

Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada ianuarie – decembrie 2014

Aceasta etapa a avut ca scop studiul fotofizic si fotochimic al compusilor de interes in cadrul proiectului de tip CNT- fotosensibilizator.

Astfel au fost sintetizati compusi CNT- porfirine prin metode de legare covalenta iar acestia au fost analizati din punct de vedere al fotostabilitatii, proprietatilor de microfluidica (tensiune superficiala, modul de vascozitate), proprietatilor de fluorescenta, de generare de specii active (oxigen singlet) si al structurii vibrationale prin spectroscopie FTIR.

Rezultatele acestor studii sunt sintetizate in continuare.

Studii de spectroscopie de absorbtie/fotostabilitate

Au fost realizate studii de spectroscopie de absorbtie ale compusilor sintetizati (linked) in comparatie cu un amestec echivalent de SWCNT si porfirina (mixed). In Figura 3 (a) sunt prezentate spectrele de absorbtie pentru solutii in DMF ale VP la 5×10^{-7} M si compusii SWCNT – VP mixed/linked la concentratie 0.09mg/ml de SWCNT. Se pot observa benzile caracteristice de absorbtie ale VP prezente la 690 nm si respectiv 430 nm pentru toti compusii.

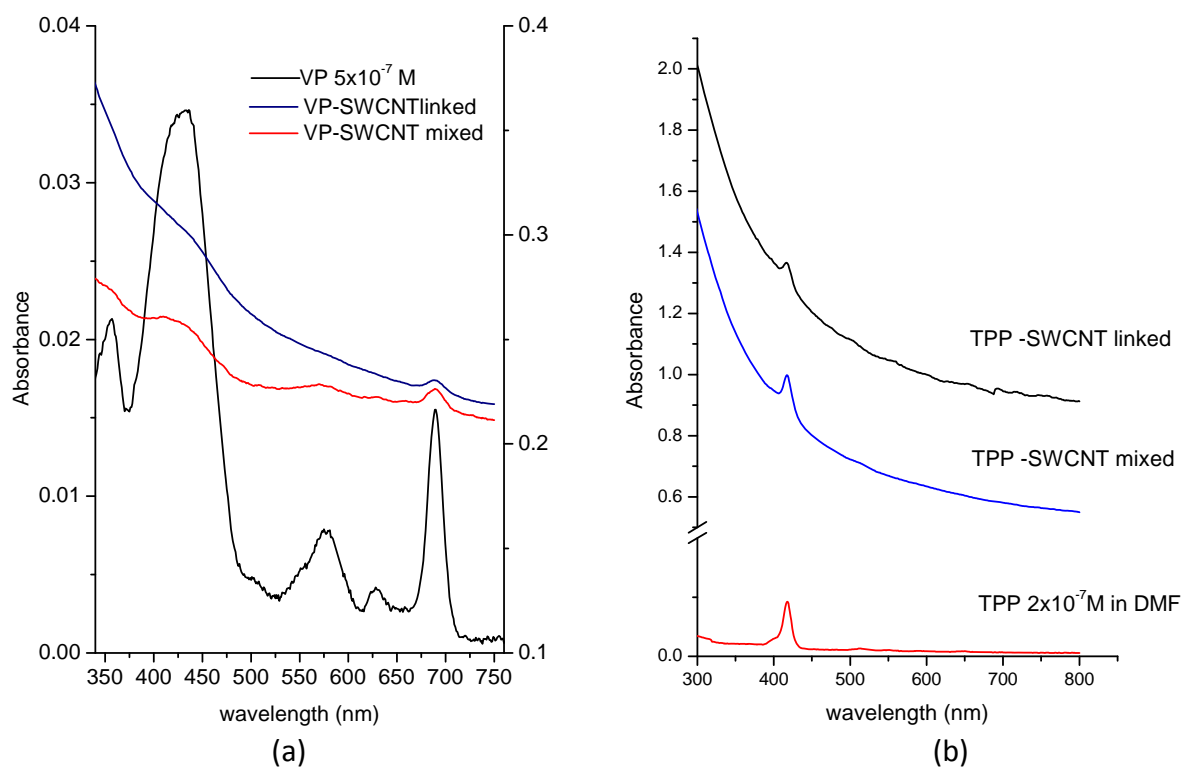


Figura 3

In Figura 3 (b) sunt prezentate spectrele de absorbtie pentru solutii in DMF ale TPP la 2×10^{-7} M si compusii SWCNT – TPP mixed/linked la concentratie 0.25mg/ml de SWCNT. Principala banda de absorbtie a TPP este in domeniul vizibil albastru la 417 nm si se evidentiaza in compusii SWCNT-TPP.

