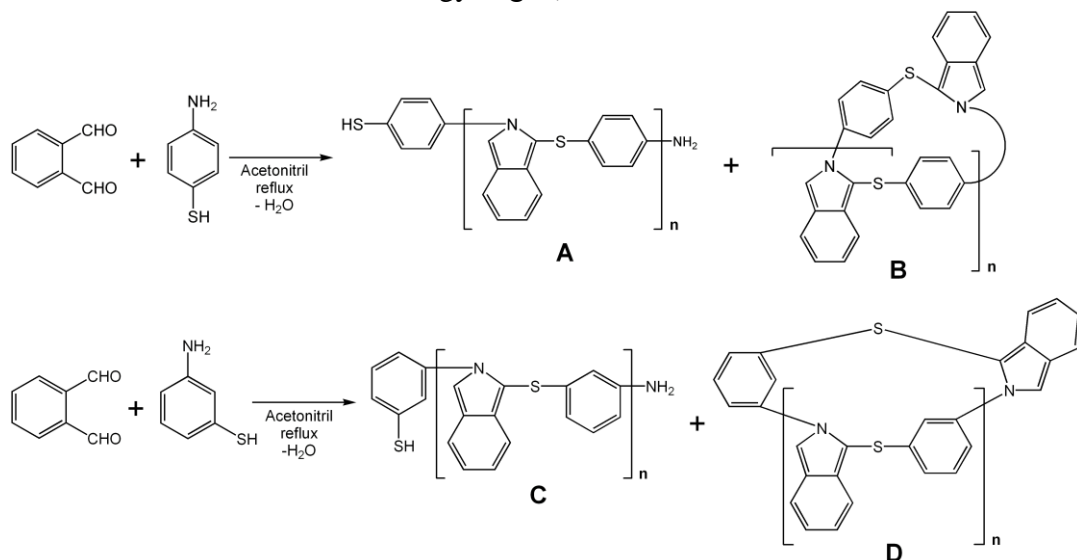


47. ábra. A **P16NP2Glu** vízben mért szórt fényének intenzitása (beütés/másodperc) $-\ln(c)$ függvényében ábrázolva. A betétábra a vízben képződött aggregátumok jellemző méreteloszlását mutatja ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Theta=90^{\circ}$, $[c]=\text{mg/ml}$)

A görbére annak kezdő- és végpontjából egy-egy egyenest illesztettünk. Ezek metszéspontja a koncentráció-tengelyre vetítve adja meg a cmc értékét, mely esetünkben hozzávetőleg $5,5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ -nak (0,11 mg/ml) adódott. Az aggregátumok effektív átmérőjét is meghatároztuk, ennek értéke $D_{\text{eff}} \approx 120\text{ nm}$. Az aggregátumok effektív átmérője nem változott számottevően a vizsgált koncentráció-tartományban, és jó egyezést mutatott a **P16NP2Glu**-ra vízben optikai mikroszkóppal meghatározott értékekkel. A 47. ábra betétábrája az aggregátumok jellemző méreteloszlását mutatja $c=0,125\text{ mg/ml}$ -nél. A grafikonból az a következtetés vonható le, hogy az aggregátumok alacsony polidiszperzitással rendelkeznek, ami jelen esetben $0,233 \pm 4\%$, mely közel azonos méretű részecskék képződését jelzi, és így alátámasztja az a 46. b ábrán megfigyelteket is. A naftalén-fenilén alaplánc az 1,6-polimerizációnak és a minden monomeregységen jelenlévő hidrofil glükopiranoz egységnek köszönhetően csavart szerkezetű, így a klasszikus micellák képződése kizárható, vezikula típusú aggregátumok kialakulása a legvalószínűbb.

4.4. Új, egyszerű polikondenzációs eljárás kénhidas izoindol-fenilén alapú, kék fényt emittáló kopolimerek előállítására*

Jelen kutatásunk célja izoindol alapú, p-fenilén illetve m-fenilén egységeket tartalmazó kék fényt emittáló kopolimerek előállítása volt egyszerű, katalizátormentes polikondenzációs eljárás segítségével. A polikondenzációs reakció elvi alapját az orto-ftálaldehid és aminok (fehérjék, aminosavak) között, valamilyen tiol (leggyakrabban etántiol) jelenlétében végzett kapcsolási reakció adta, melyet az analitikában elterjedten használnak aminok kvantitatív származékképzésére, melyek közül a HPLC-s módszerek a legjelentősebbek. A képződő, jellemzően kék színnel fluoreszkáló izoindol típusú vegyületek segítségével abszorbancia- vagy fluoreszcencia-detektorral pontos mennyiségi meghatározás végezhető^{171,172}. A fenti elven alapuló polikondenzációs reakció orto-ftálaldehid és 4-aminotiofenol illetve 3-aminotiofenol között megy végbe, a 48. ábra szerint.



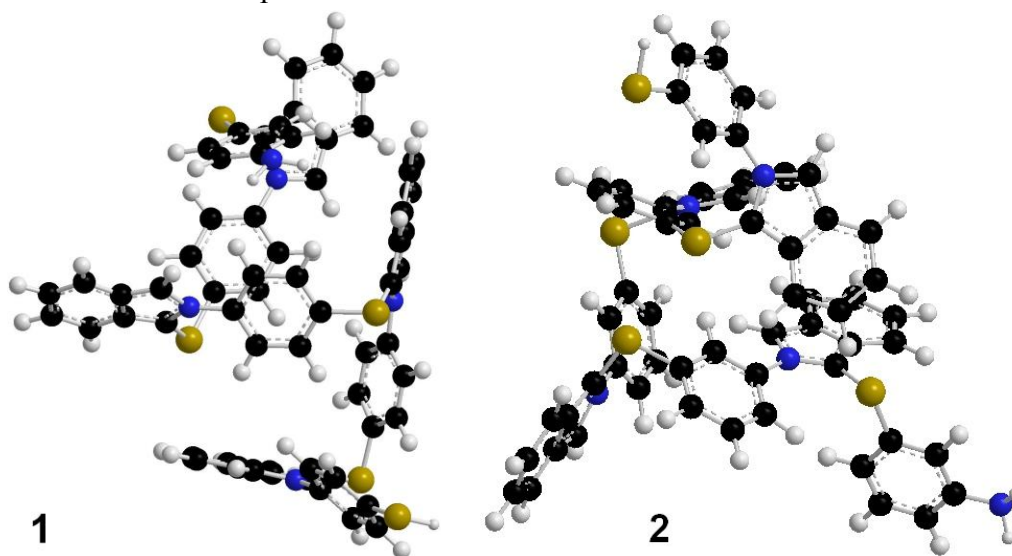
48. ábra. A poli[(1,2-izoindolén)-(1-szulfán-4-fenilén)] (*felső*) és a poli[(1,2-izoindolén)-(1-szulfán-3-fenilén)] (*alsó*) előállítása; **A** és **C** a lineáris, **B** és **D** a gyűrűs termékeket jelöli

A monomereket ekvimoláris mennyiségben elegyítettük acetonitrilben oldva, a reakcióelegyet nitrogén alatt, reflux hőmérsékleten forraltuk. A 4-aminotiofenol esetében a reakcióelegy már a reakció kezdetén opálösszá vált, a polikondenzáció

*A fejezet a következő közleményen alapul: Nagy, M., Rácz, D., Herczegh, P., Batta, G., Deák, G., Lukács, B., Jóna, I., Zsuga, M., Kéki, S. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 549-557.

előrehaladtával párhuzamosan pedig a termék folyamatosan, sárga por formájában csapódott ki. A polikondenzáció végét az elegy teljes kitisztulása jelezte. Szűrés és acetonitrillel történő mosás után tiszta polimert kaptunk, minden esetben legalább 80 %-os kitermeléssel. A 3-aminotiofenol hasonlóképpen reagált, de a csapadékképződés lassabb volt és közel sem teljes, a termék egy része oldatban maradt. Ez valószínűleg az 1,3-kopolimer alacsonyabb molekulatömegének köszönhető, melynek oka később részletesebben is tárgyalásra kerül. A képződött polimerek lényegesen stabilabbnak bizonyultak a hasonló, egyszerűbb izoindol-származékoknál. Szobahőmérsékleten, levegőn is napokig stabilak maradtak, inert gáz alatt pedig több hét után sem mutatkozott jele számottevő bomlásnak.

Számos oldószerben végeztünk kísérletet a reakció végrehajtására, így diklórmetánban, acetonban, piridinben, tetrahydrofuranban, dimetil-formamidban és dimetilszulfidban is, azonban csupán acetonitrilben tapasztaltunk számottevő átalakulást és tiszta termék képződését. A víz reakcióra gyakorolt hatását is vizsgáltuk, és azt tapasztaltuk, hogy nem érzékeny a nedvességre – a mintául szolgáló, analitikai célú kapcsolási reakciót is vizes közegben végzik. Sőt, esetünkben kis mennyiségű víz még jótékony hatással is van a polikondenzációra, ugyanis a száraz acetonitrilben végzett reakció kisebb konverziót, és nagyobb mennyiségű szennyező megjelenését eredményezte. A képződött termék acetonitrilben oldhatatlan, de jól oldódik diklórmetánban, kloroformban, tetrahydrofuranban és piridinben is.



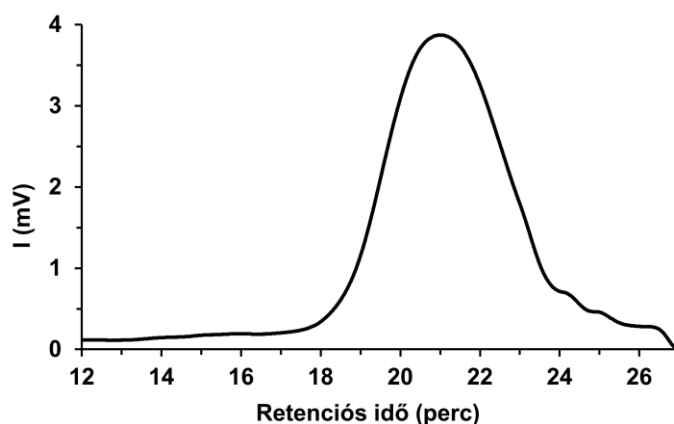
49. ábra. A poli[(1,2-izoindolén)-(1-szulfán-4-fenilén)] (1) és a poli[(1,2-izoindolén)-(1-szulfán-3-fenilén)] (2) számított térbeli szerkezete n=4 ismétlődő egység esetén

Az acetonitrilben való korlátozott oldhatóság és a később tárgyalt optikai tulajdonságok a polimerek szerkezetével magyarázhatók. A 49. ábrán látható számított háromdimenziós szerkezeteken jól megfigyelhető a kopolimerek erősen csavart szerkezete, amit elsősorban a nagy térkitöltésű aromás gyűrűk okoznak, illetve hogy azok szabadon elfordulhatnak a C-S kötések mentén. Az 1,3-kopolimer még inkább spirálszerű alakkal rendelkezik, így a láncvégi SH és NH₂ csoportok olyan közel tudnak kerülni egymáshoz, hogy egy újabb OPA monomer beépülésével a lánc összezáródik, és gyűrűs szerkezetű termék keletkezik.

A termékek GPC-vel meghatározott molekulatömegei a 7. táblázatban kerültek összefoglalásra. Az 1,4-kopolimer GPC kromatogramja az 50. ábrán látható.

