



بررسی رفتار مواد رنگزای فلورسانس مزدوج به عنوان حسگرهای آمین

فاطمه سادات میری^۱، سعیده گرجی کندی^{۲*}، فرهاد پناهی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

۲- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

۳- استادیار، پردیس ماهشهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ماهشهر، ایران، صندوق پستی: ۶۳۵۱۷۱۳۱۷۸.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۴/۱۶ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۷/۰۸/۰۱ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۸/۰۲ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۷/۰۹/۰۷

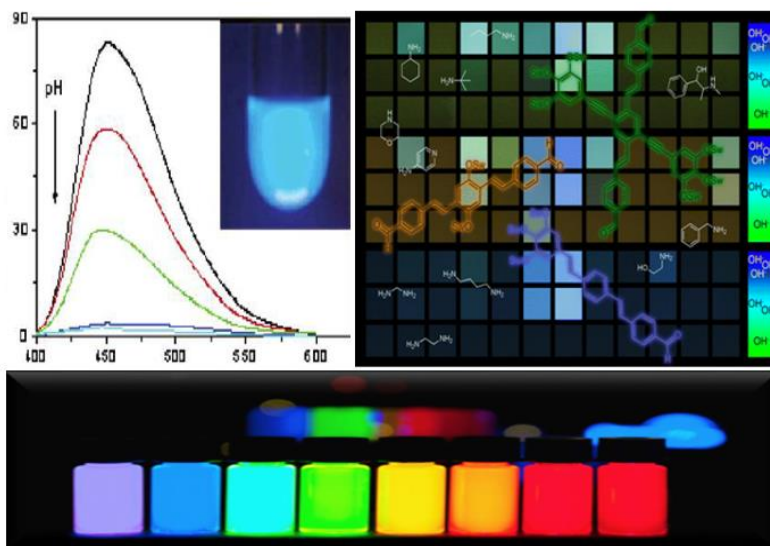
چکیده

امروزه شناسایی آمین به دلیل وجود این مواد سمی در جریان صنعتی، محیط زیست و فساد مواد غذایی دریایی اهمیت بسزایی دارد. یک روش مناسب برای شناسایی آمین سیستم‌های بر پایه مواد رنگزا می‌باشد. هدف حسگرهای شیمیایی، شناسایی چگونگی از بین بردن این مواد سمی می‌باشد. ابزارهای رنگ‌سنجی متفاوتی برای شناسایی ترکیبات آمینی وجود دارد که حسگرهای شیمیایی فلورسانس یک روش مناسب شناسایی است. نشر فلورسانس کاربردهای زیادی در حسگرهای نوری، تصویربرداری سلولی برای تشخیص انواع سرطان و مسائل امنیتی دارد. تاثیر محیط از جمله تاثیر حلال، پروتونه شدن، قطبیت محلول ترکیبات آلی مزدوج فلورسانس و همچنین افزودن استخلاف‌های دهنده-گیرنده به مشتقات دی استریل بنزن و پلیمرهای ترکیب شده با ترکیبات آلی مزدوج سبب تغییر رفتار نوری می‌شود. مشتقات دی استریل بنزن دارای خاصیت فلورسانس می‌باشند. افزودن استخلاف‌های گوناگون به این مشتقات طیف نشری را تغییر می‌دهد. از جمله این استخلاف‌ها، الیگو (پارا- فنیلن وینیلن) (OPV) به عنوان یک گروه الکترون دهنده و پرین بیس ایمید (PBI) به عنوان یک گروه گیرنده است، که در صورت تجمع باعث افزایش خاموش‌شوندگی فلورسانس می‌شوند. برای ایجاد یک حسگر مناسب بدون نشت ماده رنگزا به پلیمر، باید بین پلیمر و ماده رنگزا پیوند کووالانسی برقرار کرد که این پیوند توسط پلیمریزاسیون دیسپرسیونی دو مرحله‌ای ایجاد می‌شود. با افزودن این پلیمرها به یکی از مشتقات دی استریل بنزن دی آلدئید می‌توان یک حسگر برای شناسایی انواع آمین‌ها ایجاد کرد که با تغییر pH و قطبیت، محلول حاوی آمین تغییر فام می‌دهد، آمین‌های متفاوت طیف نشری و فام‌های مختلف دارند. البته شناسایی آمین در حالت جامد ساده‌تر از محلول است، با افزایش قدرت بازی و قطبیت، جایجایی باتوکرومیک مشاهده می‌شود. به طور کلی طول موج نشری ترکیبات مزدوج فلورسانس متقارن، به شدت به آمین‌های متفاوت حساس هستند و با بررسی رفتار نوری این ترکیبات می‌توان به شناسایی آمین‌ها پی برد.

واژه‌های کلیدی

خواص نوری، طیف‌سنجی فلورسانس، وابستگی به pH، شناسایی آمین، حسگرها، موقعیت جامد.

چکیده تصویری





Investigation of the Behavior of Conjugated Fluorescence Dyes as Amine Sensors

Fateme Miri¹, Saeideh Gorji^{1*}, Farhad Panahi²

1- Polymer Engineering and Color Technology Department, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

2- Mahshahr Campus, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 6351713178, Mahshahr, Iran.

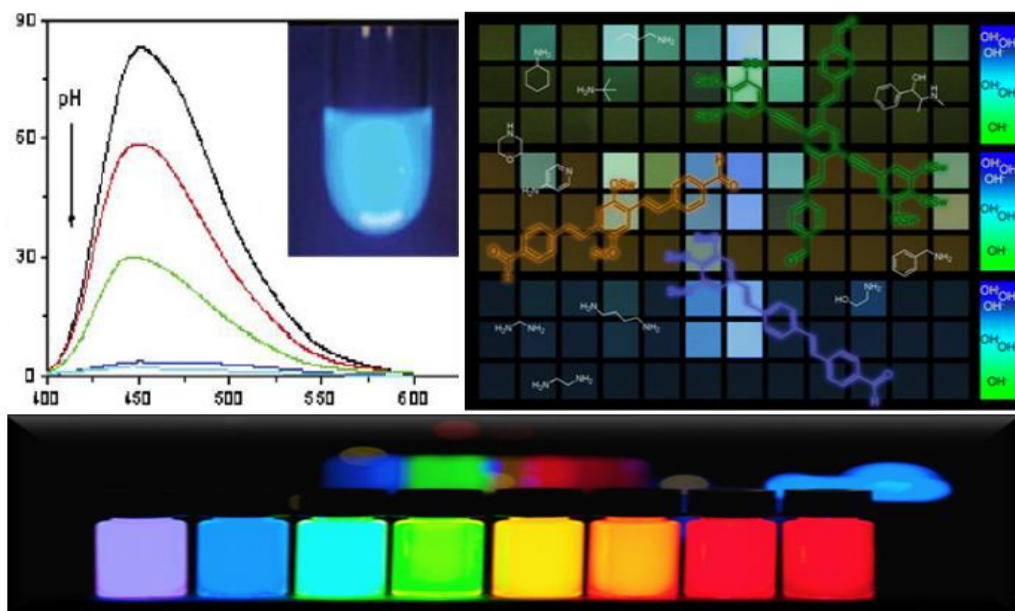
Abstract

Nowadays, the identification of amines is important because of the presence of these toxic substances in industrial, environmental and marine food corruption. A possible method for the identification of amine systems is based on dyes. The purpose of the chemical sensors is to identify how to eliminate these toxic substances. There are different colorimetric methods for the identification of amine compounds, which are fluorescence chemical sensors, an appropriate method for identification. Fluorescence is widely used in optical sensors, cellular imaging to detect cancer types and security issues. The effect of the environment, including the effect of the solvent, the protonation, the polarity of the conjugate fluorescence organic compounds, and the addition of the donar-acceptor substitute to the derivatives of Distyrylbenzene and the polymers combined with conjugated organic compounds, change the optical properties. Distyrylbenzene derivatives have fluorescence properties. Adding different substitute to these derivatives will change the emission spectrum. Among these, the oligo(p- phenylenevinylene) (OPV) as donar group and propylenebisimide (PBIs) as acceptor group, which, if aggregated, increases the fluorescence quenching. To create a suitable sensor without leaking dye into the surface of polymer, a covalent bond between the polymer and the dye material should be established, which is created by two-stage dispersion polymerization. By adding these polymers to one of the derivatives of Distyrylbenzenedialdehyde, a sensor can be identified types of amines that change the color of the amine solution by changing the pH and polarity, different amines have different emission spectra. Of course, the identification of amine in solid state is better than solution, with increasing pH and polarity, batocromic shifts are observed. In general, the emission wavelengths of symmetric fluorescence conjugate compounds are highly sensitive to different amines and, by investigating the optical behavior of these compounds, it is possible to identify the amines.

Keywords

Optical properties, Fluorescence spectroscopy, pH dependence, Amine sensing, Sensors, Solide state.

Graphical abstract



۱- مقدمه

تحقیقات در زمینه ترکیبات فلورسانس به طور گسترده، در فرآیندهای متفاوت شیمیایی، محیط زیست، زیست شناسی و پزشکی انجام می شود [۱]. پیشگویی احتمال نشر فلورسانس از روی ساختار شیمیایی کار مشکلی است [۲]، با این حال ترکیباتی که دارای خاصیت فلورسانس می باشند اغلب شامل چندین گروه آروماتیک، مولکول های مسطح و حلقوی همراه با چندین پیوند مزدوج می باشند. زمانی که یک ماده ی رنگزا دارای گروه های الکترون گیرنده و الکترون دهنده در انتهای یک سیستم آروماتیک باشد، این ماده رنگزا به احتمال زیاد قادر به تشخیص محیط قرار گرفته در آن می باشد [۳]. شناسایی آمین یک فرآیند حائز اهمیت است زیرا آمین ها بخشی از جریان صنعتی و فساد مواد غذایی دریایی می باشند [۴]. شناسایی و تعیین آمین هایی با وزن مولکولی پایین در گرایش دارویی، محیط زیست و امنیت غذایی بسیار مهم می باشد؛ افزایش حضور آمین هایی با وزن مولکولی پایین در تنفس، سبب بروز بیماری می شود [۵]. آمین ها معمولاً به عنوان یک ماده ی مورد تجزیه در مصارف محیط زیستی و از همه مهم تر بالینی حضور دارند. از نشانه های حضور آمین ها، مسمومیت های غذایی یا جریان های ناخواسته صنعتی است [۶].

شناسایی و تعیین کمی مقدار آمین ها با استفاده از یک روش ساده انجام می شود که در دانش محیط زیست، ایمنی غذا، و سلامت عمومی جذاب می باشند. آمین های آزاد که عامل فساد مواد غذایی می باشند، می توانند سبب بروز بیماری هایی مانند سرطان یا عفونت باکتریایی شوند [۷]. راه های متفاوتی برای شناسایی آمین هایی با وزن مولکولی پایین وجود دارد، که شامل پلیمرهای قالب مولکولی^۱ (MIP)، پادتن ها^۲، تک مولکول ها^۳ و آرایه های حسگری^۴، آنزیم ها^۵ و همچنین روش های کروماتوگرافی می باشند. [۷، ۸]. یک روش ساده برای شناسایی آمین ها می تواند سیستم های بر پایه مواد رنگزا^۶ باشد که قابلیت تشخیص و آشکارسازی آمین ها را دارند [۴]. همچنین شناسایی آمین های فرار یک موضوع قابل توجه در کنترل کیفیت خوراکی ها و تشخیص دارویی می باشد. مقدار آمین در خاک یا فاضلاب و همچنین در مزارع مجاور با کارگاه های صنعتی و ایمنی مواد خوراکی افزایش پیدا کرده است، به همین دلیل شناسایی نمونه های آمینی فرار در چند سال اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۸].

۲- تاریخچه شناسایی آمین از طریق مواد رنگزای فلورسنت

شناسایی آمین ها برای فرآیندهای صنعتی و آلودگی های محیطی، بررسی کیفیت محصولات غذایی و تشخیص بیماری های معین در پزشکی بسیار مهم می باشد. برای شناسایی آمین روش های متفاوت الکتروشیمیایی، پیزوالکتریک و روش های بصری گسترش یافته است [۹-۱۱].

