



مطالعه خواص نوری ۴- (۲- آمینو اتیلن) آمینو- N- آلایل- ۸،۱- نفتالیمید، کوپلیمر تهیه شده بر پایه متیل متاکریلات و کاربرد آن به عنوان حسگر فلورسنسی pH

پروانه علائی^۱، شهره روحانی^{۲*}، کمال الدین قرنجیگ^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۸۹/۷/۲۴ تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۰/۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۹/۲۰

چکیده

در این تحقیق خواص نوری ماده رنگزای ۴- (۲- آمینو اتیلن) آمینو- N- آلایل- ۸،۱- نفتالیمید (۱) و کوپلیمر متیل متاکریلات بررسی شده است. طیف نشری کوپلیمر ماده رنگزا به حالت فیلم نازک در pH های مختلف اندازه گیری شد و به عنوان حسگر فلورسنسی pH در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد، شدت نشر فلورسانس فیلم پلیمری با افزایش pH کاهش قابل ملاحظه ای می یابد. همچنین رفتار سولواتوکرومیسم ماده رنگزا با بررسی طیف جذبی و نشری آن در حلال های مختلف انجام شد. خواص فلورسانسی این ترکیب بسیار تحت تاثیر قطبیت حلال می باشد به طوری که در برخی حلال ها با قطبیت خیلی بالا نشر فلورسانس به شدت کاهش می یابد.

واژه های کلیدی: ۴- آمینو-۸،۱- نفتالیمید، پلیمر فلورسنسی متیل متاکریلات، حسگر pH، سولواتوکرومیسم.

Studying the Photophysical Properties of 4-(2-Aminoethylene) Amino- N-Allyl- 1,8-Naphthalimide and its Copolymer with Methylmethacrylate as Fluorescent pH Sensors

P. Alaei, Sh. Rouhani*, K. Gharanjig

Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 15-10-2010

Accepted: 22-12-2010

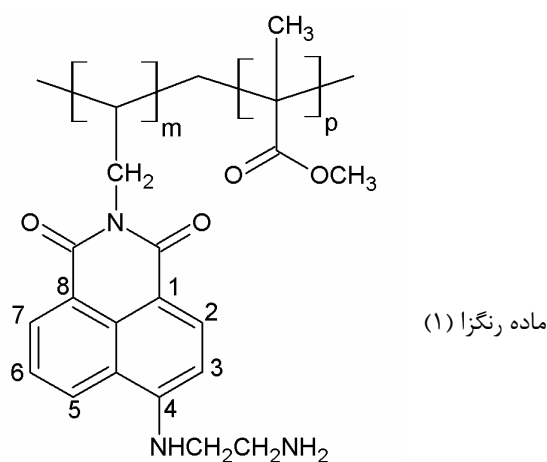
Available online: 11-12-2011

Abstract

In this research, the photophysical properties of 4-(2-aminoethylene) amino- N- allyl- 1,8-naphthalimide and its methylmethacrylate copolymer were investigated. Fluorescence spectrum of its thin film copolymer taken at different pH solutions suggest that it could be used as fluorescent pH sensors. The results showed that fluorescence emission of the polymer film dramatically decreased while pH is increased. Also, solvatochromism behavior of dye in various solvents has been evaluated. The fluorescence properties of this dye are so strongly affected by the nature of the solvent polarity in which the emission of molecule can be considered to be switched off when a solvent polarity is increased. J. Color Sci. Tech. 5(2011), 161-168 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: 4-amino-1,8-naphthalimide, fluorescent methylmethacrylate polymer, pH sensor, solvatochromism.

معرف‌های DNA و در سایر زمینه‌ها به عنوان مواد رنگزای لیزر، الکترومینیسانس، درخشان‌کننده‌های نوری و غیره به کار می‌روند [۵-۸]. اثر حلال بر روی خواص فتوفیزیکی حالت‌های برانگیخته نفتالیمیدها، می‌تواند نقش مهمی داشته باشد [۹،۱۰]. در این تحقیق، خواص نوری ۴- (۲- آمینو اتیلن) آمینو- N - آلایل-۸،۱- نفتالیمید و کوپلیمر متیل متاکریلات آن (شکل ۱) در pHهای مختلف بررسی و شدت نشر فلورسانس فیلم پلیمری با افزایش pH اندازه‌گیری شد. فیلم پلیمری متیل متاکریلات (ترکیب ۱) به عنوان حسگر فلورسنسی برای pH معرفی شد. همچنین اثر حلال بر روی خواص نوری این ترکیب بررسی و بهره‌کوانتومی در حلال‌های مختلف تعیین شد و جابجایی‌های طیفی در محیط‌های مختلف ارزیابی گردید.



ماده رنگزا (۱)

شکل ۱: کوپلیمر متیل متاکریلات ماده رنگزای ۴- (۲- آمینو اتیلن) آمینو- N - آلایل-۸،۱- نفتالیمید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

حلال‌ها، آغازگر دی بنزوتیل پراکساید و مونومر متیل متاکریلات همگی از نوع آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه شدند.