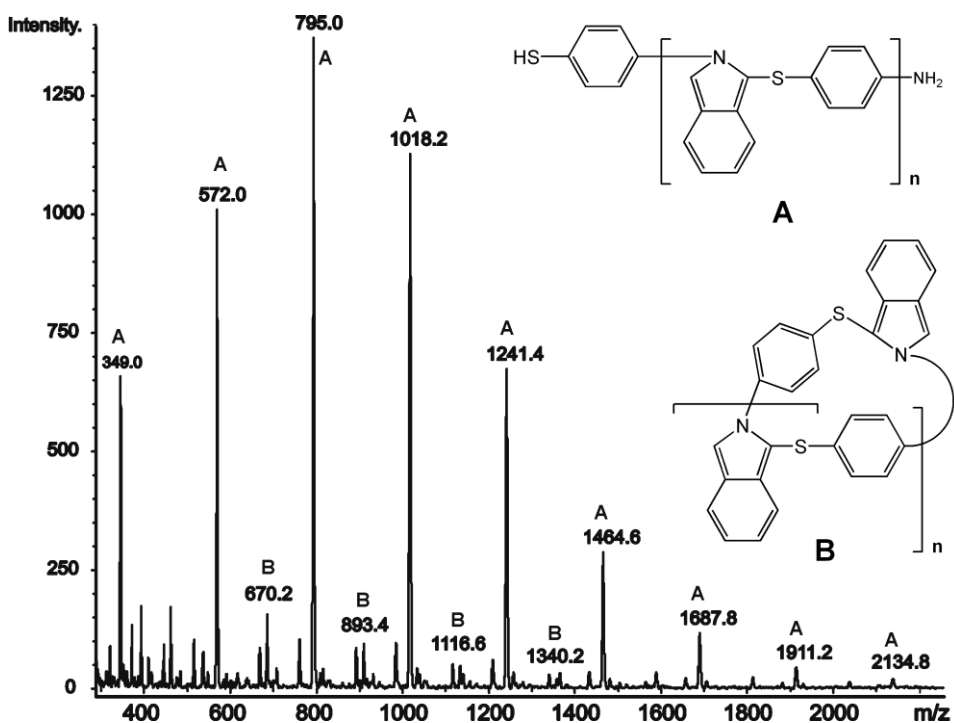
7. táblázat. Az előállított kopolimerek GPC-vel meghatározott molekulatömegei és molekulatömeg-eloszlásai (meghatározásukhoz polisztirol standardot használtunk)

<i>Név</i>	M_n	M_w	M_w/M_n
poli[(1,2-izoidolén)-(1-szulfán-4-fenilén)]	1630	2120	1,30
poli[(1,2-izoidolén)-(1-szulfán-3-fenilén)]	1210	1870	1,54



50. ábra. A poli[(1,2-izoidolén)-(1-szulfán-4-fenilén)] GPC kromatogramja

A kromatogramon egyértelműen megfigyelhető a polimerképződés. A számátlag molekulatömeg a poli[(1,2-izoidolén)-(1-szulfán-4-fenilén)] esetében $M_n=1630$ Da, közepes polidiszperzitás mellett ($MWD=1,30$). Az unimodális molekulatömeg-eloszlás kizárja, hogy számottevő mértékű mellékreakció ment volna végbe a szabályos polikondenzációval párhuzamosan. A képződött polimerek szerkezetének pontosabb felderítése érdekében azokat MALDI-TOF tömegspektrometriás vizsgálatnak is alávetettük.

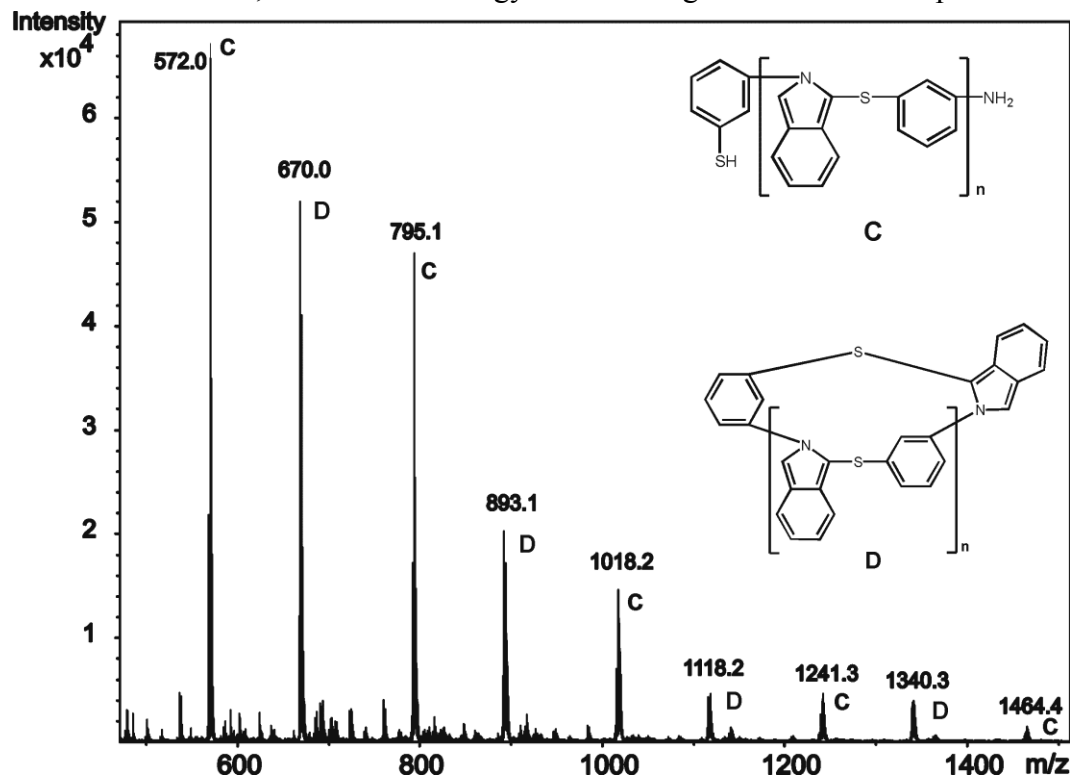


51. ábra. A poli[(1,2-izoindolén)-(1-szulfán-4-fenilén)] MALDI-TOF tömegspektruma

Az 51. ábrán a para-fenilén egységeket tartalmazó kopolimer MALDI-TOF tömegspektruma látható, melyen a nagyobb intenzitású sorozat (A) a lineáris kopolimerhez társítható. Bár nátrium-iont adtunk a mintához kationizáló szerként, a tömegspektrumon csak protonált addukt-ionokhoz tartozó csúcsok figyelhetők meg. Két szomszédos csúcs között 223 Da tömegkülönbség van, ami pontosan megegyezik a $C_{14}H_9NS$ összegképletű ismétlődő egység tömegével. A kopolimerek amin és tiofenil végcsoportokkal rendelkeznek. A spektrumon egyértelműen azonosíthatók a különböző polimerizációfokkal rendelkező kopolimerek, így például az 1911,40 Da számított tömegű, $HS-C_6H_4-(C_{14}H_9NS)_8-NH_3^+$ összetételű termék jól megfeleltethető a mért 1911,24 Da-hoz tartozó csúccsal. A kopolimerek merev, apoláros szerkezete ellenére a tömegspektrumon tisztán látszanak még a 9-10 ismétlődő egységet tartalmazó termékekhez tartozó jelek is ($m/z = 2134,8 - 2357,8$). A kisebb intenzitású sorozat (B) a gyűrűs termékekhez tartozik, melyek megjelenésére számítani lehet az ilyen típusú bifunkciós monomerek polikondenzációja esetén. A 893,4 m/z értéknél lévő csúcs például a $(C_{14}H_9NS)_4H^+$ összetételű gyűrűs termékhez rendelhető. Természetesen a kisebb intenzitású sorozat esetében is igaz, hogy a szomszédos csúcsok 223 Da távolságra helyezkednek el egymástól. A gyűrűs termékek aránya minden kísérlet esetén 10 %

alatti volt. Továbbá megfigyeltük, hogy a gyűrűs szerkezetű kopolimer képződésének valószínűsége fordítottan arányos a molekulatömeggel, ami összhangban van a Jacobson-Stockmayer elmélettel¹⁷³.

Az 1,3-fenilén egységeket tartalmazó kopolimer MALDI-TOF spektrumán, mely az 52. ábrán látható, számos eltérést figyelhetünk meg az előbbiekhöz képest.

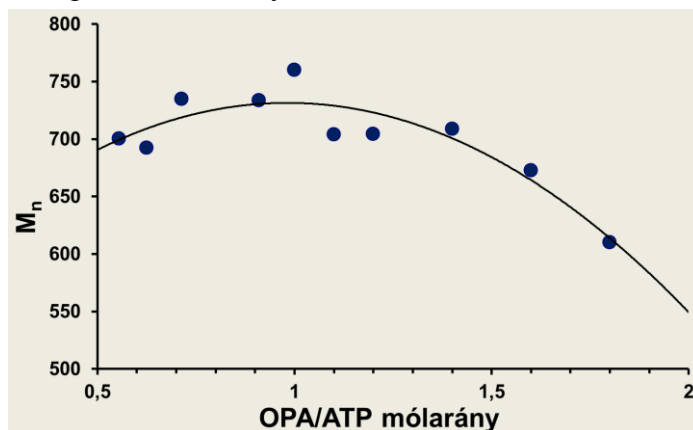


52. ábra. A poli[(1,2-izoindolén)-(1-szulfán-3-fenilén)] MALDI-TOF tömegspektruma; C a lineáris, D a gyűrűs formát jelöli, a betétábráknak megfelelően

A tömegspektrumon a lineáris (C) és a gyűrűs (D) szerkezetekhez tartozó csúcsok már egymáshoz képest összemérhető intenzitással vannak jelen. Természetesen az 51. és 52. ábrán látható A és C lineáris, valamint a B és D gyűrűs sorozatokhoz tartozó m/z értékek teljesen megegyeznek, hiszen a két kopolimer csupán a láncot alkotó fenilén egységek kapcsolódásában (1,3 illetve 1,4) különbözik egymástól. Megfigyelhető még, hogy az 1,3-kapcsolódású kopolimer molekulatömege kisebb, ezenkívül a gyűrűs termék aránya megközelíti a 60 %-ot a lineáris termékhez viszonyítva (annak intenzitását 100 %-nak véve). Ez a két jelenség valószínűleg összefügg, és a kopolimerek szerkezetével magyarázható. Ha ugyanis jobban megnézzük az 1,3-kapcsolódású kopolimer számított térbeli szerkezetét a 49. ábrán, azt látjuk, hogy a polimer gerince erősen csavarodott szerkezetű, a két

antagonisztikus funkciós csoport (az amin és a tiol) a C-S kötés mentén történő elfordulás révén közel tud kerülni egymáshoz annyira, hogy azok egy OPA komonomerrel reagálva gyűrűvé zárják a polimer láncot ahelyett, hogy egy új aminotiofenol komonomer megfelelő funkciós csoportjával reagálva tovább növelné a láncot. Ez a fokozott gyűrűképzési hajlam az aktív végcsoportok polimerizációs elegyből történő gyorsabb fogyását, így ezáltal kisebb molekulatömeget eredményez.