کامف^۷ و همکارانش یک استخلاف الیگو اتیلن گلیکول بر روی دی استریل بنزن^۸ (DSB) به کار بردند که در این روش آمین ها به آسانی در فاز آبی قابل شناسایی هستند. واکنش دی آلدییدها با آمین های نوع اول، نوع دوم یا ۱، n-دی آمین ها باعث تغییر قابل توجه در ویژگی فلوروسنت می شوند که ناشی از تشکیل به ترتیب ایمین ها، آمینال ها و همی آمینال ها می باشد. همچنین آن ها پاسخ آمین ها را بر روی سطوح جامد با پاسخ مشاهده شده برای همان آمین ها در حالت محلول مقایسه کردند [۶].

لاوینژ^۹ طی مطالعه ای اثر کربوکسیلات پلی تیوفن محلول در آب و اثر متقابل پلاریزاسیون و تجمع شکل گرفته در یک مشتق محلول آبی پلی تیوفن را به عنوان یک ابزار رنگ سنجی قدرتمند برای شناسایی هیستامین در غذا و مسمومیت های پیشنهاد شده در نمونه های ماهی بررسی کرده است. گریب^{۱۰} و همکارانش مواد رنگزایی را طراحی کردند که در هندسه هم پوشانی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده^{۱۱} (HOMO) و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده^{۱۲} (LUMO) دارای حداقل مقدار باشند، که این روش شناسایی بیومولکول ها^{۱۳} یا اثرات محیطی آمین ها را ممکن می کند [۵]. با توجه به اینکه آمین ها بخشی از جریان صنعتی، عفونت غذایی، مسمومیت غذایی و عامل ایجاد سرطان می باشند، هدف حسگرهای شیمیایی آمین شناسایی برون رفت آمین ها است. این شناساگرها تغییر رنگی را طی واکنش با یک آمین از خود نشان می دهند. همچنین در بیشتر موارد برای شناسایی رنگ سنجی و فلورومتری آمین از حلال های آلی استفاده می کنند [۱۲].

امروزه تقاضای بسته بندی های هوشمند برای تازگی محصولات غذایی با هدف کاهش اتلاف مواد غذایی رشد کرده است. روش های سنتی اندازه گیری تازگی مواد غذایی به صورت تصادفی جوابگو می باشد که اغلب گران و زمان بر است. حسگرهای فلورسانس مزیت های قابل توجهی نسبت به حسگرهای رنگ سنج دارد. حساسیت بالای آن ها اجازه استفاده مقدار کمی از مواد رنگزای فلورسنت را در حسگر می دهد، که سطوح سمیت را پایین می آورد؛ بنابراین مسائل ایمنی و کاهش قیمت محصول را به همراه دارد [۱۳]. روش های تحلیلی برای بررسی فاسدشدگی گوشت با استناد بر نیتروژن کلی فرار^{۱۴} (TVBN)، شامل آمین های تولید شده توسط موجود زنده^{۱۵} (BAS) و آمونیاک (NH₃) ارائه شده است [۱۴].

اساس این حسگرها تفاوت در شدت نور ساطع شده به وسیله ماده مورد تجزیه^{۱۶} یا بعد از واکنش با ماده مورد تجزیه است. فلورسانس و فسفرسانس از این دسته هستند و از لحاظ تجزیه ای فرآیندهای نشری مهمی می باشند که در آن ها اتم ها یا مولکول ها به وسیله جذب پرتوهای الکترومغناطیس برانگیخته می شوند و با بازگشت گونه های برانگیخته به حالت پایه، نشر تابش

⁷ Kumpf

⁸ Distyrylbenzene

⁹ Lavinge

¹⁰ Grier

¹¹ Highest occupied molecular orbital

¹² Lowest unoccupied molecular orbital

¹³ Biomolecular

¹⁴ Total volatile basic nitrogen

¹⁵ Biogenic Amines

¹⁶ Analyte

¹ Molecularly imprinted polymers

² Antibodies

³ Single-molecule

⁴ Array sensors

⁵ Enzymes

⁶ Dye

مقاله

و پردازش می شود. بنابراین عمل حسگرهای شیمیایی شامل دو مرحله اصلی است که عبارتند از: تشخیص و تقویت. به طور کلی وسیله‌ای که انجام این فرآیند را بر عهده دارد، حسگر شیمیایی نامیده می‌شود. این وسیله اطلاعات مربوط به ترکیب شیمیایی محیط عمل خود را جمع‌آوری و به صورت پاسخ نوری یا الکتریکی به پردازشگر منتقل می‌کند. شکل ۱ فرآیند کار یک حسگر شیمیایی را نشان می‌دهد. یک مثال عینی از این حسگرها در طبیعت، بینی انسان است که در آن با برخورد ملکول‌های مواد به سلول‌های عصبی، پاسخ عصبی تولید و سپس تقویت شده و به مغز ارسال می‌شود [۱۵].

به طور ایده‌آل یک حسگر شیمیایی مستقیماً در تماس با نمونه قرار می‌گیرد و نتایج مناسب را در زمان کم، دقت و گزینش‌پذیری^۴ بالا ارائه می‌کند. در شیمی بالینی، کنترل عوامل بیماری‌هایی نظیر دیابت، تشخیص و ردیابی گازهای خاص مانند اکسیژن و مونوکسید کربن و غیره کاربرد دارند. همچنین از حسگرها برای تعیین میزان آلوده‌کننده‌های محیط‌زیست، کنترل و فرآیند صنایع غذایی نیز استفاده می‌شود. از ویژگی‌های مهم حسگرهای شیمیایی، امکان ساخت آنها در اندازه‌های بسیار کوچک است. این کوچک شدن امکان اندازه‌گیری گونه‌های مختلف را حتی در سلول‌های بدن موجودات زنده فراهم می‌کند [۱۵].

۳-۱- انواع حسگرهای شیمیایی

حسگرهای شیمیایی را براساس مبدل به کار رفته برای تبدیل تغییر شیمیایی به یک سیگنال قابل پردازش، به چهار دسته تقسیم‌بندی می‌کنند: حسگرهای گرمایی، حسگرهای جرمی، حسگرهای الکترو شیمیایی (پتانسیومتری، آمپرومتری، هدایت‌سنجی) و حسگرهای نوری؛ که در این مقاله با توجه به بحث‌های موجود در آن تنها اشاره‌ای به حسگرهای نوری می‌شود [۱۶].

۳-۱-۱- حسگرهای نوری شیمیایی

حسگرهای نوری شیمیایی از جمله جوان‌ترین حسگرهای شیمیایی هستند. دلایل متعددی برای توجه زیاد به این حسگرها وجود دارد.

به وقوع می‌پیوندد. ابزارهای تحلیلی متفاوت برای شناسایی آمین‌ها وجود دارد که، حسگرهای شیمیایی فلورسانس یک ابزار مناسب برای شناسایی می‌باشند، زیرا مزیت‌های بیشتری نسبت به دیگر ابزارهای الکتروشیمیایی دارد. از جمله این مزایا می‌توان به سیگنال بالای خروجی، قیمت پایین، شناسایی ساده و قابل اعتماد بودن اشاره کرد. محققین در زمینه‌ی فاز بخار کمتر از حالت محلول موفق بوده‌اند و دلیل آن فشار بخار بسیار پایین برای مولکول‌های آلی کوچک معمولی در دمای اتاق می‌باشد، بنابراین شناسایی اثر لومینسانس^۱ این مولکول‌های فرار گازی همیشه قابل توجه بوده است [۸].

شناسایی فلورسانس مواد، به انتخاب و حساسیت آن‌ها باز می‌گردد که به طور اصلی به واکنش مهمان-میزبان بین ماده مورد تجزیه و بدنه اصلی ترکیب‌ها نسبت داده می‌شود، بنابراین برای استفاده کامل از حسگرها پیوندهای هیدروژنی، نیروی الکترواستاتیکی، تناسب فلز-لیگاند و واکنش واندروالس مهم می‌باشد. با این ذهنیت، چن^۲ و همکارانش یک پلیمر کئوردینانسی با خاصیت لومینسانس بالا طراحی و سنتز کردند که قابلیت پاسخ سریع و شناسایی انتخابی بالای بخارهای آمینی را داشت [۸].

۳-۲- حسگرهای شیمیایی

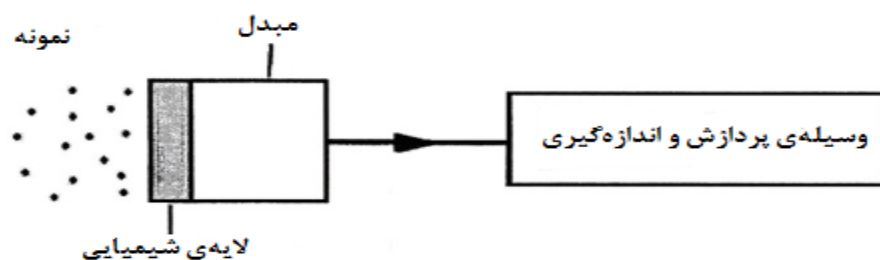
حسگر شیمیایی یک دریافتگر حسی است که محرک‌های شیمیایی خاصی را در محیط تشخیص می‌دهد. استفاده از حسگرهای شیمیایی یکی از پیشرفته‌ترین روش‌ها در شیمی تجزیه محسوب می‌شود که اندازه‌گیری کمی گونه‌های مختلف را به صورت آبی ممکن می‌سازد. فناوری الکترونیکی و نوری موجود، این ابزارها را گسترده تر کرده است. قسمت اصلی یک حسگر شیمیایی یا زیستی عنصر حسگر آن می‌باشد. عنصر حسگر در تماس با یک آشکارساز است. این عنصر مسئول شناسایی و پیوند با گونه مورد نظر در یک نمونه پیچیده می‌باشد. سپس آشکارساز، سیگنال‌های شیمیایی را که در نتیجه پیوند عنصر حسگر با گونه مورد نظر تولید شده، به یک سیگنال خروجی قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌کند. حسگرهای زیستی بر اجزای بیولوژیکی نظیر آنتی‌بادی‌ها تکیه دارند. آنزیم‌ها، گیرنده‌ها یا کل سلول‌ها می‌توانند به عنوان عنصر حسگر مورد استفاده قرار گیرند. حسگرهای شیمیایی شامل لایه حس‌کننده‌ای هستند که در اثر برهم‌کنش گونه شیمیایی با این لایه، پاسخ الکتریکی ایجاد می‌شود. سپس این پاسخ تقویت

³ Precision

⁴ Selectivity

¹ Luminescent

² Chen



شکل ۱- شمایی از یک حسگر شیمیایی [۱۵].

۴-۱- اثر شبکه‌های کننده‌ها بر حسگرشناسایی آمین

در میان پلیمرهای تجاری گوناگون در دسترس گزارش شده پلی استایرن، کنترل خوب اندازه ذره را حاصل می‌کند و نمونه‌های پلی استایرن^۳ دارای فلوروفور به عنوان سلول‌های شناساگر هم‌سان برای ردیابی محیط‌های زنده و مصنوعی کاربرد دارند. از جمله فلوروفورهای آلی که بازده کوانتومی بالایی دارند، پیریلن^۴، ۱۰،۹،۴،۳-تتراکربوکسیل دی ایمید^۵ (PBI) و الیگو (پارا-فنیلن وینیلن)^۶ (OPV) می‌باشند که به دلیل دارا بودن بازده کوانتومی بالا شناخته شده است، نمونه‌های فلورسنسی پلی استایرن به وسیله روش‌های میکروسکوپی مانند میکروسکوپ فلورسانس، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۷ (SEM) و میکروسکوپ انتقال الکترونی^۸ (TEM) بررسی می‌شود. مشخصه‌های فوتوفیزیکی با استفاده از روش طیف‌سنجی جذبی و فلورسانس به دست می‌آید. در استفاده از این روش فلوروفورها به عنوان شبکه‌ای کننده مشاهده می‌شود. مقدار کمی حدود 10^{-7} مول فلوروفور برای به دست آوردن نمونه‌های پلی استایرن با فلورسانس بالا کافی است تا طیف نشری را در حالت جامد بالا نگه می‌دارد. از جمله موضوعاتی که در این زمینه حائز اهمیت است عبارتند از [۱۷]:

۱- جریان دمایی پایدار به نمونه‌های شبکه‌ای شده‌ی مونو دیسپرس اعمال می‌شود، که فلوروفور با ساختار پلیمر، پیوند کووالانسی برقرار می‌کند و از نشت فلوروفور جلوگیری می‌کند.

۲- نمونه‌های پلیمری در حالت جامد دارای طیف نشری قوی هستند و رنگ‌های نشری قابل تنظیم دارند.