Verificarea fotostabilitatii probelor obtinute prin conjugare a fost facuta prin compararea spectrelor de absorbtie ale probelor neiradiate cu cele iradiate timp de o ora folosind o lampa cu Xe a carei radiatie a fost filtrata UV lasand doar domeniul vizibil (400-800 nm) si cu o putere de 145 mW.

In Figurile (4a) si (4b) sunt prezentate spectrele de absorbtie pentru probele iradiate respectiv neiradiate pentru produse de porfirina TPP conjugata cu SWCNT si respectiv amestecul porfirinei cu SWCNT (concentratie SWCNT 0.25mg/ml in DMF, TPP concentratie 2×10^{-7} M in DMF) . Se observa ca spectrele nu se modifica in urma iradierii, probele analizate prezentand fotostabilitate la iradierea cu lumina vizibila.

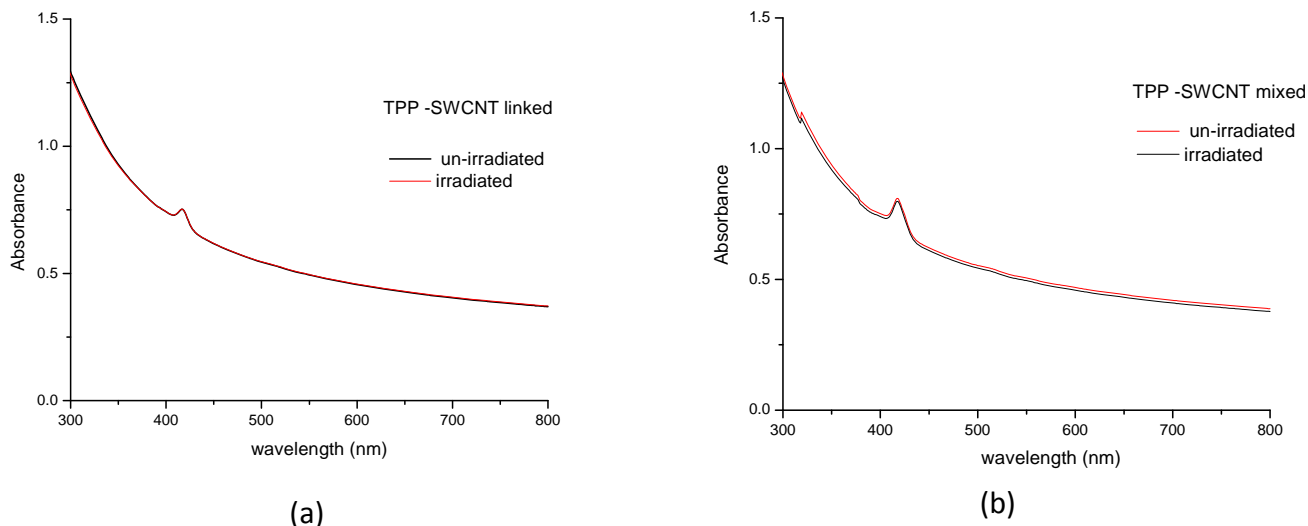


Figura 4

Studii ale proprietatilor microfluidice (tensiune superficiala si vascozitate)

Masurarea tensiunii superficiale si a vascozitatii s-a facut folosind unui tensiometru bazat pe analiza profilului picaturilor suspendate a solutiei analizate (Drop Profile Analysis Tensiometer) tip PAT1 (Sinterface Technologies, Germany) . Analiza se bazeaza pe ecuatiile Young–Laplace, care pun in relatie tensiunea interfaciala a picaturii continand proba cu forma geometrica masurata a acelei picaturi. Echipamentul mentine constant volumul picaturii, eliminand efectul de evaporare care ar putea afecta măsurătorile.

