

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2023

Vojtěch Rottenberg



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM HOST-GUEST SYSTÉMŮ PRO PŘÍPRAVU ÚČINNÝCH PEVNOFÁZOVÝCH EMITORŮ V INFRAČERVENÉ OBLASTI

HOST-GUEST SYSTEMS FOR EFFICIENT INFRARED SOLID-STATE EMISSION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Vojtěch Rottenberg

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Matouš Kratochvíl, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1855/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Vojtěch Rottenberg**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Matouš Kratochvíl, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Studium host–guest systémů pro přípravu účinných pevnofázových emitorů v infračervené oblasti

Zadání bakalářské práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o materiálech vykazujících pevnofázovou fluorescenci.
2. Vytipujte vhodné materiály pro využití jako "host" (matrice) a "guest" (dopant) v host–guest (H–G) systémech.
3. Charakterizujte optické vlastnosti těchto systémů.
4. Studujte vliv parametrů přípravy na vlastnosti systémů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Vojtěch Rottenberg
student

Ing. Matouš Kratochvíl, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Matouši Kratochvílovi za veškerou pomoc během práce a při konzultacích.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

ROTTENBERG, Vojtěch. *Studium host-guest systémů pro přípravu účinných pevnofázových emitorů v infračervené oblasti*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/148968>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Matouš Kratochvíl.

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce je sestavení stručné rešerše týkající se fluorescence v pevné fázi, vyhledání vhodných molekul pro přípravu host-guest systémů, které vykazují vysoké kvantové výtěžky pevnofázové fluorescence v infračervené oblasti, a jejich následná analýza. Tyto systémy se skládají z převládající molekuly (host), která vykazují vysoké kvantové výtěžky fluorescence, a množstevně méně zastoupené molekuly (guest), které vykazují fluorescenci v infračervené části elektromagnetického spektra. Byly zvoleny následující molekuly: (E)-N,N-difenyl-4-(2-(5'-vinyl-[1,1':4',1''-terfenyl]-2'-yl)viny)anilin (–V) a (E)-5'-(4-(difenylamino)styryl)-[1,1':4',1''-terfenyl]-2'-karbonitril (–CN) jako host molekuly a (E)-2-((5'-(4-(difenylamino)styryl)-[1,1':4',1''-terfenyl]-2'-yl)methylen)malononitril (–DCV) jako guest molekula. Pro analýzu vzorků byly změřeny emisní a excitační spektra pomocí fluoroforu, kvantové výtěžky pomocí integrační sféry a doba života fluorescence pomocí metody TCSPC (time-correlated single photon counting). Ze spektrálních analýz a kvantových výtěžků bylo stanoveno, že molekula (E)-5'-(4-(difenylamino)styryl)-[1,1':4',1''-terfenyl]-2'-karbonitril (označena jako –CN) je vhodnou host molekulou, (E)-2-((5'-(4-(difenylamino)styryl)-[1,1':4',1''-terfenyl]-2'-yl)methylen)malononitril není vhodnou guest molekulou a vhodnost využití molekuly (E)-N,N-difenyl-4-(2-(5'-vinyl-[1,1':4',1''-terfenyl]-2'-yl)viny)anilin jako host molekuly je neprůkazná.

ABSTRACT

The goal of this bachelor thesis is to compile a brief research on solid-phase fluorescence, to find suitable molecules for the preparation of host-guest systems that exhibit high quantum yields of solid-phase fluorescence in the infrared region and to analyze them. These systems consist of a predominant molecule (host) that exhibits high quantum yields of fluorescence and a quantitatively less abundant molecule (guest) that exhibits fluorescence in the infrared part of the electromagnetic spectrum. The following molecules were chosen: (E)-N,N-diphenyl-4-(2-(5'-vinyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)viny)aniline (–V) and (E)-5'-(4-(diphenylamino)styryl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-carbonitrile (–CN) as a guest molecule and (E)-2-((5'-(4-(diphenylamino)styryl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)methylene)malononitrile (–DCV) as a guest molecule. For sample analysis, emission and excitation spectra were measured using a fluorophore, quantum yields using an integrating sphere, and fluorescence lifetimes using the time-correlated single photon counting (TCSPC) method. From the spectral analyses and quantum yields, it was determined that the molecule (E)-5'-(4-(diphenylamino)styryl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-carbonitrile (–CN) is a suitable guest molecule, (E)-2-((5'-(4-(diphenylamino)styryl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)methylene)malononitrile (–DCV) is not a suitable guest molecule and the suitability of using (E)-N,N-diphenyl-4-(2-(5'-vinyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)viny)aniline (–V) as a guest molecule is inconclusive.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fluorescence, host-guest systémy, rezonanční přenos energie, kvantový výtěžek.

KEYWORDS

Fluorescence, host-guest systems, resonance energy transfer, quantum yield

OBSAH

1	ÚVOD	3
2	TEORETICKÁ ČÁST	4
2.1	Fotoluminiscence.....	4
2.2	Fluorescence	4
2.3	Charakteristické chování během fluorescence	5
2.4	Kvantový výtěžek fluorescence.....	7
2.5	Zhášení fluorescence	7
2.6	Ustálená a časově rozlišená fluorescence	7
2.7	Resonanční přenos energie	8
2.8	Resonanční efekty	8
2.9	Host-guest systémy.....	8
2.10	Současné trendy pevnofázové fluorescence	9
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	11
3.1	Využití vybavení.....	11
3.2	Postup experimentu	13
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	16
5	ZÁVĚR.....	24
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	25
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	27
8	PŘÍLOHY	28

1 ÚVOD

Výzkum fotoluminiscence materiálů tvořených organickými látkami s konjugovanými π -vazbami se současnosti těší nesmírné pozornosti. Pro tyto pokročilé materiály jsou neustále nalézány nové aplikace například světlo emitující diody, senzory, lasery, součástky pro fotovoltaiku, fotosenzibilizátory, fotokatalyzátory, sondy a markery v biologických aplikacích. V posledních dvou desetiletích se v tomto vědeckém oboru udál obrovský pokrok ve zrychlení a zlevnění syntézy těchto pokročilých materiálů a taktéž k využití již známých jevů k ovládní luminiscence těchto materiálů jako například fluorescence za pokojové teploty (room temperature fluorescence – RTP). V porovnání s tradičními materiály pro elektroniku a fotovoltaiku jsou mnohem levnější a nezávislé na importech drahých vzácných minerálů z cizích zemí a díky variabilitě organických struktur lze navrhnout součástky se specifitějšími funkcemi. Jedná se však o ne zcela probádaný obor vědy a existuje řada překážek, které stále tvoří výzvu při syntéze těchto látek a jejich následné implementaci [1]. Cílem této bakalářské práce je prostudovat relevantní literární zdroje a s jejich pomocí sestavit rešerši shrnující současný stav poznání o materiálech vykazujících pevnofázovou fluorescenci. Poté vyhledat vhodné molekuly pro přípravu host-guest systémů, které by potenciálně vykazovaly vysoké kvantové výtěžky pevnofázové fluorescence v infračervené oblasti, a charakterizací jejich optických vlastností stanovit, zdali jsou vybrané molekuly vhodné pro fluorescenci v IR oblasti s vysokými kvantovými výtěžky.

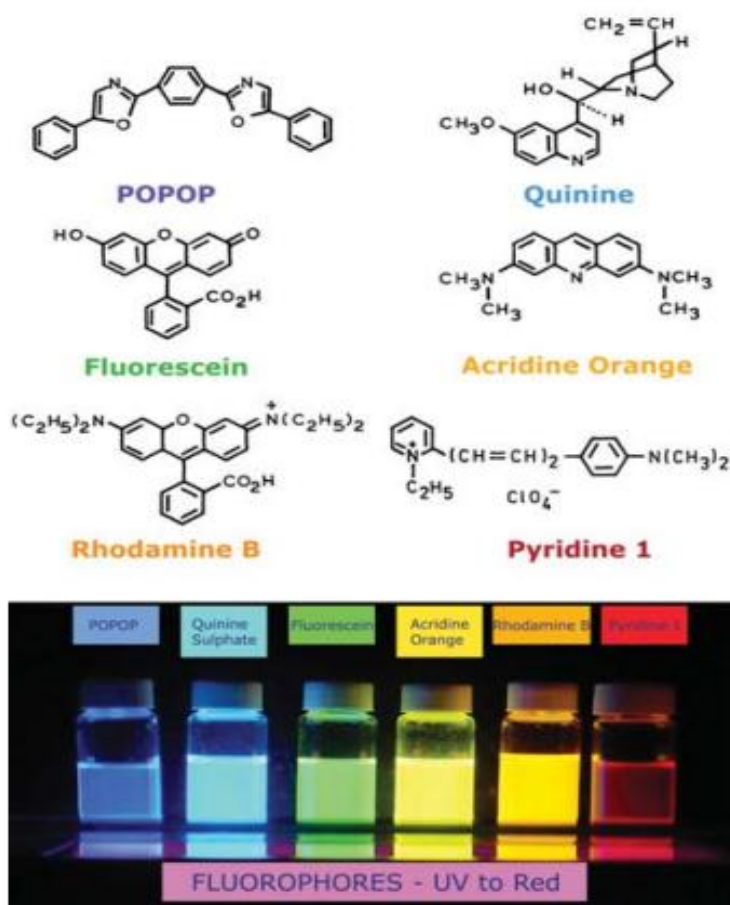
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Fotoluminiscence

Fotoluminiscence je obecný pojem pro světelné emise chemických látek, jež jsou vyvolány excitací elektronů z elektronových orbitalů absorpcí světla a jejich následnou deexcitací do nižší energetických hladin. Je nutné mít na paměti, že kromě fotoluminiscence probíhá během deexcitace i řada vibračních relaxací a dalších konkurenčních procesů, které z atomu či molekuly vyzařují energii v jiné formě, než je světelná. Podle formy excitovaných elektronů dělíme fotoluminiscenci na fosforescenci, která je známá dlouhou dobou života v tripletovém excitovaném stavu, a na fluorescenci, kterou se budeme zabývat po zbytek této práce [2].

2.2 Fluorescence

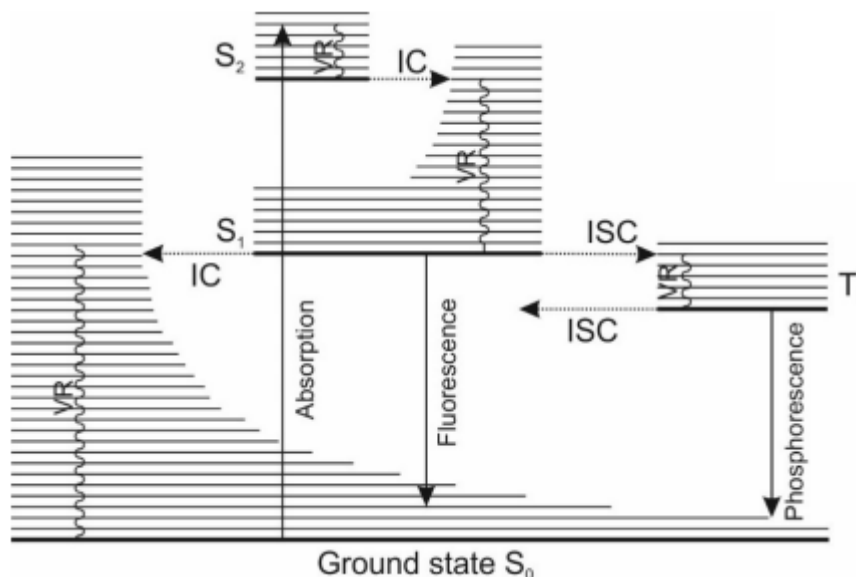
Fluorescence je druh světelné emise, která se vyznačuje tím, že vzniká deexcitací ze singletových excitovaných stavů. Singletové excitované stavy vznikají excitací elektronů bez změny spinu. Doba života fluorescence (respektive čas, kdy jsou elektrony excitovaným stavu) trvá jednotky až desítky nanosekund. Látky, které vykazují fluorescenční emisi, se nazývají fluorofory. Typickými fluorofory jsou aromatické látky. Příkladem těchto látek jsou chinin, fluorescein, rhodamin B a 5-fenyl-2-[4-(5-fenyl-1,3-oxazol-2-yl)fenyl]-1,3-oxazol (POPOP). Chemická struktura a vzhled fluorescenční emise jednotlivých příkladů lze nalézt na níže (viz Obrázek 1) [2].