۲-۲- روش کار

طیف جذبی UV-Vis و طیف نشری فلورسانس با دستگاه CECIL Ocean Optics CE9200 spectrophotometer و دستگاه فلوریمتر Ocean Optics usb2000flg اندازه‌گیری شد. همچنین برای بررسی تاثیر pH بر شدت فلورسانس، محلول‌هایی از HCl و تترابوتیل آمونیم هیدروکسید با pHهای مختلف توسط دستگاه pH متر Metrohm 713 pH Meter تهیه شد. به منظور شناسایی مواد سنتز شده از SPECTRUM ONE

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر دانشمندان توجه ویژه‌ای به حسگر و بیوحسگرهای فلورسنسی نشان داده‌اند که به دلیل حساسیت و دقت بسیار بالای آنها نسبت به تغییرات جزئی محیط پیرامون خود می‌باشد. یکی از پرکاربردترین حسگرها، حسگرهای فلورسنسی pH می‌باشد که در زیست‌شناسی، پزشکی، محیط زیست و به طور کلی در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی و صنایع مختلف به طور وسیعی مورد نیاز می‌باشد. تاکنون حسگرهای فلورسنسی pH بسیاری در مقالات گزارش شده است و براساس تعیین شدت فلورسانس، نسبت شدت فلورسانس در دو طول موج نشر و یا طول عمر فلورسانس کار می‌کنند که در بیشتر روش‌ها از اندازه‌گیری شدت فلورسانس استفاده می‌شود [۱]. بیشتر حسگرهای فلورسنسی pH را می‌توان به سه گروه اصلی براساس فرآیندهای اولیه‌شان تقسیم کرد: فلوروفورهای که تحت فرآیند انتقال پروتون با القاء نور قرار می‌گیرند، فلوروفورهایی که در فرآیند انتقال الکترون با القاء نور (PET) شرکت می‌کنند و فلوروفورهایی که در هیچ‌یک از این دو فرآیند شرکت نمی‌کنند. تعداد کمی از حسگرهای فلورسنسی pH مانند ۲- (۳،۵،۶- تری فلورورو - ۲- هیدروکسی - ۴- متوکسی فنیل) بنزواکسازول هم توسط نیروهای هیدروژنی بین مولکولی، به pH جواب می‌دهند [۲]. درحقیقت بیشتر حسگرهای نفتالیمیدی متداول pH، برپایه فرآیند PET هستند که از یک فلوروفوری که با جداکننده متیلنی به یک گیرنده آمینی متصل شده تشکیل شده‌اند. PET که از گروه‌های آمینی به هیدروکربن‌های آروماتیکی اتفاق می‌افتد، بعداً باعث خاموش شدن فلورسانس می‌شود. وقتی گروه آمینی پروتون‌دار می‌شود (یا شدیداً با کاتیون واکنش می‌دهد) از انتقال الکترون جلوگیری کرده و افزایش بسیار زیادی در شدت فلورسانس دیده می‌شود. دیسلوا^۲ و همکارانش چگونگی فرآیند PET با pH را در ترکیبات ۴- آمینو نفتالیمید بررسی کردند [۳]. طبقه‌بندی دیگر حسگرهای شیمیایی فلورسنسی از نظر جرم مولکولی است دو نوع هستند، مونومرهای فلورسنسی با جرم مولکولی پایین و پلیمرهای فلورسنسی که به عنوان حسگر شیمیایی کاتیونی یا pH به کار می‌روند. این حسگرها به دلیل حساسیت بالا، مقاومت در برابر آب و حرارت، همچنین انجام فرآیند PET در فیلم پلیمریشان از اهمیت بیشتری برخوردار بوده و می‌توانند به عنوان حسگر فلورسنسی برای کاتیون‌ها یا pH استفاده شوند [۴]. مشتقات مختلف ۸،۱- نفتالیمیدها کاربردهای متنوعی به عنوان رنگ‌های نساجی، درخشان‌کننده و معرف‌های فلورسانس دارند. این ترکیبات به عنوان فلوروفور با پایداری و بازده کوانتومی بالا کاربردهای زیادی در زیست‌شناسی به عنوان

1- Photoinduced electron transfer

2- De Silva

solution): $M_w = 234390 \text{ g/mol}$, $M_n = 102990 \text{ g/mol}$ and $M_w/M_n = 2,27$.

خواص فتوفیزیکی ماده رنگزای (۱) در DMF با غلظت 10^{-4} M و کاپلیمر متیل متاکریلات آن در حالت فیلم پلیمری نازک با ضخامت ۳۵ میکرومتر بررسی شد. برای تهیه فیلم، پس از حل کردن پلیمر در حلال کلروفرم و ایجاد محلول نسبتاً غلیظ و گرانبه توسط فیلم کش بر روی شیشه‌های لام، فیلم پلیمری کشیده شد. همچنین طیف جذبی و نشری ماده رنگزای (۱) در حلال‌های مختلف با غلظت 10^{-5} M به دست آمد. بازده کوانتومی فلورسانسی Φ_F بر اساس طیف جذبی و نشری فلورسین در محلول آبی سود $0,1 \text{ N}$ به عنوان مرجع استاندارد ($\Phi_{st} = 0,95$) تعیین شد [۱۴]. تاثیر pH بر شدت فلورسانس با تهیه محلول‌هایی از HCl و تترابوتیل‌آمونیم هیدروکسید بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص نوری ماده رنگزای (۱) در DMF و فیلم کاپلیمر متیل متاکریلات آن