In Tabelul nr. 1 sunt prezentate valorile tensiunii superficiale la echilibru ale DMF si DMF continand nanotuburi de C (SWCNT - TPP linked si SWCNT - TPP mixed). Se poate observa o mica influenta asupra valorilor tensiunii superficiale in functie de tipul probelor.

Tabelul nr. 1

Solutie	ST (mN/m)
DMF	37.8±0.3
SWCNT - TPP linked	38.4±0.2
SWCNT - TPP mixed	36.2±0.4

O diferenta poate fi observata si in cazul datelor obtinute din analiza Fourier a perturbatiilor armonice induse picaturilor suspendate continand probele de masurat.

In Figura 5 sunt prezentate valorile modulului visco-elastic ($|E|$) (a) si a latentei de faza (Φ) (b), acestea fiind calculate din valorile E_{Im} si E_{Re} obtinute in urma analizei Fourier a datelor de reologie generate prin inducerea de perturbatii armonice:

$$|E| = \sqrt{E_{re}^2 + E_{im}^2} = \frac{\Delta\sigma_m}{\Delta A_m} = \text{raportul} \cdot \text{amplitudinilor}$$

$$E_{Re} = |E| \cdot \cos \phi, E_{Im} = |E| \cdot \sin \phi$$

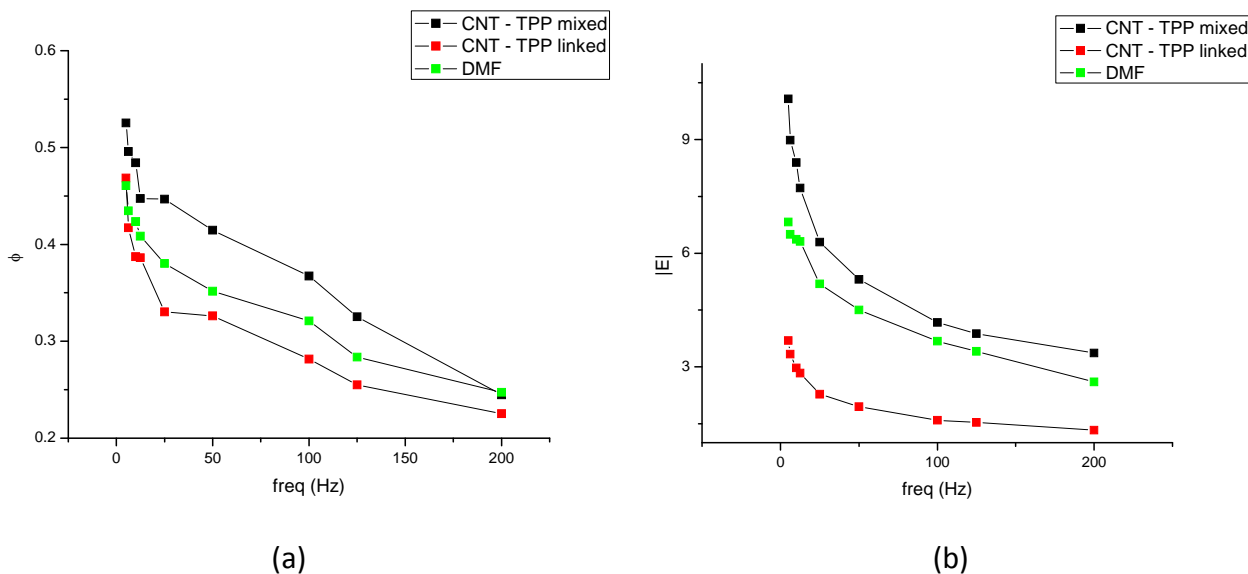


Figura 5

Pentru toate probele, valorile E_{Re} sunt mai mari decat E_{Im} ceea ce inseamna ca interfata gaz/lichid a solutiilor selectate prezinta un caracter preponderent vascos.

CNT - TPP mixed prezinta cea mai mica valoare a viscoelasticitatii, in timp ce CNT - TPP linked prezinta valori mai mari atat ale $|E|$ cat si Φ . Solventul DMF are valori intermediare celor specifice probelor investigate.

