



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMFOSDRU



Fondul Social European
POS DRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI,
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OPOSDRU



UNIVERSITATEA
ALEXANDRU IOAN CUZA
IAȘI

Universitatea “ALEXANDRU IOAN CUZA” Iași
Facultatea de Fizică

Rezumatul tezei de doctorat

*Contribuții la caracterizarea stărilor
moleculare excitate folosind
spectroscopia electronică*

Conducător științific:
Prof. Dr. Dana Ortansa Dorohoi

Doctorand:
Tigoianu Radu Ionuț

2011, Iași

Universitatea "ALEXANDRU IOAN CUZA" Iași

.....

Vă facem cunoscut că în data de **12 septembrie 2011**, ora **11:00**, în Sala **L1**, domnul **Tigoianu Radu Ionuț** va susține, în ședință publică, teza de doctorat:

„Contribuții la caracterizarea stărilor moleculare excitate folosind spectroscopia electronică”

în vederea obținerii titlului științific de doctor în domeniul fundamental **Științe Exacte**, domeniul **Fizică**.

Comisia de examinare a tezei:

Prof. Dr. Dumitru Luca	<i>Președinte</i> Decanul Facultății de Fizică Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași
Prof. Dr. Dana Ortansa Dorohoi	<i>Conducător Științific</i> Facultatea de Fizică Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași
Prof. Dr. Dorina Creangă	<i>Referent</i> Facultatea de Fizică Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași
C.P.I.Dr. Virgil Bărboiu	<i>Referent</i> Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași
Prof. Dr. Simion Aștilean	<i>Referent</i> Facultatea de Fizică Universitatea „Babeș Bolyai” Cluj Napoca

Vă invităm pe această cale să participați la ședința publică de susținere a tezei.

RECTORATUL

Mulțumesc conducătorului științific, prof. univ. dr. Dana-Ortansa Dorohoi, pentru suportul logistic, indicații și sprijinul moral oferite pe parcursul programului de doctorat.

Mulțumesc conducerii proiectului: „Dezvoltarea oportunităților oferite doctoranzilor pentru traiectorii flexibile în carieră”, cu numărul de identificare al contractului: RO08- POSDRU- 6/1.5/S/25, beneficiar: Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” Iași, pentru suportul financiar oferit pe parcursul programului de doctorat.

Mulțumesc de asemenea, domnului dr. Anton Airinei și tuturor colegilor laboratorului “UV- VIS, Fluorescență”, din cadrul Institutului de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” pentru sprijinul acordat în realizarea acestei lucrări.

Întreaga mea recunoștință și considerație se adresează tuturor celor care mi-au fost alături, care m-au susținut și încurajat în toată perioada de doctorat, în special familiei mele.

Cuprins

Partea I. Studiu de literatură

Cap. 1. Introducere	1
1. 1. Argumentarea alegerii temei.....	3
1. 2. Stadiul actual al cercetării în domeniu.....	3
Cap. 2. Tehnici spectrale în domeniul UV- VIS	4
2. 1. Spectroscopia de absorbție.....	4
2. 1. 1. Principii generale.....	4
2. 1. 2. Legea Lambert- Beer.....	6
2. 1. 3. Spectre de absorbție.....	8
2. 1. 4. Aparatura.....	10
2. 2. Spectroscopia de emisie (fluorescență)	14
2. 2. 1. Bazele fizice ale fluorescenței.....	15
2. 2. 2. Intensitatea fluorescenței.....	17
2. 2. 3. Aparatura.....	19
Cap. 3. Modele utilizate în determinarea parametrilor electro-optici ai moleculelor în stări excitate și studiul proceselor de stingere a fluorescenței	21
3. 1. Modelul celular Abe.....	21
3. 2. Teoria Bakhshiev.....	24
3. 3. Mecanisme de stingere.....	25
3. 3. 1. Teoria stingerii dinamice.....	25
3. 3. 2. Teoria stingerii statice.....	26
3. 3. 3. Stingerea dinamică și statică combinată.....	27

Partea a II a. Contribuții personale

Cap. 4. Caracterizarea primei stări vibronice excitate a unor compuși cu electroni π delocalizați prin efecte solvatocromice.....	29
4. 1. Estimarea parametrilor electro- optici ai antracenui folosind modelul Abe.....	29
4. 2. Efectul de solvent asupra stingerii fluorescenței antracenui cu alil 2,4-dinitrofenil eter (DNE).....	46
4. 3. Utilizarea teoriei Bakhshiev pentru descrierea efectului de solvent asupra tranziției pur electronice a unor derivați ai antracenui.....	58
4. 4. Influența solvenților asupra derivatului maleimidic (MIAzo).....	63
Cap. 5. Caracterizarea mecanismelor de stingere a fluorescenței unor compuși cu structură arileniminică.....	70
5. 1. Determinarea timpului de viață în stare excitată a unor oligomeri cu structură arileniminică prin mecanisme de stingere a fluorescenței.....	70
5. 2. Stingerea fluorescenței triptofanului (Trp) și 4,4'-diaminostilbenului (DAS), utilizând drept agent de stingere alil 2,4-dinitrofenil eter (DNE).....	88
5. 3. Determinarea randamentului cuantic al unor oligomeri cu structură arileniminică studiați.....	98
Concluzii.....	107
Anexă.....	110
Prescurtări utilizate în text.....	117
Bibliografie.....	120
Lista de publicații.....	133

Cap. 1. Introducere

Interesul în studiul interacțiunilor intermoleculare este crescut în lume și în România, datorită numărului de informații care se pot obține: efecte de solvent, tipuri de interacțiuni, parametri electro-optici: polarizabilitate și moment de dipol, etc. Aceste efecte pot fi evidențiate utilizând diverse modele teoretice și numeroase tehnici de investigare: absorbție, emisie, etc.

Astfel, studiul interacțiunilor intermoleculare prezintă o gamă largă de aplicații utilizate în diverse domenii: medicină, chimie, fizică, etc.

Metodele spectrale pot oferi informații valoroase privind substanțele, de exemplu: compoziția (concentrații, componenți), viteze de reacție, constante de echilibru (distanțe între atomi, între plane de atomi, energii de legătură).

Atât spectrele de emisie, cât și cele de absorbție se pot utiliza în analiza calitativă, deoarece, oferă informații privind substanțele emițătoare sau absorbante. Cunoașterea intensității liniilor spectrale sau a benzilor permite o analiză cantitativă.

În prezenta lucrare ne propunem să utilizăm Spectroscopia electronică de absorbție și de emisie în scopul estimării unor parametri electro- optici din starea excitată a moleculelor studiate.

Teza intitulată “Contribuții la caracterizarea stărilor moleculare excitate folosind spectroscopia electronică” este structurată în două părți.

Prima parte sintetizează date din literatură referitoare la studiul actual al aplicațiilor spectroscopiei electronice de absorbție și de emisie vizând determinarea parametrilor electro- optici ai moleculelor spectral active în stare excitată în baza modelelor teoretice existente (modelul Abe, Bakhshiev). Este actualizată și literatura privind procesul de stingere a emisiei de fluorescență, cu referire la mecanismele de stingere posibile: stingere statică, transfer de energie, transfer de electroni, etc.

Partea a doua cuprinde contribuțiile originale, experimentale și teoretice referitoare la efectele de solvent și determinare de parametri electro- optici precum și asupra stingerii emisiei unor fluorofori nou sintetizați: stingerea fluorescenței unor oligomeri cu structură arileniminică, procese de stingere a fluorescenței, determinarea timpului de viață teoretic, determinarea timpului de viață experimental și randamentul cuantic.

Astfel, în cele două părți sunt cuprinse cinci capitole, urmate de concluzii, anexă, prescurtări utilizate în text și bibliografie.

Cap. 1. Introducere, în care este prezentată argumentarea alegerii temei precum și stadiul actual al cercetării în domeniu.

Cap. 2. Tehnici spectrale în domeniul UV- VIS, unde este prezentată spectroscopia de absorbție și de fluorescență cu principii de bază, legi de guvernare, aparatură, caracteristici.

Cap. 3. Modele utilizate în determinarea parametrilor electro-optici ai moleculelor în stări excitate și studiul proceselor de stingere a fluorescenței.

În acest capitol este utilizat modelul Abe pentru determinarea parametrilor electro-optici ai moleculelor în stări excitate, teoria Bakhshiev pentru a evidenția tipuri de interacțiuni universale existente (dispersie, orientare și inducție) și sunt prezentate procesele și mecanismele de stingere a fluorescenței.

Cap. 4. Caracterizarea primei stări vibronice excitate a unor compuși cu electroni π delocalizați prin efecte solvatocromice.

S-a utilizat modelul Abe în vederea determinării parametrilor electro-optici ai antracenului în stare excitată, precum și teoria Bakhshiev în cazul unor derivați ai antracenului (9, 10 DCA, 9 NA) și influența solvenților asupra derivatului maleimidic (MIAzo). De asemenea, au fost studiate procesele și mecanismele de stingere a fluorescenței antracenului, precum și determinarea constantelor de proces.