۴- آمینو-۸،۱- نفتالیمیدها ترکیبات فلورسنسی خوبی هستند که خواص نوری منحصر به فردی دارند. از جمله خواص نوری مهم مواد فلورسنت ۴- آمینو-۸،۱- نفتالیمید طول موج بیشینه جذب (λ_A) و طول موج بیشینه نشر (λ_F) می‌باشد ماده رنگزای (۱) در حلال DMF، دارای دو طول موج بیشینه جذب در $283,4$ و $435,5 \text{ nm}$ و ضریب خاموشی (ϵ) $12549 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ است. همچنین در حلال DMF، ترکیب مورد نظر نشر فلورسنت زرد- سبز به دلیل انتقال بار از گروه الکترون‌دهنده آلکیل آمینو در موقعیت کربن ۴ نفتالیمید به گروه‌های کربونیل در ۸،۱- نفتالیمیدها دارد. طول موج بیشینه نشر آن در DMF $523,83 \text{ nm}$ است. شکل ۲ طیف جذبی و نشری ماده رنگزای (۱) در حلال DMF و فیلم پلیمری آن را نشان می‌دهد. یکی دیگر از مشخصه‌های مهم ترکیبات فلورسنت شیفت استوکس ($\nu_A - \nu_F$) و قدرت نوسانگر (f) می‌باشد. شیفت استوکس ضریبی است که اختلاف خواص و ساختار فلوروفور در حالت پایه S_0 و حالت برانگیخته S_1 را نشان می‌دهد. شیفت استوکس به صورت رابطه ۱ تعریف می‌شود:

$$(\nu_A - \nu_F) = \left(\frac{1}{\lambda_A} - \frac{1}{\lambda_F} \right) \times 10^7 \quad (1)$$

مقدار شیفت استوکس برای ماده رنگزای (۱) برابر 3872 cm^{-1} است که با مقدار شیفت استوکس برای نفتالیمیدها (3880 cm^{-1}) (۳۶۹۹) هم‌خوانی دارد [۱۵].

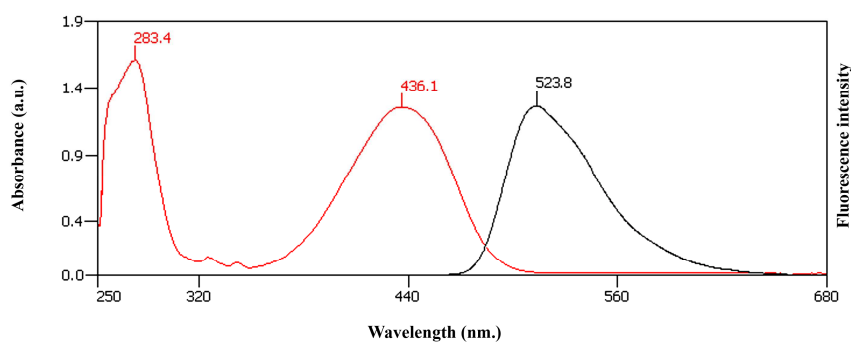
FTIR و $^{13}\text{C-NMR}$ و $^1\text{H-NMR}$ استفاده شد. تعیین جرم مولکولی کاپلیمر سنتز شده نیز با MHz استفاده شد. تعیین جرم مولکولی کاپلیمر سنتز شده نیز با GPC: Atilent 1100 RI, PLGell 10 μm , 300 mm انجام شد.

برای سنتز ماده رنگزا و کاپلیمر آن (شکل ۱) ابتدا با بروماسیون، اکسیداسیون و ایمیددار کردن آسنتین، N- آلایل- ۴- برومو نفتالیمید حاصل شد. سپس، با اضافه کردن دی‌اتیلن‌آمین طی واکنش جانشینی نوکلئوفیلی آروماتیک، ماده رنگزای ۴- (۲- آمینو اتیلن) آمینو- N- آلایل- ۸،۱- نفتالیمید (۱) سنتز شد [۱۱]. ویژگی‌های ترکیب نهایی (۱) به شرح زیر بود:

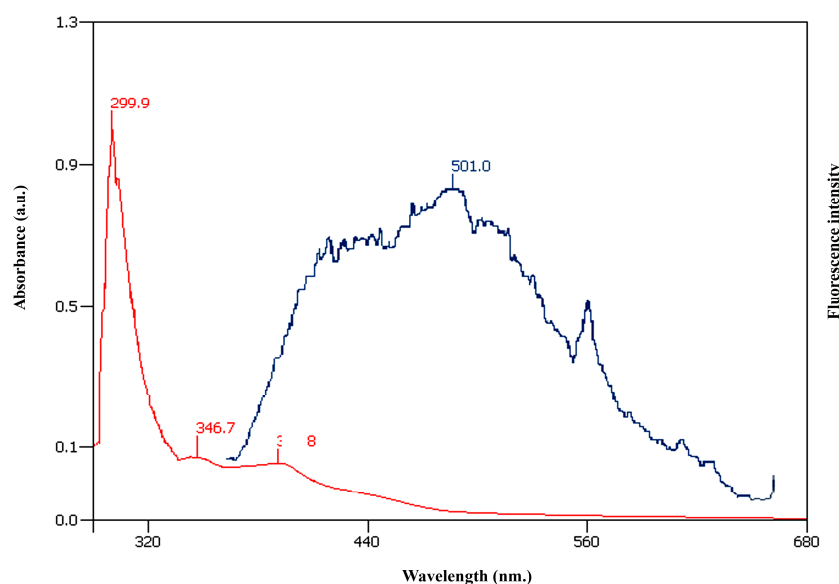
m.p. $207,24 \text{ }^\circ\text{C}$. FTIR (KBr), ν (cm^{-1}): $3430, 3375 \text{ cm}^{-1}$ (N-H str. first amine); $2978, 2931 \text{ cm}^{-1}$ (C-H str. aliphatic); 1674 cm^{-1} (C=C str. allyl); $1670, 1645 \text{ cm}^{-1}$ (C=O str. Carbonyl); $1585, 1458 \text{ cm}^{-1}$ (C=C str. aromatic); 1244 cm^{-1} (C-N str.). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): $8,61-8,62$ (1H, d, naphthalimide, H-7), $8,42-8,43$ (1H, d, naphthalimide, H-5), $8,24-8,26$ (1H, d, naphthalimide, H-2), $7,82$ (1H, b s, naphthalimide 4-NH.), $7,67-7,70$ (1H, t, naphthalimide, H-6), $6,83-6,85$ (1H, d, naphthalimide, H-3), $5,87-5,95$ (1H, m, CH=), $5,06-5,09$ (2H, d, =CH₂), $4,61-4,62$ (2H, d, N-CH₂), $3,42-3,48$ (6H, CH₂CH₂NH₂). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): $164, 163$ (C=O), 151 (naphthalimide, C-4), $135, 134, 131$ (CH=), $130, 129, 125, 122, 121, 116$ (=CH₂), $108, 104, 43, 42, 36$.