Obrázek 1: příklady některých fluoroforů, jejich chemická struktura a fluorescence. Převzato z [2]

2.2.1 Jablonského diagram

Procesy, které se odehrají mezi absorpcí a emisí světla, lze znázornit pomocí Jablonského diagramu. Poprvé byly tyto procesy takto znázorněny ve vědeckém článku Alexandra Jablonského, který pojednává o organické fotochemii a o anti-Stokesově fluorescenci barviv [2][3]. Typický Jablonského diagram pro organické molekuly je na obrázku níže (viz Obrázek 2).



Obrázek 2: Jablonského diagram pro organické molekuly. Převzato z [4]

Na tomto diagramu lze nalézt základní energetickou hladinu S₀, excitované energetické hladiny S₁ a S₂ v singletovém stavu a energetická hladina v tripletovém stavu T₁. Tyto hladiny jsou reprezentovány tučnými vodorovnými čarami. Elektrony na energetických hladinách mohou existovat na vyšších vibračních stavech, jež jsou reprezentovány tenčími vodorovnými čarami. Diagram popisuje následující tři procesy. (A) Vnitřní koverze (internal conversion – IC) je proces nezářivého přechodu do nižších energetických hladin (z S₂ do S₁ nebo S₁ do S₀) bez změny elektronového spinu. (B) Mezisystémový přechod (intersystem crossing – ISC) je proces, kdy se elektron dostane do tripletového stavu nebo naopak. Tento proces doprovází změna elektronového spinu. (C) Vibrační relaxace (VR) je proces excitace z vyšších vibračních stavů ve stejné energetické hladině. To obvykle doprovází uvolnění energie do okolí zpravidla ve formě tepla. Z procesů vyobrazených na tomto diagramu lze vyvodit některé charakteristické chování během fluorescence [4].

2.3 Charakteristické chování během fluorescence

2.3.1 Stokesův posun

Stokesův posun je fenomén, který popisuje rozdíl vlnových délek mezi absorbovaným a emitovaným světlem. Absorbované světlo má zpravidla kratší vlnovou délku než emitované světlo [2]. Energie absorbovaného světla je v pozorované molekule přetvořena řadou procesů. Nejdůležitější proces pro vysvětlení podstaty Stokesova posunu je nejpravděpodobněji vibrační relaxace, kdy se uvolněná energie vyzáří ve formě tepla. Tento proces by se dal analogicky přirovnat k padajícímu objektu ve vzduchu. Vynesením objektu do určité výšky dodáme objektu potenciální energii. Pádem z této výšky se potenciální energie přemění na kinetickou energii. Z toho se část této energie rozptýlí třením o molekuly vzduchu. Energie ve formě záření lze vyjádřit pomocí následujícího vztahu:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

kde h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu a λ je vlnová délka. Z tohoto vzorce vyplývá, že snížením energie se zvyšuje vlnová délka záření.

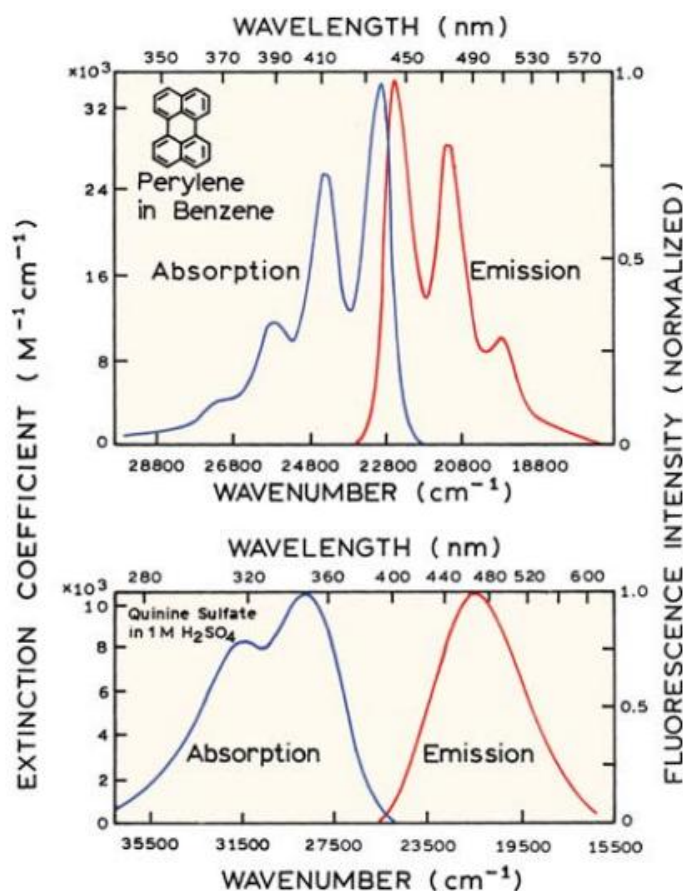
Anti-Stokesův posun je fenomén, při kterém dochází k deexcitaci s doprovodem světelné emise do nižšího vibračního stavu, než byl vibrační stav před excitací. Z toho vyplývá, že emitované světlo má nižší vlnovou délku než absorbované světlo. K anti-Stokesově posunu dochází zpravidla méně často než k Stokesově posunu, protože k uskutečnění anti-Stokesova posunu musí být elektrony náležící tomuto jevu excitované do vyšších vibračních stavů již před adsorpcí okolního světla a zároveň nesmí podstoupit vibrační relaxaci do základního vibračního stavu [5].

2.3.2 Kashovo a Vavilovo pravidlo

Kashovo pravidlo popisuje jev, kdy tvar emisního spektra je stejný bez ohledu na vlnovou délku absorbovaného světla. Obdobný jev popisuje Vavilovo pravidlo, kde kvantový výtěžek je obvykle nezávislý na vlnové délce absorbovaného světla. Po absorpci a excitaci elektronu do vyšších vibračních hladin se nadměrná energie rozptýlí procesem vibrační relaxace ve formě tepla a elektron klesne na základní vibrační úroveň S_1 . Tato vibrační relaxace trvá přibližně 10^{-12} s. Výjimky Kashova pravidla, jsou molekuly, které existují ve dvou či více ionizačních stavech, a molekuly, které jsou známé tím, že emitují deexcitací jak z S_1 , tak i S_2 hladiny [2].

2.3.3 Pravidlo zrcadleného obrazu

Tento jev popisuje osovou symetrii mezi excitačním a emisním spektrem (viz Obrázek 3).



Obrázek 3: porovnání emisních a absorpčních spekter perylenu a chininu (perylene dodržuje pravidlo zrcadleného obrazu). Převzato z [2]

Symetričnost excitačních a emisních spekter je obecně zapříčiněna tím, že absorpci a emisi doprovází obdobné přeměny. Mezi výjimkami z pravidla zrcadleného obrazu patří fluorofory, jež jsou citlivé na pH prostředí. Jinými slovy, zrcadlové pravidlo obvykle nedodržují fluorofory ve více ionizačních stavech [1].

2.4 Kvantový výtěžek fluorescence

Kvantový výtěžek fluorescence je poměr emitovaných fotonů vůči absorbovaným fotonům. Čím vyšší je kvantový výtěžek, tím intenzivnější je fluorescence. Kvantový výtěžek lze vyjádřit pomocí následujícího vztahu:

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

kde Γ je rychlostní konstanta zářivého přechodu a k_{nr} je rychlostní konstanta nezářivého přechodu [1].

2.5 Zhášení fluorescence

Procesy, jež snižují intenzitu fluorescence, se obecně nazývají jako zhášení. Zhášení fluorescence může probíhat několika způsoby. Kolizní zhášení probíhá, když se excitovaný fluorofor dostane do kontaktu s jinou molekulou v systému, která se nazývá zhášeč, a deexcituje se bez světelné emise. Během procesu zhášení nejsou molekuly fluoroforu ani molekuly zhášeče nijak chemicky pozměněny. Příkladem kolizních zhášečů je kyslík, halogeny, aminy či akrylamid. Pro výpočet snížení intenzity se využívá Stern-Volmerova rovnice:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K[Q] = 1 + k_q\tau_0[Q] \quad (3)$$

kde K je Stern-Volmerova konstanta, k_q je bimolekulární zhášecí konstanta, τ_0 je doba života nezhášené fluorescence a $[Q]$ je koncentrace zhášeče.

Kromě kolizního zhášení lze zhášení dosáhnout tvorbou nefluoreskujících komplexů. Tomuto procesu se říká statické zhášení. Tvorba těchto komplexů se odehrává za neexcitovaného stavu fluoroforů. Další způsob jak snížit intenzitu fluorescence je vložit fluorofor do prostředí, ve kterém se emitované světlo absorbuje, a dojde tak k útlumu. V krajních případech útlum nastává vlivem absorpce emitovaného světla samotným fluoroforem [1].

2.6 Ustálená a časově rozlišená fluorescence

Fluorescenční měření lze obecně rozdělit na ustálená a časově rozlišená fluorescenční měření. Ustálená fluorescenční měření jsou mnohem rozšířenější. Jedná se o měření, které je prováděno za kontinuálního excitačního ozařování. Toto excitační ozařování má zpravidla delší dobu trvání, než je doba života fluorescence. Ustálená fluorescenční měření jsou zjednodušeně řečeno průměrem časově rozlišených fluorescenčních měření. Časově rozlišené fluorescenční měření je provedeno pomocí pulzního zdroje excitačního ozařování a zpravidla zkoumá změnu intenzity emise. Jedna ze základních vlastností, kterou lze vyvodit z těchto změn, je doba života excitovaného stavu, již lze vyjádřit pomocí následujícího vztahu:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4)$$

kde $I(t)$ je intenzita fluorescence v čase t , I_0 je intenzita fluorescence na začátku a τ je doba života fluorescence. Doba trvání těchto pulzních zdrojů je kratší než doba života fluorescence. Lasery použité během našich měření mají rozsah doby trvání pulzu od 250 ps do 1,5 ns.

Aby byla dosažena dostatečně krátká doba trvání pulzu, je zapotřebí investovat do složitějších a dražších měřících přístrojů. Tato investice se však vyplácí, protože pomocí časově rozlišeného měření lze zjistit, jak přesný je tvar funkce vyhasínání, který se ztrácí během průměrování při stacionárním měření. Z tvaru funkce vyhasínání lze stanovit různý počet dob života fluorescence, ze kterých lze stanovit počet konformací, ve kterých se molekula nachází. Dále lze z těchto dob stanovit, jak jsou akceptory distribuované v prostoru kolem donorů během přenosu energie. Pomocí časově rozlišeného měření lze taktéž stanovit, zdali se zhášení fluorescence uskutečňuje kolizemi se zhášeči, či tvorbou nefluoreskujících komplexů [2].