Diferentele obtinute pentru compusii cu SWCNT pun in evidenta o crestere a viscozitatii si respectiv a tensiunii superficiale prin conjugarea cu moleculele de porfirina.

Studiul proprietatilor de fluorescanta prin LIF (Laser induced fluorescence spectroscopy)

Sistemul experimental utilizat (Figura 6) contine un laser cu Nd: YAG, dublat/quadruplat in frecventa (Continuum, Surelite II – lungime de unda 532 nm / 266nm), durata pulsului 6ns, frecventa 10Hz) utilizat ca sursa de excitatie a fluorescentei. Semnalele sunt detectate si analizate cu ajutorul unui sistem Spectrograf – Camera ICCD (Acton Research/Princeton Instruments): Spectrograf Spectra Pro, model SP-2750 (Czerny-Turner, distanta focala- 750 mm, Resolutie - 2.2 nm, ICCD – PIMAX 1024 RB (Intensifier 25-mm, Res. 64 lp/mm, 2ns viteza poarta).

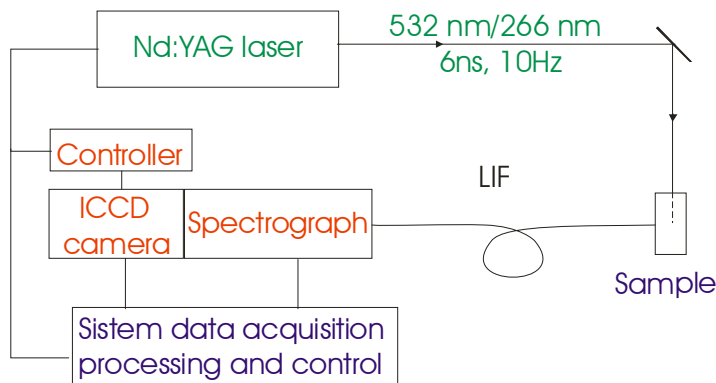


Figura 6

In Figura 7 (a), sunt prezentate spectrele de fluoresceta indusa laser inregistrate pentru compusii de tip VP-SWCNT-linked respectiv mixed pentru o energie a laserului de pompaj de 7 mJ la lungimea de unda de 532 nm. Se observa in spectrele masurate banda de fluoresceta caracteristica vertepofinului (VP) la lungimea de unda de 700 nm cat si benzile vibrationale Raman ale solventului DMF si ale nanotuburilor SWCNT (G -band - 1620 cm⁻¹). In Figura 7b, sunt prezentate pentru comparatie spectrele Raman ale celor doua solutii de compusi.