کاپلیمر متیل متاکریلات آن نیز مطابق مراجع [۱۳،۱۲] به شرح زیر سنتز شد: $0,1$ گرم ماده رنگزای (۱) و $0,1$ گرم دی‌بنزویل پراکسید را به 1 گرم متیل متاکریلات خالص شده به روش تقطیر با خلاء، در ظروف مخصوص آمپولی شکل اضافه کرده، گاز نیتروژن به مدت نیم ساعت به داخل آن دمیده می‌شود. سپس در آن با حرارت شعله می‌بندیم و داخل حمام روغن با دمای ثابت $70 \text{ }^\circ\text{C}$ به مدت 10 ساعت قرار داده تا پلیمریزاسیون انجام شود. کاپلیمر حاصل شده با شدت فلورسانس سبز- زرد را در کلروفرم حل کرده و چندین بار با اتانول می‌دهیم تا مونومرهای واکنش نداده آن خارج شود. کاپلیمر سنتز شده با روش‌های FTIR، DSC و GPC شناسایی شد:

Copolymer (MMA-co-dye); Tg: $59,47 \text{ }^\circ\text{C}$, FTIR (KBr): ν (cm^{-1}): $3451, 3446 \text{ cm}^{-1}$ (N-H str. first amine), $2999, 2953 \text{ cm}^{-1}$ (C-H str. aliphatic), 1732 cm^{-1} (C=O str. Carbonyl ester), 1635 cm^{-1} (C=O str. Carbonyl), $1478, 1446 \text{ cm}^{-1}$ (C=C str. aromatic), 1245 cm^{-1} (C-N str. amine), GPC (chloroform



الف



ب

شکل ۲: طیف جذبی و نشری ترکیب (۱)، الف - در حلال DMF، ب - فیلم پلیمری آن.

که در آن A_{ref} ، S_{ref} ، n_{ref} و A_{sample} ، S_{sample} ، n_{sample} به ترتیب جذب، نشر و ضریب شکست حلال مربوط به مرجع و ماده رنگزای (۱) می‌باشد [۱۷].

بازده کوانتومی ماده رنگزای (۱) در DMF، به دست آمد. مشخصات نوری محلول ماده رنگزای (۱) در DMF و فیلم پلیمری آن در جدول ۱ آورده شده است. بیشینه جذب فیلم پلیمری متیل متاکریلات در ۳۹۱ nm و نشر فلورسانس در ۵۰۱ nm دیده می‌شود. هر دو بیشینه در کولپیمیر نسبت به ماده رنگزای (۱) در حلال DMF، شیفت هیپسوکرومیک یعنی به سمت طول موج‌های کمتر دارند و این می‌تواند به خاطر درگیر شدن کروموفورهای نفتالیمیدی در زنجیر پلیمری (حالت جامد یا فیلم پلیمری) و در نتیجه ایجاد ساختار سخت^۱ و ثابت باشد.

از ویژگی‌های نوری مهم دیگر مواد رنگزای فلورسنت، قدرت نوسانگر (f) است که بیانگر تعداد موثر الکترون‌های برانگیخته شده از حالت پایه به حالت برانگیخته در طیف جذبی می‌باشد که با رابطه ۲ نشان داده می‌شود:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \Delta\nu_{1/2} \varepsilon_{\max} \quad (2)$$

مقدار f برای ماده رنگزای (۱)، ۰٫۲۰ بود که با مقدار آن برای نفتالیمیدها (۰٫۳۵ - ۰٫۱۵) [۱۶] مطابقت دارد [۱۶]. بازده کوانتومی (ϕ_F) مواد فلورسنت از دیگر ویژگی مهم آنها می‌باشد که توانایی مولکول در نشر الکترون‌های جذب شده را می‌گویند. بازده کوانتومی ماده رنگزای (۱) با استفاده از فلورسین به عنوان مرجع ($\phi_{ref} = 0.95$) طبق رابطه ۳ محاسبه شد.

$$\phi_F = \phi_{ref} \left(\frac{S_{sample}}{S_{ref}} \right) \left(\frac{A_{ref}}{A_{sample}} \right) \left(\frac{n_{sample}^2}{n_{ref}^2} \right) \quad (3)$$