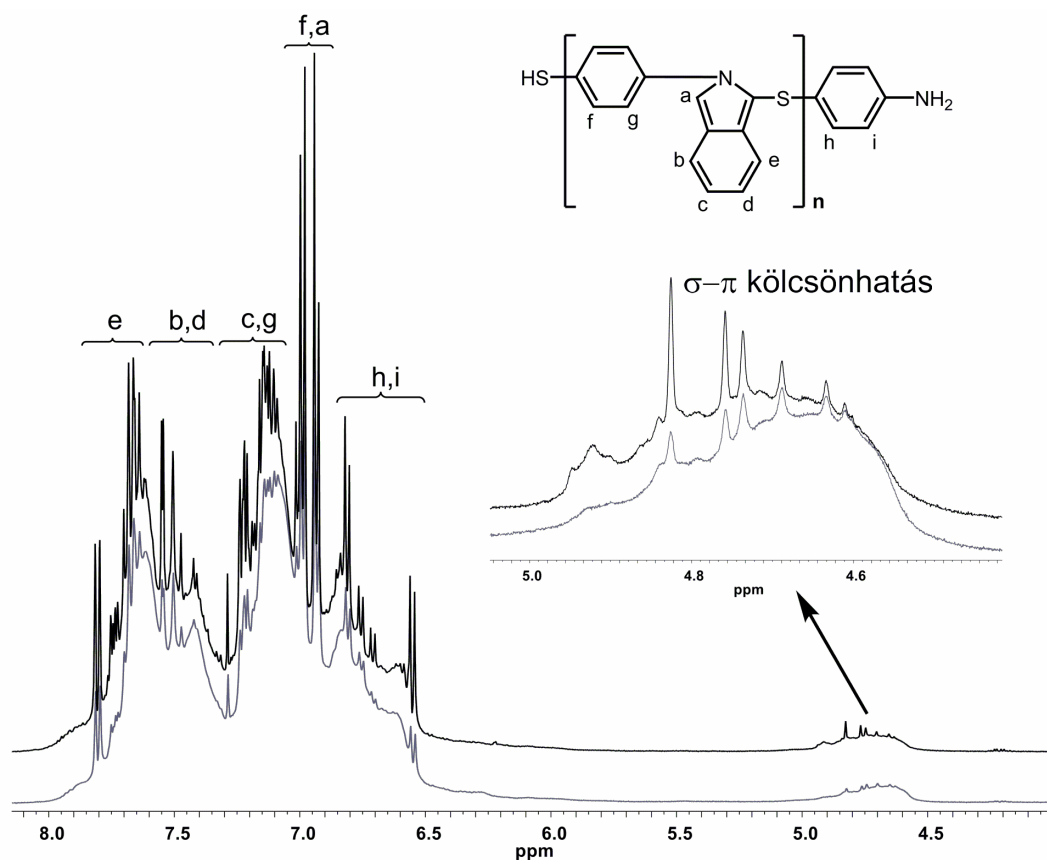
A molekulatömegnek a reagensek egymáshoz viszonyított molarányától való függésének vizsgálatára kísérletsorozatot végeztünk, ahol az orto-ftálaldehid (OPA) és a 4-aminotiofenol (ATP) molarányát változtattuk 1:2 és 2:1 között 13 lépésben. Azt találtuk, hogy a polikondenzáció sem az aminotiofenol, sem a ftálaldehid feleslegére nem érzékeny a vizsgált koncentráció-tartományban. Ezen felül sem a konverzió, sem a képződött termék M_n értéke nem változott számottevő mértékben, az utóbbi eltérése a legtöbb esetben 100 Da alatt maradt, amint az az 53. ábrán is látható. Az OPA nagy feleslege azonban kerülendő, mivel az eredeti, analitikai célú kondenzációs reakció vizsgálatánál is kimutatták, hogy az OPA feleslegének növelésével gyorsabban bomlik a képződő izoindol termék¹⁷⁴. Tehát kijelenthető, hogy a képződött polimerek molekulatömegét csupán azok oldhatósága határoolja be, nem pedig a reagensek molaránya.



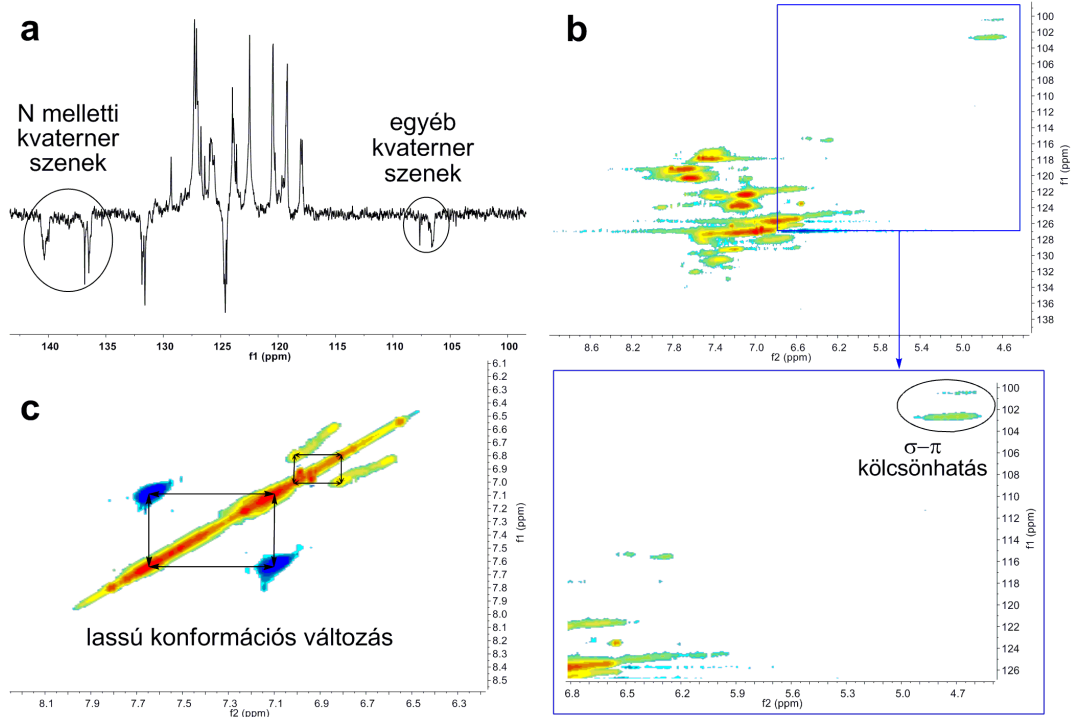
53. ábra. A képződött poli[(1,2-izoindolén)-(1-szulfán-4-fenilén)] számátlag molekulatömege különböző OPA-ATP molarányok esetén

4.4.1. A poli[(1,2-izoindolén)-(1-szulfán-4-fenilén)] NMR-vizsgálata

A poli[(1,2-izoindolén)-(1-szulfán-4-fenilén)] $^1\text{H-NMR}$ spektruma az 54. ábrán, $^{13}\text{C-NMR}$, 2D HSQC és 2D ROESY spektrumai az 55. ábrán találhatóak.



54. ábra. A poli[(1,2-izoindolén)-(1-szulfán-4-fenilén)] ¹H NMR spektruma a feloldás után 1 órával (*alsó*) és 1 nappal (*felső*); a betétábrán a kopolimer két, egymással ortogonális helyzetben álló aromás gyűrűje között létrejövő σ-π kölcsönhatásának eredménye látható (100 mg/ml, CDCl₃, 293 K, 500,13 MHz).



55. ábra. A poli[(1,2-izoidolén)-(1-szulfán-4-fenilén)] ^{13}C -NMR (a), 2D HSQC (b) és 2D ROESY (c) spektruma CDCl_3 -ban

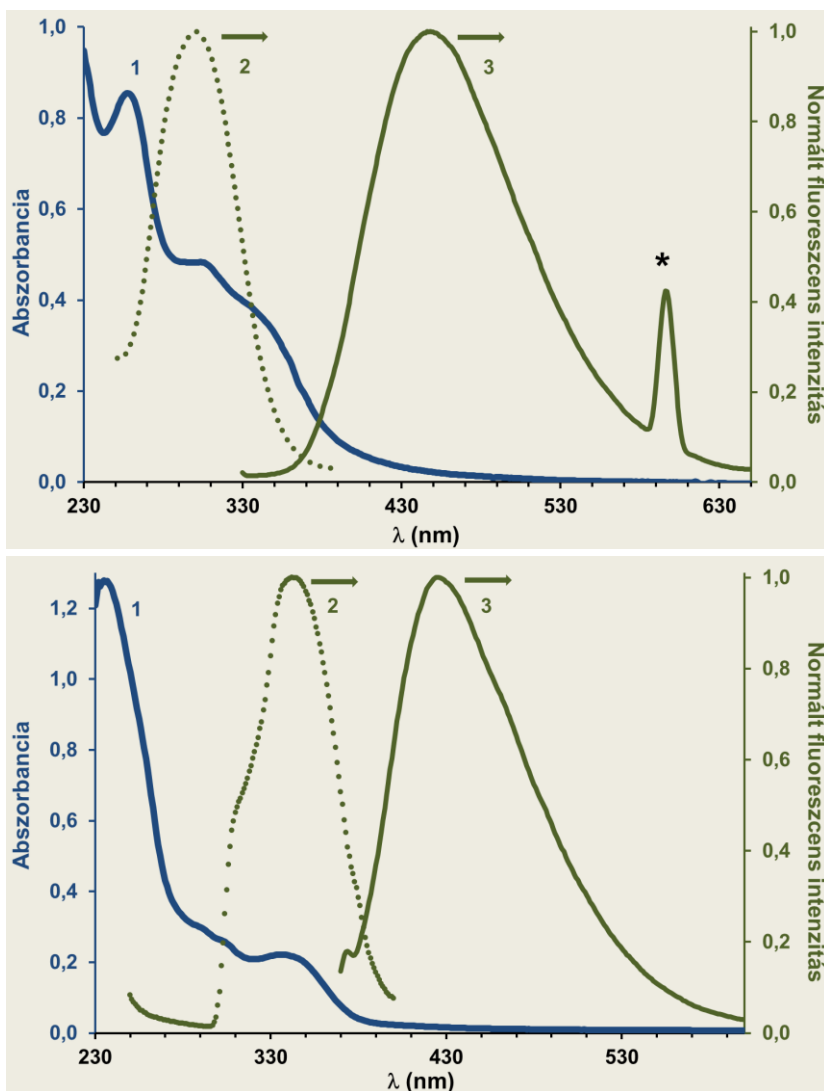
A ^{13}C -NMR spektrumon a nitrogénhez kötődő kvaterner szén jelei 139-140 és 136-137 ppm eltolódásoknál, míg néhány további kvaterner széné 106-107 ppm körül helyezkedik el (55a. ábra). Az 55b. ábrán látható 2D HSQC spektrumon érdekes módon találunk még két gyengébb jel-párt kisebb kémiai eltolódással (4,72/102,76 ppm-nél erős és 4,70/100,6 ppm-nél gyenge csatolás), mely szokatlan az aromás jelek esetében (ezek a ^{13}C jelek az egydimenziós ^{13}C spektrum kimutatási határa alatt maradtak). Az ^1H NMR spektrumon ez a széles jel az összes ^1H NMR jel integráljának csupán 3 %-át teszi ki. Figyelembevétel, hogy a gyűrűs forma a lineárishoz képest 10 % körüli arányban van jelen, a szokatlan ^1H és ^{13}C eltolódások a lineáris láncok között létrejövő ún. ortogonális σ - π kölcsönhatás megjelenésével értelmezhetők, mely során két, egymással ortogonális helyzetben álló aromás gyűrű néz szembe egymással, és az egyik gyűrű elektronfelhője kölcsönhatásba lép a másik C-H kötésével. Ez egy szakirodalomban is ismert jelenség, például dimerizált glikopeptid típusú antibiotikumoknál is megfigyelték már^{175,176}. Egy másik érdekes jelenség, mely mind a lineáris, mind a gyűrűs szerkezetek esetén megfigyelhető, egy lassú kémiai (konformációs) kicserélődési reakció, mely a kémiai eltolódások időbeli változását megfigyelve lesz

szembetűnő, és különösen jól megfigyelhető a 2D ROESY spektrumon az 55c. ábrán is, ahol a diagonális csúcsokkal fázisban lévő keresztcsúcsokként jelenik meg. Érdekes módon az $^1\text{H-NMR}$ spektrum egymással átfedő, azonos kémiai eltolódásoknál lévő aromás jelei egy nappal minta feloldása és a mérések után intenzívebbek és élesebbek lettek (az 54. ábrán kiemelve), mely valószínűleg a molekulák megnövekedett intramolekuláris mozgékonyásával van összefüggésben.