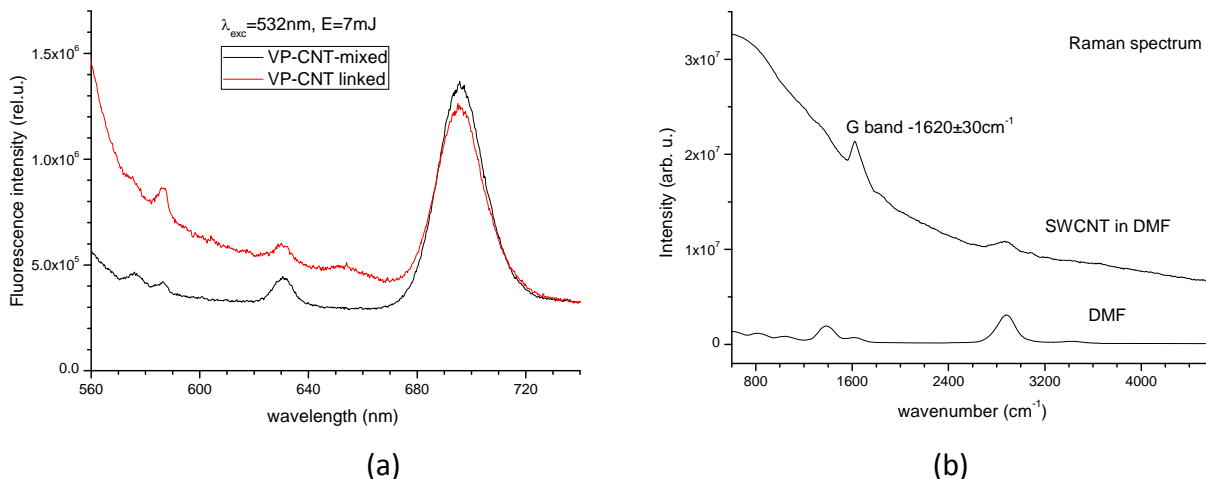


Figura 7

Au fost determinate de asemenea randamentele cuantice de fluoresceta pentru cele 2 tipuri de compusi. Aceasta s-a facut prin metoda relativa de comparare cu un standard de albastru de metilen (MeB) (Q_{ref}= 4% pentru MeB in EtOH):

$$Q = Q_{ref} \frac{I}{I_{ref}} \frac{A_{ref}}{A} \frac{n^2}{n_{ref}^2}$$

unde, Q este randamentul cuantic de fluoresceta, I - intensitatea integrata a benzii de fluoresceta, A - absorbtia solutiei la 532 nm si n - indicele de refractie a solventului, in timp ce indicele ref corespunde valorilor probei considerata referinta (MeB dizolvat in EtOH).

In Figura 8, sunt prezentate benzile de fluoresceta inregistrate in aceleasi conditii pentru compusii SWCNT-VP conjugat/mixat, pentru VP si respectiv MeB care au fost utilizate pentru determinarea randamentelor de fluoresceta.

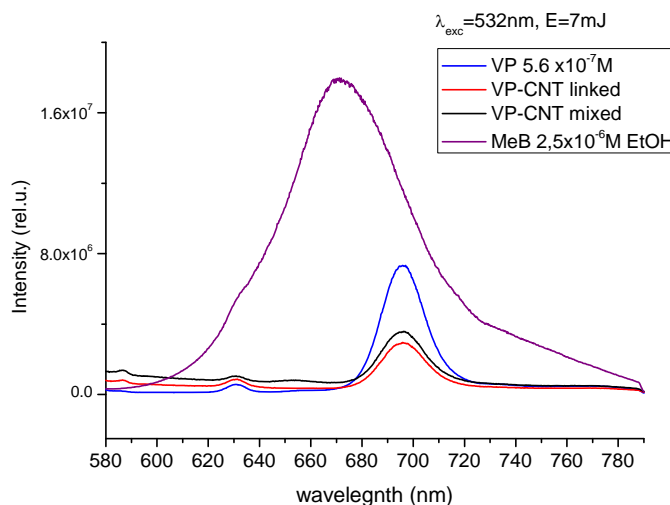


Figura 8

Asfel s-a obtinut un randament de fluoresceta pentru compusii SWCNT-VP linked de 2.4% si respectiv 3.2% pentru compusii de tip mixed. Valoarea mai mica a randamentului fluorescentei

pentru compusii de tip linked pune in evidenta conjugarea nanotuburilor cu VP si transferul intermolecular de energie intre CNT si VP, aceasta ducand la scaderea randamentului de fluorescanta comparativ cu amestecul.

De asemenea, s-au masurat spectrele de fluorescanta ale compusilor utilizand pentru excitatie radiatie laser uv cu lungimea de unda 266 nm. In Figura 9 sunt prezentate spectrele de fluorescanta dispersa in domeniile spectrale 300-450 nm si respectiv 650-780 nm excitate cu 266 nm si o energie de 0.5 mJ pentru compusii de tip linked si mixed. Se poate observa ca daca se urmaresc dezexcitările între stări electronice superioare, fluorescanta produsilor mixati este mai intensa decat cea a produsilor legati. Aceasta este in contrast cu comportarea benzii de fluorescanta corespunzatoare tranzitiei de pe prima stare electronica de singlet pe starea fundamentala.