۳- با استفاده از این روش می‌توان از پلیمرهای دیگر مانند پلی متیل متاکریلات (PMM^۹) استفاده کرد.

PBI و همچنین OPV کوروموفورهای به خوبی شناخته شده برای تمایل به تجمع و هدایت به سمت خاموش شدن فلورسانس در محلول اشباع و حالت جامد هستند. نظریه‌ای شبیه معرفی جانشینی حجیم است که باعث ایجاد تجمع^۹ شده و به خاموش‌شوندگی فلورسانس منتج شود. بعضی از جانشینی‌های پریلن بیس ایمیدها یک طیف نشری فلورسانس را در حالت جامد نشان می‌دهد. طیف‌های نشری نمونه‌های جامد در محدوده‌ی ۶۰۰ نانومتر هستند. مطالعات سونواین^{۱۰} و همکاری‌اش یکی از گزارشات اندکی است که نشر بالای فلوروفورها به صورت ترکیب موفقیت آمیز با یک ساختار پلیمری به عنوان شبکه‌ای کننده، و رسیدن به نمونه‌های پلیمری فلورسنس با شدت نشر کوروموفورهای غیرمجموع در حالت جامد را نشان می‌دهد. بازده کوانتومی نمونه‌های پودری با استفاده

وسایل نوری لازم جهت استفاده در این حسگرها قبلاً توسعه یافته اند و به راحتی قابل استفاده در حسگرهای شیمیایی می‌باشند. کاربرد زیادی برای کنترل فرآیندها از راه دور دارند که کاربرد آنها را ایمن تر می‌کند. می‌توان آنها را در اندازه‌های کوچک ساخت و حتی در نوک یک فیبر نوری قرار داد. حسگرهای نوری شیمیایی مانند حسگرهای الکتروشیمیایی از دانش وسیع طیف‌سنجی استفاده می‌کنند که به راحتی قابل تبدیل برای حسگرهای راه دور هستند. از حسگرهای نوری به صورت‌های مختلف نظیر اندازه‌گیری جذب، فلورسانس و لومینسانس در گستره وسیعی از طول موج‌ها استفاده می‌شود.

حسگرهای نوری شیمیایی براساس کاربرد به دسته‌های متعدد تقسیم‌بندی می‌شوند، مانند: حسگرهای نوری ایمن شیمیایی، حسگرهای pH، حسگرهای نوری گازی، حسگرهای رطوبتی، حسگرهای نوری یونی، حسگرهای مورد استفاده در شیمی نفت و غیره [۱۶].

۴- حسگرهای پلیمری

نمونه‌های پلیمری در مواد بی‌شماری به صورت کاربردی مانند طیف نشری چند رنگی، بارکدها و بلورهای فوتونی یافت می‌شوند و به عنوان یک استاندارد از روش فلورسانس در مواردی مانند جریان سیاتومتری^۱، ذخیره‌سازی سلول، شناسایی و تصویربرداری و غیره استفاده می‌شوند. به طور کلی ذرات پلیمر فلورسنس به وسیله ترکیب ماده‌ی رنگزا با مخلوط پلیمر سنتز می‌شود، جذب فیزیکی و کپسوله‌شدن به وسیله ماده رنگزا در کopolymerهای بلوکی از طریق واکنش هیدروفوبیک-هیدروفیلیک، تبخیر تدریجی حلال و کنترل مخلوط انجام می‌شود. اگرچه این روش‌ها، اغلب با مشکل نشت ماده رنگزا به سطح زمینه فلورسنس همراه است. ذرات پلیمری فلورسنس همچنین می‌توانند به وسیله پلیمریزاسیون با روش پراکنش سنتز شود، که این سیستم‌ها نیازمند مراحل اضافی بعد از پلیمریزاسیون بوده و طیف نشری را در سرتاسر ماده به صورت یکنواخت کنترل می‌کند البته همچنان مونو دیسپرسیون ذرات پلیمری سخت است. برای غلبه یافتن به این مشکل از کopolymerیزاسیون با فلوروفورهای قابل پلیمری شدن استفاده می‌کنند و پیوند کووالانسی فلوروفور به زنجیرهای پلیمری یک روش خوب برای جلوگیری از نشت و به دست آوردن ذرات پلیمری فلورسنس با توزیع یکنواخت فلوروفورها در ساختار پلیمر است. این روش پلیمریزاسیون، باعث ایجاد توزیع اندازه ذره باریک فلوروفورها در ترکیب می‌شود [۱۷].

شناسایی آمین یک وظیفه‌ی علمی مهم است که به وسیله‌ی محلول‌ها خلق می‌شود بیشتر نمونه‌های بررسی شده نشان می‌دهد که رنگ و فلورسانس در حلال‌های آلی تغییر می‌کند. ساسلیک^۲ نیز تغییر رنگ مواد رنگزای سولواتوکرومیک را بر روی سطح جامد مشاهده کرد [۱۶].

³ Polystyrene

⁴ Poly(1,4-cyclohexylenedimethylene-1,4-cyclohexanedicarboxylate)

⁵ Oligo(p-phenylenevinylene)

⁶ Scanning electron microscopy

⁷ Transmission electron microscopy

⁸ Poly(methyl methacrylat)

⁹ Aggregate

¹⁰ Sonawane

¹ Cytometry

² Suslick

مقاله

۴-۲- اثر HOMO و LUMO و تأثیر آن‌ها بر طول زنجیر بر حسگر شناسایی آمین

مواد رنگزای دارای تقارن^۲ (XF) شامل دو ماده‌ی مستقل هستند اما به طور مرکزی با مولکول‌های محوری که به ترتیب استخلاف الکترون‌دهنده و الکترون‌گیرنده را حمل می‌کنند، در ارتباط هستند. در این مواد هندسه‌ی HOMO که به صورت ویژه بر روی شعبه‌های غنی از الکترون محبوس است، هدایت می‌شود و LUMO بر روی شاخه‌هایی که حمل‌کننده استخلاف‌های الکترون‌گیرنده است، قرار می‌گیرد. همچنین مرز مولکولی اوربیتال‌های جدا شده^۳ (FMO) باید اجازة شناسایی مولکول‌های زیستی یا اثرات محیطی را بدهند که ممکن است XF‌ها توانایی ردیابی یون فلزی در قسمت‌های سلولی را داشته باشند. نمای کلی در شکل ۲ یک شناساگر فلزی در دو مرحله است، در ابتدا مدل A دارای شیفت نشری نارنجی رنگ می‌باشد که ناشی از اثر فلوروفور است، با پرتوهای یون‌های منیزیم یا روی، طیف فلورسانس ترکیب A به رنگ آبی تغییر می‌کند اما با افزایش مقدار نمک فلزی تغییر رنگ فلورسانس از آبی به سمت زرد-سبز به وجود می‌آید. تغییر رنگ غیرعادی به وسیله پایداری سازی متوالی HOMO و سپس LUMO از متال کمپلکس XF تشریح می‌شود [۵]. ویلسون^۴ و بنز^۵ تأثیر کاتیون‌های فلزی را برای ترکیبات متقارن در حلال دی‌کلرومتان امتحان کردند و گزارش کردند که در این آزمایشات ۳ نوع پاسخ متفاوت می‌تواند اتفاق بیفتد: (۱) عدم تغییر در طیف نشری، (۲) شیفت بانوکرومیک یا هیپسوکرومیک و (۳) خاموش‌شوندگی فلورسانس. همچنین ساختن آرایه‌های مسطح با قابلیت شناسایی قوی، توانایی شناسایی نسبی دو یا تعداد بیشتری کاتیون فلزی را در یک زمان می‌دهد [۱۸].

از تنظیم انتگرال کروی و تصویرهای میکروسکوپی فلورسانس برای شبیه‌سازی نشر فلوروفورهای چندگانه در ساخت رنگ‌های متفاوت و برای مطالعه‌ی برجسبها^۱ استفاده می‌شود [۱۷].

پلیمریزاسیون دیسپرسیونی به عنوان یک روش انتخابی خوب برای ایجاد مولکول‌های آروماتیک با حلالیت پایین در ساختار پلیمر پذیرفته شده است. فلوروفور به عنوان شبکه‌ای‌کننده از طریق دو روش با نمونه جامد مخلوط می‌شود. روش اول، اجزای پلیمر شبکه‌ای‌کننده فلورسنت توانایی دارند یک باره بدون افزودن دو جز ترکیبی فلوروفور تهیه شوند و شبکه‌ای‌کننده‌ها به صورت جدا از هم در میان واکنش قرار بگیرند و با پیوند کووالانسی ماده‌ی رنگزا به پلیمر از نفوذ ماده‌ی رنگزا جلوگیری کنند. دومین روش استفاده از فلوروفور به مقدار خیلی کم می‌باشد که دلیل آن توانایی بیشینه نشر ترکیب دارای فلوروفور کم است چرا که تجمع خاموش شدن منتج می‌شود. نمونه‌های پلی استایرن ترکیب شده با PBI به عنوان استخلاف‌گیرنده الکترون شدت طیف نشری نارنجی قرمز را در حالت جامد با بازده کوانتومی ۰/۲۵ نشان می‌دهد، در حالی که پلی استایرن با OPV به عنوان استخلاف‌دهنده الکترون با فلوروفور شبکه‌ای‌کننده ترکیب می‌شود و شدت طیف نشری سبز رنگ با بازده کوانتومی ۰/۷۱ را نشان می‌دهد. این اولین بار است که طیف نشری مونومر به طور موفقیت آمیزی با ضریب کوانتومی بالا به فلوروفورهای بر پایه‌ی PBI و OPV می‌رسد (بدون طیف نشری در حالت تجمع)، که متحمل واکنش π-π از هسته آروماتیک در حالت جامد و حتی محلول با غلظت بالا است که نتیجه آن خاموش‌شوندگی طیف نشری می‌باشد. یکی از مزیت‌های دیگر فلوروفورها به عنوان شبکه‌ای‌کننده توانایی ترکیب بیشتر در ساختار پلی استایرن می‌باشد که همین عامل، توانایی میزان سازی دقیق رنگ‌های طیف نشری را به همراه دارد [۱۷].

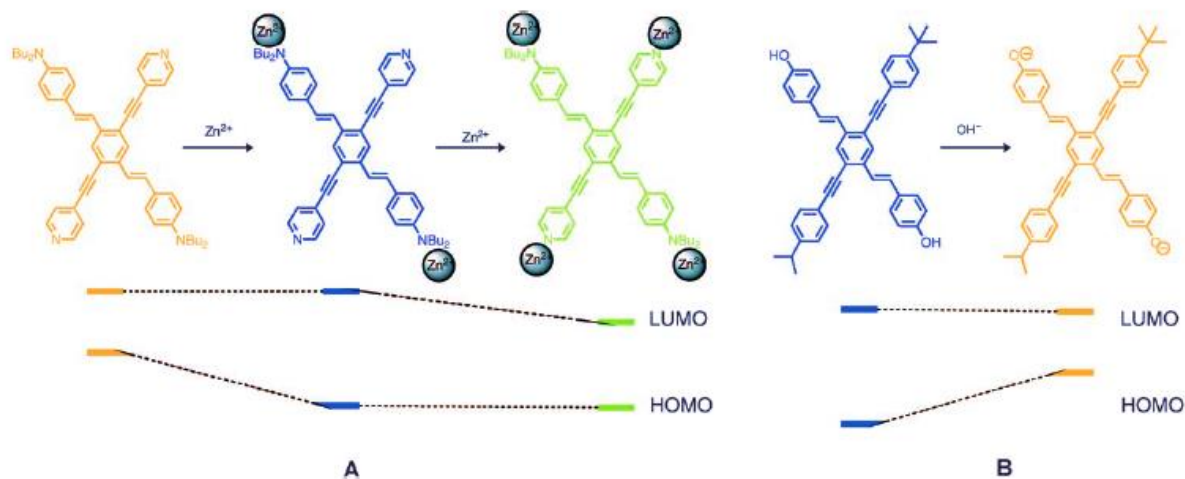
² Hydroxy-substituted cruciforms

³ Frontier molecular orbitals

⁴ Wilson

⁵ Bunz

¹ Label



شکل ۲- تلفیق شکاف HOMO-LUMO در جریان فلوروفورها به وسیله‌ی واکنش با کاتیون فلزی و تغییر pH [۵]

قدرت گیرندگی یک ترکیب با داشتن دو گروه الکترون گیرنده در یک قسمت از مولکول افزایش می‌یابد که به سمت دو اثر مهم هدایت می‌شود: اثر اول افزایش طول زنجیر کربن مزدوج و اثر دوم کاهش ابر قطبش^۱ است که نتیجه آن بهینه‌شدن انتقال بار درون مولکولی^۲ (ICT) است. قابل توجه است که غیرقطبی بودن مرکز کوروموفورها باعث انتقال بین مولکولی p-p و مانع از تجمع کوروموفورها می‌شوند، بنابراین خاموش شدن فلورسانس کم می‌شود. با افزایش طول زنجیر کربن مزدوج^۳ (L_{eff}) یک شیفت قرمز بزرگ در طیف الکترومولومینسانس^۴ (EL^*) مشاهده شود [۱۹].