2.7 Resonanční přenos energie

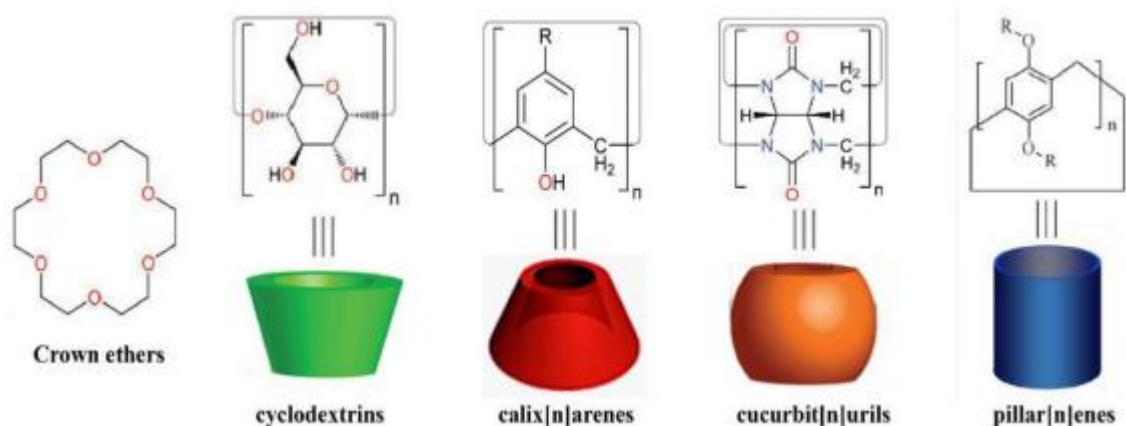
K resonančním přenosům energie dochází, když se emisní spektrum fluoroforu, který se chová jako donor, překryje s absorpčním spektrem jiné molekuly, která se chová jako akceptor. Akceptor nemusí vykazovat fluorescenci. Je důležité vědět, že resonanční přenos energie není přímo spojen s emisí donoru ani není důsledkem absorpce emitovaného světla donoru akceptorem. Donor a akceptor jsou spolu spojené ne vazebnými interakcemi. Rozsah přenosu energie je dán vzdáleností mezi molekulami donoru a molekulami akceptoru a mírou překryvu spekter. Molekuly, které jsou si svoji strukturou velmi podobné, mají zpravidla větší míru překryvu spekter [2].

2.8 Resonanční efekty

Resonanční efekty, také známé v starší literatuře jako mezomerní efekty, fungují na bázi „dodání“ či „odtahování“ elektronů v rámci konjugovaného systému navázáním funkčních skupin na onen konjugovaný systém, které mají elektrondonorní nebo elektronakceptorní charakter. Tyto resonanční efekty mají vliv zejména na reaktivitu konjugovaného systému. Pokud je například na aromatické jádro navázaná elektrondonorní funkční skupina, jádro se stává elektronově bohatším a snižuje se aktivační energie na navázání dalšího substituentu. Tento fenomén se nazývá elektrondonorní resonanční efekt (+M efekt). Pokud naopak je na aromatické jádro navázaná elektronakceptorní funkční skupina, jádro se stává elektronově ochuzeným a zvyšuje se aktivační energie na navázání dalšího substituentu. Tento fenomén se nazývá elektronakceptorní resonanční efekt (-M efekt). Mezi silně elektrondonorní funkční skupiny patří hydroxyl a aminoskupina. Mezi silně elektronakceptorní funkční skupiny patří nitro-skupina, kyano-skupina, aldehyd-skupina, keto-skupina, karboxylová skupina a esterová skupina. Halogenidy jsou považovány na za slabě elektrondonorní funkční skupiny [6][7].

2.9 Host-guest systémy

Supramolekulární chemie je odvětvím chemie se zaměřením na chemické systémy sestavené z diskrétního počtu molekul skrze slabé reverzibilní nekovalentní interakce. Host-guest systémy se sestávají z host molekuly, která dokáže rozpoznat a vázat guest molekuly do systému. Pro unifikaci pojmů se v celé práci pracuje jen s anglickými termíny host namísto hostitele či matrice a guest namísto hostu či dopantu, se kterými se lze setkat v jiných rešerších. Tento systém je tvořen ze dvou či více molekulárních podjednotek, které vytvoří supramolekulární komplex. Na vytvoření host-guest systémů se zpravidla podílí více než jeden druh nekovalentní interakce. Mezi tyto nekovalentní interakce patří hydrofobní a hydrofilní interakce, vodíkové můstky, elektrostatické interakce, koordinační (donor-akceptorové) vazby, Van der Waalovy síly a π - π interakce. Host molekuly se často shlukují do makromolekulárních systémů. Nejznámějšími host systémy jsou makrocyclické host molekuly. Konkrétně se jedná o korunové étery, cyklodextriny, kalixareny, kukurbiturily a pillarareny (viz Obrázek 4). V našem případě se však zkoumané látky nechovají podle supramolekulárního pohledu. Nami zkoumané host-guest systémy spolu interagují na základě podobnosti svých struktur a interakce se dějí zpravidla na základě resonančního přenosu energie.



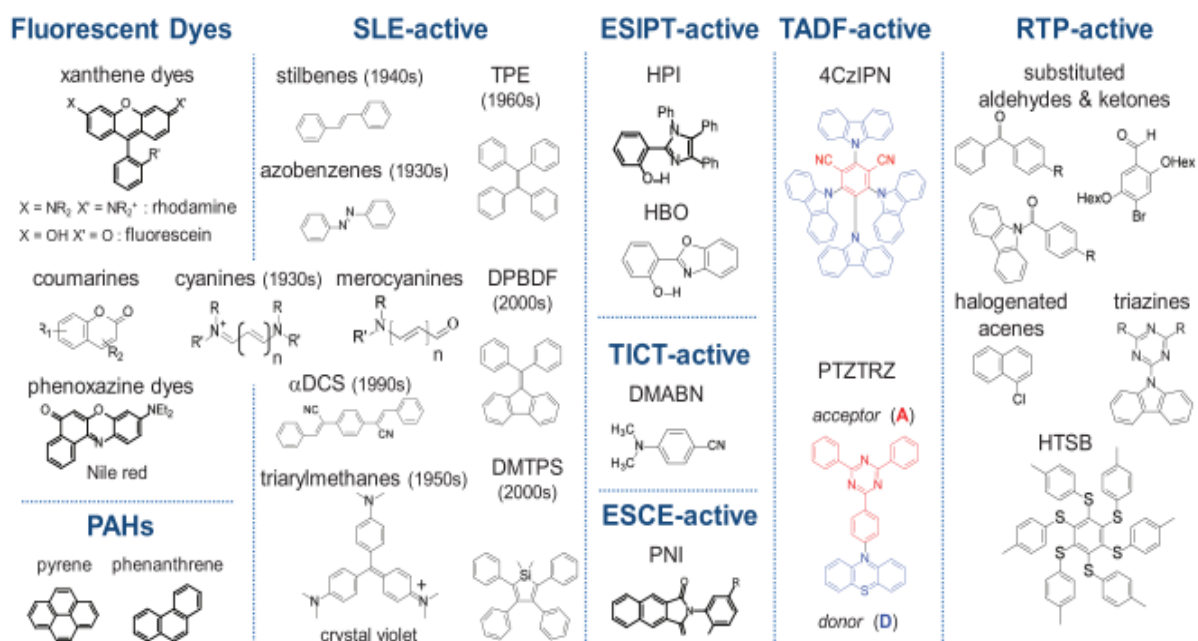
Obrázek 4: makrocyclické host molekuly. Převzato z [10]

Mezi aplikovatelné vlastnosti host-guest systémů patří možnost kontrolovaně zachytit a poté uvolnit guest molekuly host molekulou. Tuto vlastnost lze využít ve farmaceutickém průmyslu na transport léků po těle do cíleného místa. Další aplikovatelná vlastnost je schopnost systému reagovat na vnější stimul (chemický, elektrochemický nebo fotochemický) a tímto stimulem indukovat strukturní a morfologické změny v chemickém systému [8][9][10]. Pro účely této práce je taktéž vhodné se zaměřit na aplikaci v oblasti fluorescenčních sond. Tyto makrocyclické fluorescenční sondy mohou na základě interakcí mezi hostem a guestem realizovat modulační změny fluorescenčního signálu prostřednictvím tvorby komplexů v excitovaném stavu, fotoindukovaného přenosu elektronů, přenosu energie či náboje, což vede ke zlepšení požadovaných vlastností. Aplikace tohoto typu fluorescenčních sond vykazuje obrovské výhody v mnoha ohledech, jako jsou například vysoký kvantový výtěžek, neagregace, mírná rozpustnost, vynikající fotostabilita a biokompatibilita [10].

2.10 Současné trendy pevnofázové fluorescence

Zásadní nevýhodou organických emitorů v pevné fázi oproti emitorům v jiném skupenství či fázi je, že vykazují nízké kvantové výtěžky. Hlavní příčinou nízkých kvantových výtěžků je agregací způsobené zhášení. Agregací způsobené zhášení je zapříčiněno stohovacími π - π interakcemi mezi aromatickými jádry jednotlivých molekul fluoroforů [1][11]. V současnosti se objevuje řada metod, jak tento problém vyřešit. Prvním způsobem je volba látky s neplanární molekulární strukturou. Typickým příkladem těchto látek je terfenylen (TPE), který v rozpouštědle prakticky nevykazuje světelné emise a v pevné fázi emituje modré světlo. Druhým způsobem je zavedení objemných substituentů či skupin do molekulového řetězce. Tento způsob lze názorně demonstrovat na derivátech dipyrromethenbordinfluoridu (BODIPY), na kterém byla navázána jedna či dvě terc-butylové skupiny. Čím více terc-butylových skupin bylo na derivátech BODIPY navázáno, tím víc byla emise posunuta k červené části elektromagnetického spektra [11]. Aplikace donor-akceptorových systémů v rámci fluoroforů je třetí možný způsob. Tímto způsobem byly připraveny emitory v near infra-red části elektromagnetického spektra na bázi molekuly 1,4-bis(diarylamino)-2,5-bis(4-kyanofenylethenyl)benzenu, který substituován různými donorními a akceptorními funkčními skupinami [11][12].

V současnosti existuje mnoho druhů organických látek, které jsou objektem pozorování v oblasti pevnofázové fluorescence. Chemické struktury těchto látek jsou uvedeny na obrázku níže (viz Obrázek 5).



Obrázek 5: příklady zkoumaných materiálů. Převzato z [1]

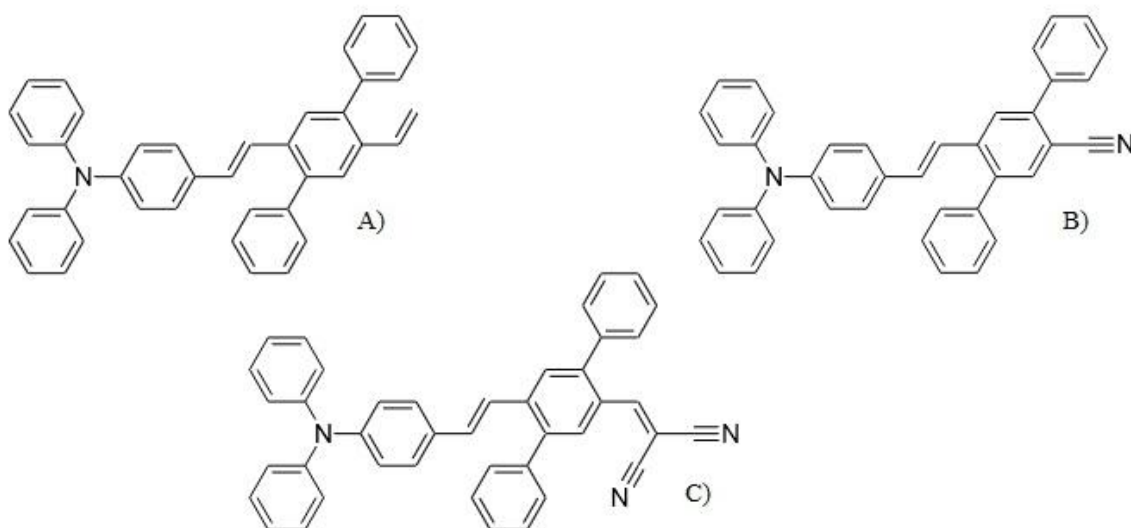
Pevnofázové fluorofory na bázi ESIPT (excited state intramolecular proton transfer) jsou molekuly vykazující zajímavé úkazy, jako je například značně velký Stokesův posun ($6000\text{--}12000\text{ cm}^{-1}$) a vysoká citlivost vůči okolnímu prostředí, které má poté vliv na jejich fluorescenci. ESIPT je obecně fototautomerizační proces mezi enol-formou a keto-formou molekuly. Aby molekula podléhala ESIPT, musí být schopna vytvářet intramolekulární vodíkové můstky mezi funkčními skupinami sloužící jako donor protonu (hydroxyl, amin) a funkčními skupinami sloužící jako akceptor protonu (karbonyl, imin) [13]. Organické RTP (room temperature phosphorescence) emitory jsou objektem výzkumu už několik desetiletí a našly již uplatnění v organických světlo emitujících diodách. Obdobného uplatnění se dostalo materiálům vykazujícím termálně aktivovanou zpožděnou fluorescenci (thermally activated delayed fluorescence – TADF) [1].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Materiál a metodika