Cap. 5. Caracterizarea mecanismelor de stingere a fluorescenței unor compuși cu structură arileniminică.

Au fost investigate procesele și mecanismele de stingere a fluorescenței unor compuși cu structură arileniminică, precum și determinarea constantelor de proces, a timpului de viață în stare excitată și a randamentului cuantic. De asemenea, stingerea fluorescenței triptofanului (Trp) și 4,4'-diaminostilbenului (DAS) a fost studiată utilizând drept agent de stingere alil 2,4-dinitrofenil eter (DNE).

Cap. 3. Modele utilizate în determinarea parametrilor electro-optici ai moleculelor în stări excitate și studiul proceselor de stingere a fluorescenței

3. 1. Modelul celular Abe

Investigarea stării lichide prin mijloacele spectroscopiei poate fi realizată utilizând molecule spectral active, introduse în concentrație foarte mică, în calitate de sonde, în lichidul pur.

Teoriile privitoare la influența solventului asupra spectrelor electronice exprimă deplasările spectrale în funcție de parametri optici și electrici ai solvenților și de parametri microscopici ai moleculei spectral active. Aceste teorii pot fi utilizate pentru a estima parametrii electro-optici ai moleculei spectral active [12- 18, 35].

O teorie modernă care descrie influența solvenților asupra spectrelor electronice a fost dezvoltată de către T. Abe [12, 14, 15] conform relației (34).

$$[\mu_e^2(u) - \mu_g^2(u)] + a\alpha_e(u) = b; \quad (34)$$

unde:

$$a = \frac{\mu_g^2(v) + \frac{3}{2} I_g(v)\alpha_g(v) \frac{I_g(u) - hc\nu_{\text{lichid}}}{I_g(v) + I_g(u) - hc\nu_{\text{lichid}}}}{4\pi N_A \frac{M_V}{\rho_V} \left[\frac{2(\epsilon_v - n_v^2)(2\epsilon_v + n_v^2)}{\epsilon_v(n_v^2 + 2)^2} + \frac{n_v^2 - 1}{n_v^2 + 2} \right]}; \quad (35)$$

$$b = \frac{-\frac{\nu_{\text{lichid}} - \nu_{\text{vapori}}}{C} + \mu_g^2(v) \cdot \alpha_g(u) + \frac{3}{2} \alpha_g(v)\alpha_g(u) \frac{I_g(u)I_g(v)}{I_g(v) + I_g(u)}}{\frac{3}{4\pi N_A} \frac{M_V}{\rho_V} \left[\frac{2(\epsilon_v - n_v^2)(2\epsilon_v + n_v^2)}{\epsilon_v(n_v^2 + 2)^2} + \frac{n_v^2 - 1}{n_v^2 + 2} \right]}; \quad (36)$$

În relațiile (35) și (36) intervin următorii parametrii: I potențialul de ionizare, ϵ și n permitivitate electrică și indicele de refracție al solventului, ρ densitatea solventului, M masa moleculară a solventului, C o constantă, N_A numărul lui Avogadro.

Din relația (34) rezultă că se poate stabili o dependență liniară între mărimile “a” și “b”. În această dependență $\alpha_e(u)$ reprezintă panta dreptei, iar $[\mu_e^2(u) - \mu_g^2(u)]$ tăietura în ordonată.

3. 2. Teoria Bakhshiev

O teorie clasică a influenței mediului asupra frecvenței tranzițiilor electronice ce se datoresc interacțiunilor dipolare între molecula solvită și moleculele solventului a fost elaborată de către Bakhshiev [21, 25]. De asemenea, Bakhshiev consideră că în lichide, interacțiunile intermoleculare pot fi clasificate în: interacțiuni de orientare, interacțiuni de dispersie și interacțiuni de inducție. Energiile corespunzătoare acestor interacțiuni sunt exprimate cu ajutorul momentului dipolar al moleculei în starea fundamentală, respectiv excitată.

Interacțiunile universale produc deplasări ale moleculei spectral active în soluții binare. În teoria lui Bakhshiev sunt prezentate aceste interacțiuni universale asupra spectrelor pur electronice, conform relației (38).

$$\nu_{00} = \frac{\nu_{abs} + \nu_{fl}}{2} \quad (37)$$

În relația (37) ν_{abs} este frecvența în maximul benzi de absorbție și ν_{fl} este frecvența în maximul benzi de fluorescență.

$$hc\bar{\nu}_{00sol} = hc\bar{\nu}_{00vap} + \frac{2\mu_g(\mu_g - \mu_e)}{r^3} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{(\mu_g - \mu_e)^2}{r^3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \Delta\bar{\nu}_{ind-pol}. \quad (38)$$

În relația (38), h este constanta Planck, c - viteza luminii în vid, indicii “sol” și “vap” se referă la starea lichidă și de vapori, $\Delta\bar{\nu}_{ind-pol}$ sunt deplasări spectrale suplimentare date de interacțiuni de inducție- polarizație, n și ϵ sunt indicii de refracție respectiv permitivitatea electrică a solvenților, μ_g și μ_e sunt momentele dipolare în stare fundamentală și excitată ale moleculei spectral active, r reprezintă raza moleculei spectral active.

Relația (38) mai poate fi scrisă și sub forma:

$$hc\bar{\nu}_{00sol} = hc\bar{\nu}_{00vap} + C_1 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} + C_2 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \Delta\bar{\nu}_{ind-pol}. \quad (39)$$

unde coeficienții C_1 și C_2 depind numai de momentele dipolare ale moleculei spectral active.

3. 3. Mecanisme de stingere

3. 3. 1. Teoria stingerii dinamice

Stingerea dinamică a fluorescenței este descrisă de ecuația Stern- Volmer [52-64]:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \cdot \tau_0 \cdot C \quad (40)$$

În această ecuație I_0 și I sunt intensități ale fluorescenței în absența și prezența stingătorului, k_q este constanta bimoleculară de stingere, τ_0 este timpul de viață al fluoroforului în absența stingătorului și C reprezintă concentrația stingătorului.

Constanta de stingere Stern- Volmer este dată de relația:

$$K_D = k_q \cdot \tau_0 \quad (41)$$

3. 3. 2. Teoria stingerii statice

Procesul de stingere poate avea loc ca rezultat al formării unui complex în stare excitată nefluorescent între fluorofor și stingător. Când acest complex absoarbe lumină, revine imediat în starea fundamentală fără a emite un foton [3, 5].

Pentru stingerea statică dependența intensității de fluorescență de concentrația stingătorului derivă prin considerarea constantei de asociere (K_S) pentru complexul format conform relației (46)

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_S \cdot C \quad (46)$$

3. 3. 3. Stingerea dinamică și statică combinată

În multe cazuri fluoroforul poate fi stins atât prin ciocniri cât și prin formarea unui complex cu stingătorul [3, 84].

Matematic relația poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{I_0}{I} = (1 + K_D \cdot C) \cdot (1 + K_S \cdot C) \quad (47)$$

Această modificare de la ecuația Stern- Volmer este de ordin doi în C [3].

Relația de mai sus poate fi scrisă sub forma:

$$\left(\frac{I_0}{I} - 1\right) / C = K_S + K_D + K_S \cdot K_D \cdot C \quad (49)$$

Astfel utilizând constanta aparentă de stingere K_{app} , relația de mai sus devine:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{app} \cdot C \quad (50)$$

Grafic K_{app} în funcție de C ne conduce la rezolvarea unui sistem de două ecuații cu două necunoscute: K_S , K_D .

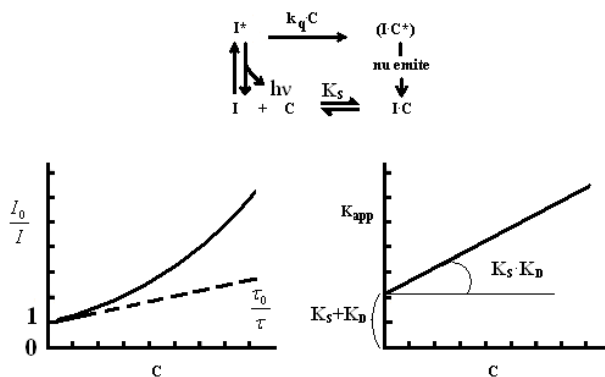


Figura 23. Stingerea dinamică și statică combinată

Conform relației (49), tăietura la ordonată este egală cu $K_S + K_D$, iar panta dreptei cu $K_S \cdot K_D$ (fig. 23).

Cap. 4. Caracterizarea primei stări vibronice excitate a unor compuși cu electroni π delocalizați prin efecte solvatocromice

4. 1. Estimarea parametrilor electro- optici ai antracenului folosind modelul Abe

Scopul acestui subcapitol este de a verifica aplicabilitatea modelului Abe în studierea influenței de solvent asupra spectrelor de absorbție și de fluorescență ale antracenului (fig. 24, 25) precum și de a determina momentul de dipol și polarizabilitatea moleculei de antracen în stările vibronice excitate pe baza acestui model.

Influența solventului asupra spectrelor electronice de absorbție și de fluorescență ne oferă informații prețioase referitor la unele proprietăți fizico- chimice cum ar fi momentul de dipol și polarizabilitatea în stări electronice responsabile de apariția benzilor electronice.