شریتی^۵ و همکارانش تأثیر شکاف سطوح انرژی HOMO و LUMO در الیگومرها را نشان دادند که به وسیله سه عامل مهم اثر push-pull، طول پیوند دوگانه و غیرقطبی بودن در مرکز کوروموفورها بررسی می‌شود و همچنین یک گروه گیرنده قوی و غیرقطبی، انرژی شکاف را برای الیگومر دهنده- π -گیرنده^۶ (D-pi-A) کاهش می‌دهد [۱۹].

۳-۴ اثر pH بر حسگر شناسایی آمین

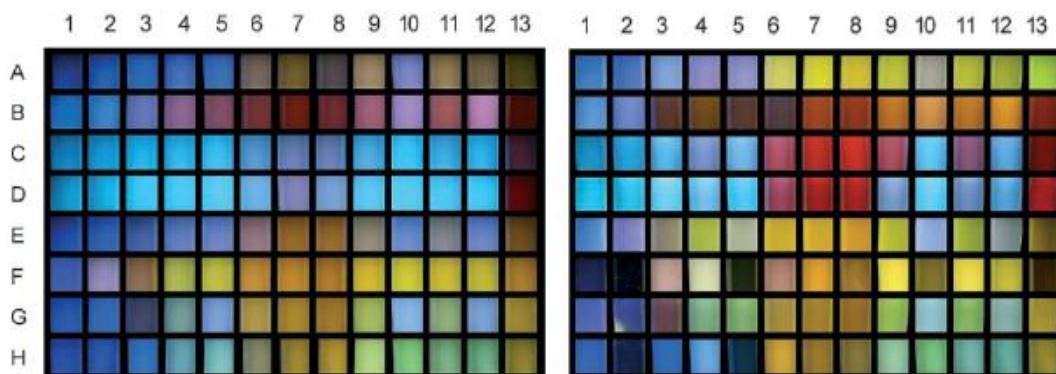
ماده رنگزای حساس به pH سبب القای دو طیف مختلف برای شکل‌های پروتونه (AH^+) و دپروتونه (A) می‌شود. این بدین معنی است که در pHهای پایین، تنها شاهد طیف جذبی شکل پروتونه شده هستیم، در حالی که در pHهای بالا تنها طیف جذبی شکل دپروتونه شده ثبت می‌شود. هر چند این مسئله همیشه صحیح نیست، زیرا رنگ‌های زیادی در هر دو شکل پروتونه و دپروتونه ممکن است جذب شود. بیشینه طیف جذبی دو شکل متفاوت است. شکل پروتونه در مقایسه با طیف جذبی دپروتونه رنگ، طیف جذبی را با

پیکی که به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر است نشان می‌دهد [۲۰]. دی پروتونه‌شدن یک ترکیب اجازه‌ی شیفت قرمز طیف نشری را می‌دهد. مشخصه‌های حلال کملت-تافت^۷ می‌تواند برای توزیع انتخابی (مانند واکنش‌های پیوندهای هیدروژن به صورت نقطه به نقطه) در مقابل توزیع غیرانتخابی (واکنش‌های غیرقطبی حل‌شده-حلال) به صورت حلال‌پوشی برای طیف الکترونیکی مولکول‌های هیدروکسی آروماتیک گزارش داده شود. تجمع نیز شیفت قرمز در طیف نشری را نشان می‌دهد. به طور چشمی، بیشتر محلول‌های بی رنگ، تابش زرد رنگ دارند. زمانی که طیف نشری XF ها در ۴۶۰ نانومتر ناپدید می‌شود ناشی از برانگیختگی کامل ترکیب دی پروتونه شده است. در pHهای بالاتر، طول موج‌های بیشتر طیف نشری یک شیفت هیپسوکرومیک را نشان می‌دهد. با توجه به این موضوع می‌توان نتیجه گرفت که، جابجایی‌های باتوکرومیک در طیف جذبی در طول دی پروتونه شدن مشاهده نمی‌شود. با تغییر pH از ۷ به ۱۰ یک جابجایی قرمز قابل توجه مشاهده می‌شود (۵۸۸ نانومتر). با افزایش بیشتر pH، شدت نشر فلورسانس دوباره افزایش می‌یابد و بیشینه طیف نشری شیفت آبی در طول موج ۵۶۵ نانومتر است. گریر و همکارانش به این نتیجه رسیدند که ظهور شیفت‌ها بین pKa حالت پایه و برانگیخته تنها در حدود یک واحد است، که مقدار کوچکی است اما قدرت شناسایی این فوتواسیدها در محلول آبی افزایش می‌یابد [۵].

گریر و همکارانش یک محلول ۱۰ میکرومولار از XF ها را در ۸ حلال مختلف تهیه کردند. سپس یک نمونه مرجع با نمونه‌های دارای آمین را که تعداد آمین‌ها ۱۲ عدد بود در ۱۳ لوله آزمایش توزیع کردند تا ۱۰۴ نمونه بر مبنای XF تهیه شود. آمین (در ۱۰ میلی لیتر از نمونه موجود مطابق با غلظت ۰.۷-۲.۷ میلی مولار) به محلول‌های تهیه شده اضافه شد و تصویر این ۱۳ نمونه با ۱۲ آمین متفاوت برای هر ۸ حلال با توجه به شکل ۳ گرفته شد.

- ¹ Hyperpolarizability
- ² Interamolecular charge-transfer
- ³ Effective conjugation length
- ⁴ Electroluminescence
- ⁵ Sharbati
- ⁶ Donar-pi-Acceptor

⁷ Kamlet-Taft



شکل ۳- عکس‌های محلول‌های متفاوت از ۲ ترکیب متقارن در راست و چپ با افزودن آمین‌های متفاوت ۱-۲ (از راست به چپ) (۱ محلول مرجع، ۲ هیستامین (۶/۹)، ۳ ایمیدازول (۶/۹)، ۴ مورفولین (۸/۳)، ۵ پایپرازین (۹/۸)، ۶ پاترسین (۹/۹)، ۷-۳، ۱ دی-آمینوپروپان (۱۰/۵)، ۸ اتیلین دی آمین (۱۰/۷)، ۹ پایپریدین (۱۰/۸)، ۱۰ تری اتیل آمین (۱۰/۸)، ۱۱ دی اتیل آمین (۱۱)، ۱۲ دی ایزو پروپیل آمین (۱۱/۱)، ۱۳ (DBU-12) 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene [اعداد داخل پرانتز مقدار pK_a یون آمونیم داخل آب است] در حلال‌های مختلف (از بالا به پایین) (A متانل، B استونیتریل، C DMF، D DMSO، E THF، F دی کلرومتان، G دی اتیل اتر، H تولوئن). نمونه‌ها با استفاده از لامپ UV در طول موج نشر ۳۶۶ نانومتر تهیه می‌شوند [۵].

مقاله

در این رابطه E پتانسیل واکنش، R ثابت گازها، T دمای مطلق، N عدد آووگادرو، h ثابت پلانک، c سرعت نور و ν_f نشر نسبی در عدد موجی است. بنابراین حالت پایه و برانگیخته اسیدی شدن $1H^+$ و $1(H^+)_2$ در شکل ۴ مقایسه می‌شود، که ممکن است دلیلی برای رفتار متالوکرومیک باشد. در این مورد، انتظار مشاهده‌ی یک شیفت منحصر به فرد در طیف جذبی یا یک تغییر آهسته در طیف نسبی نشری به طیف جذبی با افزودن تری فلوروو استیک اسید^۲ (TFA) می‌رود. در این رویداد یک رفتار فتوفیزیکی غنی و پیچیده برای مواد رنگزای فلورسانس پروتونه شده مشاهده می‌شود [۲۱].

۵- شناسایی آمین در حالت محلول

محلول نمونه‌های مورد بررسی در غلظت 1×10^{-5} مولار در دی‌متیل‌فرم‌آمید^۳ دی‌متیل‌فرم‌آمید^۳ (DMF) برای طیف جذبی UV-Vis و غلظت 1×10^{-6} مولار برای طیف نشری تهیه می‌شود. ترکیبات P مشتقات دی‌استرل بنزن با دو استخلاف سیانو می‌باشند که ساختار آن‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. شکل ۶ طیف جذبی ضعیفی را حدود 310 نانومتر برای P_۱ و P_۲ و 325 نانومتر برای P_۳ و P_۴ با انتقال آروماتیک مستقل از π به π^* را معین می‌کند در حالیکه شدت نور طیف جذبی در محدوده طول موج $350-600$ نانومتر برای P_۱ و P_۲ و محدوده $340-550$ نانومتر برای P_۳ و P_۴ به انتقال بار درون مولکولی (ICT) برای ساختار دهنده- π -گیرنده- π دهنده- π (D- π -A- π -D) نسبت داده می‌شود. با مقایسه پیک‌های ICT از P_۳ و P_۴ با ترکیبات P_۱ و P_۲ به ترتیب، یک جابجایی هیپسو کرومیک 40 نانومتری یافت می‌شود، که دارای شکستگی قوی از ساختار π و مسافت کمتر بین الکترون‌گیرنده‌ها و دهنده‌های P_۳ و P_۴ هستند. بنابراین، طیف جذبی با توجه به انتقال بار درون مولکولی ترکیبات P_۲ و P_۴ کمی شیفت به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر در مقایسه با P_۱ و P_۳ دارند، که ظرفیت دهندگی الکترون‌های گروه‌های نهایی اتیل اثبات می‌کند که این موضوع باعث کاهش گروه‌های TEG می‌شود [۲۲].

این تصاویر دارای رنگ واقعی هستند که در تاریکی به وسیله پرتوافکنی یک لامپ UV در طول موج نشری 366 نانومتر گرفته می‌شود. گریر و همکارانش در به کار گرفتن روش کملت-تافت برای آنالیز رفتار سولواتوکرومیک با بیشینه طیف نشری موفق بودند. آن‌ها برای محلول‌های XF تهیه شده در حضور اتیلن دی آمین رابطه ۱ را ارائه دادند که وابستگی حلال به بیشینه طیف نشری (θ) را نشان می‌دهد [۵].

$$(1) \quad \theta = 19/8.2/7\pi^* - 0.9\beta + 0.7\alpha \quad (r=0.95) \quad \left(10^3 \text{ cm}^{-1}\right)$$

α و β ، π^* مشخصه‌های حلال کملت-تافت هستند که قطبیت، بازی و اسیدی بودن حلال را به ترتیب منعکس می‌کند. از این بررسی می‌توان دریافت که افزایش قطبیت و قدرت بازی حلال باعث شیفت باتوکرومیک طیف نشری می‌شود. بزرگی ضریب قطبیت، نقش مهمی در رفتار سولواتوکرومیک طیف نشری فلورسانس را نشان می‌دهد.

انتخاب و پاسخگویی یک فلوروفور برای ایجاد یک حسگر کوچک به وسیله تغییر حلال کافی می‌باشد. پلیمرهای مزدوج، که به زنجیر پلیمری غیرمزدوج افزوده شده‌اند باید توانایی تعویض با حلال را داشته باشند. این مواد می‌توانند روی یک ژل سیلیکایی اعمال شوند و پاسخ رنگ آن‌ها به وسیله پرتودهی اطراف آمین‌ها در هوا یا آب مشاهده شود [۵].

ثابت پیوند^۱ بالا، حلالیت قوی و عدم ساختار کوئوردینانسی، در پورتونه‌شدن سودمند هستند. ترمودینامیک انتقال پورتون (ΔpK_a) در حالت برانگیخته به وسیله‌ی حلقه‌ی Forster بیان می‌شود که در رابطه ۲ این بحث مطرح می‌شود.