3.1.1 Použité látky

Cílem experimentu je nalézt vhodné molekuly pro emisi v infračervené oblasti elektromagnetického spektra. Toho se snažíme docílit dopováním molekuly s vysokým kvantovým výtěžkem, které však nevykazuje emisní spektrum v požadované oblasti (host), malým množstvím molekuly, která v infračervené oblasti emisní spektrum vykazuje (guest). Guest molekula má zpravidla nízký kvantový výtěžek, avšak spojením těchto molekul do host-guest systému předpokládáme, že získáme systém schopný emitovat v infračervené oblasti s vyšším kvantovým výtěžkem než původní guest molekula. Tyto molekuly musí být s hlediska struktury velmi podobné, abychom co nejvíce zamezili separaci hostu od guestu, a získali tak homogenní směs. Na základě předchozích experimentů byly ze souboru molekul zvoleny následující molekuly, jejichž chemické struktury jsou znázorněny na obrázku níže (viz Obrázek 6).



Obrázek 6: chemická struktura zkoumaných látek A) (E)-N,N-difenyl-4-(2-(5'-vinyl-[1,1':4',1''-terfenyl]-2'-yl)viny)anilin (-V) B) (E)-5'-(4-(difenylamino)styryl)-[1,1':4',1''-terfenyl]-2'-karbonitril (-CN) C) (E)-2-(5'-(4-(difenylamino)styryl)-[1,1':4',1''-terfenyl]-2'-yl)methylen)malononitril (-DCV)

Všechny zkoumané molekuly mají společný design, jehož základem je stilben a dvě boční fenylové skupiny, které slouží k zlepšení fluorescenčních vlastností, jak bylo popsáno v kapitole 2.10. Difenylamin v těchto molekulách má funkci donoru elektronů. Všechny molekuly mají taktéž funkční elektronakceptorní skupinu, ve které se tyto zkoumané látky odlišují.

Jak bude později ukázáno, zkoumané látky na obrázku pod označením A) a B) nevykazují emisní spektrum v IR oblasti, avšak vykazují vysoké kvantové výtěžky, zatímco látka pod označením C) emituje IR spektrum, ale kvantové výtěžky má nízké. Z toho vyplývá, že první dvě uvedené látky jsou vhodné k použití jako host, kdežto posledně jmenovaná látka je vhodná k použití jako guest, přičemž očekáváme, že se výhodné emisní vlastnosti obou typů látek příznivě zkombinují a vznikne systém vykazující emisní spektrum v IR oblasti s vyšším kvantovým výtěžkem.

V tomto experimentu jsou tudíž zařazeny (E)-N,N-difenyl-4-(2-(5'-vinyl-[1,1':4',1''-terfenyl]-2'-yl)viny)anilin, který byl označen jako -V (vinylen), a (E)-5'-(4-(difenylamino)styryl)-[1,1':4',1''-terfenyl]-2'-karbonitril, který byl označen jako -CN (kyano), zkoumány jako potenciální host molekuly host-guest systémů. Za laboratorních podmínek existuje molekula -V ve formě krystalické

látky modrozelené barvy a modrozelené fluorescence, která je rozpustná v organických rozpouštědlech. Díky vinylové funkční skupině, kterou se odlišuje od ostatních zkoumaných molekul, může nabývat jak +M mezomerního efektu, tak i -M mezomerního efektu. Druhá molekula -CN vybaná jako host existuje ve formě krystalické látky žlutozelené barvy a žlutozelené fluorescence a je rovněž rozpustná v organických rozpouštědlech. Díky nitrilové funkční skupině, kterou se odlišuje od ostatních zkoumaných molekul, nabývá -M mezomerního efektu.

Molekula (E)-2-((5'-(4-(difenylamino)styryl)-[1,1':4',1''-terfenyl]-2'-yl)methylen)malononitril, která byla v rámci experimentu označena jako -DCV (dikyanovinylen), byla v rámci tohoto experimentu zkoumána jako potencionální guest molekula host-guest systémů. Molekula -DCV rovněž existuje za daných podmínek ve formě krystalické látky červené barvy a červené fluorescence a je rozpustná v organických rozpouštědlech. Díky malononitrilové funkční skupině, kterou se odlišuje od ostatních zkoumaných molekul, nabývá -M mezomerního efektu. Všechny látky byly při přípravě vzorků rozpuštěny v chloroformu.

3.1.2 Použité měřicí přístroje

Během experimentu byly použity 3 měřicí přístroje: spektrofotometr Varian, spektrofluorometr Fluorolog 3 od společnosti HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd a fluorometr FluoroCube od stejné společnosti. Spektrofotometr Varian byl použit jen k předběžnému měření absorpčních spekter. Spektrofluorometr s pracovním rozsahem od 250 do 850 nm byl využit ke změření emisních a excitačních spekter vzorků a ke stanovení kvantových výtěžků vzorků. Tento přístroj se skládá z kontinuálního světelného zdroje, referenčního detektoru R1, který měří emisní spektrum světelného zdroje, z nástavce na uložení vzorků k měření, fotonásobiče připojeného k detektoru T1 a 2 monochromátorů, z nichž první je určen pro světelný zdroj a druhý se nachází mezi nástavcem a fotonásobičem. Signály z detektoru je taktéž nutné kompenzovat, protože detektory spektrofluorometru mají rozdílnou citlivost při různých vlnových délkách. Z tohoto důvodu lze signál z detektoru T1 a R1 modifikovat v rámci programu určeného ke sběru dat na signál T1c a R1c. Fluorometr FluoroCube je měřicí přístroj určený k měření časově rozlišené fluorescence od několika sekund do několika pikosekund.

3.1.3 Použité metody

V rámci experimentu byl kromě samotného fluorescenčního spektra za účelem kvantifikace výsledků stanoven rovněž kvantový výtěžek fluorescence a byla měřena doba života fluorescence. Stanovení kvantového výtěžku bylo provedeno pomocí integrační sféry a stanovení doby života fluorescence pomocí metody TCSPC (time-correlated single photon counting). Metoda stanovení kvantového výtěžku spočívá ve změření emisního spektra zkoumané látky a slepého vzorku a poté změření intenzity dopadajícího (excitačního světla) a světla rozptýleného vzorkem. Výsledkem těchto měření jsou spektra, ze kterých integrací získáme obsah „pod křivkou“ spekter, jejichž podílem lze vypočítat kvantový výtěžek [14]. Metoda TCSPC spočívá v detekci emitovaného fotonu a porovnání času, kdy tento foton dopadne na detektor s dobou, kdy na detektor dopadne excitační pulz. Výsledkem je histogram četnosti dopadů fotonů ve výsledném časovém rozmezí [15].

3.2 Postup experimentu

3.2.1 Příprava zásobních roztoků

Na analytických váhách bylo v uzavíratelných ampulích zváženo 0,30 mg **-DCV**, 0,34 mg **-CN** a 0,30 mg **-V**. Poté bylo do jednotlivých ampulí napipetováno rozpouštědlo chloroform o objemu 5 ml. Tímto procesem byly připraveny zásobní roztoky, jejichž koncentrace byly zaneseny do tabulky níže (viz Tabulka 1).

Tabulka 1: koncentrace zásobních roztoků

roztok	m (g)	M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	c ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
-DCV	$3,0\cdot 10^{-4}$	575,7	0,1042
-CN	$3,4\cdot 10^{-4}$	524,65	0,1296
-V	$3,0\cdot 10^{-4}$	525,6808	0,1141

3.2.2 Příprava směsí

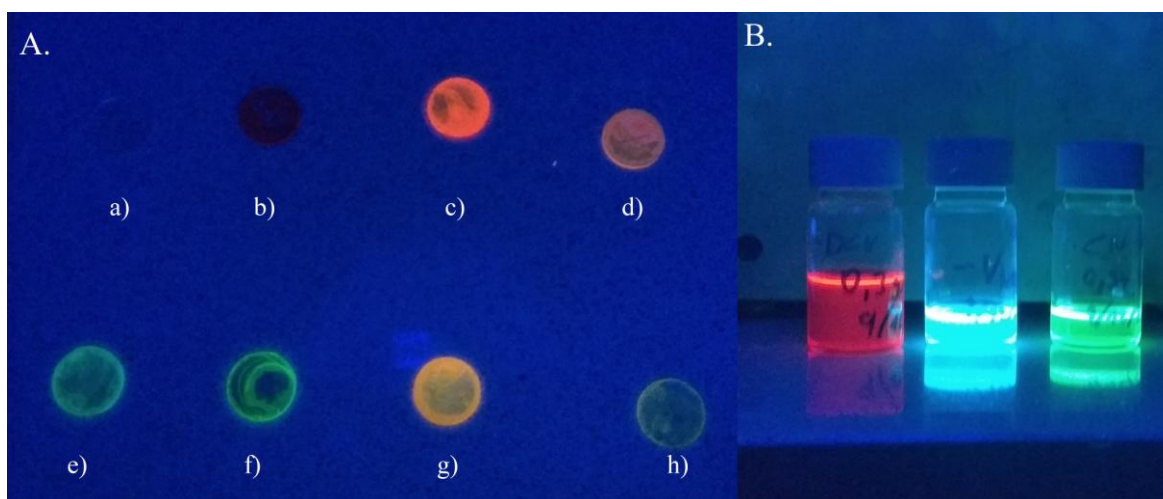
Ze zásobních roztoků byly namíchány směsi pro měření host-guest systémů v molárním poměru 100 : 1 a v molárním poměru 500 : 1. Detaily o směřování byly zaneseny do tabulky níže (viz Tabulka 2).

Tabulka 2: množství zásobních roztoků použité k míchání směsi

-CN : -DCV		
H : G	V_H (μl)	V_G (μl)
100 : 1	2000	24,87
500 : 1	2000	4,97
-V : -DCV		
H:G	V_H (μl)	V_G (μl)
100 : 1	2000	21,90
500 : 1	2000	4,38

3.2.3 Příprava pevnofázových vzorků

Pomocí kapátka byl na skleněný substrát nanesen roztok pozorovaného vzorku a ponechán, dokud se nevypařilo všechno rozpouštědlo. Tímto způsobem byl roztok opakovaně nanášen, dokud se na substrátu nevytvořila rovnoměrná vrstva pevnofázového vzorku. Tímto způsobem byly vytvořeny pevnofázové vzorky jak z roztoků směsí, tak i ze zásobních roztoků.