Schimbările în solvent sunt asociate cu schimbările în constanta dielectrică, polaritatea sau polarizabilitatea mediului înconjurător ale moleculei spectral active.

Solvenții influențează diferit molecula spectral activă în starea fundamentală și excitată. Prin urmare, analiza efectului solvatochromic este utilă în studiul stărilor excitate ale moleculelor de acest fel, în special în cazul când interacțiunile intermoleculare în starea electronică fundamentală a moleculei spectrale active sunt neglijabile.

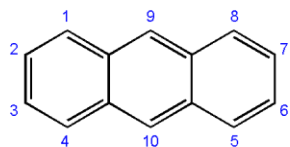


Figura 24

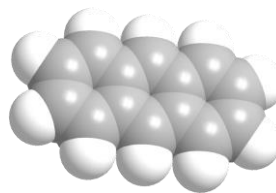


Figura 25

Antracenu este o moleculă plană, complexă, având trei axe de simetrie C_2 . Antracenu aparține grupului punctual de simetrie D_{2h} , prin urmare are moment de dipol nul în starea electronică fundamentală [1].

Utilizări:

Antracenu este un semiconductor organic utilizat ca un scintilator pentru detectoare de fotoni de energie mare, electroni și particule alfa. Materiale plastice, cum ar fi poliviniltoluenul poate fi dopat cu antracenu pentru a produce un scintilator de plastic care poate fi utilizat în dozimetria de radioterapie.

De asemenea, este utilizat în conservanți pentru lemn, insecticide și materiale de acoperire.

Benzile electronice ale antracenu sunt atribuite conform cu:

- la tranziția: ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{2u}$, apare banda α dinspre λ mari în vizibil, bandă cu structură vibronică, de intensitate mică, $\log \epsilon \approx 4$.
- la tranziția: ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{3u}$, apare banda β din U.V., $\log \epsilon > 5$.

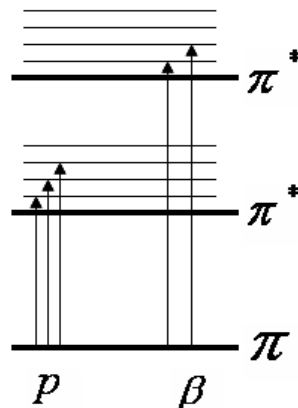


Figura 27. Benzile electronice ale antracenuului

Benzile p din spectrele de absorbție și de fluorescență ale antracenuului au structuri vibraționale similare. Banda electronică de absorbție β din U.V este mai intensă decât banda p și de obicei are două componente vibraționale (fig. 27).

Analiza benzilor vibronice din banda electronică p indică creșterea polarizabilității antracenuului prin excitare, precum și faptul că molecula devine dipolară în stare excitată [17, 18].

Spectrele de absorbție au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru: Specord M42, Carl Zeiss Jena, iar spectrele de fluorescență cu spectrofluorimetrul: PerkinElmer LS 55, în cuve de cuarț, de grosime 1 cm. Indicii de refracție ai solvenților au fost mășurați cu refractometrul Abbe iar RL Oehme DK (7 MHz) a fost utilizat pentru a măsura permitivitatea electrică. Solvenții utilizați în acest studiu (tab. 3, 4) sunt solvenți pentru spectroscopie și au fost purificați prin metode cunoscute pentru a elimina urmele de apă [130].

Utilizând drept moleculă spectral activă antracenuul și un număr de 23 de solvenți, în tabelul 3 sunt prezentate valorile maximelor benzilor vibronice ale antracenuului măsurate în spectrul electronic de absorbție.

Tabel 3. Numerele de undă în cm^{-1} , în maximele componentelor vibronice din vizibil ale spectrul electronic de absorbție al antracenuului

Nr.	Solvent	abs.2 (cm^{-1})	abs.3 (cm^{-1})	abs.4 (cm^{-1})	abs.5 (cm^{-1})
1.	hexan	31056	29586	28169	26810
2.	heptan	30912	29542	28090	26667
3.	ciclopentan	31056	29762	28169	26667
4.	ciclohexan	30864	29499	28090	26596
5.	decalina	30960	29412	28090	26667
6.	dioxan	30769	29412	27933	26455
7.	CCl_4	30769	29240	27778	26316
8.	eter etilic	30912	29542	28090	26667
9.	cloroform	30675	29240	27855	26455
10.	etil acetat	30864	29455	28050	26596
11.	ac. metil	30860	29410	28020	26600
12.	diclormetan	30769	29412	27778	26596
13.	dicloretan	30769	29412	27778	26667
14.	1-butanol	30864	29412	28011	26596
15.	alc. izobut.	30860	29440	28050	26600
16.	2-propanol	30911	29499	28090	26631
17.	acetona	-	29412	28050	26596
18.	1-propanol	30860	29410	28090	26600
19.	etanol	30864	29499	28090	26596
20.	metanol	30960	29586	28090	26667
21.	dmf	30675	29240	27816	26420
22.	acetonitril	30864	29499	28090	26596
23.	dmsO	30534	29154	27701	26316

În tabelul 4 sunt prezentate maximele benzilor vibronice ale antracenuului măsurate în spectrul electronic de emisie.

Tabel 4. Numerele de undă în cm^{-1} , ale componentelor vibronice din spectrul de fluorescență al antracenuului

Nr.	Solvent	fl.1 (cm^{-1})	fl.2 (cm^{-1})	fl.3 (cm^{-1})	fl.4 (cm^{-1})
1.	hexan	26178	25126	23697	22321
2.	heptan	26031	25071	23690	22305
3.	ciclopentan	26110	25000	23640	22272
4.	ciclohexan	25907	25000	23585	22222
5.	decalina	25974	24938	23529	22173
6.	dioxan	26042	24876	23364	21234
7.	CCl_4	25773	24691	23310	22026
8.	eter etilic	25840	25063	23697	23214
9.	cloroform	25641	24631	23364	22026
10.	etil acetat	25974	25000	23585	22247
11.	ac. metil	26160	25000	23640	22320
12.	diclormetan	25840	24752	23419	22075
13.	diclorețan	25773	24752	23364	22026
14.	1-butanol	26042	24938	23585	22222
15.	alc. izobut.	26150	25010	23640	22270
16.	2-propanol	26151	25015	23657	22291
17.	acetona	25912	24942	23575	22233
18.	1-propanol	26220	25000	23620	22270
19.	etanol	26178	25000	23585	22321
20.	metanol	26178	25000	23696	22321
21.	dmf	25814	24760	23380	22056
22.	acetonitril	26042	24876	23585	22173
23.	dmsO	25600	24622	23232	21953

Efectele de solvent sunt evidențiate în tabelele 3 și respectiv 4 prin valori diferite ale numerelor de undă corespunzătoare maximelor benzilor vibronice ale antracenuului în diverși solvenți.

Presupunând că toate moleculele din soluție sunt sferice și între ele există doar interacțiuni Van der Waals, teoria T. Abe poate fi aplicată în acest caz pentru a verifica aplicabilitatea studiului influenței de solvent asupra benzilor vibronice de absorbție și de fluorescență ale antracenui.

Modelul Abe a fost aplicat cu scopul de a se verifica aplicabilitatea studiului influenței de solvent asupra benzilor vibronice de absorbție și de fluorescență ale antracenui (tab. 3, 4).

În figurile 31 și 32 sunt reprezentate spectrele de absorbție și de fluorescență ale antracenui înregistrate utilizând solvenții: ciclohexan, cloroform și dioxan. Efectul acestor solvenți este evidențiat prin deplasarea maximelor benzilor vibronice în funcție de natura solventului atât în spectrele de absorbție cât și în cele de fluorescență.

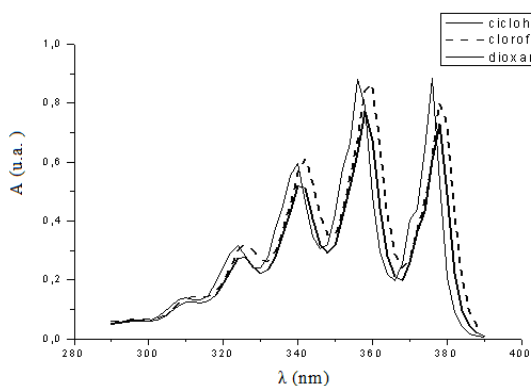


Figura 31. Diagrama spectrelor de absorbție ale antracenui în ciclohexan, cloroform, dioxan

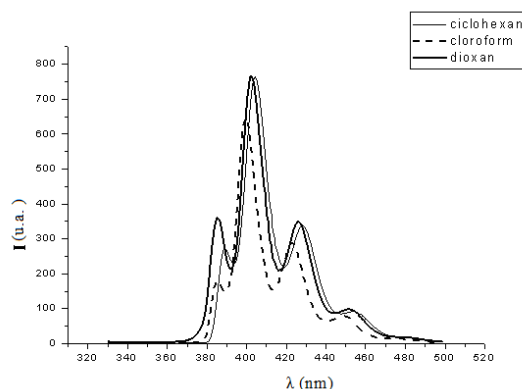


Figura 32. Diagrama spectrelor de fluorescență ale antracenui în ciclohexan, cloroform, dioxan

În acest scop, coeficienții “a” și “b” au fost calculați și apoi au fost reprezentați grafic în planul (a,b). Dependențele acestor parametri “a” și “b” sunt ilustrate în figurile 33, 39, pentru componentele de vibrație ale benzii de fluorescență și de absorbție din vizibil ale antracenui. A fost evidențiată dependența liniară de tipul (34) între “a” și “b”. În relația (34), $\alpha_e(u)$ reprezintă panta și $\mu_e^2(u) - \mu_g^2(u)$ reprezintă tăietura la ordonată pentru dreapta obținută (fig. 33, 39). Având în vedere simetria D_2 a moleculei de antracen, momentul de dipol electric permanent în stare fundamentală este zero. Deci, numai primul termen din diferența pătratelor momentelor de dipol este diferit de zero,

astfel încât, în cazul antracenului, tăietura la ordonată a dreptelor obținute din figurile 33, 39 este egală cu $\mu_e^2(u)$.