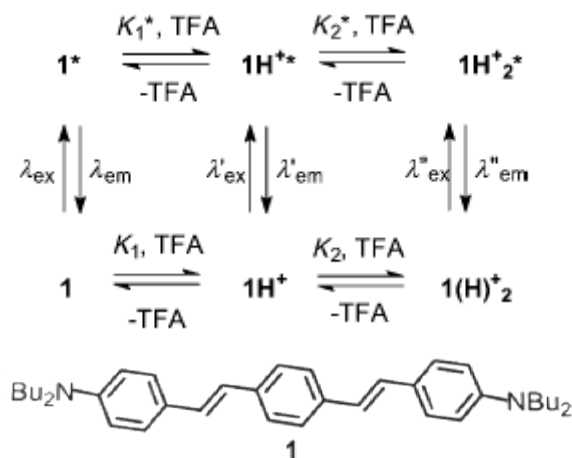
$$(2) \quad \Delta pK_a = pK_a - pK_a^* = \frac{E_{HA} - E_{A^-}}{2.3RT}$$

$$(2a) \quad E_i = Nhc$$

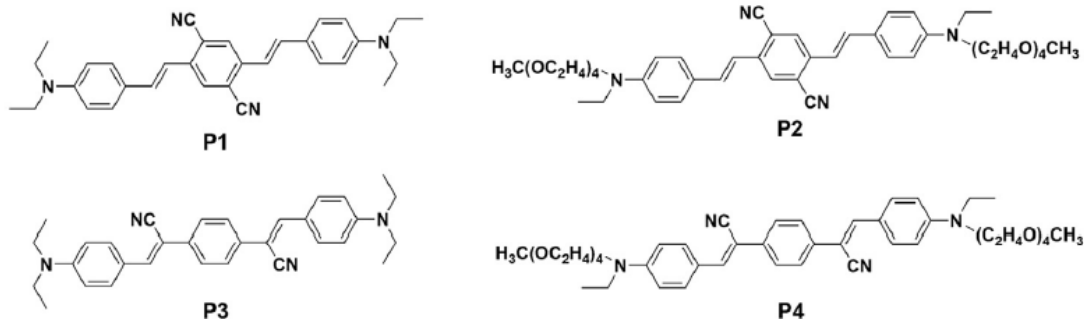
^۱ Binding constant

^۲ Trifluoroacetic acid

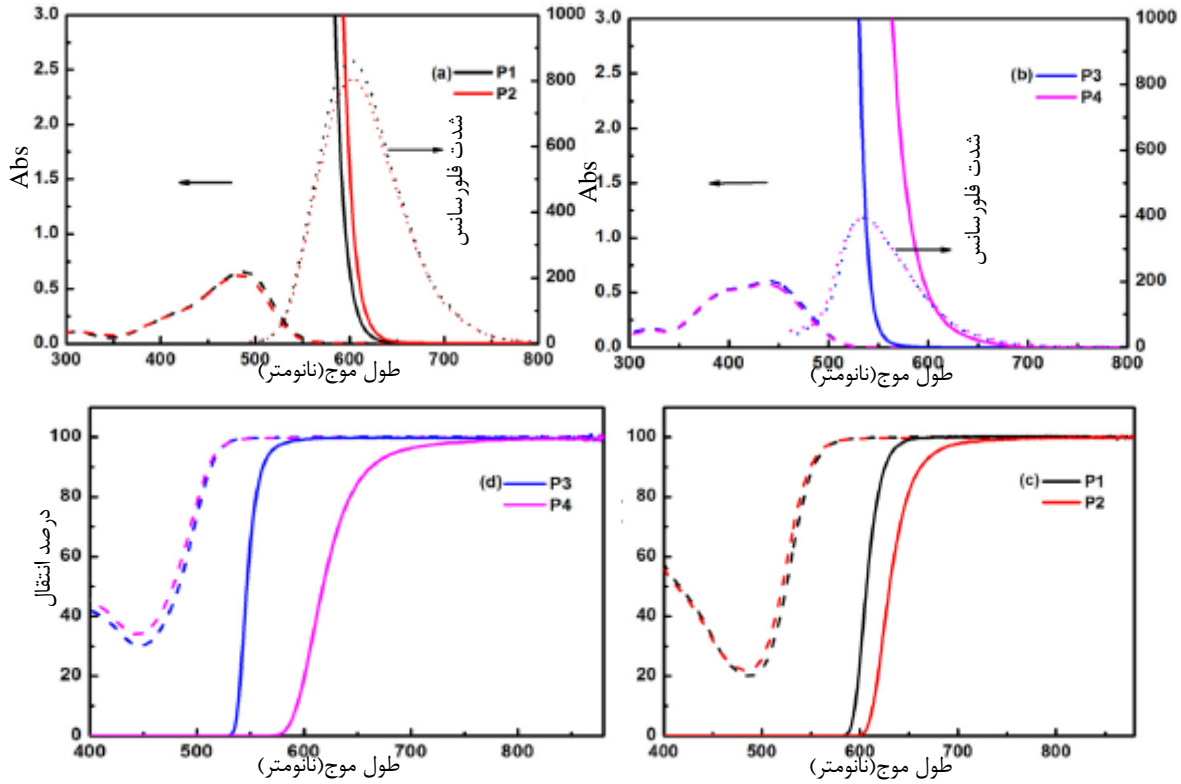
^۳ N, N-Dimethylmethanamide



شکل ۴- خلاصه‌ای از موقعیت پایه و برانگیخته طبق پروتونه شدن ترکیب متقارن [۲۱].



شکل ۵- ساختار مولکولی ترکیب P1-P4 [۲۲].



شکل ۶- طیف جذب خطی، طیف نشر فلورسانس (تهییج در بیشینه طول موج جذب)، و طیف انتقال خطی ترکیب P1-P4، خطوط چین و نقطه چین، FL، محلول‌های رقیق را نشان می‌دهد و خطوط پر محلول‌های غلیظ را نشان می‌دهد [۲۲].

pull در ترکیب b در مقایسه با ترکیب a با تغییر یکی از گروه‌های الکترون‌دهنده (آمین‌ها) به یک گروه الکترون‌گیرنده (سولفون) در ترکیب b، مولکول دهنده- π -گیرنده (D-pi-A) به وجود می‌آید (ترکیب c) که با تغییر استقرار سیستم الکترونی p همراه است. از سوی دیگر، در این جایگزینی انتقال بار درون مولکولی (ICT) و قطبیت کروموفورها اثرگذار است. زمانی که گروه الکترون‌گیرنده در یک مولکول باشد، اثر طول پیوند دوگانه (Leff) به وسیله انتقال چگالی الکترونی به سمت زنجیر دوگانه، افزایش می‌یابد. بنابراین، مقایسه‌ی طیف EL و PL برای هر مولکول (b و c) در شکل ۷a و ۷b، شکاف نوار در حدود ۲/۳ eV برای ترکیب b و یک مقدار کمتر حدود ۱/۷ eV، را برای ترکیب c نشان می‌دهد. طبق ۱۹۳۱ CIE(x,y) مختصات رنگی آن‌ها مقادیر (۰/۴۲، ۰/۲۲)، (۰/۳۶، ۰/۵۱) و (۰/۴۶، ۰/۵۴) را به ترتیب برای ترکیبات a، b و c دارا می‌باشد [۱۹]. مشتقات دی استریل بنزن ۶۳

طیف جذبی با استفاده از طیف‌سنج Perkin-Elmer Lambda 25 UV-Vis اندازه‌گیری شده است و طیف PL به وسیله تحریک در حداکثر طیف جذبی به دست آمد.

جدول ۱، ۵ الیگومر مورد استفاده در OLED^۱ را نشان می‌دهد. مقایسه بین طیف جذبی و PL دو ترکیب a و b در شکل ۷ نشان می‌دهد ترکیب b یک جایجایی قرمز رنگ در مقایسه با ترکیب a دارد که این جایجایی ناشی از دو ویژگی گروه‌های آمین است. این دو ویژگی عبارتند از: (۱) مشارکت جفت الکترون تنها در رزونانس و (۲) الکترون‌گاتیوی اتم نیتروژن به دلیل اثر push-

^۱ Organic light-emitting diode

مقاله

همراه با اوربیتال‌های مولکولی π غیرمستقر در طول زنجیر پلیمری همراه است. مزیت اصلی آن‌ها نسبت به نیمه‌رساناهای غیرپلیمری آلی واکنش آن‌ها با پلیمر است که ساختاری قوی و مفید را شکل می‌دهد. پاسخ پلیمرهای مزدوج برای حالت برانگیخته یک اتصال غیرخطی از یک الکترون و یک حفره بر روی زنجیر مزدوج است که اجازه استقرار حالت برانگیخته را می‌دهد که می‌تواند با تأخیر پرتوافشانی کنند. پیشنهاد شده است که از این مواد در دستگاه الکترولومینوسانس استفاده شود.

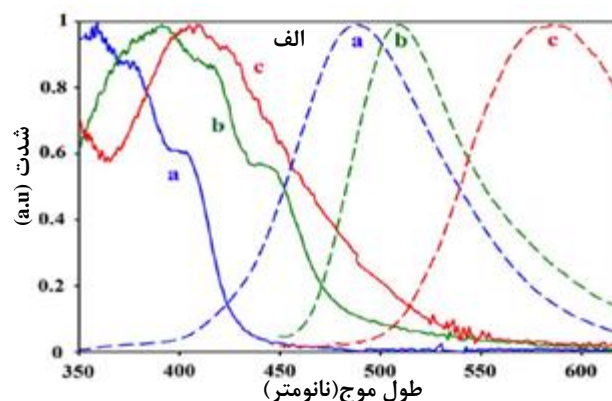
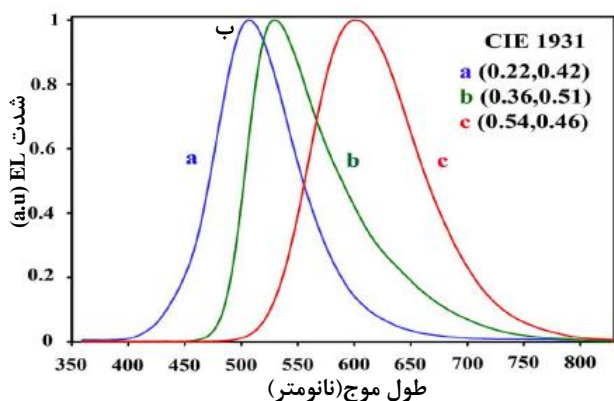
یک طیف نشری آبی رنگ را در حلال تولوئن از خود نشان می‌دهند (طول موج بیشینه = ۴۵۷ نانومتر). زمانی که جابجایی سولواتوکرومیک در طیف جذبی این مشتقات مشاهده می‌شود، طیف نشری وابسته به نوع حلال خواهد بود. محدوده‌ای از طیف نشری از ۴۵۷ نانومتر در تولوئن تا یک طیف نشری با انتهای پهن در یک مخلوط متانل و آب با نسبت ۲:۱ در شکل ۸ مشاهده می‌شود [۲۱].

۶- شناسایی آمین در حالت جامد

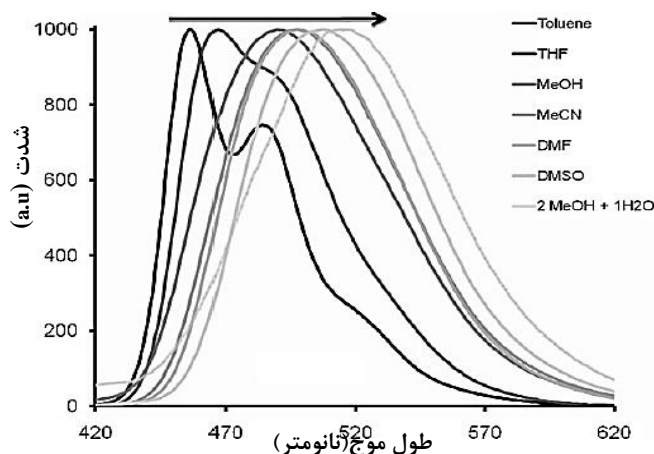
پلیمرهای مزدوج، نیمه‌رساناهای آلی هستند که رفتار نیمه‌رسانایی آن‌ها

جدول ۱- ساختار مولکولی الیگومرهایی که در ساخت OLED ها استفاده می‌شوند [۱۹].