4.4.2. A kopolimerek optikai tulajdonságai

A kopolimerek tetrahidrofuranban felvett UV-Vis abszorpciós spektrumai az 56. ábrán láthatóak. Mindkét kopolimer intenzív abszorpciós sávokkal rendelkezik a 230 és 380 nm közötti tartományban, ami a polimer aromás gyűrűkből álló láncán végig ható π -konjugáció jelenlétét is mutatja. Az 1,4-kopolimer abszorpciós spektruma valamivel bonyolultabb szerkezetű, ugyanis egy nagyobb csúcs figyelhető meg az UV-tartományban 256 nm-nél, illetve két kisebb váll 301 és 345 nm-nél. Az 1,3-kopolimernél ez a 256 nm-nél lévő csúcs teljes mértékben hiányzik, míg a 301 nm-es váll kisebb, a 341 nm-es pedig határozottabb. A 341 és 345 nm-nél elhelyezkedő abszorpciós csúcsok az izoindol egységek π - π^* átmenetéhez rendelhetők. Az egyszerű, 1,2-diszubsztituált izoindol vegyületekre jellemző, 337 nm-nél várt abszorpcióhoz¹⁷⁷ viszonyított batokróom irányú eltolódás a kopolimerekben jelenlévő konjugációval magyarázható. Az egyéb abszorpciós sávok a fenilén egységek π - π^* és n - π^* átmeneteinek tulajdoníthatók. A két kopolimer spektruma közötti különbség a különböző szubsztitúciós helyzetekkel (para- és meta-fenilén), és az ebből fakadó eltérő térbeli szerkezettel magyarázható.

Izoindol építőegységükhöz hasonlóan a kopolimerek is intenzív kék színű fluoreszcenciát mutattak oldatban. A gerjesztési spektrumokat THF-ben vettük fel, ezek maximuma az 1,4-kopolimer esetén $\lambda_{\text{max}}=301$ nm volt (56. ábra, felső, **2**), míg az 1,3-kopolimer esetén $\lambda_{\text{max}}=342$ nm (56. ábra, alsó, **2**). Mindkét gerjesztési csúcshoz tartozik egy abszorpciós sáv a kopolimerek UV-Vis spektrumán. Az 1,3-kopolimer gerjesztési csúcán egy határozott váll látható, mely valószínűleg a viszonylag nagy arányban jelenlévő gyűrűs termékhez társítható. A fenti gerjesztési maximumokon felvett emissziós spektrumok az 56. ábrán található **3**-as számmal jelölve.



56. ábra. A poli[(1,2-izoidolén)-(1-szulfán-4-fenilén)] (*fent*) és a poli[(1,2-izoidolén)-(1-szulfán-3-fenilén)] (*lent*) UV-Vis abszorpciós spektruma (1) és fotolumineszcens spektrumai: gerjesztési (2) és emissziós spektrum, rendre $\lambda_{\text{ex}}=301$ illetve 342 nm-en gerjesztve (3); a spektrumokat THF-ban vettük fel; a *-al jelölt kisebb csúcs $2*\lambda_{\text{ex}}$ -nél a polimer részecskék Rayleigh-szórásából származik, nem fluoreszcenciás eredetű

Mindkét kopolimer emissziós maximuma a látható színtartomány kék tartományába esik. Az 1,3-kopolimer emissziós maximuma 22 nm-rel alacsonyabb hullámhossznál helyezkedik el ($\lambda_{\text{em}}=426$ nm), mint az 1,4-kopolimeré ($\lambda_{\text{em}}=448$ nm). Az emissziós csúcsok viszonylag keskenyek, bár a kismértékű aszimmetria és a nagyobb hullámhosszak felé történő kiszélesedés a molekulák oldatbéli aggregációját jelzi, valamint (elsősorban az 1,3-kopolimer esetén) a gyűrűs termékek jelenlétét is. Annak ellenőrzésére, hogy csak egy exciton populáció, így

egyetlen típusú kémiai szerkezet van jelen az oldatban, további emissziós spektrumokat is felvettünk, mégpedig az alkalmazott gerjesztési csúcs maximuma félértékéhez tartozó nagyobbik hullámhossznál. Az így nyert emissziós spektrum alakja nem különbözött az eredetitől. A fluoreszcenciás kvantumhasznosítási tényező az 1,4-kopolimer esetében 7,9 %, míg az 1,3-kopolimernél 8,5 % volt, melyet kinin-szulfáthoz viszonyítva határoztunk meg (ennek abszolút kvantumhasznosítási tényezője ismert, $\Phi_F=55$ %). A kopolimerek optikai tulajdonságai a 8. táblázatban találhatóak összegezve.

8. táblázat. Az előállított kopolimerek UV–Vis abszorpciós és fotolumineszcenciás tulajdonságai; a hullámhosszak a csúcsok maximumaihoz tartoznak

<i>Név</i>	$\lambda_{abszorpció}$ (nm)	$\lambda_{gerjesztés}$ (nm)	$\lambda_{emisszió}$ (nm)	Φ_F (%)
poli[(1,2-izoidolén)-(1-szulfán-4-fenilén)]	256 301 345	301	448	7,9
poli[(1,2-izoidolén)-(1-szulfán-3-fenilén)]	301 341	342	426	8,5

5. Összefoglalás

Kutatásunk során sikeresen előállítottunk egy új típusú fluorofort 1,5-diaminonaftalinból diklórkarbénal, lúgos kloroformos oldatban. A képződött 1-amino-5-izocianonaftalin erős pozitív szolvatokróm tulajdonsággal rendelkezik. A kiindulási 1,5-diamino- és a hasonló szerkezetű 1,5-diizocianonaftalinnal ellentétben ennek emissziós maximuma a legtöbb esetben a spektrum látható tartományába esik, a legalacsonyabb hexánban oldva (409 nm), legmagasabb pedig az alkalmazott legpolárosabb oldószerben, vízben (513 nm). A fluoreszcenciás kvantumhasznosítási tényező $\Phi_F=0,95$ (1,4-dioxánban) és $\Phi_F=0,04$ (vízben) között változott, általánosságban véve csökkent az oldószer polaritásának növekedésével. Az abszorpciós spektrumok alakját időfüggő sűrűségfüggvényes (DFT) modellt alkalmazva kvantumkémiai számításokkal is meghatároztuk különböző oldószerekben, melyek jó egyezést mutattak a kísérletileg meghatározottakkal. Az oldószerek polaritásának emissziós spektrumra gyakorolt hatását első közelítésben a Lippert-Mataga ábrázolással jellemeztük, azonban a Kamlet-Taft elmélet sokkal megbízhatóbb eredményeket szolgáltatott. A DMF-ben, piridinben és PEG-ben oldott minták 250 és 450 nm közötti gerjesztési spektrumainak nagymértékű hasonlósága azt bizonyítja, hogy a gerjesztési spektrum alakja független az oldószer savassági tényezőjétől. Vizsgáltuk továbbá az ICAN fluoreszcenciáját ciklohexán/THF elegyben is, mely során kedvezményezett oldódást figyeltünk meg. A gerjesztett állapot bomlási sebességét lézer villanófény fotometriával határoztuk meg. Az élettartam a vizsgált oldószerek mindegyikében 10 ns-os nagyságrendbe esett, legrövidebb hexánban (6,4 ns), leghosszabb DMSO-ban (16,3 ns) volt. Az alkilezett származékok a kiindulási vegyülethez hasonlóan viselkedtek, bár a szolvatokróm emissziós tartományuk valamivel kisebb. A dialkil származékok kissé eltérő spektrális tulajdonságai a szabad N-H hidrogének hiányával magyarázható, mivel ezáltal nem képesek hidrogénkötés kialakítására. Megállapítottuk, hogy molekuláris sajátságainál fogva az ICAN az apolárosabb környezetet részesíti előnyben. Ezt kihasználva az ICAN-t egy hosszú apoláros láncsal rendelkező felületaktív anyag, a nátrium-laurilszulfát kritikus micellaképződési koncentrációjának meghatározására használtuk fel. Cmc felett ugyanis az ICAN a képződő micellák apoláros magjában foglal helyet, melyet az emisszió jelentős mértékű kék irányú eltolódása és a kvantumhasznosítási tényező növekedése jelez.

Munkánk során mono- és bifenantrolin-funkcionalizált PEG-et és PIB-et is előállítottunk, Williamson-szintézissel. A polimereket MALDI-TOF MS és ^1H NMR módszerekkel karakterizáltuk. Azt tapasztaltuk, hogy mind a PEG-, mind a PIB-fenantrolinok stabil komplexeket képeznek Fe^{2+} -ionokkal. A komplexképződést UV-Vis spektrofotometriával vizsgáltuk a PEG-phen esetében. A komplexképződés minden esetben kvantitatív volt, a fenantrolin végcsoportok és a Fe^{2+} -ionok arányát 3:1-nek határoztuk meg. A PEG-komplexek moláris abszorpciós koefficiensét phen-PEG-phen-re $\varepsilon = 11090 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ -nek, mPEG-phen-re $\varepsilon = 10300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ -nek találtuk. A phen-PEG-phen Fe^{2+} -ionokkal ESI-TOF mérések alapján keresztkapcsolt szerkezeteket hoz létre. Az mPEG-phen-ből vízben aggregátumok képződését figyeltük meg. A cmc-t és az aggregátumok hidrodinamikai sugarát dinamikus fényszórás méréssel határoztuk meg. Az egy fenantrolin végcsoportot tartalmazó polimerek komplexeinek képződését ESI-TOF tömegspektrométerrel vizsgáltuk. Monofunkciós ligandumok esetén a tömegspektrumon az egyszerű komplexeket egyértelműen lehetett azonosítani. A phen-PEG-phen és Mohr-só reakciójából vörös színű, gumyszerű polimer hálózatot hoztunk létre. A phen-PIB-phen diklórmétános és a Mohr-só vizes oldatának összekeverésével nagy mennyiségű gélt állítottunk elő, mely állás közben vizet veszített. A megszáradt polimer hálózatot nem sikerült semmilyen, egyébként PIB oldására alkalmas oldószerben feloldani. A PIB-phen Fe^{2+} -komplexei csak apoláros oldószerekben, míg a PEG-phen Fe^{2+} -komplexei poláros és apoláros oldószerekben egyaránt jól oldódnak, emiatt akár fázistranszfer-katalizátorként történő alkalmazásuk is ígéretes lehet a jövőben.

1,6-dibróm-2-naftil-tetra-O-acetil- β -D-glükózid és benzol-1,4-dibórsav közötti Suzuki-polikondenzációval glükozilezett naftalén-fenilén típusú kopolimert állítottunk elő. Első lépésként poli(2-(tetra-O-acetil-glükopiranozil)-1,6-naftalén-1,4-fenilén)-t kaptunk, melyet azután dezacetilezéssel poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén)-né alakítottunk. A polimert GPC és ^1H NMR eljárásokkal karakterizáltuk. A glükozilezett kopolimer poláros oldószerekben, például metanol/tetrahidrofurán elegyben és akár vízben is oldható, mindkét oldószerben önszerveződést mutatott. Pásztázó, transzmissziós elektronmikroszkóppal szilárd fázisban egységes méretű nanogömböket figyeltünk meg, melyek átlagos átmérője 460 nm. A nanogömbök kék színű fluoreszcenciáját optikai mikroszkóp alatt is megfigyeltük. Kimutattuk, hogy a kopolimer vizes közegben is képez aggregátumokat. Dinamikus fényszórás-méréssel meghatároztuk ezen

aggregátumok kritikus micellaképződési koncentrációját és hidrodinamikai sugarát. A kopolimer fluoreszcenciás tulajdonságait is tanulmányoztuk. A felvett emissziós spektrumokból meghatároztuk az emissziós maximumokat: ez poli(2-(tetra-O-acetil-glükopiranozil)-1,6-naftalén-1,4-fenilén) esetében $\lambda_{\max}=396$ nm, a poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén) esetében pedig az alkalmazott oldószerrel függően $\lambda_{\max}=403-405$ nm volt. Az emissziós csúcs maximuma és alakja oldószerfüggést mutatott, ami a kopolimer önszerveződésével magyarázható. Kimutattuk, hogy az emissziós csúcs vörös irányú eltolódása és kiszélesedése az önszerveződés következményeként a polimer láncok között létrejövő jellegzetes π -kölcsönhatásnak tulajdonítható. Így az előállított glükozilezett kopolimer megnövelt oldhatósága, önszerveződő képessége miatt jól meghatározott felületek létrehozásának lehetősége, és emissziós spektrumának befolyásolhatósága révén a kék fényt emittáló polimerek egy ígéretes képviselője lehet.