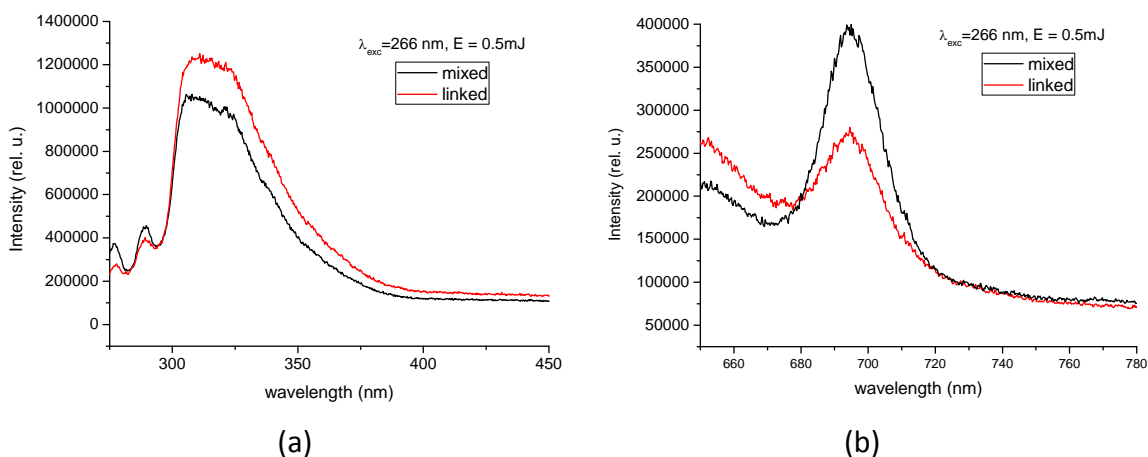


Figura 9

Studii privind generarea de oxigen singlet a compusilor

Sistemul experimental utilizat pentru masurarea semnalului de fosforescanta rezolvata in timp a oxigenului singlet generat de compusii fotosensibilizatori cu CNT este ilustrat in Figura 10. Radiatia laser utilizata pentru excitarea fotosensibilizatorului a avut o energie de 1.9 mJ la 532 nm. Semnalul de fosforescanta a oxigenului singlet (excitata prin transferul de la starile de triplet ale fotosensibilizatorului) a fost detectat cu un fotomultiplicator de infrarosu (Hamamatsu H10330 NIR-PMT Module) si inregistrat cu un osciloscop digital (Tektronix DPO-7254).

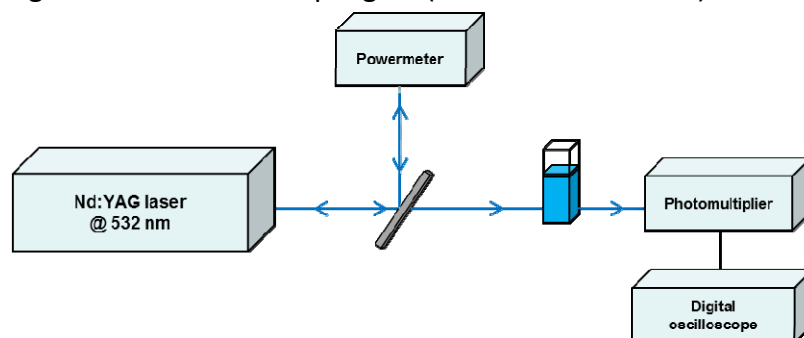


Figura 10

Randamentul de generare a oxigenului singlet a fost determinat utilizând ca referința o soluție de MeB dizolvat in EtOH (randament cuantic pentru oxigenul singlet fotogenerat 0.52). Semnalele de fosforescanta rezolvata in timp a oxigenului singlet generat ($\lambda = 1270$ nm) au fost înregistrate in

aceleași condiții pentru compusii cu nanotuburi și standard, iar randamentul a fost calculat în concordanță cu următoarea formulă:

$$\Phi = \Phi_{ref} \frac{I}{I_{ref}} \frac{A_{ref}}{A} \frac{n^2}{n_{ref}^2} \frac{\tau}{\tau_{ref}}$$

unde, Φ este randamentul generării oxigenului singlet, I - intensitatea fosforescenței oxigenului singlet, A - absorbția soluției la 532 nm, τ - timpul de viață al oxigenului singlet, n - indicele de refracție al solventului, în timp ce indicele ref corespunde valorilor probei considerată referință (MeB în EtOH, randament 0.52). Intensitatea fosforescenței este obținută prin extrapolarea la $t=0$ a curbei mono-exponențiale de fitare a cineticii fosforescenței.