Atunci când momentul electric dipolar în starea fundamentală a moleculei spectral active este cunoscut (nul pentru antracen), momentul electric de dipol în stare excitată poate fi estimat în baza modelului Abe a lichidelor simple, utilizând relația (34).

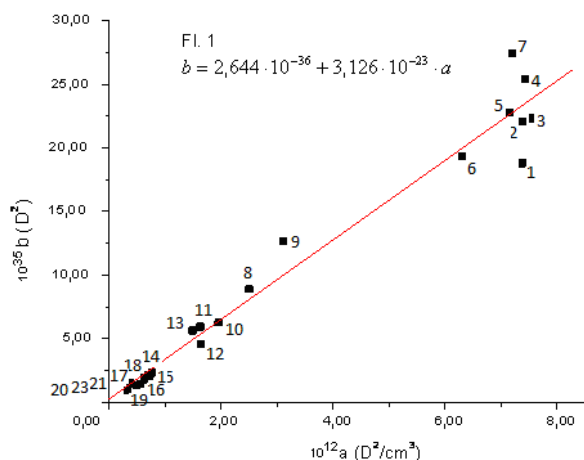


Figura 33. **b** în funcție de **a** din relația (34), pentru banda vibronică 26000 cm^{-1} , fluorescență

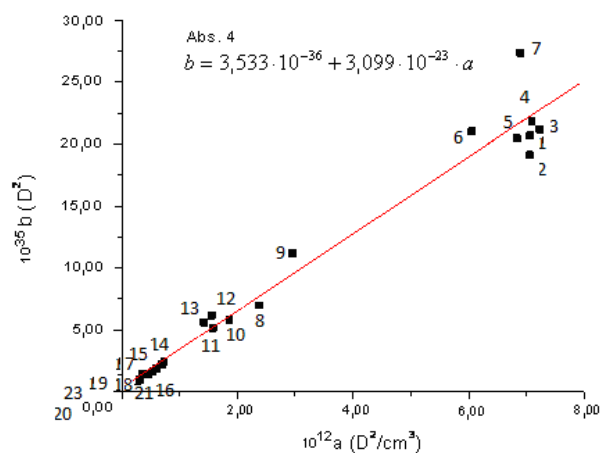


Figura 39. **b** în funcție de **a** din relația (34), pentru banda vibronică $27000\text{-}28000\text{ cm}^{-1}$, absorbție

În tabelul 7 sunt listați parametrii microscopici: α_e și μ_e în stare electronică excitată a moleculei de antracen determinați aplicând modelul Abe componentelor de vibrație din spectrele de fluorescență și de absorbție ale antracenului. Din tabelul 7 rezultă o variație a momentului dipolar și a polarizabilități antracenului prin excitație, cu numărului de undă în maximul componentelor vibronice ale spectrului de fluorescență și de absorbție. În limitele aproximației în care modelul T. Abe a fost dezvoltat, valorile obținute pentru momentul dipolar și polarizabilitatea antracenului în nivelele de vibrație a primei stări electronice excitate pot fi considerate ca fiind în bună concordanță cu structura moleculară.

Tabel 7. Determinarea unor parametrii electro- optici în cazul absorbției și fluorescenței antracenuului

Nr.	Banda (cm^{-1})	$\alpha_e(\text{cm}^3)$	$\mu_e(D)$
1.	Fl. Banda 22000	$190,17 \cdot 10^{-25}$	1,86
2.	Fl. Banda 23000	$270,82 \cdot 10^{-25}$	1,41
3.	Fl. banda 24000-25000	$241,08 \cdot 10^{-25}$	1,87
4.	Fl. banda 26000	$312,66 \cdot 10^{-25}$	1,62
5.	Abs. banda 27000-28000	$309,90 \cdot 10^{-25}$	1,87
6.	Abs. banda 29000	$215,02 \cdot 10^{-25}$	2,18
7.	Abs. banda 30000-31000	$232,98 \cdot 10^{-25}$	2,31

Antracenuul este o moleculă nepolară, caracterizată de o polarizabilitate mare datorită delocalizării electronilor π , determinând o interacțiune importantă între mișcarea de vibrație și norul electronic. Această interacțiune determină structura de vibrație a spectrului electronic al antracenuului datorită redistribuției intermoleculare a excesului de energie de vibrație [132]. Antracenuul este o moleculă complexă pentru care regula de selecție $\Delta v = \pm 0, 1$ (v - număr cuantic de vibrație) pentru tranzițiile de vibrație este afectată mai ales datorită interacțiunilor puternice dintre mișcările electronului și nucleu.

Benzile electronice în vizibil (absorbție și fluorescență) au fost atribuite [1] tranziției de tipul ${}^1A_g \leftrightarrow {}^1B_{2u}$ (banda de tip p) cu momentul de dipol al tranziției polarizat de-a lungul axei scurte din planul molecular [18].

4. 2. Efectul de solvent asupra stingerii fluorescenței antracenuului cu alil 2,4-dinitrofenil eter (DNE)

În acest subcapitol am studiat procesul de stingere al antracenuului la temperatura camerei, utilizând drept agent de stingere: alil 2,4-dinitrofenil eter (fig. 40) în diverși solvenți (etanol, metanol, cloroform, dmf, dmsu, 1- butanol, 1- propanol), pentru a înțelege natura mecanismului de stingere.

Stingerea fluorescenței este o metodă importantă pentru studiul stărilor energetice excitate.

Stingerea fluorescenței antracenului în soluție prin diverși agenți de stingere (alcani halogenați, amine alifaticе, fulerena C60, anilină, anhidridă maleică, etc.) a fost studiată prin metodele spectroscopiei de fluorescență statică și în timp real (time-resolved). Dar există câteva rapoartări în literatura de specialitate referitoare la stingerea fluorescenței antracenului de către compuși nitroaromatici.

Spectrele de absorbție au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru: Specord 200, în cuve de cuarț, de grosime 1 cm, spectrele de fluorescență au fost înregistrate cu spectrofluorimetrul: Perkin Elmer LS 55 folosind cuve de cuarț, de grosime 1 cm.

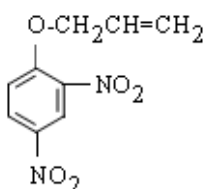


Figura 40. Alil 2,4-dinitrofenil eter - DNE

Mecanismul de stingere a fluorescenței este descris de ecuația Stern- Volmer:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv} \cdot C \quad (52)$$

Intensitățile de fluorescență I_0 și I au fost măsurate în absența și prezența stingătorului la diferite concentrații.

Reprezentările grafice I_0/I în funcție de C pentru diverși solvenți sunt prezentate în figura 41, dependența acestora fiind neliniară.

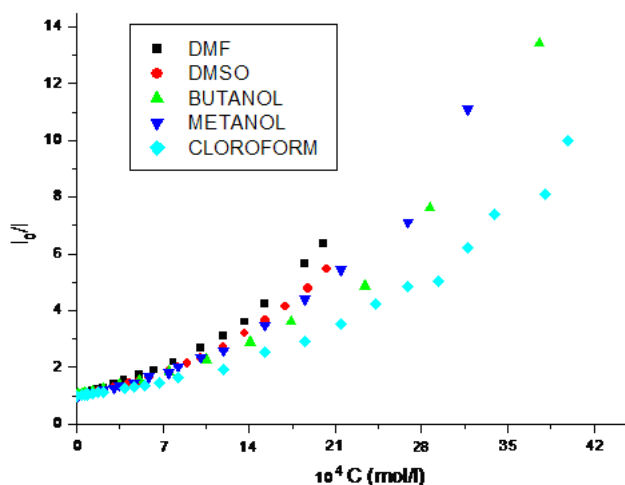


Figura 41. Caracteristica Stern- Volmer pentru antracen în diverși solvenți

Există o metodă prin care putem cuantifica rata transferului de energie donor-acceptor, anume modelul sferei efective de stingere, o aproximare a modelului original introdus de Perrin în 1924 [134- 136].