1- Rigid

جدول ۱: خواص فتوفیزیکی ماده رنگزای (۱) در DMF و فیلم پلیمری متیل متاکریلات آن.

f	$\nu_A - \nu_F$ (cm^{-1})	λ_F (nm)	ϵ ($\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_A (nm)	
۰,۲۰	۳۸۷۲	۵۲۳,۸۳	۱۲۵۴۹	۴۳۵,۵	ماده رنگزای (۱)
-	۵۶۱۵	۵۰۱	-	۳۹۱	کوپلیمر متیل متاکریلات (۱)

جدول ۲: طول موج بیشینه جذب و نشر فلورسانس، شیفت استوکس، جهت یابی قطبش پذیری و بازده کوانتومی ترکیب (۱) در حلال هایی با قطبیت متفاوت.

Φ_F	Δf	$\nu_A - \nu_F$ (cm^{-1})	λ_F (nm)	λ_A (nm)	n	ϵ^1	حلال
۰,۹۶	۰,۰۱۶	۳۹۲۷	۵۰۲	۴۱۹,۲۸۶	۱,۴۹۷	۲,۳۸	تولوئن
۰,۸۱	۰,۱۴۹	۳۵۸۴	۵۰۴	۴۲۷,۲۷۵,۲۵۷	۱,۴۴۵	۴,۸۱	کلروفرم
۰,۷۲	۰,۲۰۹	۳۷۲۶	۵۲۲	۴۳۷	۱,۴۰۷	۷,۵۸	تتراهدروفوران
۰,۷۰	۰,۲۶۴	۳۷۶۳	۵۲۳	۴۳۷,۲۸۵	۱,۳۹۹	۱۷,۸	n- بوتانول
۰,۷۰	۰,۲۸۴	۳۸۵۵	۵۱۴	۴۲۹	۱,۳۵۸	۲۰,۷	استون
۰,۶۸	۰,۲۸۹	۳۹۰۴	۵۲۴	۴۳۵,۲۸۱,۲۷۵	۱,۳۶۱	۲۴,۵	اتانول
۰,۴۷	۰,۳۰۹	۴۱۹۱	۵۳۲	۴۳۵,۲۷۹,۲۵۸	۱,۳۲۸	۳۲,۷	متانول
۰,۹۳	۰,۲۷۵	۳۸۶۸	۵۲۳	۴۳۵,۲۸۳	۱,۴۳۰	۳۶,۷	دی متیل فرمامید
۰,۵۸	۰,۳۰۵	۴۰۰۵	۵۱۸	۴۲۹,۲۸۳,۲۵۵	۱,۳۴۴	۳۷,۵	استونیتریل

¹Dielectric constant

نمودار $\Delta\nu$ بر حسب Δf است. در واقع برهم کنش بین حلال و فلئوروفور روی اختلاف انرژی حالت پایه و برانگیخته فلئوروفور اثر می گذارد. تغییرات شیفت استوکس یا $\Delta\nu$ را می توان به صورت رابطه ۵ نشان داد که وابسته به ϵ ثابت دی الکتریک و n ضریب شکست حلال می باشد.

$$\nu_A - \nu_F = \frac{2}{hc} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3} \quad (5)$$

Δf جهت قطبش پذیری^۱ در طیف های اسپکتروسکوپی مربوط به جهت گیری مولکول های حلال می شود که به صورت رابطه ۶ تعریف می شود:

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (6)$$

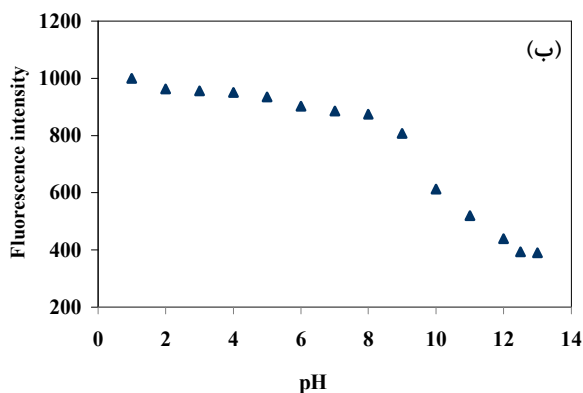
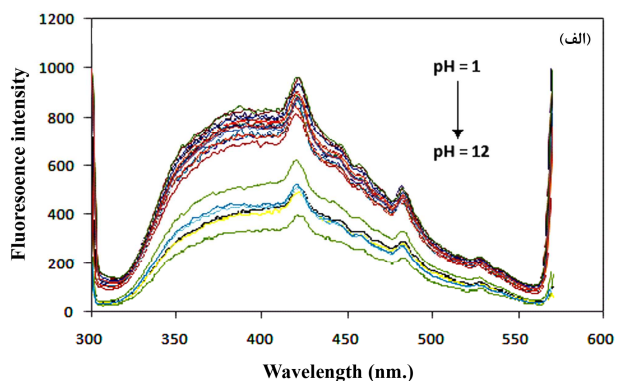
شکل ۳ نمودار تغییرات شیفت استوکس در برابر Δf را نشان می دهد. شیفت استوکس با افزایش قطبیت حلال به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی با مولکول نفتالیمید زیاد می گردد که در مورد متانول این مقدار بیشتر بوده است [۱۹].