Új, egyszerű, katalizátormentes polikondenzációs eljárást dolgoztunk ki orto-ftálaldehid és 3- illetve 4-aminotiofenol között, mellyel sikeresen állítottunk elő poli[(1,2-izoindolén)-(1-szulfán-4-fenilén)]-t és poli[(1,2-izoindolén)-(1-szulfán-3-fenilén)]-t tisztán, jó kitermeléssel. A polikondenzációs reakció azonban erősen oldószerfüggőnek bizonyult, csupán acetonitrilben, nyomnyi mennyiségű víz jelenlétében ment végbe megfelelően. Sajnos a képződött polimerek rosszul oldódnak acetonitrilben, így az elérhető molekulatömeg korlátozott. A másik molekulatömeg-csökkentő tényező a gyűrűképződés, mely különösen meta-aminotiofenol alkalmazása esetén jelentős mértékű. Vizsgáltuk a monomerek egymáshoz viszonyított arányának polikondenzációra gyakorolt hatását is, és nem bizonyult különösebben érzékenynek az arányok változtatására, bár az OPA nagy feleslegét célszerű elkerülni. A kisebb molekulatömegű izoindol-származékokhoz képest a kopolimerek több héten keresztül is stabilnak bizonyultak. MALDI-TOF tömegspektrometriás vizsgálattal amin és tiofenil végcsoportokat sikerült kimutatnunk, valamint gyűrűs termékek jelenlétét is bizonyítottuk. Az NMR-vizsgálat a nagymértékben csavarodott szerkezetre szolgált bizonyítékkal, ugyanis egy különleges, ortogonális σ - π kölcsönhatást figyeltünk meg az aromás gyűrűk között. A kopolimerek oldatának optikai vizsgálata során kék fényemissziót tapasztaltunk, $\lambda_{\text{em}}=448$ nm maximummal az 1,4-, $\lambda_{\text{em}}=426$ nm maximummal az 1,3-kopolimer esetében. Az így előállított kopolimerek jó modellvegyületként szolgálhatnak hasonló szerkezetű új, hatékony kék fényemittáló polimerek előállításához.

6. Summary

We prepared a new fluorophore by the reaction of 1,5-diaminonaphthalene with dichlorocarbene in basic chloroform solution. The resulting 1-amino-5-isocyanonaphthalene showed strong positive solvatochromic effects. Unlike in the case of the starting 1,5-diamino- and the subsequent 1,5-diisocyanonaphthalene, the emission maxima fell in almost every case in the visible region of the spectrum. The lowest value of 409 nm belonged to the hexane solution, while the highest at 513 nm to the most polar solvent applied, which was water. The fluorescence quantum efficiency varied between $\Phi_F=0.95$ in 1,4-dioxane and $\Phi_F=0.04$ in water, and was found to decrease with increasing solvent polarity. The shape of the absorption spectra in different media was calculated using time-dependent density function quantum chemical model. The calculated and measured spectra are in good correlation. The Lippert-Mataga plot was applied to describe the solvent polarity effect on the emission spectra; however the Kamlet-Taft equation turned out to give the best results. Samples dissolved in DMF, pyridine and PEG resulted almost the same excitation spectra in the range of 250-450 nm indicating, that the shape of the excitation spectrum can be independent of the acidity parameter of the solvent. The phenomenon of preferential solvation was detected in cyclohexane/THF solutions of ICAN. The radiative decay rates of the excited state were determined by laser light flash photolysis experiments. The shortest and the longest life-times were observed in hexane (6.4 ns) and dimethyl sulfoxide (16.3 ns), respectively and were in the order of 10 ns for most of the solvents studied. Derivatives with alkyl substituents have similar properties to that of the starting compound, however their solvatochromic emission region is slightly shorter. The differences in the spectral properties of the dialkylated molecules can be explained by the lack of the free amine N-H hydrogens, therefore the missing ability to form hydrogen bonds. Due to its molecular character ICAN prefers nonpolar environments. Based on this property it was demonstrated that ICAN can be applied for the cmc determination of surfactants such as sodium laurylsulfate (SLS) with long nonpolar chain. Above cmc ICAN is located in the nonpolar core of the micelles resulting in a significant blue-shift in emission and increased quantum efficiency.

Mono and diphenanthroline-terminated poly(ethylene glycol)s and polyisobutylenes were prepared using the Williamson synthesis. The polymers were characterized by MALDI-TOF MS and $^1\text{H-NMR}$ methods. It was shown that both PIB and PEG-phenanthrolines form strong complexes with Fe^{2+} ions. The

complex formation was studied by UV-vis spectrophotometry for PEG-phenanthrolines. The complex formation was quantitative in each case, the ratio of the phenanthroline termini and Fe^{2+} ions was 3:1. Molar absorption coefficients were determined for PEG complexes and were found to be $\epsilon=11090 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ and $\epsilon=10300 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ for phen-PEG-phen and mPEG-phen, respectively. These values are in good agreement with the ones published previously for ferriox. Phen-PEG-phen was shown to form cross-linked structure with Fe^{2+} ions as supported by ESI-TOF measurements. mPEG-phen was found to form aggregates in water. The critical micelle concentration and hydrodynamic radius of the aggregates were determined by dynamic light scattering measurements. The complex formation of the mono phenanthroline-terminated polymers was investigated by ESI-TOF mass spectrometry. In the case of monofunctional ligands the single complexes can be clearly identified in the mass spectra. A red-colored rubbery polymer network was created from phen-PEG-phen and the Mohr's salt, the general formula of the polymer network can be given as $(\text{NH}_4)_4[(\text{phen-PEG-phen})_3\text{Fe}_2](\text{SO}_4)_4$. A well-defined microstructure was found according to optical microscopic studies of the layer. The network is stable in air and was found to be stabilizing Fe^{2+} ions from oxidation as is the case for all of the ligands prepared. Well controlled structure was prepared from phen-PIB-phen and Fe^{2+} ions in a heterophase reaction. The formation of a large amount of gel was observed which lost water over time. The dry polymer network could not be dissolved in solvents common for PIB derivatives. The PIB-phenanthroline Fe^{2+} complexes are soluble in apolar solvents, whereas the PEG-phenanthroline Fe^{2+} complexes are soluble in both polar and apolar solvents. The wide range of solubility makes these complexes promising candidates in the field of phase transfer catalysis.

A glucosylated naphthalene-phenylene-type copolymer was prepared by the Suzuki polycondensation of 1,6-dibromo-2-naphthyl tetra-O-acetyl- β -D-glucoside and benzene-1,4-diboronic acid. In the first step poly(2-(tetra-O-acetylglucopyranosyl)-1,6-naphthalene-1,4-phenylene) was obtained which was deacetylated to obtain poly(2-glucopyranosyl-1,6-naphthalene-1,4-phenylene). The polymer was characterized by GPC and $^1\text{H-NMR}$ methods. It was found that the glucosylated copolymer was soluble in polar solvents such as methanol/tetrahydrofuran mixtures and even in water. The acetylated copolymer showed self-assembly behavior in MeOH/THF mixture and in aqueous media. The formation of uniform sized nanospheres in solid phase having an average diameter of 460 nm was detected by transmission electron microscopy. The nanospheres

showed blue fluorescence under optical microscope. It was shown that the copolymer forms aggregates also in aqueous medium. Using dynamic light scattering method, the critical micelle concentration and hydrodynamic radius of the aggregates were determined. The fluorescence properties of the copolymer was also studied. Emission spectra were recorded and the emission maximum was determined. $\lambda_{\text{max}}=396$ nm was found for poly(2-(tetra-O-acetyl-glucopyranosyl)-1,6-naphthalene-1,4-phenylene) and $\lambda_{\text{max}}=403-405$ nm for poly(2-glucopyranosyl-1,6-naphthalene-1,4-phenylene) depending on the solvent applied. The emission maximum and the shape of the emission peak showed solvent-dependence that can be attributed to the self-assembly of the copolymer. It was shown that the red shift and broader emission peak can be attributed to a specific π -interaction between the polymer chains due to self-assembly. In short, the elevated solubility, the ability of the preparation of well-defined surfaces through self-assembly and the ability to alter the emission spectrum make this glucosylated copolymer a promising candidate in the field of blue light emitting polymers.

Poly[(1,2-isoindolene)-(1-sulfane-4-phenylene)] and poly[(1,2-isoindolene)-(1-sulfane-3-phenylene)] new isoindole based copolymers were prepared in a simple polycondensation reaction between ortho-phthalaldehyde and 4- or 3-aminothiophenol. The reaction proceeds under mild conditions without the presence of any catalyst. The reaction gives the pure copolymers with high yields. The polycondensation was found to be largely solvent dependent. It proceeds well only in acetonitrile in the presence of trace amounts of water. Unfortunately, the copolymers are insoluble in acetonitrile therefore the obtainable molecular weight is limited. The other molecular weight limiting factor can be cyclization when meta-aminothiophenol is applied. The polycondensation is not too sensitive to the monomer ratio, however the large excess of OPA should be avoided. Unlike their low molecular weight derivative isoindoles, the copolymers proved to be stable for several weeks. MALDI-TOF MS investigation showed the presence of amino and thiophenyl endgroups, while the formation of cyclic product could also be detected. NMR studies indicated a largely twisted structure, where orthogonal σ - π interactions (two orthogonal aromatics ring facing each other and a CH bond is affected by the electron current of the other ring) are present. Optical study of the copolymers showed blue-light emission in solution with $\lambda_{\text{em}}=448$ nm for the 1,4- and $\lambda_{\text{em}}=426$ nm for the 1,3-copolymer. In short, these copolymers can serve as good model compounds for the synthesis of new and versatile isoindole containing light emitting polymers.

Irodalomjegyzék

1. Clarke, E.D.: Account of a newly discovered variety of green fluor spar, of very uncommon beauty, and with remarkable properties of colour and phosphorescence. *The Annals of Philosophy* **1819**, *14*, 34-36.
2. Herschel, J.F.W. On a case of superficial colour presented by a homogeneous liquid internally colourless. *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1845**, *135*, 143–145.
3. Stokes, G.G. On the Change of Refrangibility of Light. *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1852**, *142*, 463–562.
4. Udenfriend S. Development of the spectrophotofluorometer and its commercialization. *Protein Sci.* **1995**, *4*, 542–551.
5. Zhang J., Campbell, R.E., Ting A.Y., Tsien R.Y. Creating new fluorescent probes for cell biology. *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.* **2002**, *3*, 906-918.
6. Fernández-Suárez, M., Ting, A.Y. Fluorescent probes for super-resolution imaging in living cells. *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.* **2008**, *9*, 929-943.
7. Ntziachristos, V. Fluorescence Molecular Imaging. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2006**, *8*, 1–33
8. Banica, F.G. *Chemical sensors and biosensors: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Chichester, **2012**, p 435-453.
9. Knight, H.S., Groennings, S. Fluorescent Indicator Adsorption Method for Hydrocarbon Type Analysis. *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 1949–1954.
10. Zhorov, Yu.M., Panchenkov, G.M., Gurevich, I.P., Venkatachalam, K.A. New fluorescent indicator for determination of aromatic hydrocarbons. *Chem. Tech. Fuels. Oil.* **1965**, *1*, 493-494.
11. Amorino, G.P., Fox, M.H. Intracellular Na⁺ measurements using sodium green tetraacetate with flow cytometry. *Cytometry* **1995**, *21*, 248-56.
12. Nguyen, A.H., Nguyen, V.T., Kamio, Y., Higuchi, H. Single-molecule visualization of environment-sensitive fluorophores inserted into cell membranes by staphylococcal gamma-hemolysin. *Biochemistry* **2006**, *45*, 2570-2576.
13. Bernius, M.T., Inbasekaran, M., O'Brien, J., Wu, W. Progress with Light-Emitting Polymers. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1737-1750.
14. Zheng, H., Zheng, Y., Liu, N., Ai, N., Wang, Q., Wu, S., Zhou, J., Hu, D., Yu, S., Han, S., Xu, W., Luo, C., Meng, Y., Jiang, Z., Chen, Y., Li, D., Huang, F., Wang, J., Peng, J., Cao, Y. All-solution processed polymer light-emitting diode displays. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1971.
15. Shimoda, T., Morii, K., Seki, S., Kiguchi, H. Inkjet Printing of Light-Emitting Polymer Displays. *MRS Bulletin* **2003**, *28*, 821-827.
16. Kim, D.Y., Cho, H.N., Kim, C.Y. Blue light emitting polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1089-1139.
17. Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed. Springer, New York, **2006**, p 1-26.
18. Berlman I.B. *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, 2nd ed. Academic Press, New York, **1971**.