ترکیب	X	دهنده: N(CH ₂ CH ₂ OH)Et گیرنده: So ₂ Me			
		Y	Z	R	N
a	So ₂ Me	So ₂ Me	H	H	۱
b	N(CH ₂ CH ₂ OH)Et	N(CH ₂ CH ₂ OH)Et	H	H	۱
c	So ₂ Me	N(CH ₂ CH ₂ OH)Et	H	H	۱
d	So ₂ Me	N(CH ₂ CH ₂ OH)Et	H	H	۲
e	N(CH ₂ CH ₂ OH)Et	So ₂ Me	So ₂ Me	OC ₈ H ₁₇	۱



شکل ۷- مشخصه‌های طیفی و مقایسه‌ی ترکیبات a، b، و c (الف) جذب (خطوط پر) و فتولومینسانس (خط چین) و (ب) EL [۱۹].



شکل ۸- طیف نشری یک ترکیب از مشتقات دی استریل بنزن در حلال‌های مختلف [۲۱].

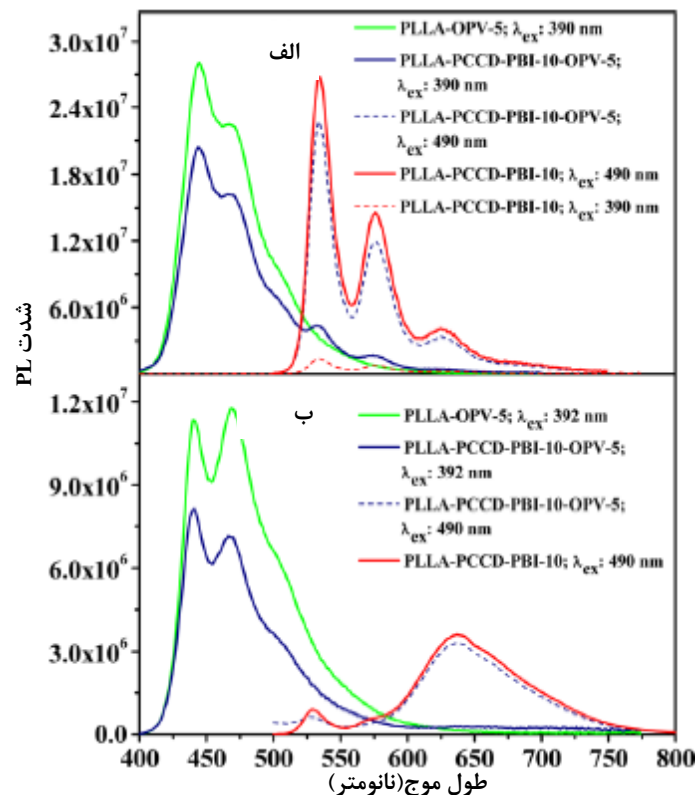
۴۰۰-۵۳۰ نانومتر نشان داده شده است. طیف جذبی در حالت جامد عریض‌تر است که ۳۵ نانومتر در مقایسه با حالت محلول تفاوت دارد [۲۴]. شدت طیف نشری پلیمرهای سری PLLA^۲-PCCD^۳-PBI-x با افزایش درصد مولی ترکیب کروموفور PBI، کاهش می‌یابد، که این خاموش‌شوندگی می‌تواند به تجمع نسبت داده شود. کاهش تجمع خود به خود با افزایش شدت طیف نشری در پلیمرهای سری PLLA در مقایسه با پلیمر PCCD-PBI همراه است. مشخصه‌های جذبی و نشری پلیمر دهنده-گیرنده (D-A) PLLA-OPV-5 در محلول و فیلم‌های نازک تعیین می‌شود. طیف پلیمر PLLA-OPV-5 به عنوان دهنده تنها و پلیمر PLLA-PCCD-PBI-10 به عنوان گیرنده تنها در شکل ۹ مقایسه شده‌اند. بیشینه جذب را در ۳۹۰ نانومتر دارد. طیف جذبی پلیمر دهنده-گیرنده مشابه با اجزای سازنده جدا از هم OPV به عنوان گروه دهنده و PBI به عنوان گروه گیرنده است که عدم حضور انتقال بار در حالت پایه را نشان می‌دهد. پلیمر دهنده-گیرنده و پلیمر دارای گروه گیرنده تنها در طیف جذبی گیرنده با حداکثر طول موج ۴۹۰ نانومتر برانگیخته می‌شوند. پلیمر دارای گروه دهنده-گیرنده خاموش‌شوندگی کمی حدود ۱۶/۹۶٪ طیف نشری را نشان می‌دهد این در شرایطی است که PBI با پلیمر دارای گیرنده تنها در ترکیب PLLA-PCCD-PBI-10 مقایسه می‌شود [۲۴].

یک روش برای پایداری ساختار لایه‌های آلی تبدیل حالت مولکولی به حالت ماکرومولکولی می‌باشد که پلیمرهای مزدوج گزینه مناسبی هستند، این مواد دارای انتقال بار خوب و بازده کوانتومی بالا می‌باشند که معمولاً ناخالصی شیمیایی دارند و علاقه نسبتاً کمی به لومینسانس نشان می‌دهند [۲۳]. مواد نیمه‌هادی پلیمری و آلی یک ساختار گسترده قابل تنظیم برای عرضه ویژگی‌های اپتوالکترونیک درخواستی دارند و همچنین دارای قیمت‌های ساخت پایین هستند. بیشتر دستگاه‌های مینیاتوری کاربردی شامل نانو مواد یک‌بعدی دارای تغییر در ویژگی فلورسانس در حالت جامد می‌باشند. این تغییر کامل تا آنجا که سیستم‌های آلی مزدوج توانایی دارند اتفاق می‌افتد که ناشی از تمایل آن‌ها به تحمل تجمع در حالت جامد و خاموش‌شوندگی قابل توجه فلورسانس است. به عنوان مثال میکروبیدهای پلی استایرن (PS) به عنوان فلوروفور پایداری مکانیکی پلیمر را فراهم می‌آورند. ترکیب فلوروفورها به عنوان اتصال‌دهنده، دارای مزیت عدم تجمع و خاموش‌شوندگی فلورسانس در طیف نشری شدید حالت جامد می‌باشند و به پلیمر اضافه می‌شود. توانایی تشکیل فیلم‌های ساده‌ی پلیمری ناشی از پایداری مکانیکی بالای پلیمر است. مشخصه‌های طیف جذبی و نشری کوپلی‌استرهای تصادفی در حلال کلروفرم و در حالت جامد به عنوان فیلم‌های باریک spin coated شده توسط نیشا^۱ و همکارانش مطالعه شده است. طیف جذبی حالت محلول در همه یکسان است و مشخصه‌ی مولکولی PBI محلول با پیک‌هایی در محدوده

^۲ Poly(Llacticacid)

^۳ [Poly(1,4-cyclohexylenedimethylene-1,4-cyclohexanedicarboxylate)]

^۱ Nisha



شکل ۹- طیف نشری PLLA-OPV-5، PLLA-PCCD-PBI-10، PLLA-PCCD-PBI-10-OPV در (الف) محلول کلروفرم و (ب) فیلم پوشش داده شده با محلول کلروفرم [۲۴].

مقاله

ویژگی‌ها و خواص دندریمر پلی (آمیدو آمین)^۳ (PAMAM) و مشتقات آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. برخی از محققین از روش فلورسانس برای بررسی ویژگی دندریمرهای PAMAM، استفاده کردند، فلورسانس شدید در گروه‌های منتهی به OH و منتهی به کربوکسیلات در دندریمرهای PAMAM و منتهی به NH₂ در دندریمر پلی (پروپیلن ایمین) (PPI)^۴ مشاهده می‌شود. در این تحقیق دو ترکیب دندریمر G_۲ و G_۴ مورد استفاده دارای گروه‌های منتهی به NH₂ بوده‌اند که یک وابستگی به pH با توجه به شکل‌های ۱۰ و ۱۱ در محدوده ۱ تا ۱۳ نشان می‌دهند. برای G_۴، زمانی که pH از ۱۱ تا ۶ کاهش می‌یابد، تغییر اندکی در شدت طیف نشری مشاهده می‌شود. اگرچه، با کاهش بیشتر pH، یک افزایش سریع در شدت فلورسانس ظاهر می‌شود، که حداکثر آن به pH=۲/۵ می‌رسد. موقعیت پیوند نشری ندرتاً در این فرآیند تغییر می‌کند. از سوی دیگر، شدت فلورسانس از G_۲ به طور کلی از pH ۱۱ تا ۴، افزایش می‌یابد، که به حداکثر شدت می‌رسد. پدیده‌ی بالا می‌تواند بر اساس سه فرض شرح داده شود: (۱) توجه می‌شود که pH=۶ در نقطه‌ی بحرانی در شکل ۱۰ نشان داده شده است که با یک مقدار pKa جذب از آمین نوع سوم در دندریمر PAMAM مرتبط می‌باشد. در pH کمتر از ۶، گروه‌های آمین نوع سوم پروتونه‌شده و سوراخ‌های شاخه‌دار داخلی با کاتیون پر می‌شود و تغییر بار ساختار دندریمر PAMA بسیار سخت است. (۲) استحکام پیوند هیدروژنی در دندریمر تحت شرایط اسیدی افزایش می‌یابد. (۳) همچنین ممکن است که واکنش شیمیایی در طول شاخه‌های دندریمرها تحت شرایط اسیدی از نمونه‌های فلورسانس رخ دهد [۲۶]. این نتایج نشان می‌دهد که اگر دندریمرها به صورت اسیدی شدن رفتار کنند، ساختار دندریمر نقش کلیدی در شامل بودن فلورسانس خواهند داشت.

روش‌های پلیمریزاسیون گوناگون مانند سوسپانسیون، امولسیون، دیسپرسیون و غیره برای به دست آوردن نمونه‌های پلیمری پراکنده در اندازه‌ی متفاوت از نانومتری تا میکرومتری با توجه به کاربردهای مد نظر مورد استفاده قرار می‌گیرند. در میان این روش‌ها پلیمریزاسیون دیسپرسیون برای تولید نمونه‌های پلیمری مونو دیسپرس در محدوده اندازه ۰/۵-۱۵ میکرومتر در مقیاس بزرگ بسیار جذاب است. روش پلیمریزاسیون دیسپرسیونی در اوایل ۱۹۶۰ توسعه یافت اما این روش ترکیب فلوروفورها، کومونومرهای اساسی، شبکه‌ای شدن و غیره را تسهیل نمی‌کند. پلیمریزاسیون در حضور واکنشگرهای "اضافی"، کنترل اندازه ذره و به ویژه شبکه‌ای شدن را از دست می‌دهد که نتیجه آن انعقاد پلیمر است. در اوایل ۲۰۰۰، وینیک^۱ و همکارانش نمونه‌های پلیمری با توزیع اندازه ذره‌ی باریک با استفاده از پلیمریزاسیون دیسپرسیون به وسیله معرفی شبکه‌ای شدن بعد از مرحله تشکیل هسته را نشان دادند، که آن‌ها این روش را به عنوان پلیمریزاسیون دیسپرسیون "دو مرحله‌ای" نام‌گذاری کردند [۱۷].

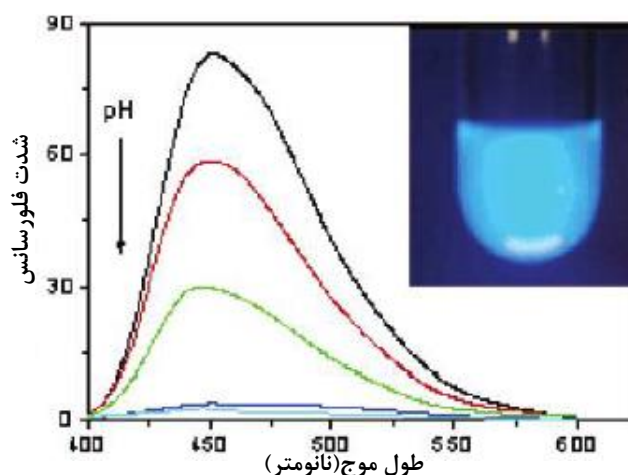
در دهه‌های گذشته، طراحی و سنتز دندریمرهای^۲ مزدوج در همه جا به عنوان ترکیبات شیمیایی فعال در یک محدوده‌ی وسیعی از ابزارهای الکترونی و نوری کشف شد. دندریمرهای مزدوج با واحدهای الکترون‌دهنده مانند تیوفن، کربازول و فنوتیازین به شدت مورد توجه قرار گرفتند که دلیل آن ویژگی‌های الکترومولومینسانس و هدایت الکترونی آن‌ها است. همچنین به دلیل اندازه و ساختار آن‌ها می‌توانند یک کنترل ویژه در طول واکنش داشته باشند. شکل کروی دندریمرها یک سطح بزرگ را مهیا می‌کند که می‌تواند با نمونه‌های کروموفور متفاوت آراسته شود، بنابراین یک طیف جذبی با مقطع عرضی بزرگ و تهیه مجموعه‌ای از فوتون‌ها را نتیجه می‌دهد [۲۵].