Obrázek 7: A. pevnofázové vzorky (a) blank, b) $-DCV$ c) $-CN : -DCV 100 : 1$ d) $-CN : -DCV 500 : 1$ e) $-V$ f) $-CN$ g) $-V : -DCV 100 : 1$ h) $-V : -DCV 500 : 1$ B. zásobní roztoky ($-DCV$ vpravo, $-CN$ vlevo, $-V$ uprostřed)

3.2.4 Měření absorpčních a emisních spekter

Aby bylo zajištěno nejefektivnější měření spektrálních vlastností, byla pomocí spektrofotometru Varian předběžně změřena absorpční spektra. Podle stanovených absorpčních maxim a vlnových délek, na kterých se tato absorpční maxima nachází, byla poté měřena emisní spektra na spektrofluorometru. Takto byly změřeny všechny vzorky jak v roztoku, tak i v pevné fázi. Aby bylo možné na přístrojích změřit vzorky v roztoku, musely být tyto vzorky 200krát zředěny. Pro měření emisních spekter byl nastaven rozsah vlnových délek následovně:

$$\langle \lambda_{\text{ex, max}} + 20 \text{ nm}; 2 \cdot \lambda_{\text{ex, max}} - 50 \text{ nm} \rangle \quad (5)$$

kde $\lambda_{\text{ex, max}}$ je vlnová délka, v které se nachází excitační (absorpční) maximum. Obdobně byla na spektrofluorometru dále změřena excitační spektra všech vzorků podle stanovených emisních maxim a vlnových délek, na kterých se tato emisní maxima nachází. Pro měření těchto spekter byl nastaven rozsah vlnových délek následovně:

$$\langle 0,5 \cdot \lambda_{\text{em, max}} + 20 \text{ nm}; \lambda_{\text{em, max}} - 20 \text{ nm} \rangle \quad (6)$$

kde $\lambda_{\text{em, max}}$ je vlnová délka, v které se nachází emisní maximum. Jelikož světelný zdroj nevyzařuje stejnou intenzitou napříč rozsahem měření (vykazuje znatelné peaky intenzity), je potřeba signál měřicího detektoru T1c kompenzovat o signál referenčního detektoru R1c. Toto platí obzvláště při měření excitačního spektra. Kompenzace signálu při měření emisních spekter se provádí z důvodů kompenzování případných výkyvů intenzity zdroje. Celkem tedy byly vždy měřeny 4 signály: signál z referenčního detektoru s korekcí na citlivost detektoru na krajích měřitelného rozsahu R1c, signál měřicího detektoru T1, stejný signál s korekcí na citlivost T1c a kompenzovaný signál T1c/R1c. Síla signálu v intenzitním maximu byla nastavena pomocí změn šířek štěrbin monochromátorů na 10^6 CPS (counts per second).

3.2.5 Stanovení kvantového výtěžku

Pro stanovení kvantového výtěžku je potřeba změřit emisní spektra zkoumaného a slepého vzorku v následujícím rozsahu vlnových délek

$$\langle \lambda_{\text{ex, max}} + 15 \text{ nm}; 2 \cdot \lambda_{\text{ex, max}} - 50 \text{ nm} \rangle \quad (7)$$

a poté je potřeba změřit emisní spektra vzorku a blanku v oblasti kolem místa excitačního maxima

$$\langle \lambda_{\text{ex, max}} - 10 \text{ nm}; \lambda_{\text{ex, max}} + 10 \text{ nm} \rangle. \quad (8)$$

Je nutné, aby nastavení štěrbin u jednotlivých monochromátorů zůstala po celou dobu nezměněná. U první série měření se tyto štěrbinu opět nastaví tak, aby síla signálu byla okolo 10^6 CPS. Při druhé sérii bude síla signálu tak silná, že by mohla i nenávratně poškodit detektor spektrofluorometru. Z tohoto důvodu se musí měřit skrze optické filtry, které je potřeba sestavit tak, aby síla signálu byla okolo 10^6 CPS. Je potřeba zaznamenat jaké filtry byly použity kvůli výpočtům kvantového výtěžku. Program FluorEssence, ve kterém se měření provádí, automaticky vypočítá kvantový výtěžek z ploch pod křivkou jednotlivých emisních spekter. Pro skutečnou hodnotu kvantového výtěžku je také potřeba vypčítat ABF (Area Balance Factor) z optických hustot jednotlivých filtrů:

$$ABF = 10^{\sum_{i=0}^n D_i} \quad (9)$$

kde D_i je optická hustota použitých filtrů. Toto měření bylo 3krát opakováno a konečný výsledek je aritmetický průměr těchto dílčích měření.

3.2.6 Měření časově rozlišené fluorescence

Pevné vzorky byly měřeny metodou TCSPC. Monochromátor přístroje FluoroCube byl nastaven dle aktuálního měřeného vzorku na vlnovou délku emisního maxima. Vzorky byly excitovány dle svých excitačních maxim lasery modelové série NanoLED, jejichž vlastnosti byly zaneseny do tabulky níže (viz Tabulka 3). Výsledkem TCSPC je histogram, který lze poté aproximovat na exponenciální funkci. Z parametrů exponenciální funkce lze poté stanovit dobu trvání fluorescence.

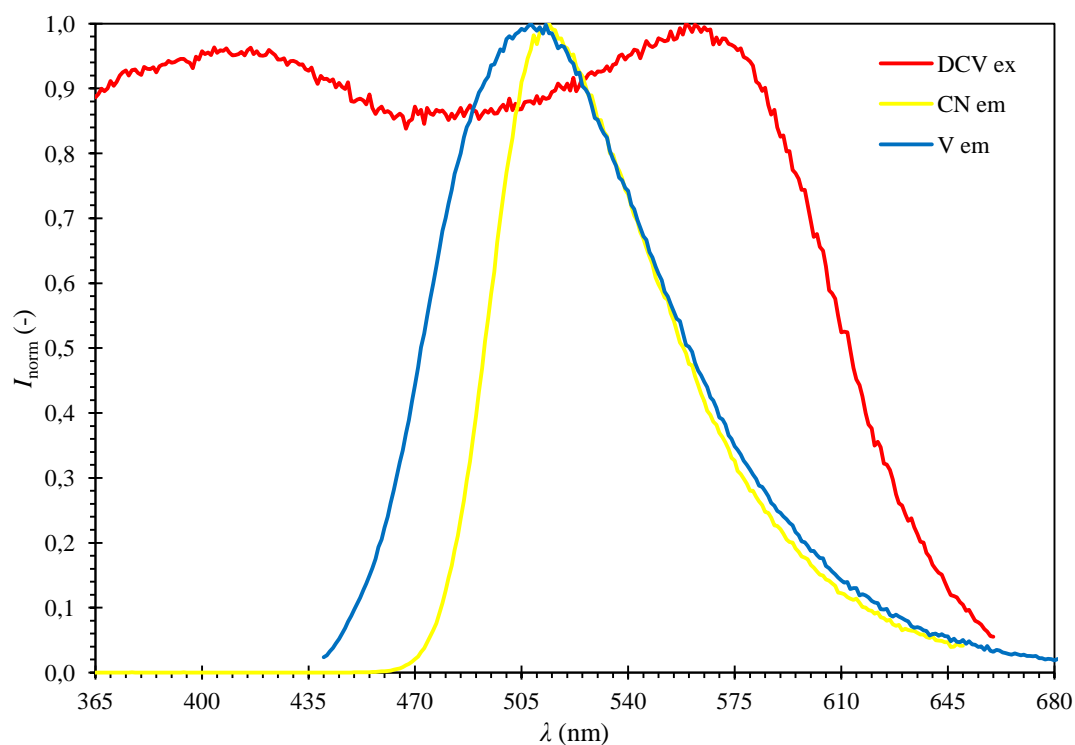
Tabulka 3: vlastnosti použitých laserů

model	λ_{ex} (nm)	τ_{pulz} (ns)
NanoLED-360	361	<1
NanoLED-470L	467	<0,25
NanoLED-450	452	1,5
NanoLED-330	329	<1
NanoLED-560	561	1,5

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Překryv spekter pro rezonanční přenos energie

Aby docházelo k rezonančnímu přenosu energie, musí dojít k překryvu emisního spektra fluoroforu (v našem případě host molekuly –V a –CN) s excitačním spektrem akceptoru (v našem případě guest molekula –DCV), jak bylo popsáno v kapitole 2.7. Srovnáním těchto spekter (viz Obrázek 8) lze vyvodit, že se překrývají, a může tak dojít k rezonančnímu přenosu energie mezi hostem a guestem.



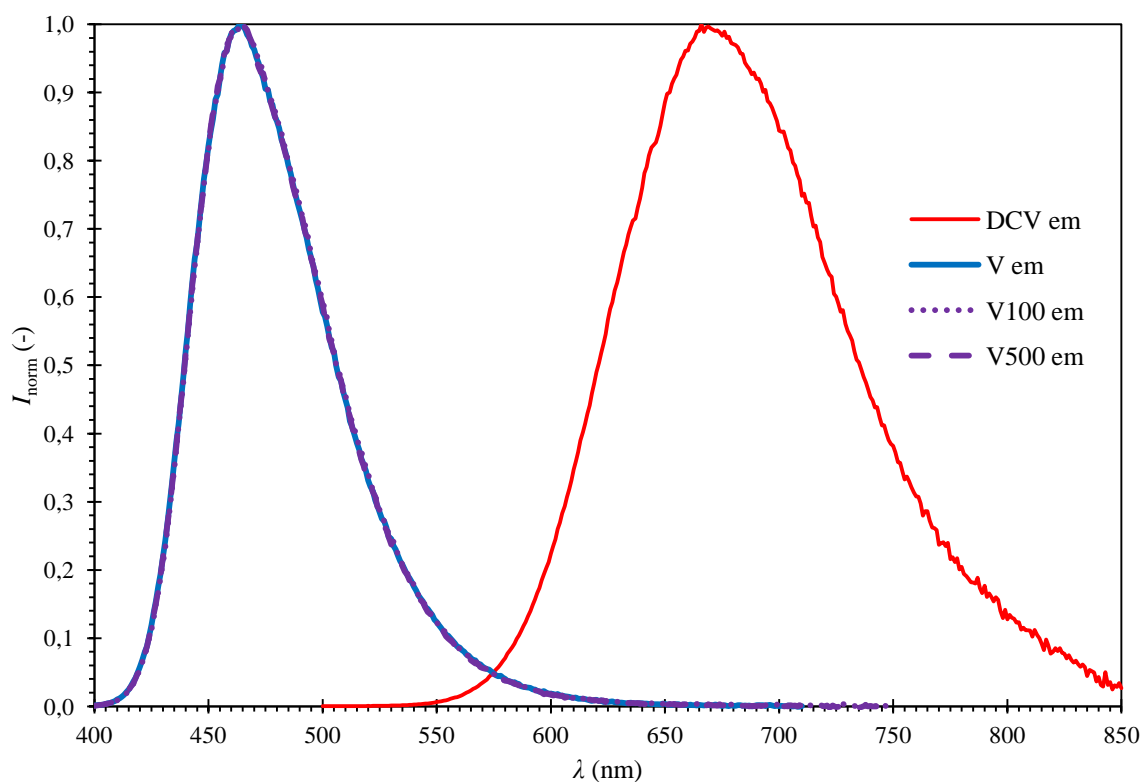
Obrázek 8: porovnání excitačního spektra –DCV s emisními spektry –V a –CN