1 - Orientation polarizability

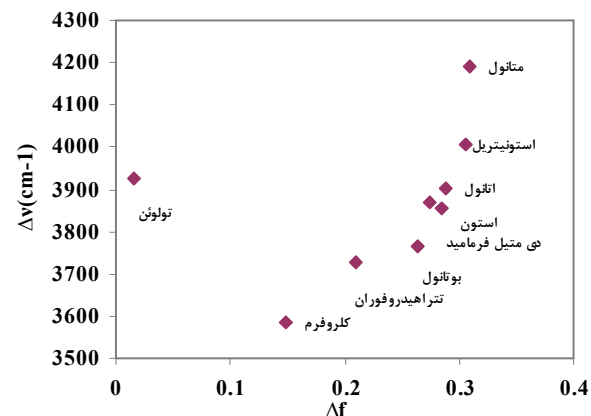
۲-۳- خواص نوری ماده رنگزای (۱) در حلال های با قطبیت متفاوت

در جدول ۲ خواص فتوفیزیکی ماده رنگزای (۱) در حلال های با قطبیت مختلف بررسی شده است. در این ترکیب فرآیند ICT (انتقال بار درونی) اتفاق می افتد که در حلال های قطبی پروتیک مانند اتانول بهتر از حلال های قطبی بدون پروتون چون استونیتریل انجام می گردد. این ترکیب به دلیل داشتن گروه دی آمینو آلکیل در ۴- آمینو نفتالیمید در حلال های بسیار قطبی نشر فلورسانس ضعیف تری نسبت به حلال های غیرقطبی دارد.

یکی دیگر از عواملی که باعث خاموش شدن فلورسانس ماده رنگزای (۱) می شود قرار گرفتن آن در حلال های با قطبیت بالا است. همانطور که جدول ۲ نشان می دهد بازده کوانتومی بین مقادیر ۰,۹۶ - ۰,۴۷ تغییر می کند. در واقع بازده کوانتومی در حلال های غیرقطبی به طور محسوسی بسیار بالاتر از حلال های قطبی است. گروه دی آمینو اتیل در موقعیت کربن ۴ نفتالیمید واحد گیرنده است که وقتی برانگیختگی رخ می دهد انتقال الکترون از بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) اتم نیتروژن آمینو انتهایی به اوربیتال HOMO کروموفور یعنی فرآیند PET صورت می گیرد و فلورسانس کاهش می یابد. در حلال های قطبی PET سریعتر انجام شده که منجر به کاهش بازده کوانتومی و افزایش شیفت استوکس می گردد [۱۸]. عامل دیگر که حساسیت فلئوروفور به حلال را نشان می دهد، شیب



شکل ۳: الف - طیف نشری فیلم متاکریلات را در pH های مختلف، ب - اثر pH بر شدت فلورسانس فیلم پلیمری.



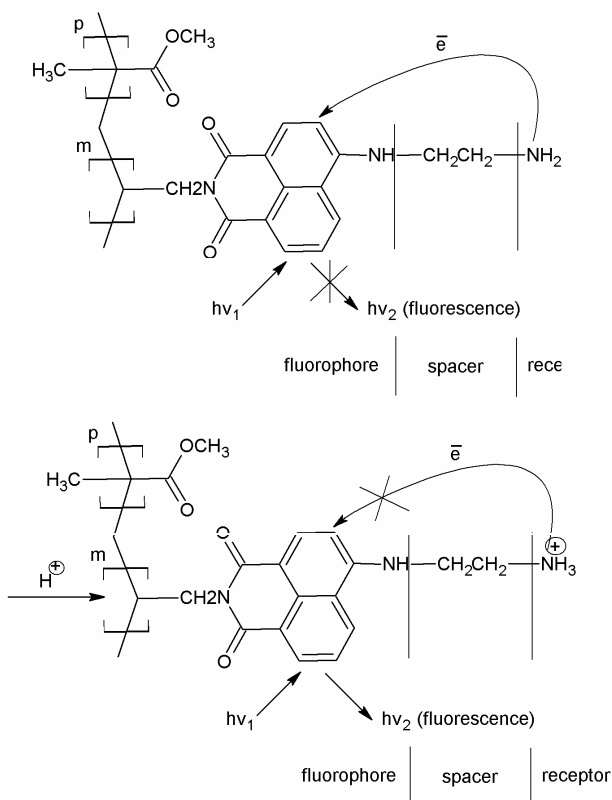
شکل ۳: نمودار تغییرات شیفت استوکس در برابر Δf .

۳-۳- اثر pH بر خواص فتوفیزیکی فیلم پلیمری متیل-متاکریلات

شکل ۴- الف طیف نشری فیلم پلیمری متیل متاکریلات را در pH های مختلف نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود شدت فلورسانس با افزایش pH کاهش می یابد. در محلول های بازی با pH های ۹ به بالا، نشر ضعیفی در ناحیه ۳۰۰-۵۵۰ nm با $\lambda_F = 422$ nm دیده می شود. همچنین با اسیدی شدن و کاهش pH، نشر فلورسانس فیلم پلیمری افزایش می یابد (شکل ۴- ب). پس نشر فلورسانس در محلول های قلیایی «switched off» و در محلول های اسیدی «switched on» می شود.