În Figura 11 sunt prezentate semnalele de fosforescență rezolvată în timp a oxigenului fotogenerat pentru compusii studiați SWCNT-VP mixed/linked, VP, în soluții de DMF și pentru soluția standard de metilen blue în etanol.

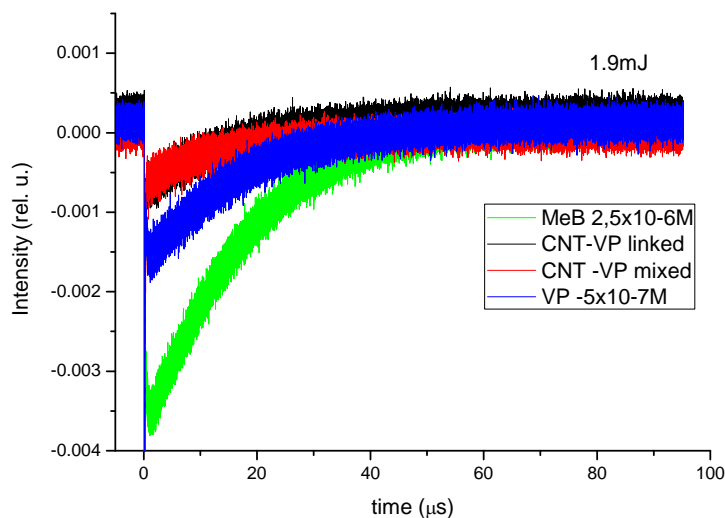


Figura 11

Valorile obținute pentru randamentele quantice de generare a oxigenului singlet pentru compusii studiați au fost $\Phi_m = 0.23$ pentru compusul SWCNT-VP mixed, $\Phi_l = 0.51$ pentru compusul SWCNT-VP linked, $\Phi_{VP} = 0.85$ pentru VP în DMF.

Se observă o valoare mai mare a randamentului de generare pentru compusul legat de nanotuburi și porfirin. Aceasta este o consecință a conjugării: atunci când fotosensibilizatorul este legat la nanotub prin legătura covalentă, generarea de oxigen singlet este mai eficientă decât în cazul în care soluțiile conțin doar amestecul celor 2 componente. Nanotuburile în soluție au un rol de stingere a oxigenului singlet generat de fotosensibilizator (PS). Prin legarea PS de nanotub, efectul de stingere este diminuat.

De asemenea, a fost determinată rata de stingere a oxigenului singlet de către SWCNT. Pentru aceasta au fost determinate valorile timpului de viață al oxigenului singlet pentru diferite amestecuri de SWCNT la concentrații între 0 și 0.5 g/L în soluții de DMF având o concentrație constantă de VP (5×10^{-7} M). Rata de stingere a oxigenului singlet a fost determinată din reprezentarea Stern-Volmer $1/\tau$ versus concentrația SWCNT (Figura 12). S-a obținut astfel o valoare $k = 4.27 \times 10^4 \text{ L g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pentru nanotuburile studiate.