4.2 Fluorescenční spektra vzorků v roztoku

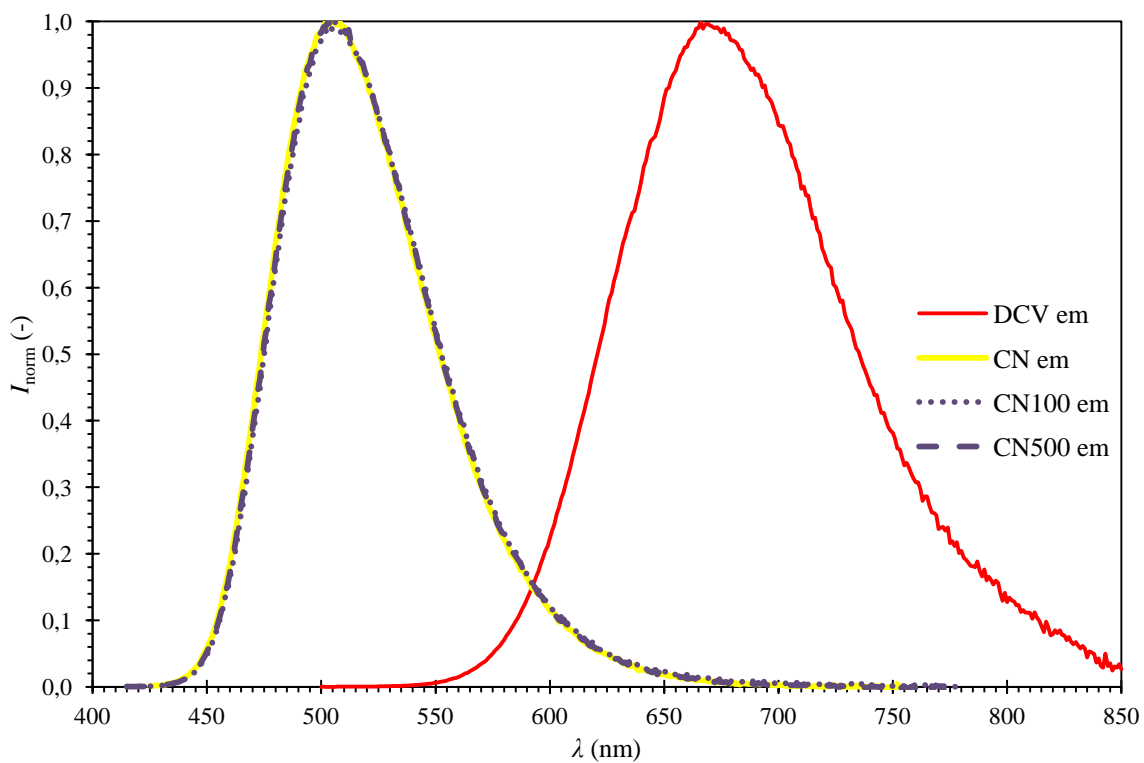
Z vnesených emisních a excitačních spekter vzorků v roztoku chloroformu lze vyvodit, že přítomnost guest molekuly nemá téměř žádný vliv na fluorescenci host-guest systémů v roztoku. Emisní spektra roztoků host-guest systémů jsou takřka identická s emisními spektry čistých host látek (viz Obrázek 9 a Obrázek 10). Šířka emisních peaků v polovině výšky je pro **-V** přibližně 70 nm, pro **-CN** přibližně 80 nm a pro **-DCV** přibližně 115 nm. Taktéž excitační spektra roztoků host-guest systémů jsou takřka identická s excitačními spektry čistých host látek, ačkoliv lze pozorovat pokles intenzity v host-guest systému **-CN** : **-DCV** na peaku kolem 300 nm, který je přímo úměrný s koncentrací guest látky **-DCV**. Excitační spektra vzorků v roztoku chloroformu jsou uvedena níže (viz Obrázek 11 a Obrázek 12). Šířka excitačních peaků v polovině výšky je pro **-V** přibližně 70 nm, pro **-CN** přibližně 75 nm a pro **-DCV** přibližně 115 nm. Je překvapivé, že v emisních spektrech host-guest systémů v roztoku nelze pozorovat žádný náznak peaku v oblasti kolem 665 nm, kde má svoje emisní maximum **-DCV**. To může být tím, že koncentrace látky **-DCV** v host-guest systému je natolik nízká (0,99 % v případě host-guest systémů 100 : 1 a přibližně 0,2 % v případě host-guest systémů 500 : 1), aby byl tento peak na emisních spektrech pozorován. Fluorescenční maxima jednotlivých vzorků jsou uvedena v tabulce níže (viz Tabulka 4).

Tabulka 4: emisní a excitační maxima vzorků v roztoku chloroformu

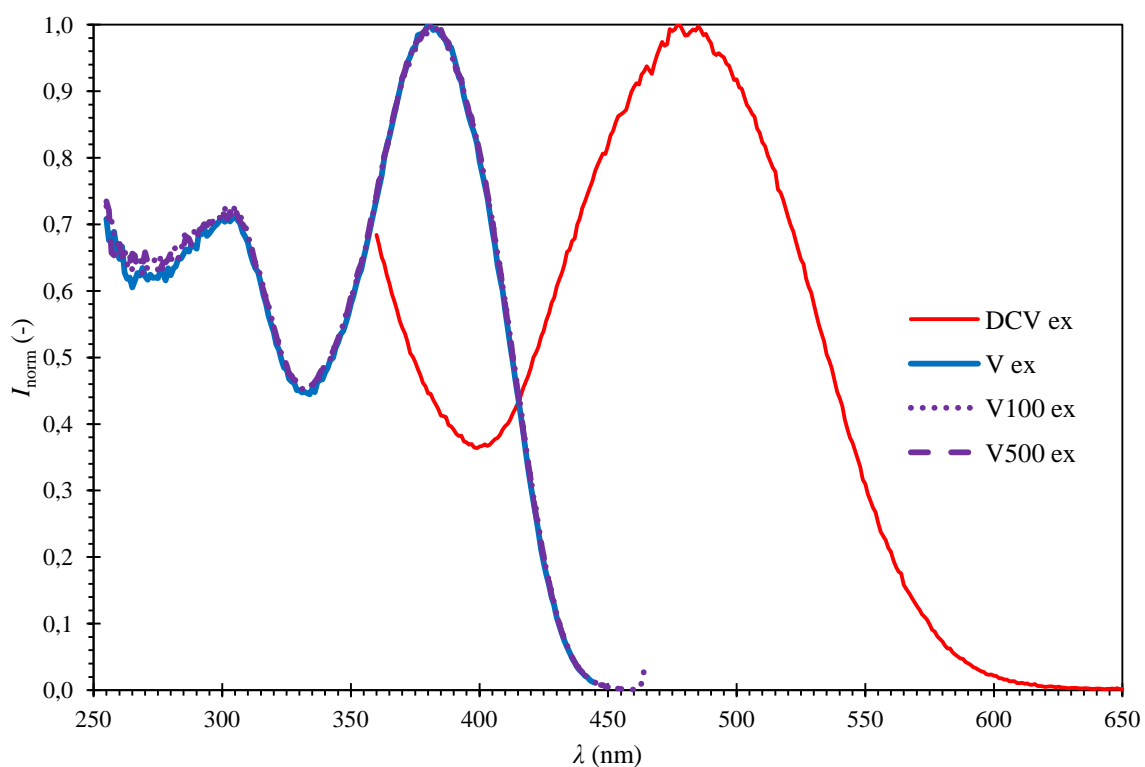
emise	λ_{\max} (nm)	excitace	λ_{\max} (nm)
-DCV	666	-DCV	477
-CN	502	-CN	403
CN100	506	CN100	403
CN500	503	CN500	404
-V	464	-V	380
V100	464	V100	381
V500	465	V500	380



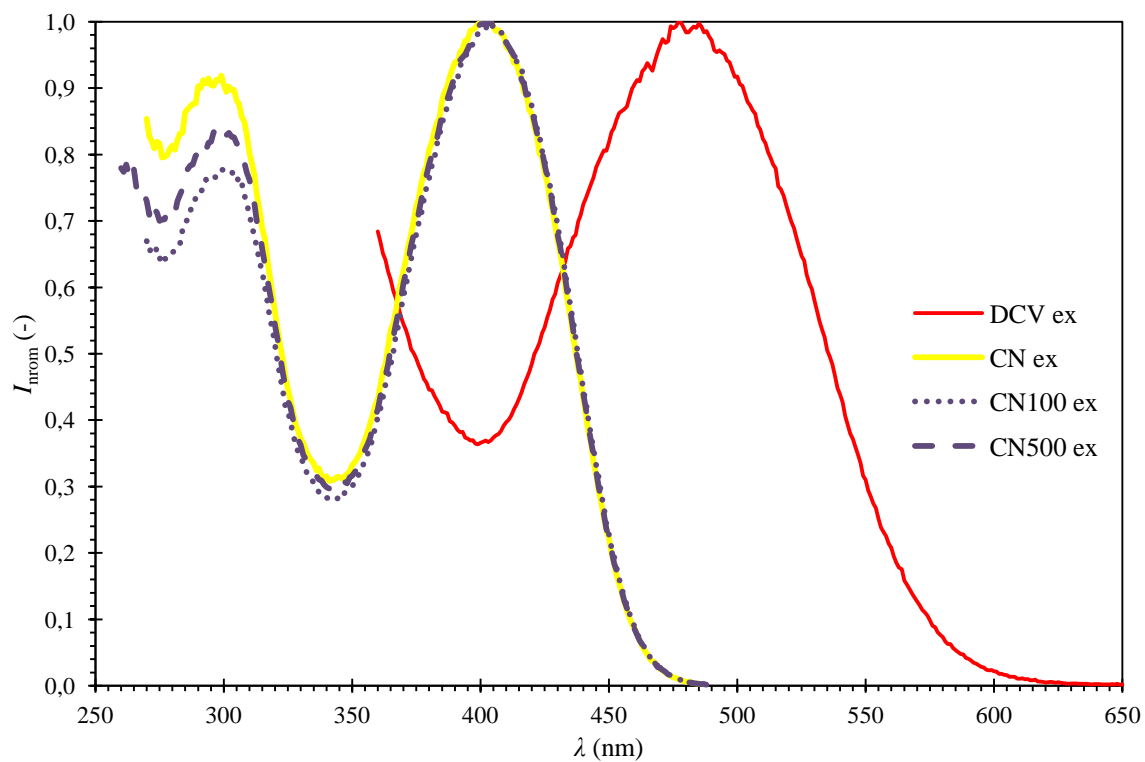
Obrázek 9: porovnání emisních spekter vzorků čistého hostu –V a guestu –DCV jejich směsí v roztoku



Obrázek 10: porovnání emisních spekter vzorků čistého hostu –CN a guestu –DCV jejich směsí v roztoku



Obrázek 11: porovnání excitačních spekter vzorků čistého hostu –V a guestu –DCV jejich směsí v roztoku



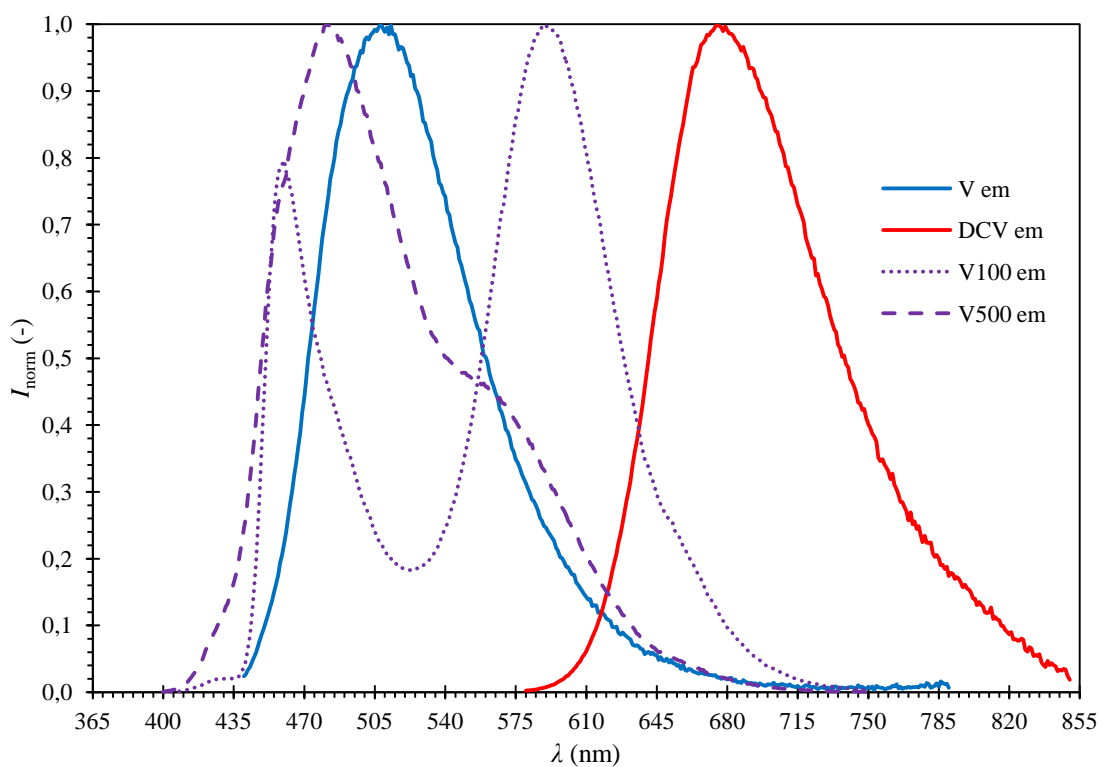
Obrázek 12: porovnání excitačních spekter vzorků čistého hostu –CN a guestu –DCV jejich směsí v roztoku