در pH های اسیدی به دلیل پروتون دار شدن گروه آمینوی انتهایی مولکول نفتالیمید، فرآیند PET از گروه دهنده آمین انتهایی به حلقه نفتالیمید قطع شده و بنابراین شدت فلورسانس ۴- آمینو نفتالیمید افزایش می یابد [۲۰]. در حسگرهایی که فرآیند PET در آنها اتفاق می افتد مانند ۴- آمینو نفتالیمیدها، معمولاً فلئوروفور و گیرنده با جداکننده آلکیلی (کوتاه) از هم جدا شده در نتیجه، گسستگی سیستم های π الکترونی بین گیرنده و فلئوروفور ایجاد می گردد. این نوع حسگرها توسط سیلوا و زارنیک توسعه یافتند [۲۱]. پس از برانگیخته شدن انتقال الکترونی سریع به فلئوروفور، فلورسانس سیستم را خاموش می کند.

محصور شدن کاتیون یا پروتون در مولکول گیرنده باعث کاهش آهسته انرژی می شود (و یا به طور کامل خاموش می شود) و فرآیند PET نشر فلورسانس را دوباره احیاء می کند. در شکل ۵ چگونگی فرآیند PET به خوبی نشان داده شده است. وقتی فیلم پلیمری در محیط اسیدی قرار می گیرد، گروه آمین انتهایی به عنوان گیرنده پروتون دار شده و انتقال الکترون به فلئوروفور نفتالیمید قطع شده و نشر فلورسانس افزایش می یابد.



شکل ۵: فرآیند PET در فیلم پلیمری ۴- آمینو نفتالیمید در محیط اسیدی.

یعنی با تغییر pH از ۷ به ۱۰ هر دفعه میزان تغییر شدت نشر تقریباً از ۱۰۰۰ به ۸۰۰ خواهد بود. دقت تکرارپذیری با انحراف استاندارد بیان می‌شود که برای ۴ بار قرار دادن مکرر فیلم پلیمری در دو pH، ۷ و ۱۰، مقدار کمتر از ۱،۵٪ به دست آمد. گستره پاسخ حسگر پلیمری، محدوده‌ای از pH است که تغییرات نشر حسگر قابل توجه است که برای حسگر پلیمری این محدوده تقریباً از pH ۸-۱۲ می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

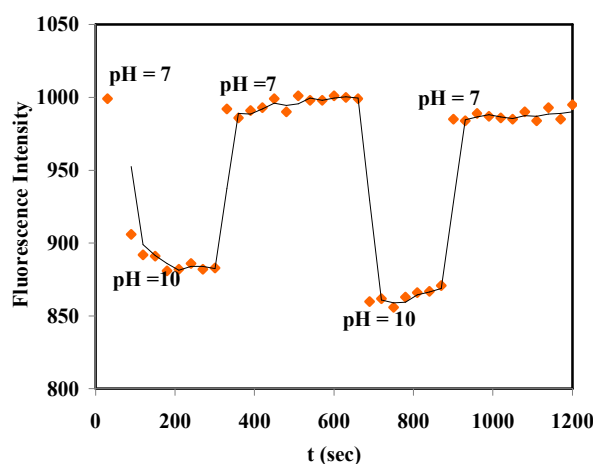
در این تحقیق خواص فتوفیزیکی ماده رنگزای ۴-(۲-آمینو اتیلن) آمینو- N- آلایل- ۸،۱- نفتالیمید (۱) و کوپلیمر متیل متاکریلات آن بررسی شد و نتایج نشان داد نشر فلورسانس آن نسبت به تغییرات محیطی بسیار حساس بوده و قطبیت حلال به طور چشمگیری خواص آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به طوری که در حلال‌های با قطبیت خیلی بالا مانند متانول و استونیتریل نشر فلورسانس آن به شدت کاهش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد نشر فلورسانس فیلم پلیمری به شدت تحت تأثیر pH بوده و با افزایش pH نشر فلورسانس آن به شدت کاهش یافته، بنابراین می‌تواند به عنوان حسگر فلورسانتی مناسب برای ناحیه قلیایی pH به کار رود. فیلم‌های تهیه شده در ناحیه pH ۸-۱۲، تغییر رنگ کاملاً برگشت‌پذیری را نشان می‌دهند. حسگر ساخته شده پلیمری پاسخی سریع و دقیق دارد (زمان ۹۰ ثانیه) و از تکرار پذیری قابل قبولی برخوردار است.

- 1- Response time
- 2- Repeatability

1. Z. Z. Li, C. G. Niu, G. M. Zeng, Y. G. Liu, P. F. Gao, G. H. Huang, Y. A. Mao, A novel fluorescence ratiometric pH sensor based on covalently immobilized piperazinyl-1,8-naphthalimide and benzothioxanthene. *Sens. Actuators. B.* 114 (2006), 308-315.
2. D. Cui, X. Qian, F. Liu, R. Zhang, Novel fluorescent ph sensors based on intramolecular hydrogen bonding ability of naphthalimide. *Org. Lett.* 6 (2004), 2757-2760.
3. A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, J. Habib-Jiwan, C. P. McCoy, T. E. Rice, New fluorescent model compounds for the study of photoinduced electron transfer: The influence of a molecular electric field in the excited state. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* 34 (1995), 1728- 1731.
4. I. Grabchev, J. M. Chovelon, New blue fluorescent sensors for metal cations and protons based on 1,8-naphthalimide. *Dyes Pigm.* 77 (2008), 1-6.
5. N. I. Georgiev, V. B. Bojinov, P. S. Nikolov, The design, synthesis and photophysical properties of two novel 1,8-naphthalimide fluorescent pH sensors based on PET and ICT. *Dyes Pigm.* 88 (2011), 350-357.