^۱ Winnik

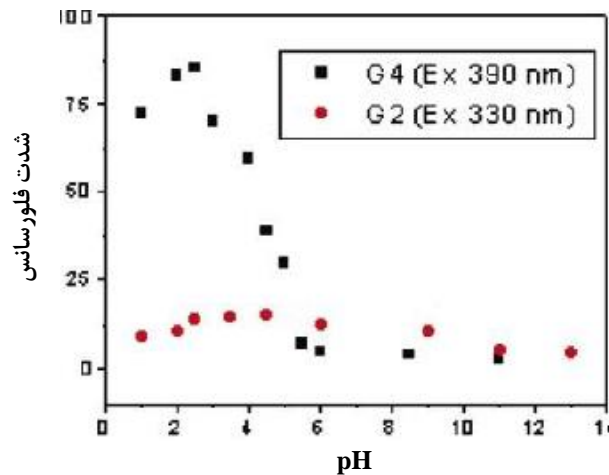
^۲ دندریمرها، درشت مولکول‌های به شدت منشعب می‌باشند که دارای انتشار یکنواخت با اندازه یکنواخت و کنترل شده، خصوصیات عاملی سطحی فراوان و گرانبوی پایین در محلول می‌باشند. این ویژگی‌ها موجب شده است تا آن‌ها نانو حامل‌های ایده‌آل برای کاربرد های زیست پزشکی باشند.

^۳ Poly(amido amine)

^۴ Poly(propylene-imine)

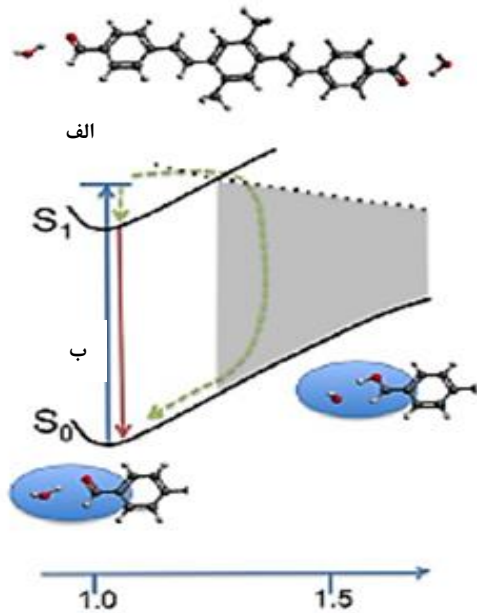


شکل ۱۰- طیف نشر فلورسانس ترکیب G_۲ منتهی به NH₂ از دندریمر PAMAM در مقادیر pH متفاوت: pH های ۲، ۴، ۵، ۹ و ۱۱ (از بالا به پایین، تهییج در ۳۹۰ نانومتر) داخل: یک عکس دارای شدت روشنایی از محلول آبی ۰/۷ mM از G_۴ در pH=۲ محلول به وسیله‌ی لامپ UV با شدت ۴/۵ وات تهییج می‌شود [۲۶].



شکل ۱۱- وابستگی طیف فلورسانس به pH برای ترکیبات G2 و G4 منتهی به NH_2 دندریمر PAMAM در محدوده‌ی pH تا 13 و 12 در ترتیب در 410 نانومتر و 450 نانومتر اتفاق می‌افتد [۲۶].

آمین‌ها بررسی شده‌اند، همچنین استخلاف‌های الکترون‌گیرنده سبب می‌شوند تا آلدهیدها را الکترون‌گیرنده‌تر و فعال‌تر سازند [۱۲]. ترکیبات دارای سیستم مزدوج بلندتر شیفت قرمز جذبی و نشری را نشان می‌دهد. شدت فلورسانس و طول عمر دی آلدهیدها در D_2O افزایش می‌یابد این ترکیبات در محلول آبی، در موقعیت تهییج یافته پروتونه می‌شوند که شامل سازوکار خاموش‌شوندگی فلورسانس می‌باشد. بنابراین انرژی پتانسیل سطح حالت پایه و کمتر برانگیخته در طول مختصات پروتونه‌شدن با توجه به شکل ۱۲ به دست می‌آید. زمانی که انتقال پروتون در حالت پایه ممکن نیست، طول پیوند OH-H از یک پیوند هیدروژنی مولکول آب، $1/3$ آنگستروم کشش دارد، بالاترین حالت تهییج یافته عبوری به طور قابل توجهی انتقال پروتون را تثبیت می‌کند [۱۲].



شکل ۱۲- الف) مدل مولکولی دی استریل بنزن آلدهیدهای استفاده شده در نتایج و ب) موقعیت تهییج یافته در مسیر پروتونه‌شدن. به وسیله‌ی پروتونه‌شدن یک موقعیت تهییج یافته‌ی بزرگ ایجاد می‌شود که به شدت پایدار است و انرژی پتانسیل سطح عبوری، با یک تأخیر غیرتابشی مناسب است (ناحیه‌ی خاکستری رنگ) [۱۲].

طیف نشری فلورسانس قوی از انواع متفاوت دندریمرها تحت شرایط اسیدی مشاهده می‌شود. یک تفاوت چشمگیر در ویژگی‌های فلورسانس بین G4 و G2 در دندریمر منتهی به NH_2 وجود دارد، با این فرض ساختار دندریمر نقش مهمی در تشکیل مرکز فلورسانس دارد [۲۶].

۱-۶- بررسی رفتار نوری مشتقات دی استریل بنزن و مشتقات آلدهید در غالب حسگرهای شناسایی آمین

فلوروفورهای دی استریل بنزن دارای استخلاف آلدهید، زنجیره‌هایی از الیگواتیلن گلیکول را به عنوان حل‌کننده و افزایش دهنده فلورسانس حمل می‌کند. بنز و همکارانش [۱۲] دی استریل بنزن محلول در آب و حمل‌کننده گروه‌های آلدهید را سنتز کردند که این ترکیب بر پایه فلورسانس برای شناسایی آمین‌ها مورد توجه می‌باشد.

برای شناسایی آمین‌های تجزیه شده در بعضی موارد از حلقه‌های فلوروفور استفاده شده است. در تتراهیدروکسی XF ها، فلورسانس سبب تغییر فلوروفور می‌شود که با آمین‌های پایه واکنش می‌دهد. بسته به اینکه pK_a آمین چه قدر باشد، پیوندهای هیدروژن یا پروتون‌زدایی مستقیم فنولیک XF ها اتفاق می‌افتد و اجازه‌ی تغییر رنگ در طیف نشری را می‌دهد، که نشان دهنده ساختار شیمیایی آمین است. این تصور همواره مورد تایید است اما نیازمند غلظت بالایی از آمین است. برای بهبود حساسیت آزمایش، بنز و همکارانش تشعشع‌سنجی آمین را گسترش دادند. استخلاف‌های آلدهید بر پایه‌ی دی استریل بنزن، ترکیبات متقارن بر پایه‌ی (۲،۵-بیس (فنیل اتیلن) ۴،۱-دی استریل بنزن) و همچنین استخلاف دی آلدهید قابلیت شناسایی آمین‌های نوع اول، دوم و ۱، π -دی آمین‌ها را دارند. با بررسی ترکیبات متقارن یا مشتقات دی استریل بنزن دارای استخلاف آلدهید درمی‌یابند که اگر تمام آن‌ها یا بیشتر آن‌ها در آب غیرفلورسانس باشند، محصولات اضافی با یک آمین، مانند یک ترکیب ایمین، یک ترکیب آمینال یا همی آمینال شکل می‌گیرد که افزایش فلورسانس را نشان می‌دهد. محدوده شناسایی مشاهده شده برای دی آلدهیدها را به طور قابل توجهی کمتر از تترا هیدروکسی XF ها گزارش می‌کنند. ایمین‌های ساخته شده به آسانی ایزوله می‌شوند. در اینجا ساختار به صورت اساسی منبسط شده است و XF‌های محلول در آب و دی استریل بنزن‌های دارای آلدهید به عنوان شناساگرهای

مقاله

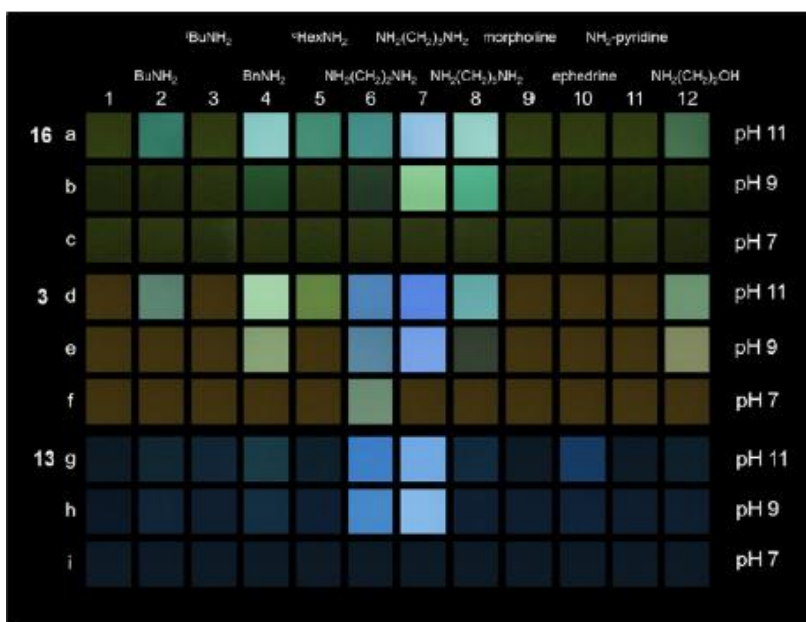
استفاده در حسگر، بنز و همکارانش در پلیمرهای غیرمزدوج یک همبستگی ایجاد کردند. با تهیهی فیلم نازک از این مواد می‌توان یک حسگر برای بخارهای آمین و همچنین برای محلول آمین ایجاد کرد. عدم تحرک، غلظت پروفورفورها را افزایش می‌دهد و بنابراین سرعت واکنش و زمان پاسخدهی را نیز افزایش می‌دهد. این مواد کاربرد زیادی برای شناسایی آمین‌های حساس دارند.

فلورسانس روشن با آمین‌ها و دی آمین‌های ویژه در مقادارهای pH بالا، مشاهده می‌شوند. در pH=7 یا کمتر از این مقدار آلدیهدها غیرفعال هستند و به شکل نمک آمونیم می‌باشند. آمینواسیدها به صورت کلی با آلدیهدها واکنش پذیر نیستند، به هر حال، آلدیهدها به طور جالب و قدرتمندی فلورفورها را برای آمین‌ها و آمینواسیدهای ویژه روشن می‌کنند. آن‌ها تنها با افزایش pH، موثر عمل می‌کنند؛ و در محلول خنثی غیرفعال هستند. آلدیهدها یک افزودنی ارزشمند برای رشد مواد حسگر آمین در محلول آبی هستند. به طور جالب بازده کوانتومی دی آلدیهد در آب می‌تواند به وسیله حالت برانگیخته شرح داده شود [۱۲]. XF با آمین واکنش می‌دهد که در این واکنش پیوندهای هیدروژنی از حالت ترکیب به یون تبدیل می‌شوند. شکل اتصال یک نمونه‌ی آمین به XF در یک حلال شامل شیفتهای رنگی قابل توجه در محدوده‌ی فلورسانس است. در این روش مقدار زیادی آمین (حدود ۰/۱ میلی لیتر آمین در ۲ میلی لیتر حلال) مورد نیاز است تا تغییر در فلورسانس مشاهده شود [۷]. گروه‌های آلدیهد متصل به موقعیت متا ویژگی‌های الکترونی DSB را چندان تغییر نمی‌دهند، گروه‌های کربونیل به عنوان خاموش‌کننده‌های داخلی فعال هستند.