În modelul Perrin, orice moleculă excitată (fluorofor) aflată în sfera de rază R_p de la un stingător (acceptor) este dezexcitată complet și instantaneu.

Conform modelului Perrin avem:

$$\ln \frac{I_0}{I} = K_p \cdot C \quad (53)$$

$$K_p = V_p \cdot N_A \quad (54)$$

Reprezentând grafic $\ln(I_0/I)$ în funcție de C , obținem o dependență liniară.

În figura 42 este reprezentată stingerea fluorescenței antracenului în etanol. Intensitatea fluorescenței scade cu creșterea concentrației de stingător DNE, C . Acest fapt demonstrează eficiența stingătorului.

Eficiența procesului de stingere a fost de 93% și este calculată cu ajutorul relației:

$$\eta = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \cdot 100\% \quad (55)$$

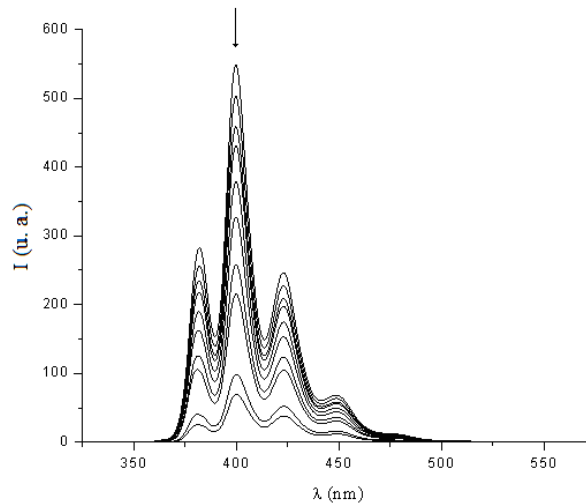


Figura 42. Stingerea fluorescenței antracenului în etanol cu diverse concentrații de stingător DNE

(0; $8,88 \cdot 10^{-5}$; $2,19 \cdot 10^{-4}$; $3,05 \cdot 10^{-4}$; $4,3 \cdot 10^{-4}$; $5,53 \cdot 10^{-4}$;
 $8,29 \cdot 10^{-4}$; $1,2 \cdot 10^{-3}$; $2,45 \cdot 10^{-3}$; $2,71 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

Constanta de stingere (K_p) a fost determinată pentru toți solvenții utilizați, raza Perrin (R_p) a fost calculată din panta dreptei $\ln(I_0/I)$ în funcție de C (fig. 43, 49). De asemenea, raza donorului (fluoroforului- antracen) și a acceptorului (stingătorul) a fost calculată (tab. 9).

Modelul Perrin a fost utilizat pentru a interpreta transferul neradiativ de energie [3].

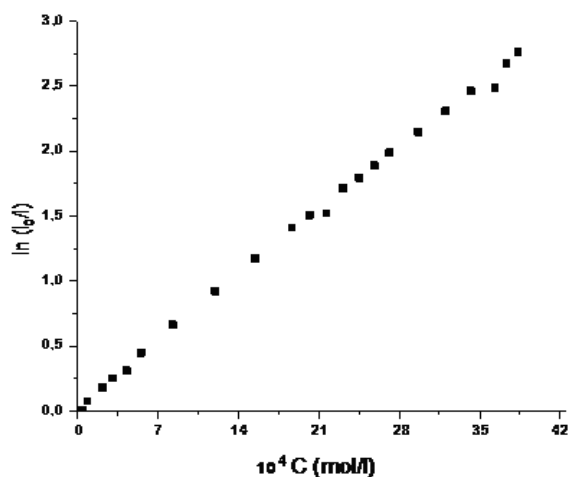


Figura 43. $\ln(I_0/I)$ în funcție de C pentru antracen în etanol- DNE

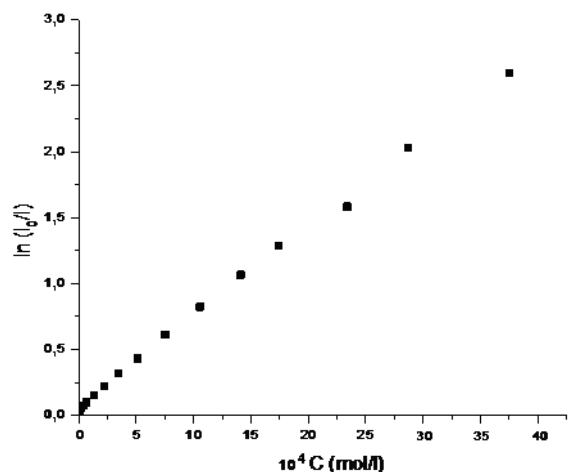


Figura 49. $\ln(I_0/I)$ în funcție de C pentru antracen în 1-butanol- DNE

Tabel 9. Constante de stingere pentru antracen

Nr.	Proba	K_p (l/mol)	$10^{21} \cdot V_p$ (cm^3)	R_p (Å)	R_D $C_{14}H_{10}$ (Å)	R_A DNE (Å)	$R_A + R_D - R_p$ (Å)
1.	Antracen- etanol	723,06	1,20466	6,6004	3,8	4,03	1,2295
2.	Antracen - metanol	776,08	1,29299	6,7579	3,8	4,03	1,0720
3.	Antracen - cloroform	575,17	9,58265	6,1156	3,8	4,03	1,7143
4.	Antracen - DMF	952,32	1,58662	7,2350	3,8	4,03	0,5949
5.	Antracen - DMSO	840,38	1,40012	6,9396	3,8	4,03	0,8903
6.	Antracen - 1-propanol	724,88	1,20769	6,6059	3,8	4,03	1,2240
7.	Antracen - 1-butanol	708,72	1,18077	6,5565	3,8	4,03	1,2734

Din tabelul 9 se observă:

- $R_p > R_D$ condiție cerută de teoria modelului Perrin și îndeplinită.
- constanta de stingere K_p depinde de natura solventului.
- volumul sferei Perrin V_p depinde de natura solventului.

Utilizând un accesoriu de termostatare s-a efectuat stingerea fluorescenței antracenului la diverse temperaturi și în diverși solvenți (fig. 50, 51).

Din figurile 50, 51 se constată că nu există deosebiri în privința constantelor de stingere și a mecanismului de stingere la diferite temperaturi.

Astfel, putem spune că stingerea fluorescenței antracenului cu DNE este independentă de temperatură.

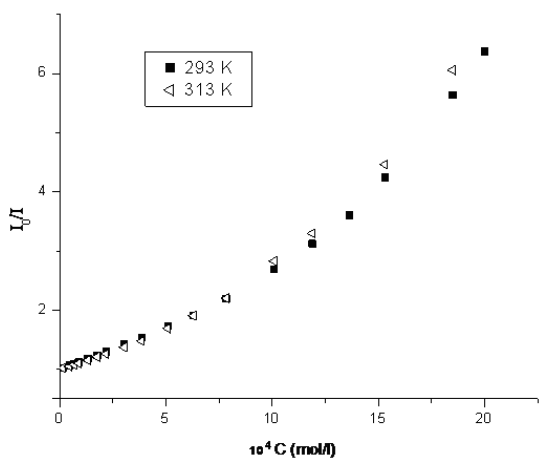


Figura 50. Caracteristica Stern-Volmer pentru antracene în DMF la diferite temperaturi

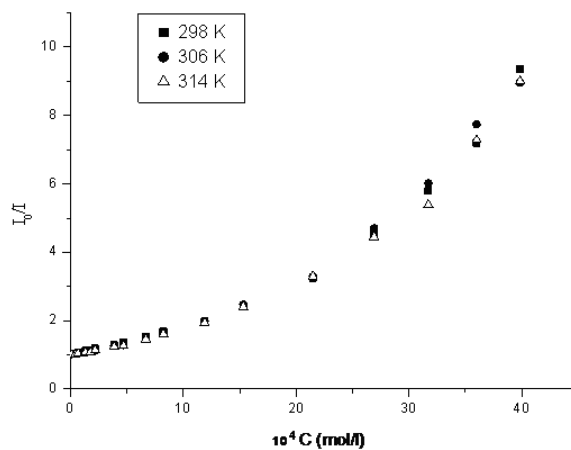


Figura 51. Caracteristica Stern-Volmer pentru antracene în cloroform la diferite temperaturi

Un alt model aplicat în acest studiu este modelul sferei de acțiune, conform ecuației:

$$\left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \frac{1}{C} = K'_{sv} \frac{I}{I_0} + (1 - W) \frac{1}{C} \quad (56)$$

În care W se poate determina utilizând relația:

$$W = e^{-Vc} \quad (57)$$

unde: W reprezintă o fracțiune a stării excitate, V este volumul sferei de acțiune.