19. Kasha, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Disc. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14–19.
20. Wawilow, S. J. Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lichtes. II. *Z. Phys. A-Hadron. Nucl.* **1927**, 42, 311-318.
21. Plummer, B.F., Al-Saigh, Z.Y., Arfan, M. Anomalous fluorescence of aceanthrylene: An example of second excited state emission ($S_2 \rightarrow S_0$). *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 104, 389–392.
22. Itoh, T., Yamaji, M., Shizuka, H. Observation of the S_2 -Emission from 1,4-Anthraquinone. *Chem. Lett.* **2000**, 29, 616-617.
23. Allen, M.W. Measurement of Fluorescence Quantum Yields. *Thermo Fisher Scientific Technical Note: 52019*, **2010**.
24. Eastman, J.W. Quantitative spectrofluorimetry—the fluorescence quantum yield of quinine sulfate. *Photochem. Photobiol.* **1967**, 6, 55–72.
25. Adams, M.J., Highfield, J.G., Kirkbright, G.F. Determination of absolute fluorescence quantum efficiency of quinine bisulfate in aqueous medium by optoacoustic spectrometry. *Anal. Chem.* **1977**, 49, 1850–1852.
26. Brannon, J.H., Magde, D. Absolute quantum yield determination by thermal blooming: fluorescein. *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 705–709.
27. Mardelli, M., Olmsted, J. Calorimetric determination of the 9,10-diphenyl-anthracene fluorescence quantum yield. *J. Photochem.* **1977**, 7, 277–285.
28. Williams, A.T.R., Winfield, S.A., Miller, J.N. Relative fluorescence quantum yields using a computer controlled luminescence spectrometer, *Analyst*, **1983**, 108, 1067.
29. Tamaki, T. The photoassociation of 1- and 2-acetylanthracene with methanol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 1761–1767.
30. Bayri, N.A., Kocak, Ö. Investigation on H-bond on fluorescence changes in benzene derivations and different acceptor systems. *Turk. J. Chem.* **1997**, 21, 173-181.
31. Józefowicz, M., Heldt, J.R., Heldt, J. The Red-edge Effect in the Spectra of Fluorenone and 4-Hydroxyfluorenone Alcohol Solutions. *Z. Naturforsch.* **2002**, 57 a, 787–796.
32. Demeter A., Bérces T. Hydrogen-bond formation between isoindolo[2,1-a]indol-6-one and aliphatic alcohols in n-hexane. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, 109, 2043-2049.
33. Rettig, W. Charge separation in excited states of decoupled systems: TICT compounds and implications regarding the development of new laser dyes and the primary processes of vision and photosynthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 971–988.
34. Lippert, Von E. Spektroskopische bistimmung des dipolmomentes aromatischer verbindungen im ersten angeregten singulettzustand. *Z. Electrochem.* **1957**, 61, 962–975.
35. Mataga, N., Kaifu, Y., Koizumi, M. Solvent effects upon fluorescence spectra and the dipole moments of excited molecules. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, 29, 465–470.
36. Siddlingeshwar, B., Hanagodimath, S.M. Estimation of first excited singlet-state dipole moments of aminoanthraquinones by solvatochromic method. *Spectrochim. Acta A* **2009**, 72, 490–495.
37. Bakshiev, N.G. Universal intermolecular interactions and their effect on the position

- of the electronic spectra of molecules in two-component solutions. *Opt.Spectrosc.* **1964**, *16*, 821-832.
38. Chamma, A., Viallet, P. Détermination du moment dipolaire d'une molécule dans un état excité singulet: application à l'indole, au benzimidazole et à l'indazole. *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **1970**, *270*, 1901-1904.
 39. Kawski, A. On the estimation of excited-state dipole moments from solvatochromic shifts of absorption and fluorescence spectra. *Z. Naturforsch.* **2002**, *57a*, 255-262.
 40. McRae, E.G. Theory of Solvent Effects on Molecular Electronic Spectra. Frequency Shifts. *J. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 562-572.
 41. Suppan, P. Excited-state dipole moments from absorption/fluorescence solvatochromic ratios. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *94*, 272-275.
 42. Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed. Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, p 425-508.
 43. Ravi, M., Samanta, A., Radhakrishnan, T.P. Excited state dipole moments from an efficient analysis of solvatochromic Stokes shift data. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9133-9136.
 44. Kamlet, M.J., Abboud, J.L.M., Abraham, M.H., Taft, R.W. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877-2887.
 45. Aaron, J.J., Maafi, M., Kersebet, C., Parkanyi, C., Antonious, M.S., Motohashi, M.J. A solvatochromic study of new benzo[a]phenothiazines for the determination of dipole moments and specific solute-solvent interactions in the first excited singlet state. *Photochem. Photobiol. A Chem.* **1996**, *101*, 127-136.
 46. Airinei, A., Homocianu, M., Dorohoi, D.O. Changes induced by solvent polarity in electronic absorption spectra of some azo disperse dyes. *J. Mol. Liq.* **2010**, *157*, 13-17.
 47. Catalan, J., Diaz, C. Extending the solvent acidity scale to highly acidic organic solvents: The unique photophysical behaviour of 3,6-diethyltetrazine. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 885-891.
 48. Catalan, J., Hopf, H. Empirical treatment of the inductive and dispersive components of solute-solvent interactions: The solvent polarizability (SP) scale. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *22*, 4694-4702.
 49. Catalan, J. Toward a generalized treatment of the solvent effect based on four empirical scales: dipolarity (SdP, a new scale), polarizability (SP), acidity (SA), and basicity (SB) of the medium. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 5951-5960.
 50. Epand, R.M., Kraayenhof, R. Fluorescent probes used to monitor membrane interfacial polarity. *Chem. Phys. Lipids* **1999**, *101*, 57-64.
 51. Weber, G., Laurence, D.J.R. Fluorescent indicators of absorption in aqueous solution and on the solid phase. *Biochem. J.* **1954**, *56*, XXXI.
 52. Slavik, J. Anilinonaphthalene sulfonate as a probe of membrane composition and function. *Biochim. Biophys. Acta* **1982**, *694*, 1-25.
 53. Turner, D.C., Brand, L. Quantitative estimation of protein binding site polarity: fluorescence of N-arylamionaphthalenesulfonates. *Biochemistry* **1968**, *7*, 3381-3390.

54. Haynes, D.H., Staerk, H. 1-Anilino-8-naphthalenesulfonate: A fluorescent probe of membrane surface structure, composition and mobility. *J. Membrane Biol.* **1974**, *17*, 313-340.
55. Gibrat, R., Romieu, C., Grignon, C. A procedure for estimating the surface potential of charged or neutral membranes with 8-anilino-1-naphthalenesulphonate probe. Adequacy of the Gouy-Chapman model. *Biochim. Biophys. Acta* **1983**, *736*, 196-202.
56. Weber, G. Polarization of the fluorescence of macromolecules. *Biochem. J.* **1951**, *51*, 155-167.
57. Walker, J.M. The Dansyl Method for Identifying N-Terminal Amino Acids. *Methods Mol. Biol.* **1994**, *32*, 321-328.
58. Walker, J.M. The Dansyl-Edman Method for Peptide Sequencing. *Methods Mol. Biol.* **1994**, *32*, 329-334.
59. Bartzatt, R. Dansylation of hydroxyl and carboxylic acid functional groups. *J. Biochem. Bioph. Meth.* **2001**, *47*, 189-195.
60. Faist, V., Drusch, S., Kiesner, C., Elmadfa, I., Erbersdobler, H.F. Determination of lysinoalanine in foods containing milk protein by high-performance chromatography after derivatisation with dansyl chloride. *Int. Dairy J.* **2000**, *10*, 339-346.
61. Naval, M.V., Gómez-Serranillos, M.P., Carretero, M.E., De Arce, C. Value of high-performance liquid chromatographic analysis of amino acids in the determination of Panax ginseng radix extract effect in cultured neurons. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1121*, 242-247.
62. Higashi, Y., Fujii, Y. Sensitive Determination of the Binding of Antidepressants to Synthetic Melanin by Liquid Chromatography After Pre - column Derivatization with Dansyl Chloride. *J. Liq. Chromatogr. R. T.* **2004**, *27*, 1903-1914.
63. Kinoshita, T., Iinuma, F., Tsuji, A. Microanalysis of proteins and peptides. I. Enhancement of the fluorescence intensity of dansyl amino acids and dansyl proteins in aqueous media and its application to assay of amino acids and proteins. *Chem. Pharm. Bull.* **1974**, *22*, 2413-2420.
64. Summerer, D., Chen, S., Wu, N., Deiters, A., Chin, J.W., Schultz, P.G. *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 9785-9789.
65. Wang, W., Takimoto, J., Louie, G.V., Baiga, T.J., Noel, J.P., Lee, K.F., Slesinger, P.A., Wang, L. Genetically encoding unnatural amino acids for cellular and neuronal studies. *Nat. Neurosci.* **2007**, *10*, 1063-1072.
66. Kimura, E., Koike, T. Recent development of zinc-fluorophores. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 179-184.
67. Kavallieratos, K., Rosenberg, J.M., Chen, W-Z., Ren, T. Fluorescent Sensing and Selective Pb(II) Extraction by a Dansylamide Ion-Exchanger. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6514-6515.
68. Weber, G., Farris, F.J. Synthesis and spectral properties of a hydrophobic fluorescent probe: 6-propionyl-2-(dimethylamino)naphthalene. *Biochemistry* **1979**, *18*, 3075-3078.
69. Catalan, J., Perez, P., Laynez, J., Blanco, F.G. Analysis of the solvent effect on the photophysics properties of 6-propionyl-2-(dimethylamino)naphthalene (PRODAN). *J. Fluoresc.* **1991**, *1*, 215-223.