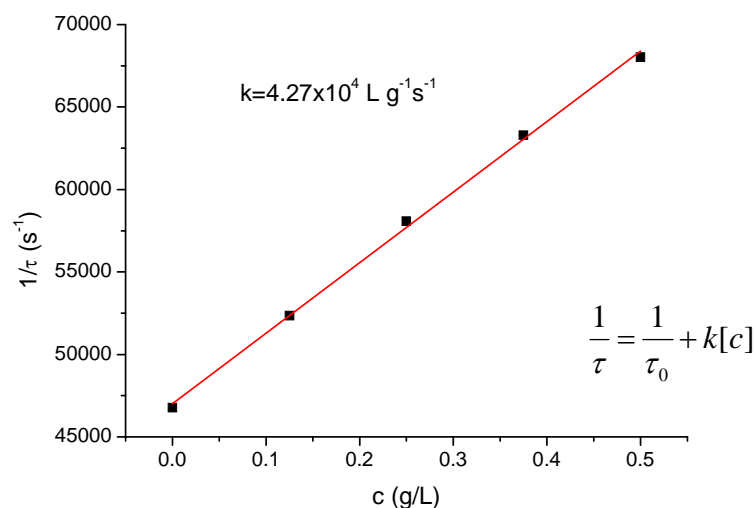


Figura 12

Studiul prin spectroscopie FTIR al compusilor conjugati

Pentru a pune in evidenta formarea compusilor conjugati de SWCNT si porfirine au fost inregistrate spectrele de absorbtie de infrarosiu FTIR ale compusilor si comparate cu cele ale componentelor. Solutiile au fost depuse pe placute de KRS, solventul fiind apoi evaporat. Spectrele au fost inregistrate cu un spectrometru FTIR model Nicolet™ iS™ 50 cu o rezolutie de 4cm^{-1} . In Figura 13 sunt prezentate spectrele inregistrate in domeniul $1800 - 1500\text{ cm}^{-1}$ pentru compusii SWCNT-TPP linked, pentru porfirina TPP si respectiv nanotuburile aminofunctionalizate SWCNT-NH₂.

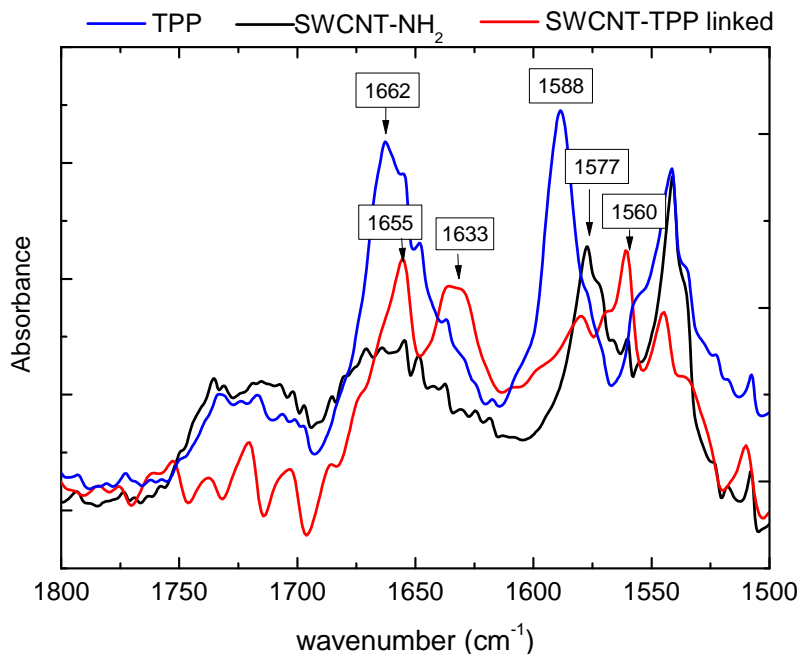


Figura 13

A fost selectat domeniul spectral mentionat pentru a se pune in evidenta modificarile structurale datorate reactiei de carboxilare si formarii legaturii amide intre nanotub si porfirina. Pentru nanotuburile aminofunctionalizate (SWCNT-NH₂) se poate observa banda de vibratie NH₂ prezenta la 1577 cm^{-1} . Aceasta banda dispare in cazul compusului conjugat SWCNT-TPP linked.

Pentru molecula de TPP benzile caracteristice gruparii carboxil sunt prezente la 1662 cm^{-1} (vibratie de intindere C=O) si 1588 cm^{-1} (vibratie O-C=O). Si aceste benzi dispar in produsul conjugat. In plus pentru acest compus apar benzile caracteristice gruparii amida 1633 cm^{-1} (Amida I) si 1560 cm^{-1} (Amida II). Aceste modificari demonstreaza sinteza compusilor conjugati.

Concluzii

In cadrul acestei etape au fost sintetizati si studiatii din punct de vedere fotofizic compusi de tip nanotub-fotosensibilizator. Au fost determinate pentru acestia proprietatile de absorbtie, fotostabilitate, microfluidice, de fluorescenta si de generare de oxigen singlet. Aceasta caracterizare este importanta pentru acesti complexi avand in vedere utilizarea lor ca structuri fotosensibilizatoare cu livrare tintita.