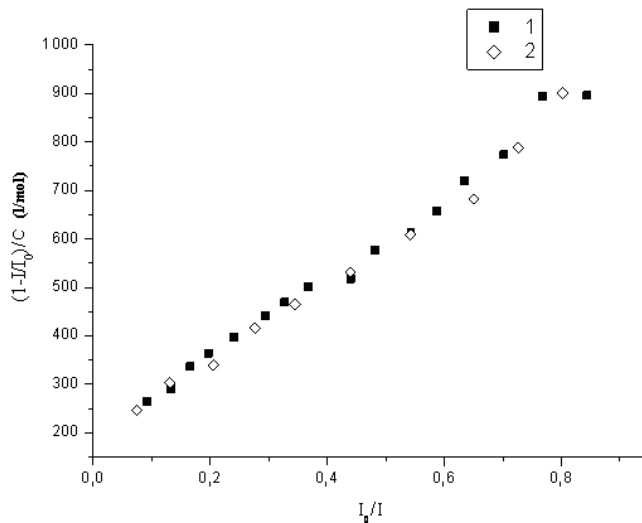


Figura 53. Reprezentarea $(1 - \frac{I}{I_0}) \frac{1}{C}$ în funcție de $\frac{I}{I_0}$ pentru antracen stins cu DNE în:

(1) 1-propanol, (2) 1-butanol

Reprezentarea $(1 - \frac{I}{I_0}) \frac{1}{C}$ în funcție de $\frac{I}{I_0}$ este redată în figura 53 și este liniară în: 1- propanol și 1- butanol.

Constanta de stingere (K'_{sv}) a fost calculată cu ajutorul relației 56 pentru cei doi solvenți: 1-propanol și 1-butanol, obținând valorile de 950,8 și 791,7 l/mol.

Reprezentând $\ln(1/W)$ în funcție de C (fig. 54) obținem o dependență neliniară. Această dependență ne sugerează faptul că modelul nu poate fi aplicat în acest caz.

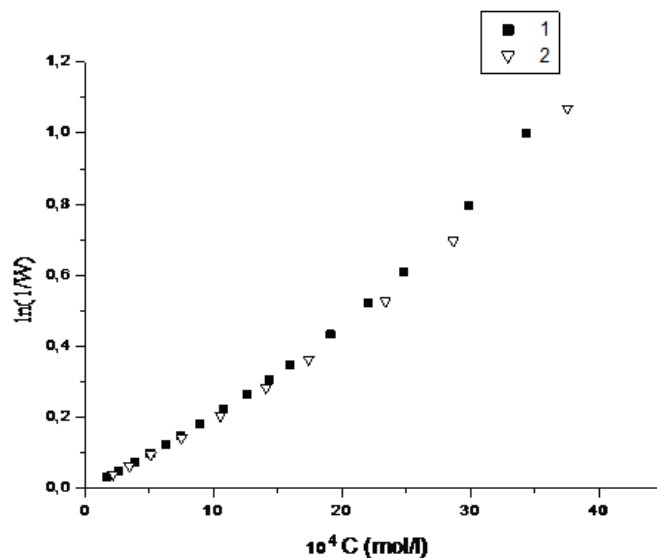


Figura 54. Reprezentarea $\ln(1/W)$ în funcție de C pentru antracen stins cu DNE în: (1) 1-propanol, (2) 1-butanol

Concluzii:

Mecanismele de stingere: dinamică, statică ale antracenui cu DNE în diferiți solvenți au fost studiate.

Au fost determinați parametri procesului de stingere conform modelului static Perrin.

Neliniaritatea punctelor Stern- Volmer a fost interpretată cu ajutorul modelului sferei de acțiune.

4. 3. Utilizarea teoriei Bakhshiev pentru descrierea efectului de solvent asupra tranziției pur electronice a unor derivați ai antracenui

Efectul solvatocromic în unele soluții ale derivaților de antracen a fost studiat prin estimarea contribuției fiecărui tip de interacțiune universală [21, 137- 139] (dispersivă, inductivă, orientativă) asupra deplasărilor spectrale înregistrate prin trecerea substanței spectral active din fază gazoasă în soluție omogenă obținută în solvenți cu diverse proprietăți fizice.

Pentru acest studiu s-a utilizat teoria Bakhshiev în cazul antracenui și al unor derivați de antracen (fig. 55, 56) [16].

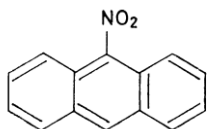


Figura 55. 9 nitroantracen

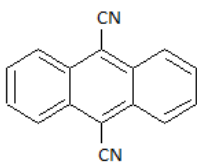


Figura 56. 9, 10 dicianoantracen

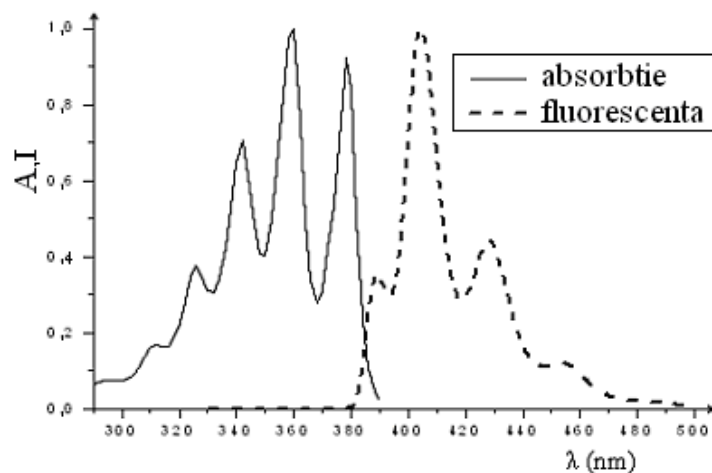


Figura 57. Spectrele de absorbție/fluorescență pentru antracen în cloroform

În figura 57 sunt reprezentate spectrele de absorbție și de fluorescență ale antracenui în cloroform.

Spectrul de fluorescență a fost înregistrat utilizând drept lungime de excitație, lungimea de undă corespunzătoare maximului benzii vibronice din spectrul de absorbție al antracenui în cloroform.

Din figură se observă că:

- spectrul de absorbție prezintă 5 benzi vibronice de intensități diferite.
- spectrul de fluorescență prezintă 4 benzi vibronice de intensități diferite.
- frecvența tranziției pur electronice se află la intersecția spectrelor de absorbție și de fluorescență.

Derivații antracenui au de asemenea, un spectru electronic intens cu o pronunțată structură vibrațională.

Înregistrând spectrele de absorbție și de fluorescență ale celor 2 derivați ai antracenui în cei 12 solvenți utilizați (tab. 11), s-a determinat frecvența tranziției pur electronice.

Tabel 11. Numere de undă ale tranziției pur electronice în diferiți solvenți în cazul antracenului și derivaților de antracen

Nr.	Solvent	$\bar{\nu}_{00\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$			n	ϵ
		A	9 NA	9,10 DCA		
1.	Hexan	26490	25390	23840	1,3750	1,89
2.	Heptan	26350	25340	23820	1,3876	1,92
3.	Decalina	26320	25180	23580	1,4701	2,17
4.	Dioxan	26250	25050	23280	1,4260	2,21
5.	Cloroform	26050	25210	23210	1,4450	4,80
6.	Diclormetan	26220	25140	23240	1,4240	8,93
7.	1_Butanol	26320	25260	23340	1,3930	17,51
8.	2_propanol	26390	25270	23310	1,3772	19,92
9.	Acetona	26250	25200	23230	1,3587	20,70
10.	Etanol	26390	25290	23280	1,3690	24,00
11.	Metanol	26420	25310	23330	1,3350	31,00
12.	Acetonitril	26320	25080	23310	1,3440	37,50

unde: A- antracen; 9 NA- 9 nitroantracen; 9, 10 DCA- 9, 10 dicianoantracen.

Tabel 12. Coeficienții calculați cu ajutorul regresiei multiple liniare din relația (39) în cazul derivaților de antracen

Compuși	$\bar{\nu}_{00\text{vap}} (\text{cm}^{-1})$	$C_1 (\text{cm}^{-1})$	$C_2 (\text{cm}^{-1})$
A	27480	-192	-4370
9 NA	25970	-154	-2724
9, 10 DCA	25290	-796	-5833

Aplicând teoria lui Bakhshiev în cazul antracenuului și a derivaților de antracen și utilizând un program de regresie multiplă liniară s-a calculat frecvența tranziției pur electronice în stare de vapori și cele două constante: C_1 , C_2 (tab. 12) [16].

Influența solvenților asupra spectrelor electronice ale derivaților de antracen a fost studiată prin estimarea contribuției fiecărui tip de interacțiune universală (dispersie, inducție și orientare) asupra deplasărilor spectrale [16]. Interacțiunile de dispersie predomină în soluțiile binare ale derivaților de antracen (tab. 14).