70. Massey, J.B., She, H.S., Pownall, H.J. Interfacial properties of model membranes and plasma lipoproteins containing ether lipids. *Biochemistry* **1985**, *24*, 6973–6978.
71. Sommer, A., Paltauf, F., Hermetter, A. Dipolar solvent relaxation on a nanosecond time scale in ether phospholipid membranes as determined by multifrequency phase and modulation fluorometry. *Biochemistry* **1990**, *29*, 11134–11140.
72. Klymchenko, A.S., Duportail, G., Demchenko, A.P., Mély, Y. Bimodal distribution and fluorescence response of environment-sensitive probes in lipid bilayers. *Biophys. J.* **2004**, *86*, 2929–2941.
73. Jurkiewicz, P., Olzyska, A., Langner, M., Hof, M. Headgroup hydration and mobility of DOTAP/DOPC bilayers: a fluorescence solvent relaxation study. *Langmuir* **2006**, *22*, 8741–8749.
74. Chong, P.L.G. Effects of hydrostatic pressure on the location of PRODAN in lipid bilayers and cellular membranes. *Biochemistry*, **1988**, *27*, 399–404.
75. Bondar, O.P., Rowe, E.S. Preferential interactions of fluorescent probe Prodan with cholesterol. *Biophys. J.* **1999**, *76*, 956–962.
76. Krasnowska, E.K., Gratton, E., Parasassi, T. Prodan as a Membrane Surface Fluorescence Probe: Partitioning between Water and Phospholipid Phases. *Biophys. J.* **1998**, *74*, 1984–1993.
77. Rottenberg, H. Probing the interactions of alcohols with biological membranes with the fluorescent probe Prodan. *Biochemistry*, **1992**, *31*, 9473–9481.
78. Jurkiewicz, P., Sykora, J., Olzyska, A., Humpolickova, J., Hof, M. Solvent relaxation in phospholipid bilayers: principles and recent applications. *J. Fluoresc.* **2005**, *15*, 883–894.
79. Chong, P.L.G. Interactions of laurdan with membranes at high pressures. *High Pressure Res.* **1990**, *5*, 761–763.
80. Chong, P.L.G., Wong, P.T.T. Interactions of Laurdan with phosphatidylcholine liposomes: a high pressure FTIR study. *Biochim. Biophys. Acta* **1993**, *1149*, 260–266.
81. Celli, A., Gratton, E. Dynamics of lipid domain formation: Fluctuation analysis. *Biochim. Biophys. Acta* **2010**, *1798*, 1368–1376.
82. Parasassi, T., De Stasio, G., Ravagnan, G., Rusch, R.M., Gratton, E. Quantitation of lipid phases in phospholipid vesicles by the generalized polarization of Laurdan fluorescence. *Biophys. J.* **1991**, *60*, 179–189.
83. Parasassi, T., Gratton, E. Membrane lipid domains and dynamics as detected by Laurdan fluorescence. *J. Fluoresc.* **1995**, *5*, 59–69.
84. Bagatolli, L.A. Direct observation of lipid domains in free standing bilayers: From simple to complex lipid mixtures. *Chem. Phys. Lipids*. **2003**, *122*, 137–145.
85. Sanchez, S.A., Tricerri, M.A., Ossatoa, G., Gratton, E. Lipid packing determines protein–membrane interactions: Challenges for apolipoprotein A-I and high density lipoproteins. *BBA-Biomembr.* **2010**, *1798*, 1399–1408.
86. Parasassi, T., Giusti, A.M., Gratton, E., Monaco, E., Raimondi, M., Ravagnan, G., Saporà, O. Evidence for an increase in water concentration in bilayers after oxidative damage of phospholipids induced by ionizing radiation. *Int. J. Radiat. Biol.* **1994**, *65*, 329–334.

87. Kim, H.M., Choo, H.-J., Jung, S.-Y., Ko, Y.-G., Park, W.-H., Jeon, S.-J., Kim, C.H., Joo, T., Cho, B.R. A two-photon fluorescent probe for lipid raft imaging: C–Laurdan. *ChemBioChem* **2007**, *8*, 553–559.
88. Dietrich, C., Bagatolli, L.A., Volovyk, Z.N., Thompson, N.L., Levi, M., Jacobson, K., Gratton, E. Lipid rafts reconstituted in model membranes. *Biophys. J.* **2001**, *80*, 1417–1428.
89. Klymchenko, A.S., Kreder, R. Fluorescent Probes for Lipid Rafts: From Model Membranes to Living Cells. *Chem. Biol.* **2014**, *21*, 97–113.
90. Hwan, M.K., Byeong, H.J., Hyon, J.-Y., Myoung, J.A., Mun, S.S., Jin, H.H., Lee, K.J., Chul, H.K., Joo, T., Hong, S.-C., Bong, R.C. Two-photon fluorescent turn-on probe for lipid rafts in live cell and tissue. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4246–4247.
91. Olzynska, A., Zan, A., Jurkiewicz, P., Sykora, J., Gröbner, G., Langner, M., Hof, M. Molecular interpretation of fluorescence solvent relaxation of Patman and ²H NMR experiments in phosphatidylcholine bilayers. *Chem Phys. Lipids.* **2007**, *147*, 69–77.
92. Hutterer, R., Parusel, A.B.J., Hof, M. Solvent Relaxation of Prodan and Patman: A Useful Tool for the Determination of Polarity and Rigidity Changes in Membranes. *J. Fluoresc.* **1998**, *8*, 389–393.
93. Koehorst, R.B.M., Spruijt, R.B., Hemminga, M.A. Site-Directed Fluorescence Labeling of a Membrane Protein with BADAN: Probing Protein Topology and Local Environment. *Biophys. J.* **2008**, *94*, 3945–3955.
94. Koehorst, R.B.M., Laptенок, S., Oort, B., Hoek, A., Spruijt, R.B., Ivo Stokkum, I.H.M., Amerongen, H., Hemminga, M.A. Profiling of dynamics in protein–lipid–water systems: a time-resolved fluorescence study of a model membrane protein with the label BADAN at specific membrane depths. *Eur. Biophys. J.* **2010**, *39*, 647–656.
95. Prendergast, F.G., Meyer, M., Carlson, G.L., Iida, S., Potter, J.D. Synthesis, Spectral Properties, and Use of 6-Acryloyl-2-dimethylaminonaphthalene (Acrylodan). *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 7541–7544.
96. Hibbs, R.E., Talley, T.T., Taylor, P. Acrylodan-conjugated Cysteine Side Chains Reveal Conformational State and Ligand Site Locations of the Acetylcholine-binding Protein. *J. Biol. Chem.* **2004**, *279*, 28483–28491.
97. Kulwinder, F., Brennan, J.D., Baker, G.A., Doody, M.A., Bright, F.V. Unfolding of Acrylodan-Labeled Human Serum Albumin Probed by Steady-State and Time-Resolved Fluorescence Methods. *Biophys. J.* **1998**, *75*, 1084–1096.
98. Clark, I.D., Burtnick, L.D. Fluorescence of equine platelet tropomyosin labeled with acrylodan. *Arch. Biochem. Biophys.* **1988**, *260*, 595–600.
99. Cohen, B.E., McAnaney, T.B., Park, E.S., Jan, Y.N., Boxer, S.G., Jan, L.Y. Probing Protein Electrostatics with a Synthetic Fluorescent Amino Acid. *Science* **2002**, *296*, 1700–1703.
100. Sundd, M., Robertson, A.D. Illuminating proteins with Aladan’s lamp. *Nat. Struct. Biol.* **2002**, *9*, 500–501.
101. Venkatraman, P., Nguyen, T.T., Sainlos, M., Bilsel, O., Chitta, S., Imperiali, B., Stern, L.J. Fluorogenic probes for monitoring peptide binding to class II MHC proteins in living cells. *Nat. Chem. Biol.* **2007**, *3*, 222–228.

102. Yen, S.K., Janczewski, D., Lakshmi, J.L., Dolmanan, S.B., Tripathy, S., Ho, V.H.B., Vijayaragavan, V., Hariharan, A., Padmanabhan, P., Bhakoo, K.K., Sudhaharan, T., Sohail, A., Zhang, Y., Selvan, S.T. Design and Synthesis of Polymer-Functionalized NIR Fluorescent Dyes–Magnetic Nanoparticles for Bioimaging. *ACS Nano* **2013**, *7*, 6796–6805.
103. Breul, A.M., Hager, M.D., Schubert, U.S. Fluorescent monomers as building blocks for dye labeled polymers: synthesis and application in energy conversion, biolabeling and sensors. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5366–5407.
104. Geng, J., Mantovani, G., Tao, L., Nicolas, J., Chen, G., Wallis, R., Mitchell, D.A., Johnson, B.R., Evans, S.D., Haddleton, D.M. Site-directed conjugation of "clicked" glycopolymers to form glycoprotein mimics: binding to mammalian lectin and induction of immunological function. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15156–15163.
105. Alvarez-Rodríguez, R., Arias, F.J., Santos, M., Testera, A.M., Rodríguez-Cabello, J.C. Gold Tailored Photosensitive Elastin-like Polymer: Synthesis of Temperature, pH and UV-vis Sensitive Probes. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 568–573.
106. Haupt, K., Mosbach, K. Molecularly Imprinted Polymers and Their Use in Biomimetic Sensors. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2495–2504.
107. Munkholm, C., Walt, D.R., Milanovich, F.P. A fiber-optic sensor for CO₂ measurement. *Talanta* **1988**, *35*, 109–112.
108. Gota, C., Okabe, K., Funatsu, T., Harada, Y., Uchiyama, S. Hydrophilic Fluorescent Nanogel Thermometer for Intracellular Thermometry. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2766–2767.
109. Reisch, A., Didier, P., Richert, L., Oncul, S., Arntz, Y., Mély, Y., Klymchenko, A.S. Collective fluorescence switching of counterion-assembled dyes in polymer nanoparticles. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4089.
110. Sharker, S.M., Jeong, C.J., Kim, S.M., Lee, J.E., Prof. Jeong, J.H., In, I., Lee, H., Park, S.Y. Photo- and pH-Tunable Multicolor Fluorescent Nanoparticle-Based Spiropyran- and BODIPY-Conjugated Polymer with Graphene Oxide. *Chem.-Asian J.* **2014**. DOI: 10.1002/asia.201402399
111. Chen, Y., Wilbon, P.A., Zhou, J., Nagarkatti, M., Wang, C., Chu, F., Tang, C. Multifunctional self-fluorescent polymer nanogels for label-free imaging and drug delivery. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 297–299.
112. Murthy, N., Campbell, J., Fausto, N., Hoffman, A.S., Stayton, P.S. Design and synthesis of pH-responsive polymeric carriers that target uptake and enhance the intracellular delivery of oligonucleotides. *J. Control. Release* **2003**, *89*, 365–374.
113. Yuan, J., Wang, S., Shan, J., Peng, J., Wei, L., Xu, X. Formation and Photoluminescence of Fluorescent Polymers. *International Journal of Polymer Science*, **2010**, *2010*, 526348.
114. Woznica, E., Maksymiuk, K., Michalska, A. Polyacrylate Microspheres for Tunable Fluorimetric Zinc Ions Sensor. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 411–418.
115. Otsuka, T., Chujo, Y. Highly stabilized luminescent polymer nanocomposites: fluorescence emission from metal quinolate complexes with inorganic nanocrystals. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 10688–10695.