از مشخصه‌های مهم حسگرهای شیمیایی، زمان پاسخگویی سریع، تکرارپذیری خوب و گستره پاسخ آنها می‌باشد. زمان پاسخگویی، زمانی است که ۹۵٪ کل سیگنال نشری تغییر کند [۲۲]. شکل ۶ زمان پاسخگویی حسگر پلیمری متیل متاکریلات، هنگامی که از داخل pH ۷ به ۱۰ منتقل می‌شود را ۹۰ ثانیه نشان می‌دهد که در بین حسگرهای نوری زمانی سریع به شمار می‌رود. در مراجع زمان پاسخ حسگرها از ۱۰ ثانیه الی ۲۰ دقیقه گزارش شده است [۲۳].

همچنین فاکتور تکرارپذیری حسگر پلیمری با قرار دادن مکرر آن در دو pH، ۷ و ۱۰ به دست می‌آید، بدین صورت که فیلم پلیمری پس از هر دفعه قرارگرفتن در pH = ۱۰ و رسیدن به تعادل در طول موج مشخص $\lambda_F = 422 \text{ nm}$ مقدار تغییر نشرش یکسان خواهد بود.



شکل ۶: نشر حسگر پلیمری متیل متاکریلات با زمان در فرآیند تغییر pH از ۷ به ۱۰ و بر عکس.

۵- مراجع

6. Y. Tian, F. Su, W. Weber, V. Nandakumar, B. R. Shumway, Y. Jin, A series of naphthalimide derivatives as intra and extracellular pH sensors. *Biomater.* 29 (2010), 7411-7422.
7. S. Golkar, K. Gharanjig, M. Arami, Synthesis of a novel naphthalimide based cationic dye and its antimicrobial properties. *J. Color. Sci. Technol.* (1388), 42-37.
8. I. Grabchev, S. Guittoneau, Sensors for detecting metal ions and protons based on new green fluorescent poly (amidoamine) dendrimers peripherally modified with 1,8-naphthalimides. *J. Photochem Photobiol. A.* 179 (2006), 28-34.
9. P. Suppan, N. Ghoneim, Solvatochromism. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997, 205-212.
10. X. Poteau, A. I. Brown, R. G. Brown, C. Holmes, D. Matthew, Fluorescence switching in 4-amino-1,8-naphthalimides: "on-off-on" operation controlled by solvent and cations. *Dyes Pigm.* 47 (2000), 91-105.
11. P. Alaei, Sh. Rouhani, K. Gharanjig, Synthesis and characteristics of novel polymerisable N- allyl substituted

- 1,8- naphthalimide, The proceedings of the 3 Internatinal Color and Coatings Congress (ICCC 2009), November 16-18, 2009, Tehran-Iran.
12. I. Grabchev, Photophysical characteristics of polymerizable 1,8-Naphthalimide dyes and their copolymers with styrene or methylmethacrylate. *Dyes Pigm.* 38 (1998), 219- 226.
 13. I. Grabchev, X. Qian, Y. Xiao and R. Zhang, Novel heterogeneous PET fluorescent sensors selective for transition metal ions or protons: Polymers regularly labelled with naphthalimide. *New J. Chem.* 26 (2002), 920–925.
 14. J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2nd Ed, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, London, Moscow, Dordrecht, 1999, 210.
 15. J. M. Chovelon, I. Grabchev, A novel fluorescent sensor for metal cations and protons based of bis-1,8-naphthalimide. *Spectrochim. Acta, Part A.* 67 (2007), 87–91.
 16. I. Grabchev, J. M. Chovelon, New blue fluorescent sensors for metal cations and protons based on 1,8-naphthalimide. *Dyes Pigm.* 77 (2008), 1-6.
 17. V. B. Bojinov, D. B. Simeonov, N. I. Georgiev, A novel blue fluorescent 4-(1,2,2,6,6 pentamethylpiperidin-4-yloxy)-1,8- naphthalimide pH chemosensor based on photoinduced electron transfer. *Dyes Pigm.* 76 (2008), 41-46.
 18. I. Grabchev, S. Sali, R. Betcheva, V. Gregoriou, New green fluorescent polymer sensors for metal cations and protons. *Eur. Polym. J.* 43 (2007), 4297–4305.
 19. Ch. G. Niu, P. Z. Qin, G. M. Zeng, X. Q. Gui, A. L. Guan, Fluorescence sensor for water in organic solvents prepared from covalent immobilization of 4-morpholinyl-1, 8-naphthalimide. *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007), 1067–1074.
 20. B. V. Bojinov, N. I. Georgiev, P. Bosch, Design and synthesis of highly photostable yellow–green emitting 1,8-naphthalimides as fluorescent sensors for metal cations and protons. *J. Fluoresc.* 19 (2009), 127–139.
 21. J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, Topics in Fluorescence Spectroscopy, Vol. 9 Advanced concepts in fluorescence sensing part A: Small molecule sensing, Springer Science, Inc. United States of America. 2005.
 22. S. Rouhani, S. Salimi, Optical pH sensor based on quinizarin for alkaline pH regions. *Prog. Color Colorants Coat.* 1 (2008), 11-17.
 23. F. Baldini, A. N. Chester, J. Homola, Optical Chemical Sensors (NATO Science Series II: Mathematics Physics and Chemistry). Publisher: Springer, 2006.