Tabel 14. Contribuția fiecărui tip de interacțiune la depalsarea spectrală totală în fiecare solvent în cazul derivaților de antracen

Nr.	Substanțe	A		9 NA		9,10 DCA	
		Interact. Orient.	Interact. Disp.	Interact. Orient.	Interact. Disp.	Interact. Orient.	Interact. Disp.
1.	Hexan	0,044	0,955	0,060	0,939	0,125	0,874
2.	Heptan	0,040	0,959	0,057	0,942	0,127	0,872
3.	Decalina	0,046	0,953	0,054	0,945	0,130	0,869
4.	Dioxan	0,044	0,955	0,048	0,951	0,113	0,886
5.	Cloroform	0,075	0,924	0,113	0,886	0,213	0,786
6.	Diclorometan	0,110	0,889	0,134	0,865	0,281	0,718
7.	1_Butanol	0,140	0,859	0,183	0,816	0,345	0,654
8.	2_Propanol	0,152	0,847	0,190	0,809	0,346	0,653
9.	Acetona	0,135	0,864	0,173	0,826	0,335	0,664
10.	Etanol	0,156	0,843	0,200	0,799	0,350	0,649
11.	Metanol	0,164	0,835	0,212	0,787	0,369	0,630
12.	Acetonitril	0,153	0,846	0,160	0,839	0,371	0,628

Tabel 15. Valori calculate pentru numerele de undă ale tranziției pur electronice și diferența $\delta\nu = \nu_{00\text{exp}} - \nu_{00\text{calc}}$ în cazul derivaților de antracen

Nr.	Solvent	$\bar{\nu}_{00\text{calc}} (\text{cm}^{-1})$					
		A	$\delta\nu$	9 NA	$\delta\nu$	9, 10 DCA	$\delta\nu$
1.	Hexan	26440	50	25310	80	23770	70
2.	Heptan	26400	-50	25290	50	23730	90
3.	Decalina	26210	110	25170	10	23440	140
4.	Dioxan	26300	-50	25230	-180	23570	290
5.	Cloroform	26210	-160	25160	50	23290	-80
6.	Diclorometan	26230	-10	25160	-20	23220	20
7.	1_Butanol	26270	50	25190	70	23220	120
8.	2_Propanol	26310	80	25210	60	23260	50
9.	Acetona	26350	-100	25240	-40	23320	-90
10.	Etanol	26320	70	25220	70	23270	10
11.	Metanol	26400	20	25270	40	23360	-30
12.	Acetonitril	26380	-60	25250	-170	23320	-10

Înlocuind valorile obținute (tab. 11, 12) în relația (39), s-a calculat frecvența tranziției pur electronice teoretică (tab. 15). Valorile teoretice obținute sunt în bună concordanță cu cele experimentale [16].

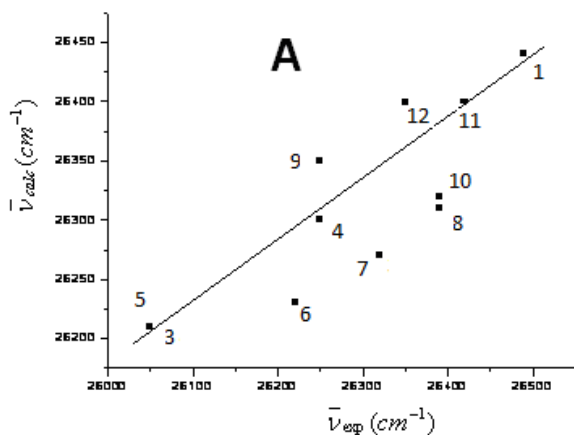


Figura 58. $\bar{\nu}_{\text{calc}}$ în funcție de $\bar{\nu}_{\text{exp}}$ pentru antracen

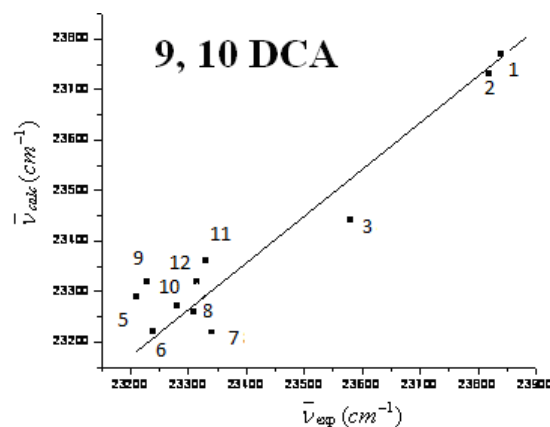


Figura 59. $\bar{\nu}_{\text{calc}}$ în funcție de $\bar{\nu}_{\text{exp}}$ pentru 9, 10 dicianoantracen

Astfel, dependențele valorilor teoretice în funcție de cele experimentale pentru: A și 9, 10 DCA sunt reprezentate în figurile 58 și 59.

Cap. 5. Caracterizarea mecanismelor de stingere a fluorescenței unor compuși cu structură arileniminică

5. 1. Determinarea timpului de viață în stare excitată a unor oligomeri cu structură arileniminică prin mecanisme de stingere a fluorescenței

Aplicațiile în biochimie ale stingerii sunt date de rolul interacțiilor în fenomenul stingerii, aceasta necesitând contactul între moleculele de fluorofor și cele de stingător [3, 5]. Din acest motiv măsurătorile de stingere pot fi folosite pentru a indica localizarea fluoroforului în proteine sau membrane.

Metodele de stingere a fluorescenței sunt utile pentru a obține informații despre schimbările conformaționale sau dinamice de proteine în sisteme complexe macromoleculare [3].

În ultimul deceniu senzori optici au fost dezvoltați în mare măsură pentru a studia interacțiunile moleculare.

În ultima perioadă stingerea emisiei de fluorescență a fost studiată atât ca fenomen fundamental cât și ca o sursă de informații [3, 141- 145]. În ceea ce privește stingerea ca fenomen fundamental o problemă extrem de complexă o reprezintă stabilirea mecanismului de stingere, deoarece nu există o regulă general valabilă, acesta depinzând de particularitățile structurale ale fluoroforului și stingătorului [146- 154]. De aceea, pentru fiecare pereche fluorofor-stingător trebuie să se verifice mecanismele de stingere posibile: stingere statică, transfer de energie, transferul de electroni etc. [155- 158].



Figura 66. Nitrometan

Nitrometanul (fig. 66) este un compus organic, ușor vâscos, produs industrial prin tratarea cu acid azotic a propanului la 350- 450 °C.

Nitrometanul este folosit ca și solvent în aplicații industriale cum ar fi: în extracții, ca mediu de reacție și ca solvent de curățare. Ca intermediar în sinteza organică, este folosit pe scară largă la fabricarea de produse farmaceutice, pesticide, explozibili, fibre și acoperiri. De asemenea, este utilizat drept combustibil.

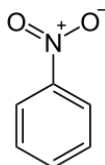


Figura 67. Nitrobenzen

Nitrobenzenul (fig. 67) este un produs intermediar la obținerea unor substanțe ca anilina, dinitrobenzen, trinitrobenzen, benzidină, fuxină sau chinolină. Într-o măsură mai mică este folosit ca diluant, la obținerea unguenților, carburanților, filmelor fotografice sau explozivilor. În trecut era folosit ca aromatizant la obținerea săpunurilor, azi fiind interzisă folosirea lui la fabricarea produselor cosmetice.

Specetrele de absorbție au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru: Specord 200, AnalytikJena (fig. 68), iar spectrele de fluorescență cu spectrofluorimetrul: PerkinElmer LS 55 (fig. 69), în cuve de cuarț, de grosime 1 cm. Solvenții utilizați în acest studiu sunt solvenți pentru spectroscopie și au fost purificați prin metode cunoscute pentru a elimina urmele de apă [130].

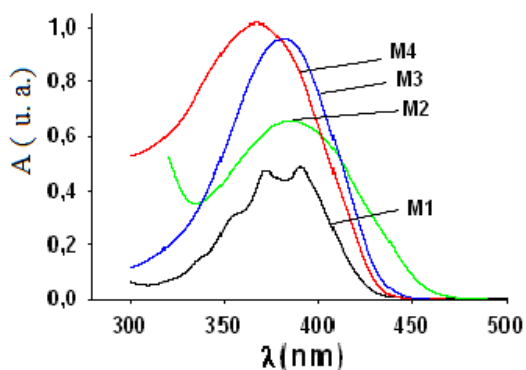


Figura 68. Spectre de absorbție în DMSO

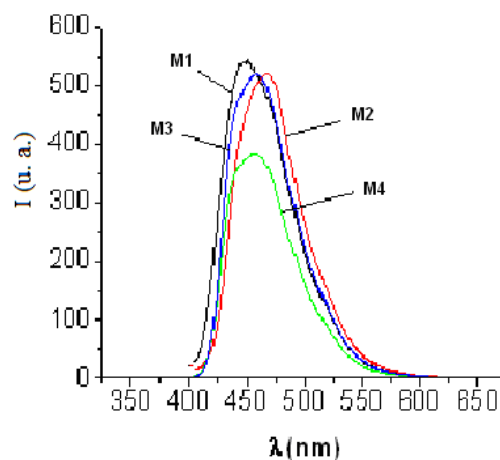


Figura 69. Spectre de fluorescență în DMSO

În figurile 70, 71, 72 și 73 sunt reprezentate formulele structurale ale compușilor M1, M2, M3 și M4 utilizați în acest studiu [159, 160].