این حالت برانگیخته با انتقال یک الکترون از حالت HOMO-1 به LUMO مطابقت می‌کند، که انتقال الکترون از آنیون هیدروکسید به کاتیون پروتونه شده آلدیهد انجام می‌شود. آزمایشات، خاموش شدن فلورسانس دی آلدیهدها را نشان می‌دهد، بنابراین دی استریل بنزن آلدیهدها در موقعیت برانگیخته به کار گرفته می‌شود که انتقال الکترونی بین مولکولی و تأخیر غیر تابشی با توجه به انتقال اتم هیدروژن به رادیکال OH را به همراه دارد [۱۲].

شکل ۱۳ عکس محلول‌های آبی فلورفورهای مختلف با آمین‌های متفاوت را نشان می‌دهد. ستون اول فلورفورها را بدون اضافه کردن آمین نشان می‌دهد. ستون‌های ۲ تا ۱۲ رنگ‌هایی را نشان می‌دهد که بعد از اضافه کردن آمین‌های مازاد در pH‌های به ترتیب ۹، ۱۱ و ۷ منتج شده است. واکنش‌پذیری ترکیبات کربونیل با آمین به pH بستگی دارند. سیگنال دارای شیفته پایین متعلق به ایمین است، زمانی که سیگنال دارای شیفته بالا نمایان می‌شود آمینال شکل می‌گیرد، سپس تبدیل به آلدیهد شده و یون دوگانه تخریب می‌شود و یک شیفته آبی رنگ قوی، در طیف نشری مشاهده می‌شود. آمین‌های نوع اول نمی‌توانند چنین واکنشی بدهند، اما آن‌ها در واکنش با آلدیهد به ایمین تبدیل می‌شوند [۱۲].

اکثر آمینو اسیدها با تمام دی آلدیهدها واکنش نمی‌دهند، به عنوان مثال بعضی از آمینو اسیدها میل به تشکیل ایمین ندارند. اگرچه، لیزین در ترکیب با مشتقات آلدیهد تبدیل به ایمین‌ها می‌شود، احتمالاً به شکل تیوآمینال حلقوی در آب است که فلورسانس آبی را در pH=۱۱ نشان می‌دهد. این ترکیبات می‌توانند بر اساس سطح حساس آمین با تناسب بالا شکل بگیرند. برای رسیدن به این ترکیبات و افزایش عملی بودن مواد مورد



شکل ۱۳- تصاویری از محلول آبی بافر در غلظت ۴/۴ میکرومولار سه ترکیب متفاوت به وسیله افزودن آمین‌های متفاوت ۱۲-۲ (از چپ به راست). بافر: pH=۱۱ (a, d, g) (H₃BO₃/NaOH/KCl) pH=۹ (b, e, h) (H₃BO₃/NaOH/KCl) pH=۷ (c, f, i) (KH₂PO₄/Na₂HPO₄) ستون‌ها: (۱) مرجع فلورفور، (۲) بوتیل آمین (۱۰/۴۳)، (۳) ترشیو بوتیل آمین (۱۰/۴۵)، (۴) بنزیل آمین (۹/۴۳)، (۵) سیکوهگزیل آمین (۱۰/۴۴)، (۶) اتیلن دی آمین (۶/۹۰:۹/۹۵)، (۷) ۳-دی آمینوپروپان (۸/۴۹:۱۰/۴۷)، (۸) کاداورین (۹/۵۸:۱۰/۸۵)، (۹) مورفولین (۸/۳۶)، (۱۰) ادفیرین (۱۰/۱۴)، (۱۱) ۴-آمینوپیریدین (۹/۱۲)، (۱۲) اتانول آمین (۹/۵۰). نمونه‌ها به وسیله نور UV دارای طیف نشری ۳۶۵ نانومتر تهیه شده‌اند. اعداد موجود در پرانتزها مقدار pK_a نمک‌های آمونیم است [۱۲].

۷- نتیجه‌گیری

طول موج نشری ترکیبات مزدوج فلورسانس متقارن به شدت به آمین‌های متفاوت حساس هستند که بستگی به شکل حلال دارد. انتخاب و پاسخگویی یک فلوروفور برای ایجاد یک حسگر کوچک به وسیله تغییر حلال امکان‌پذیر می‌باشد. پلیمرهای مزدوج، که به زنجیر پلیمری غیرمزدوج افزوده شده‌اند باید توانایی تعویض با حلال را داشته باشند. آمین‌ها روی سطوح پلیمری نسبت به محلول آسان‌تر قابل تشخیص هستند. تفاوت واکنش‌پذیری و پاسخ آمین بستگی به نوع جامد داشته، که نشان می‌دهد می‌توان پاسخ حسگرها را از طریق تغییرات محیطی که فلوروفورها در آن قرار دارد تعدیل کرد. آلدئیدها یک افزودنی ارزشمند برای رشد ارتعاش از مواد حسگر آمین در محلول آبی می‌باشند. در استفاده از ترکیبات فلورسانس آلدئیدی متقارن فلورسانس روشن زمانی که با آمین‌ها و دی‌آمین‌ها در مقدار pH بالا هستند مشاهده می‌شوند. در pH=7 یا کمتر از این مقدار آلدئیدها غیرفعال هستند و به فرم نمک آمونیم می‌باشند. به هر حال، آلدئیدها به طور جالب و قدرتمندی فلوروفورها را برای آمین‌ها و آمینواسیدهای ویژه در pH بالا روشن می‌کنند.

کامف و همکارانش صفحات 20×20 سانتی‌متر را با پنج ماده رنگزای فلورسانس با افشانه پوشش دادند. آن‌ها نوار خشک شده را در تاریکی تحت بخارهای آمین قرار دادند. سپس نوارها را تحت نور UV قرار داده و عکاسی کرده و با نوارهایی که هیچ حسگری از خود نداشته و تحت شرایط مشابه عکس گرفته شده، مقایسه کردند. آلوکس و سیلیکاژل به عنوان سطوح جامد رنگ‌های مختلفی را برای فلورسانس مواد رنگزا قبل و بعد از پرتوهای آمین‌ها از خود نشان می‌دهد. به طور غیرمنتظره‌ای ترشیو بوتیل آمین و بنزیل آمین خیلی سخت قابل تشخیص هستند اما بوتیل آمین به آسانی نسبت به ترشیو بوتیل آمین و بنزیل آمین شناسایی می‌شود و می‌تواند نسبت به آمین‌های دیگر هم متفاوت باشد. اتیلن دی آمین و ۳،۱-دی آمینو پروپان خیلی سخت قابل شناسایی هستند و پاسخ آن‌ها دارای رنگ مشابه می‌باشند. تفاوت واکنش‌پذیری و پاسخ آمین بستگی به نوع جامد داشته، که نشان می‌دهد می‌توان پاسخ حسگرها را از طریق تغییرات محیطی که فلوروفورها در آن قرار دارند تعدیل کرد [۶].

۸- مراجع

- J. Yao, M. Yang, Y. Duan, "Biology and medicine of fluorescent nanomaterials and related systems: new insights into biosensing, bioimaging, genomics, diagnostics, and therapy", Chem. Rev. 114, 6130-6178, 2014.
- D. Rendell, "Fluorescence and Phosphorescence (Analytical Chemistry by Open Learning)", TBS, 1987.
- J. Carlos Stockert, A. Blázquez-Castro, "Fluorescence Microscopy in Life Sciences", Bentham Science Publishers, 61-95, 2017.
- J. Kumpf, S. Thimon Schwaebel, U. H. F. Bunz, "Amine detection with distyrylbenzenedialdehyde-based knoevenagel adducts", J. Org. Chem. 80, 5159-5166, 2015.
- P. L. McGrier, K. M. Solntsev, S. Miao, L. M. Tolbert, O. R. Miranda, V. M. Rotello, U. H. F. Bunz, "Hydroxycruciforms: amine-Responsive fluorophores", Chem. Eur. J. 14, 4503 - 4510, 2008.
- J. Kumpf, J. Freudenberg, S. Thimon Schwaebel, U. H. F. Bunz, "Amine sensing with distyrylbenzenes and their hexamethylene-Linked polymers: spraying Them On", Macromol. 47, 2569-2573, 2014.
- C. Patze, K. Broedner, F. Rominger, O. Trapp, U. H. F. Bunz, "Aldehyde cruciforms: dosimeters for primary and secondary amines", Chem. Eur. J. 17, 13720 - 13725, 2011.
- J. Chen, F.Y. Yi, H. Yu, .S. Jiao, G. Pang, Z. Ming Sunb, "Fast response and highly selective sensing of amine vapors using a luminescent coordination polymer", Chem. Commun. 50, 10506-10509, 2014.
- C. LX, H. XW, H. XB, H. Xu, "Calixarene-coated piezoelectric quartz crystal sensor for the detection of organic amine in liquids", Analyst, 124, 1787-1790, 1999.
- L. Mattsson, J. Xu, C. Preininger, B. T Sum Bui, K. Haupt, "Competitive fluorescent pseudo-immunoassay exploiting molecularly imprinted polymers for the detection of biogenic amines in fish matrix", Talanta, 181,190-196, 2018.
- S. D. Valiyaveetil, "Perylene derivatives as a fluorescent probe for sensing of amines in solution", Dyes. Pigm. 134,306-314, 2016.
- J. Freudenberg, J. Kumpf, V. Schäfer, E. Sauter, S. J. Wörner, K. Brödner, A. Dreuw, U. H. F. Bunz, "Water-soluble cruciforms and distyrylbenzenes: synthesis, characterization, and pH-dependent amine-sensing properties", J. Org. Chem. 78, 4949-4959, 2013.
- M. V. Kiryukhin, H. Hong Lau, S. Hong Goh, C. Teh, V. Korzh, A. Sadovoy, "A membrane film sensor with encapsulated fluorescent dyes towards express freshness monitoring of packaged food", Talanta, 182, 187-192, 2018.
- Z. Ma, P. Chen, W. Cheng, K. Yan, L. Pan, Y. Shi, . G. Yu, "Highly Sensitive, Printable nanostructured conductive polymer wireless sensor for food spoilage detection", Nano. Lett. 18, 4570-4575, 2018.
- J. Janata, , A. Bezegh, "Chemical sensors", Analytical. Chem. 60, 62-74, 1988.
- H. Hisamoto, K. Suzuki, "Ion-selective optodes: current developments and future prospects", Trends. Analyt. Chem. 18, 513-524, 1999.
- L. Swapnil Sonawane, S. K. Asha, "Fluorescent cross-linked polystyrene perylenebisimide/ Oligo(p-Phenylenevinylene) microbeads with controlled Particle Size, tunable Colors, and high Solid state emission", ACS Appl. Mater. Interfaces. 5, 12205-12214, 2013.
- J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, "Switching of intramolecular charge Transfer in cruciforms: metal ion sensing", J. Am. Chem. Soc. 127, 4124-4125, 2005.

مقاله

19. M. T. Sharbati, F. Panahi, A. Gharavi, "Near-infrared organic light-emitting diodes based on donor-pi-acceptor oligomers", *IEEE Photonics Technol. Lett.* 22, 1695-1697, **2010**.
20. J. R. Albani, "*Principles and applications of fluorescence spectroscopy*", John Wiley & Sons, **2007**.
21. A. J. Zuccherro, J. Tolosa, L. M. Tolbert, U.H. F. Bunz, "Bis (4'-dibutylaminostyryl)benzene: spectroscopic behavior upon protonation or methylation", *Chem. Eur. J.* 15, 13075 – 13081, **2009**.
22. J. Du , N. Xie , X. Wang , L. Sun , Y. Zhao, F. Wu, "Optical limiting effects of cyano substituted distyrylbenzene derivatives", *Dyes. Pigm.* 134, 368-374, **2016**.
23. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, " Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature.* 374,539-541, **1990**.
24. S. Kumari Nisha, S. K. Asha, "Random Copolyesters Containing perylene Bisimide: flexible films and fluorescent fibers", *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6, 12457–12466, **2014**.
25. G. G. Flores-Rojas, Irina V. Lijanova, Omar G. Morales-Saavedra , K. Sanchez-Montes , M. Martínez-García , "Synthesis and NLO behavior of oligo(phenylenevinylene)-Porphyrin dendrimers", *Dyes. Pigm.* 96, 125-129, **2013**.
26. D. Wang, T. Imae, "Fluorescence emission from dendrimers and its pH dependence", *J. Am. Chem. Soc.* 126, 13204-13205, **2004**.