4.3 Fluorescenční spektra vzorků v pevné fázi

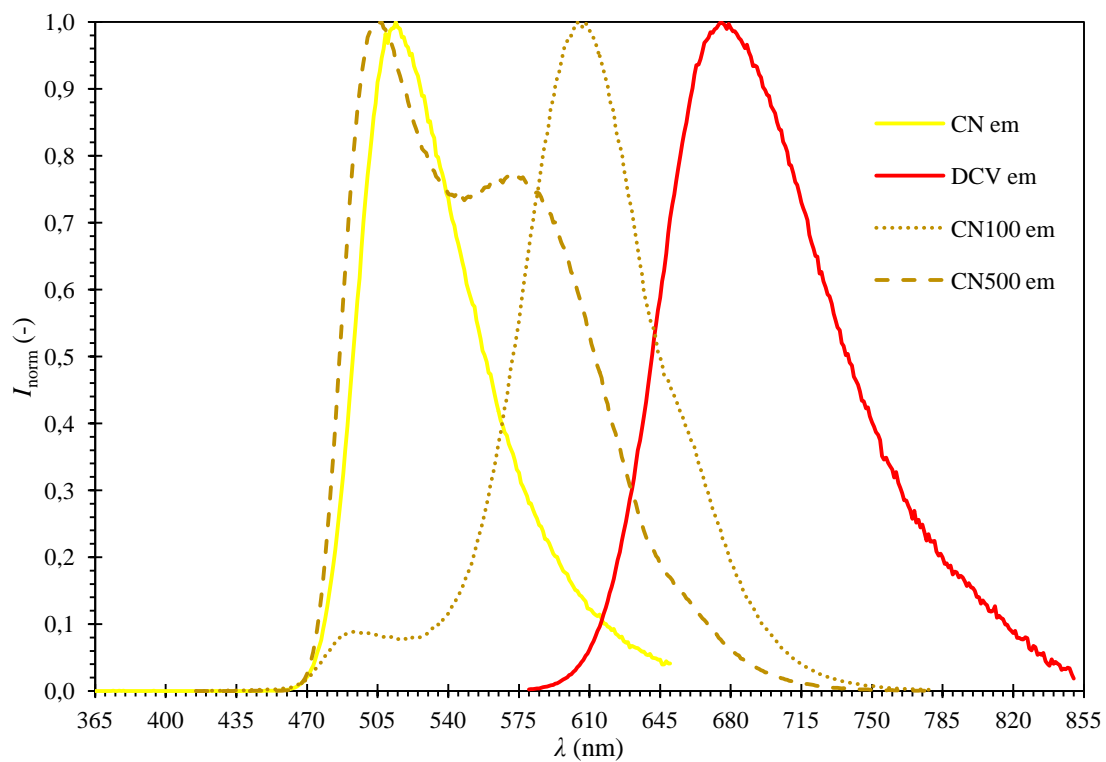
Ze zjištěných emisních a excitačních spekter vzorků v pevné fázi lze vyvodit, že oproti vzorkům v roztoku má přítomnost guest molekuly **-DCV** vliv na fluorescenci host-guest systémů i v malém množství a fluorescenční spektra host-guest systémů v pevné fázi se liší od čistých pevnofázových vzorků (viz Obrázek 13 a Obrázek 14). Pokud porovnáme fluorescenční spektra pevnofázových vzorků se vzorky v roztoku, zjistíme, že jsou mírně odlišná. Emisní maxima pevnofázových vzorků jsou posunuta směrem k IR části elektromagnetického spektra a to o 9 nm pro **-DCV**, o 12 nm pro **-CN** a o 44 nm pro **-V**. Šířka emisních peaků v polovině výšky se změnila ze 115 nm na 95 nm pro **-DCV**, z 80 nm na 65 nm pro **-CN** a ze 70 nm na 90 nm pro **-V**. Proti očekávání se v rámci emisních spekter emisní peaky host-guest systému 500 : 1 nacházejí blíže k UV části elektromagnetického spektra. Pokud tento výsledek není způsoben kvalitou měření nebo rozlišovací schopností přístrojového vybavení, pak nemáme pro tento výsledek spolehlivé vysvětlení. U vzorků s vyšší koncentrací guest molekuly již platí, že vyšší koncentrace guest molekuly vyvolá emisní peak blíže k IR části elektromagnetického spektra – tedy nachází se mezi emisním spektrem molekuly host a molekuly guest. Míra posunu emisních maxim mezi host-guest systémem s koncentrací **-DCV** 0,2 % a host-guest systémem s koncentrací **-DCV** 0,99 % je až udivující. U systému **-V:-DCV** se emisní maximum posunulo o 107 nm a u systému **-CN : -DCV** se posunulo o 97 nm. Pro kontext: oblast viditelného světla elektromagnetického spektra má rozsah od 380 nm do 750 nm. Šířka pásu viditelného světla v elektromagnetickém spektru je 370 nm. Emisní maximum host-guest systému se tedy posunulo o více jak jednu čtvrtinu šířky pásu viditelného světla. Fluorescenční maxima jednotlivých vzorků lze nalézt v tabulce níže (viz Tabulka 5).

Tabulka 5: emisní a excitační maxima vzorků v pevné fázi

emise	λ_{\max} (nm)	excitace	λ_{\max} (nm)
-DCV	675	-DCV	559
-CN	514	-CN	340
CN100	604	CN100	365
CN500	507	CN500	364
-V	508	-V	421
V100	589	V100	441
V500	482	V500	368



Obrázek 13: porovnání emisních spekter vzorků čistého hostu –V a guestu –DCV jejich směsí v pevné fázi



Obrázek 14: porovnání emisních spekter vzorků čistého hostu –CN a guestu –DCV jejich směsí v pevné fázi

4.4 Kvantový výtěžek

Z kvantových výtěžků vzorků v roztoku chloroformu lze vyvodit, že host molekuly –V a –CN mají odlišné chování na základě svých interakcí s –DCV guest molekulou. Samotný –DCV má v roztoku poměrně značný kvantový výtěžek (55,47 %), který je dokonce vyšší než u roztoku samotných host molekul. U host-guest systému v roztoku –CN : –DCV se kvantový výtěžek nelineárně zvyšuje se zvyšující se koncentrací –DCV v systému. U –CN : –DCV 500 : 1 se zvýšil o 4,58 procentní body a dále pak se zvýšil o 1,49 procentní body u –CN : –DCV 100 : 1. U směsi : –DCV s –V se kvantový výtěžek naopak snižuje, přestože QY samotných host a guest molekul jsou vyšší, což by mohlo naznačovat dokonce možný proces zhášení fluorescence.

Pevnofázové vzorky vykazují odlišné fluorescenční vlastnosti. Odlišný je především minimální QY samotné guest molekuly, který je pouhých 4,83 %. Navzdory tomuto faktu ovšem z kvantových výtěžků vzorků v pevné fázi vyplývá, že vyšší koncentrace guest molekuly paradoxně zvyšuje kvantový výtěžek host-guest systému. Tento příznivý efekt pravděpodobně nastává až po překročení určité koncentrace guest molekuly v systému, jak lze usoudit z rozdílu kvantových výtěžků mezi vzorky 500 : 1 a 100 : 1. V případě host-guest systému –CN : –DCV 100 : 1 je kvantový výtěžek paradoxně vyšší než původní čistá molekula –CN. Obdobný výsledek byl dosažen i u pevnofázové směsi –V : –DCV, kde se zvyšující se koncentrací guest molekuly paradoxně dochází k nárůstu kvantového výtěžku. Taktéž je naznačena určitá korelace mezi velikostí kvantového výtěžku a obsahem emisního peaku (minimálně látek v pevné fázi). Čím menší (užší) je emisní peak pevnofázového vzorku, tím vyšší je kvantový výtěžek (viz Tabulka 6).

Přítomnost –DCV je ve vzorku příliš nízká na to, aby ke zvýšení kvantového výtěžku u látek v roztoku docházelo prostým směřováním. I zde je mnohem pravděpodobnější, že ke zvýšení kvantového výtěžku dochází na základě nekovalentních interakcí, konkrétně π - π interakcí, mezi host a guest molekulou. Je možné, že dochází ke komplementaritě –M efektů zprostředkovaných nitrilovou skupinou na –CN a malonitrilovou skupinou na –DCV. U host-guest systému –V : –DCV se kvantový výtěžek snižuje se zvyšující koncentrací –DCV v systému. U –V : –DCV 500 : 1 se snížilo o 3,41 procentní body a dále pak se zvýšilo o 8,98 procentní body u –V : –DCV 100 : 1. Tento fakt by podporoval hypotézu komplementarity –M efektů, protože ve –V existuje jedině terciární amin, který se chová jako donor elektronů, a molekula tak nabývá +M mezomerního efektu. Tuto hypotézu lze předpokládat u změn kvantových výtěžků nejen v roztoku, ale i v pevné fázi, kde dochází dokonce k paradoxnímu zvýšení kvantového výtěžku navzdory faktu, že kvantový výtěžek samotné –DCV je velmi nízký. Tyto nelineární změny jsou dokonce v pevné fázi výraznější, což by mohlo být způsobeno tím, že v pevné fázi jsou od sebe host a guest molekuly méně vzdáleny, a tudíž se slabší vazebné interakce a jejich vliv na emisní fluorescenční spektrum mohou uplatňovat nelineárně a ve vyšší míře. V této souvislosti nelze neuvést hypotézu rezonančního přenosu energie, neboť tato se uplatňuje tím výrazněji, čím méně jsou od sebe molekuly vzdáleny.

Tabulka 6: průměrné kvantové výtěžky vzorků v porovnání s emisními maximy a šířkami peaků čistých látek

vzorek	v roztoku chloroformu			v pevné fázi			
	QY (%)	σ (%)	λ_{\max} (nm)	QY (%)	σ (%)	λ_{\max} (nm)	L_{peak} (nm)
–DCV	55,47	0,101	666	4,83	0,002	675	95
–CN	30,35	0,076	502	20,05	0,013	514	65
CN100	36,42	0,054	506	21,63	0,015	604	
CN500	34,93	0,071	503	17,87	0,012	507	
–V	48,64	0,104	464	7,39	0,006	508	90
V100	36,25	0,120	464	6,43	0,005	589	
V500	45,23	0,163	465	5,84	0,005	482	

4.5 Časově rozlišená měření

Ze stanovených časů fluorescence (viz Tabulka 7) lze vyvodit, že přítomnost guest molekuly má příznivé účinky na délku doby fluorescence host molekul. Je nutné ovšem podotknout, že doba života fluorescence host-guest systému **-CN : -DCV** 500 : 1 je nižší než doba fluorescence původní host molekuly. V porovnání s kvantovými výtěžky host-guest systémů **-CN : -DCV** sledují průměrné doby života fluorescence host-guest systémů **-CN : -DCV** a následují podobný trend. Host-guest systémy **-V : -DCV** mají odlišný vztah mezi dobou života fluorescence a kvantovým výtěžkem. Čím vyšší je kvantový výtěžek, tím delší je doba života fluorescence host-guest systému. Čistá **-V** látka má naopak v porovnání se svými směsmi s guest molekulou **-DCV** kratší dobu života fluorescence a vyšší kvantový výtěžek (viz Tabulka 8).