116. Hu, B., Yang, Z., Karasz, F.E. Electroluminescence of pure poly(N-vinylcarbazole) and its blends with a multiblock copolymer, *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 2419–2422.
117. D'Angelo, P., Barra, M., Cassinese, A., Maglione, M.G., Vacca, P., Minarini, C., Rubino, A. Electrical transport properties characterization of PVK (poly N-vinylcarbazole) for electroluminescent devices applications. *Solid State Electron.* **2007**, *51*, 123–129.
118. Parker, I.D., Pei, Q., Marrocco, M. Efficient blue electroluminescence from a fluorinated polyquinoline. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 1272–1274.
119. Yang, N.C., Lee, S.M., Yoo, Y.M., Kim, J.K., Suh, D.H. New blue electroluminescent n-type polyfluorene copolymers with a 1,3,4-oxadiazole unit in the main chain. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1058–1068.
120. Lee, C.H., Ryu, S.H., Oh, S.Y. Characteristics of a single-layered organic electroluminescent device using a carrier-transporting co-polymer and a nonconjugated light-emitting polymer. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2733–2743.
121. Jiang, X., Register, R.A., Killeen, K.A., Thompson, M.E., Pschenitzka, F., Sturm, J.C. Statistical Copolymers with Side-Chain Hole and Electron Transport Groups for Single-Layer Electroluminescent Device Applications. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2542–2549.
122. Bai, S.J., Wu, C.C., Dang, T.D., Arnold, F.E., Sakaran, B. Tunable and white light-emitting diodes of monolayer fluorinated benzoxazole graft copolymers. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1656–1658.
123. Nagy, M., Pazurik, I., Kéki, S., Zsuga, M. Fényemittáló polimerek. *Műanyag és Gumi* **2009**, *46*, 7-12.
124. Gustafsson, G., Treacy, G.M., Cao, Y., Klavetter, F., Colaneri, N., Heeger, A.J. The “plastic” led: A flexible light-emitting device using a polyaniline transparent electrode. *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4123–4127.
125. Yu, D.X. Light-Emitting Devices with Conjugated Polymers. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, *12*, 1575–1594.
126. Kim, J.S., Granstrom, M., Friend, R.H., Johansson, N., Salaneck, W.R., Daik, R., Feast, W.J., Cacialli, F. Indium–tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. *J. Appl. Phys.* 1998, *84*, 6859–6870.
127. Müller, C.D., Falcou, A., Reckefuss, N., Rojahn, M., Wiederhirn, V., Rudati, P., Frohne, H., Nuyken, O., Becker, H., Meerholz, K. Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing. *Nature* **2003**, *421*, 829–833.
128. Gans, B.J., Duineveld, P.C., Schubert, U.S. Inkjet Printing of Polymers: State of the Art and Future Developments. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 203–213.
129. Chu, C.W., Chen, C.W., Li, S.H., Wu, E.H.E., Yang, Y. Integration of organic light-emitting diode and organic transistor via a tandem structure. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 253503.
130. Wang, P.C., Liu, L.H., Mengistie, D.A., Li, K.H., Wen, B.J., Liu, T.S., Chu, C.W. Transparent electrodes based on conducting polymers for display applications. *Displays* **2013**, *34*, 301–314.

131. Schlüter, A.D. The Tenth Anniversary of Suzuki Polycondensation (SPC). *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533-1556.
132. Roncali, J., Thobie-Gautier, C. An efficient strategy towards small bandgap polymers: The rigidification of the π -conjugated system. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 846-848.
133. Grimme, J., Kreyenschmidt, M., Uckert, F., Müllen, K., Scherf, U. On the conjugation length in poly(para-phenylene)-type polymers. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 292-295.
134. Luman, C.R., Castellano, F.N. Phenanthroline Ligands. in *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Eds.: McCleverty, J.A., Meyer, T.J.) **2003**, Pergamon, Oxford, p 25-39.
135. Zhong, C., Huang, H., He, A., Zhang, H. Synthesis and luminescent properties of novel polymeric metal complexes with bis(1,10-phenanthroline) group. *Dyes Pigments* **2008**, *77*, 578-583.
136. He, Y., Zhong, C., Zhou, Y., Zhang, H. Synthesis and luminescent properties of novel Cu (II), Zn (II) polymeric complexes based on 1,10-phenanthroline and biphenyl groups. *J. Chem. Sci.* **2009**, *121*, 407-412.
137. Xiao, L., Liu, Y., Zhou, Y., Huang, H., Li, L., Zhong, C. Synthesis and luminescence of polymeric metal complexes based on 1,10-phenanthroline and 8-hydroxyquinoline, *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 3117-3126.
138. Kumar, S., Sharma, T.R. Synthesis, Structure and Luminescent Properties of Ti(III),V(III) Transition Metal Polymeric Macrocyclic Complexes Derived from Phenanthroline and Biphenyl Groups. *Orient. J. Chem.* **2012**, *28*, 963-967.
139. Liu, B., Sun, C., Chen, Y. Nucleotide/Tb³⁺ coordination polymer as a luminescent nanosensor: synthesis and sensing of iron(II) in human serum. *J. Mater. Chem. B*, **2014**, *2*, 1661-1666.
140. Chang, C.-C. Wang, L.-W., Chen, Y.-H., Hwang, K.-C., Jou, J.-H., Chang, Y.-S., Yang, A.C.-M. White Luminescent Polymers by Plasma Polymerized Iridium Complexes from 1,10-Phenanthroline. *Plasma Process. Polym.* **2012**, *9*, 225-233.
141. Yasuda, T., Yamamoto, T. Synthesis and Characterization of New Luminescent 1,10-Phenanthroline- and Pyridine-Containing π -Conjugated Polymers. Their Optical Response to Protic Acid, Mⁿ⁺, and Solvents. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7513-7519.
142. Mori, T., Kijima, M. Synthesis and optical properties of polynaphthalene derivatives. *Opt. Mater.* **2007**, *30*, 545-552.
143. Liu, B., Yu, W.-L., Lai, Y.-H., Huang, W. Blue-Light-Emitting Fluorene-Based Polymers with Tunable Electronic Properties. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1984-1991.
144. Morin, J.F., Boudreault, P.L., Leclerc, M. Blue-Light-Emitting Conjugated Polymers Derived From 2,7-Carbazoles. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 1032-1036.
145. Mori, T., Kijima, M. Synthesis and electroluminescence properties of carbazole-containing 2,6-naphthalene-based conjugated polymers. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 1149-1157.
146. Kang, H.H., Kang, M.S., Oh, D.H., Lee, D.H., Shin, D.C., Kwon, S.K., Kim, Y.H. New deep blue light emitting copolymer containing fluorene, carbazole, and dialkoxynaphthalene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 43-48.
147. Kumar, L., Dhawan, S.K., Kamalasanan, M.N, Chandra, S. Bright-orange organic

- light emitting diodes fabricated using benzene–naphthalene co-polymer. *Thin Solid Films* **2003**, *441*, 243–247.
148. Van Der Borght, M., Vanderzande, D., Gelan, J. Synthesis of high molecular weight poly(4,4'-bisphenylene vinylene) and poly(2,6-naphthalene vinylene) via a non-ionic precursor route. *Polymer* **1998**, *39*, 4171–4174.
149. Bai, H., Wu, X., Shi, G. Synthesis and characterization of poly(1,5-naphthylene vinylene) and its copolymers with poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene). *Polymer* **2006**, *47*, 1533–1537.
150. Wang, W.L., Lai, Y.H. Synthesis and characterization of a novel 1,4-naphthalene-based thiophene copolymers. *Thin Solid Films* **2002**, *417*, 211–214.
151. Zhou, C.Z., Wang, W.L., Lin, K.K., Chen, Z.K., Lai, Y.H. Poly(naphthylene-thiophene)s and poly(naphthylenevinylene-phenylenevinylene)s: effect of naphthalene positional isomers on the light emitting properties of their polymers. *Polymer* **2004**, *45*, 2271–2279.
152. Pina, J., Seixas de Melo, J., Burrows, H.D., Galbrecht, F., Nehls, B.S., Farrell, T., Scherf, U. Spectral and Photophysical Studies of Poly[2,6-(1,5-dioctyl-naphthalene)]thiophenes. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7185–7191.
153. Nagy, M., Rácz, D., Havasi, D., Zsuga, M., Kéki, S. Isoindol tartalmú polimerek. *Műanyag és Gumi* **2013**, *50*, 368–373.
154. Bonnet, R., North, S.A. The Chemistry of the Isoindoles. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1981**, *29*, 341–399.
155. Huskic, M., Vanderzande, D., Gelan, J. Synthesis of aza-analogues of poly(isothianaphthene). *Synthetic Metals* **1999**, *99*, 143–147.
156. Rhee, S.B., Lee, M.H., Moon, B.S., Kang, Y. Synthesis and Characterization of Poly(N-Methyl isoindole): A Soluble Conducting Polymer. *Korea Polymer Journal* **1993**, *1*, 61–68.
157. Ding, Y., Hay, A.S. Synthesis of highly fluorescent materials: Isoindole-containing polymers. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, *37*, 3293–3299.
158. Gauvin, S., Santerre, F., Dodelet, J.P., Ding, Y., Hill, A.R., Hay, A.S., Anderson, J., Armstrong, N.R., Gorjanc, T.C., D'Iorio, M. Organic light emitting devices containing a highly substituted isoindole or polyisoindole. *Thin Solid Films* **1999**, *353*, 218–222.
159. Shen, Y.B., Sullivan, B.P. Versatile Preparative Route to 5-Substituted-1,10-phenanthroline Ligands via 1,10-Phenanthroline-5,6-epoxide. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6235–6236.
160. Kéki, S., Deák, G., Mayer-Posner, F.J., Zsuga, M. MALDI-TOF MS characterization of dihydroxy telechelic polyisobutylene. *Macromol. Rapid Comm.* **2000**, *21*, 770–774.
161. Kéki, S., Nagy, M., Deák, G., Lévai, A., Zsuga, M. Dimethyldioxirane as a New and Effective Oxidation Agent for the Epoxidation of α,θ -Di(Isobutenyl)Polyisobutylene: A Convenient Synthesis of α,ω -Di(2-Methyl-3-Hydroxypropyl)Polyisobutylene. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3974–3986.
162. Dresner, J., Modiano, S.H., Lim, E.C. Intramolecular photoassociation and photoinduced charge transfer in bridged diaryl compounds. 2. Charge transfer interactions in the lowest excited singlet state of dinaphthylamines, *J. Phys. Chem.* **1992**,

- 96, 4310–4321.
163. Jiang, S., Levy, D.H. van der Waals Complex and solvatochromism studies of substituted benzenes and naphthalenes. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6785–6791.
164. Kucherak, O.A., Didier, P., Mély, Y., Klymchenko, A.S. Fluorene analogues of Prodan with superior fluorescence brightness and solvatochromism. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 616–620.
165. Samanta, A., Fessenden, R.W. Excited state dipole moment of PRODAN as determined from transient dielectric loss measurements. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8972–8975.
166. Kamlet, M.J., Abboud, J.L.M., Abraham, M.H., Taft, R.W. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877–2887.
167. Reichardt, C., Welton, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, p 313 (Table 7.4.).
168. Jessop, P.G., Jessop, D.A., Fu, D., Phan, L. Solvatochromic parameters for solvents of interest in green chemistry. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 1245–1259.
169. Strickler, S.J., Berg, R.A., Relationship between absorption intensity and fluorescence lifetime of molecules. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814–822.
170. Hall, H.K. Jr. Correlation of the Base Strengths of Amines. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5441–5444.
171. Roth, M. Fluorescence reaction for amino acids. *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 880–882.
172. Liebezeit G., Dawson, R. Isoindole derivatives of amino acids for HPLC separations – effect of reaction pH and time on fluorescence yield. *J. High. Resolut. Chromatogr.* **1981**, *4*, 354–356.
173. Jacobson, H., Stockmayer, W.H. Intramolecular reaction in polycondensations. I. The theory of linear systems. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1600–1607.
174. Stobaugh, J.F., Repta, A.J., Sternson, L.A. Aspects of the stability of isoindoles derived from the reaction of o-phthalaldehyde–ethanethiol with primary amino compounds. *J. Pharmaceut. Biomed.* **1986**, *4*, 341–351.
175. Batta, G., Sztaricskai, F., Kover, K.E., Rudel, C., Berdnikova, T.F. Study of eremomycin and its derivatives. Full ¹H and ¹³C assignment, motional behavior, dimerization and complexation with Ac-D-Ala-D-Ala. *J. Antibiot.* **1991**, *44*, 1208–1221.
176. Waltho, J.P., Williams, D.H. Aspects of molecular recognition: solvent exclusion and dimerization of the antibiotic ristocetin when bound to a model bacterial cell-wall precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2475–2480.
177. Simons, S.S. Jr, Thompson, E.B., Johnson, D.F. Fluorescent chemoaffinity labeling. Potential application of a new affinity labeling technique to glucocorticoid receptors. *Biochemistry* **1979**, *18*, 4915–4922.