Tabulka 7: doby života fluorescence jednotlivých vzorků

vzorek	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_3 (ns)	τ_4 (ns)	α_1 (%)	α_2 (%)	α_3 (%)	α_4 (%)
-DCV	0,53	2,2	5,8	197000	54,02	38,44	7,52	0,02
-CN	0,32	1,39	10,2		99,33	0,14	0,53	
CN100	0,48	2,3	7,9	29	43,41	43,80	11,18	1,61
CN500	0,181	0,94	4,98	43	92,37	7,25	0,34	0,04
-V	0,051	1,26	6,5		99,01	0,94	0,04	
V100	0,27	2,2	9,1	34	68,45	23,09	7,20	1,26
V500	0,142	0,99	3,3	24	92,62	6,82	0,54	0,02

Tabulka 8: porovnání průměrných dob života fluorescence s kvantovými výtěžky

vzorek	τ_{avg} (ns)	QY (%)
-DCV	32	4,83
-CN	0,4	20,05
-V	0,06	7,39
CN100	2,6	21,63
CN500	0,27	17,87
V100	1,8	6,43
V500	0,2	5,84

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo sepsat stručnou rešerši o pevnofázové fluorescenci v host-guest systému a charakteristiky s tím spojené, zvolit vhodné molekuly pro host-guest systémy v pevnofázové fluorescenci, změřit jejich charakteristiky a stanovit jejich vhodnost pro konstrukci pevnofázových emitoreů v IR oblasti s vysokými kvantovými výtěžky. Všechny zadané cíle byly splněny. Směsná koncentrace host-guest systému v poměru 500 : 1 není za daných podmínek vhodná pro emisi IR oblasti, protože při těchto koncentracích se emisní maxima posouvají směrem k UV části elektromagnetického spektra jak pro **-CN**, tak i pro **-V**. Zvolená molekula **-CN** je vhodná jako host molekula v host-guest systému. Jako výchozí molekula nabízí host-guest systému vysoké kvantové výtěžky v pevnofázové fluorescenci, a dokonce nabízí vyšší kvantový výtěžek v host-guest systému v poměru 100 : 1. Na rozdíl od molekuly **-CN**, jejíž výsledky jsou konzistentnější s požadovanými parametry výsledného emitoreu (požadavek na IR emise a vysoký QY), jsou výsledky zvolené host molekuly **-V** neprůkazné. Ačkoliv jsou kvantové výtěžky čistého **-V** a host-guest systémů **-V** : **-DCV** vyšší než kvantový výtěžek guest molekuly **-DCV**, v porovnání s molekulou **-CN** i s molekulou **-DCV** jsou kvantové výtěžky molekuly **-V** relativně malé. Molekula **-DCV** není vzhledem k zadanému cíli práce adekvátní molekulou, neboť fluoreskuje v červené části spektra a kombinací host-guest systému se tudíž nenavodily emise v IR části. Pro tyto účely by byla vhodnější látka emitující fluorescenční spektrum dále v IR oblasti. I přes nejednoznačné výsledky experimentální části této bakalářské práce, lze nalézt velký potenciál v přípravě infračervených emitoreů pomocí host-guest systémů. Při budoucích experimentech by bylo vhodné dále pracovat s molekulou **-CN** a s jinou guest molekulou emitující v IR oblasti elektromagnetického spektra. Pro další experimenty není vhodné sledovat host-guest systémy s koncentrací guest molekuly menší než 500 : 1 a zároveň je vhodné sledovat host-guest systémy s koncentrací guestu vyšší než 100 : 1. Bohužel pro další měření nebyl v této práci prostor. Z hlediska studia mechanismů, které ovlivňují fluorescenční spektrum host-guest systémů by bylo vhodné rozšířit metodiku o další experimenty. Mohlo by kupříkladu být zajímavé sledovat změny elektronové hustoty pomocí rentgenové krystalografie, abychom mohli lépe porozumět procesům, které doprovázejí změny zkoumaných vlastností fluoroforů v host-guest systému.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] GIERSCHNER, Johannes, Junqing SHI, Begoña MILIÁN-MEDINA, Daniel ROCA-SANJUÁN, Shinto VARGHESE a Soo YOUNG PARK. Luminescence in Crystalline Organic Materials: From Molecules to Molecular Solids. *Advanced Optical Materials*. 2021, **9**(13). ISSN 2195-1071. Dostupné z: doi:10.1002/adom.202002251
- [2] LAKOWICZ, Joseph R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3. New York, NY: Springer, 2006. ISBN 978-0-387-31278-1.
- [3] JABLONSKI, Alexander. Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes. *Nature*. 1933, **131**(3319), 839-840. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/131839b0
- [4] ŠÍPOŠ, R. a J. ŠIMA. Jablonski diagram revisited. *Revista cubana de física* [online]. 2020, **37**(2), 125-130 [cit. 2023-01-27]. ISSN 0253-9268.
- [5] TY, Subramaniam a Premanand P. Infrared Laser Excitation to Study Transitions in Fullerene (C60) Molecule. *Journal of Lasers, Optics and Photonics*. 2018, **05**(02). ISSN 2469-410X. Dostupné z: doi:10.4172/2469-410X.1000189
- [6] MCMURRY, John. *Organická chemie*. Osmé vydání. Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2015. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-4769-1.
- [7] ANSLYN, Eric V. a Dennis A. DOUGHERTY. *Modern physical organic chemistry*. Druhé vydání. Sausalito: University Science Books, c2006. ISBN 18-913-8931-9.
- [8] QU, Da-hui, Qiao-chun WANG, Qi-wei ZHANG, Xiang MA a He TIAN. Photoresponsive Host–Guest Functional Systems. *Chemical reviews* [online]. WASHINGTON: American Chemical Society, 1900, **115**(15), 7543-7588 [cit. 2023-02-08]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr5006342
- [9] LOU, Xin-yue, Nan SONG a Ying-wei YANG. Fluorescence Resonance Energy Transfer Systems in Supramolecular Macrocyclic Chemistry. *Molecules (Basel, Switzerland)*. Switzerland: MDPI, 2017, **22**(10), 1640. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules22101640
- [10] JIANG, Chenrui, Zhaorui SONG, Lili YU, Sijing YE a Hua HE. Fluorescent probes based on macrocyclic hosts: Construction, mechanism and analytical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020, **133**. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2020.116086
- [11] BERA, Manas Kumar, Prasanta PAL a Sudip MALIK. Solid-state emissive organic chromophores: design, strategy and building blocks. *Journal of Materials Chemistry C*. 2020, **8**(3), 788-802. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C9TC04239C
- [12] SHIMIZU, Masaki, Rina KAKI, Youhei TAKEDA, Tamejiro HIYAMA, Naomi NAGAI, Hideo YAMAGISHI a Hiroyuki FURUTANI. 1,4-Bis(diarylamino)-2,5-bis(4-cyanophenylethenyl)benzenes: Fluorophores Exhibiting Efficient Red and Near-Infrared Emissions in Solid State. *Angewandte Chemie* [online]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2012, **124**(17), 4171-4175 [cit. 2023-05-19]. ISSN 0044-8249. Dostupné z: doi:10.1002/ange.201108943

- [13] GAYATHRI, Parthasarathy, Mehboobali PANNIPARA, Abdullah G. AL-SEHEMI a Savarimuthu Philip ANTHONY. Recent advances in excited state intramolecular proton transfer mechanism-based solid state fluorescent materials and stimuli-responsive fluorescence switching. *CrystEngComm*. 2021, **23**(21), 3771-3789. ISSN 1466-8033. Dostupné z: doi:10.1039/D1CE00317H
- [14] Absolute Quantum Yields Using an Integrating Sphere. *JASCO* [online]. 28600 Mary's Court Easton, MD 21601: JASCO, 2023 [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <https://jascoinc.com/applications/quantum-yield-integrating-sphere/>
- [15] TCSPC: What is Time-Correlated Single Photon Counting?. *Edinburgh Instruments* [online]. 2 Bain Square, Kirkton Campus, Livingston, EH54 7DQ.: Edinburgh Instruments, 2023 [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <https://www.edinst.com/blog/what-is-tcspc/>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

RTP	room temperature phosphorescence
IR	infra-red
UV	ultra-violet
POPOP	5-fenyl-2-[4-(5-fenyl-1,3-oxazol-2-yl)fenyl]-1,3-oxazol
E	energie
h	Planckova konstanta
c	rychlost světla ve vakuu
λ	vlnová délka
QY	kvantový výtěžek
Γ	rychlostní konstanta zářivého přechodu
k_{nr}	rychlostní konstanta nezářivého přechodu
K	Stern-Volmerova konstanta
$[Q]$	Koncentrace zhášecí
k_q	bimolekulární zhášecí konstanta
τ	doba života fluorescence
I	intenzita
TPE	tertafenylethen
BODIPY	dipyromethenbordifluorid
-V	(E)-N,N-difenyl-4-(2-(5'-vinyl-[1,1':4',1''-terfenyl]-2'-yl)vinyl)anilin
-CN	(E)-5'-(4-(difenylamino)styryl)-[1,1':4',1''-terfenyl]-2'-karbonitril
-DCV	(E)-2-((5'-(4-(difenylamino)styryl)-[1,1':4',1''-terfenyl]-2'-yl)methylen)malononitril
TCSPC	time-correlated single photon counting
M	molární hmotnost
m	hmotnost
ABF	Area Balance Factor
ESIPT	excited state intramolecular proton transfer
TADF	Thermally activated delayed fluorescence
σ	Směrodatná odchylka

8 PŘÍLOHY

Tabulka 9: kvantové výtěžky vzorků v roztoku

-DCV			aq		
	1	2	3	4	avg
QY (%)	55,48	55,39	55,39	55,61	55,47
σ (%)	0,102	0,101	0,101	0,101	0,101
-CN			aq		
	1	2	3	4	avg
QY (%)	30,29	30,26	30,49	30,35	30,35
σ (%)	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076
-V			aq		
	1	2	3	4	avg
QY (%)	48,99	48,73	48,60	48,24	48,64
σ (%)	0,104	0,103	0,104	0,104	0,104
CN100			aq		
	1	2	3	4	avg
QY (%)	36,54	35,47	33,74	39,93	36,42
σ (%)	0,052	0,051	0,048	0,066	0,054
CN500			aq		
	1	2	3	4	avg
QY (%)	31,59	37,87	35,92	34,33	34,93
σ (%)	0,058	0,081	0,075	0,071	0,071
V100			aq		
	1	2	3	4	avg
QY (%)	38,34	36,53	33,53	36,61	36,25
σ (%)	0,117	0,109	0,113	0,141	0,120
V500			aq		
	1	2	3	4	avg
QY (%)	43,24	40,49	48,2	48,99	45,23
σ (%)	0,145	0,128	0,186	0,191	0,163

Tabulka 7: kvantové výtěžky vzorků v pevné fázi

-DCV			s		
	1	2	3	4	avg
QY (%)	4,87	4,91	4,61	4,93	4,83
σ (%)	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
-CN			s		
	1	2	3	4	avg
QY (%)	20,49	20,09	19,98	19,64	20,05
σ (%)	0,014	0,013	0,013	0,013	0,013
-V			s		
	1	2	3	4	avg
QY (%)	7,74	6,97	7,04	7,81	7,39
σ (%)	0,006	0,005	0,005	0,006	0,006
CN100			s		
	1	2	3	4	avg
QY (%)	21,62	21,57	21,66	21,67	21,63
σ (%)	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
CN500			s		
	1	2	3	4	avg
QY (%)	18,08	17,90	17,68	17,82	17,87
σ (%)	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012
V100			s		
	1	2	3	4	avg
QY (%)	6,59	6,36	6,30	6,47	6,43
σ (%)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
V500			s		
	1	2	3	4	avg
QY (%)	6,18	5,85	5,72	5,59	5,835
σ (%)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005