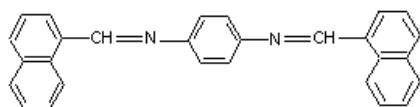


Figura 70. M1- formula structurală

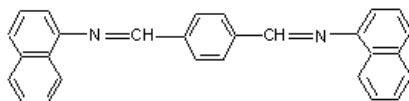


Figura 71. M2- formula structurală

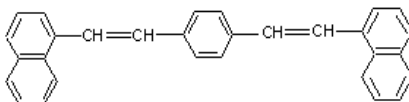


Figura 72. M3- formula structurală

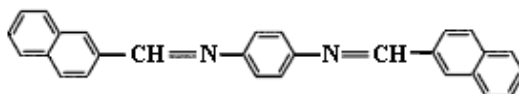


Figura 73. M4- formula structurală

Compușii au fost obținuți prin reacția de condensare dintre o aldehydă și un fenil [159, 160].

Stingerea fluorescenței a fost efectuată utilizând ca agenți de stingere: nitrobenzen și nitrometan (fig. 78, 81, 90, 92). Procesul de stingere a fluorescenței este descris de o relație de tip Stern- Volmer (fig. 79, 80, 82, 83, 88, 89). Stingerea fluorescenței acceptorului în prezența unor molecule donoare, are loc prin transfer de electroni [3, 5].

Procesul de stingere a fluorescenței este pus pe seama scăderii randamentului cuantic de fluorescență.

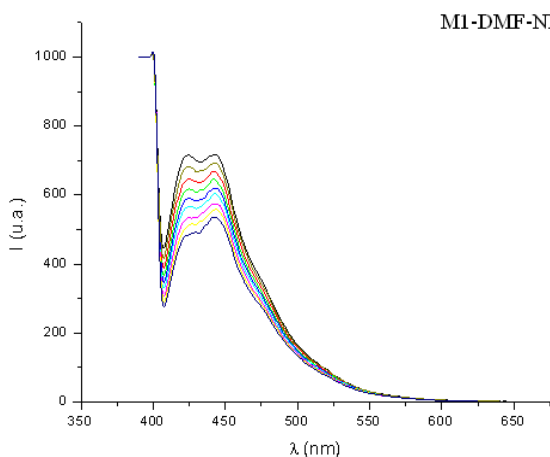


Figura 78. M1- DMF- Nitrometan

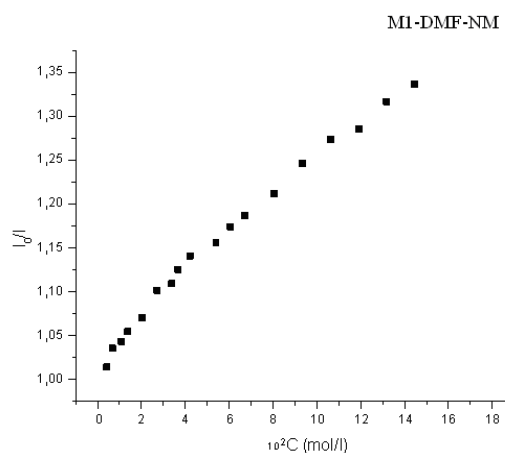


Figura 79. Caracteristica Stern- Volmer pentru M1- DMF- Nitrometan

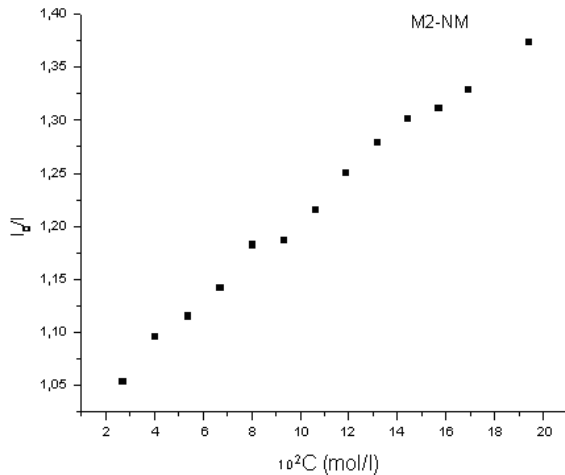


Figura 80. Caracteristica Stern- Volmer pentru M2- DMF- Nitrometan

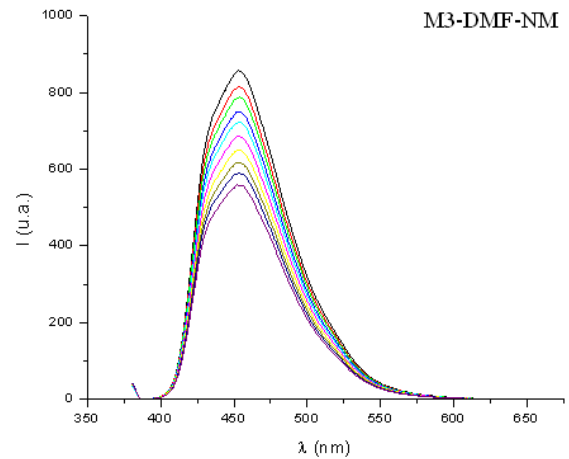


Figura 81. M3- DMF- Nitrometan

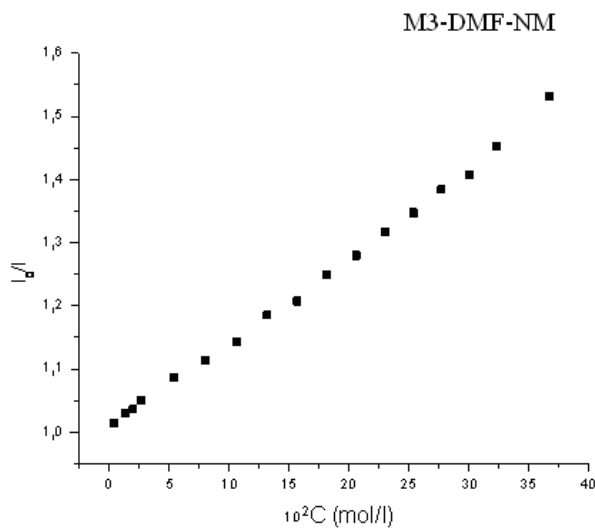


Figura 82. Caracteristica Stern- Volmer pentru M3- DMF- Nitrometan

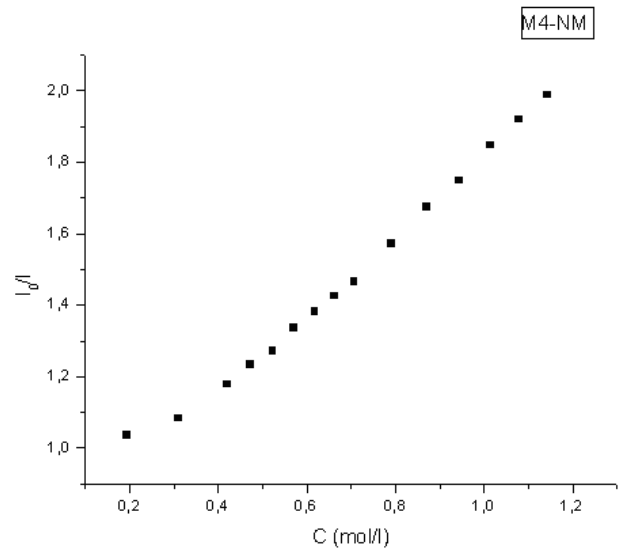


Figura 83. Caracteristica Stern- Volmer pentru M4- DMF- Nitrometan

Din figurile 78 și 81 se observă că pe măsură ce creștem concentrația stingătorului (agentului de stingere), intensitatea spectrelor de fluorescență se reduce, ceea ce denotă o bună eficiență a nitrometanului [3, 5, 33].

De asemenea, caracteristica Stern- Volmer utilizând drept agent de stingere nitrometanul prezintă o dependență liniară (fig. 79, 80, 82 și 83).

Această dependență liniară fiind corespunzătoare procesului de difuzie [3].

Astfel, investigarea mecanismului de stingere dinamică și dependențele liniare ale caracteristicilor Stern- Volmer ne sugerează faptul că probele: M1, M2, M3 și M4 se pot

utiliza ca și potențiali senzori în detecția nitrometanului. Există însă o problemă în ceea ce privește concentrația nitrometanului, aceasta în cazul probelor studiate (M1, M2, M3 și M4) trebuie să fie de ordinul mol/l.

Astfel, determinând panta caracteristicii Stern- Volmer (K_{SV}) și calculând valoarea constantei bimoleculare a procesului de stingere k_q (tab. 20), s-a determinat timpul de viață în stare excitată (tab. 21).

Din tabelul 20 se observă că valoarea constantei Stern- Volmer, K_{SV} , este mică pentru proba M4 (1,06 l/mol) și mare pentru proba M1 (2,09 l/mol).

Această diferență se poate explica prin interacțiunea agentului de stingere (nitrometanul) cu fluoroforul (M1, M4).

Valori diferite ale constantei Stern- Volmer indică faptul că nitrometanul poate interacționa cu M1, M2, M3, M4 și că microclimatul din jurul fluoroforului este schimbat la adăugarea de nitrometan. Constanta K_{SV} oferă o măsură directă a sensibilității agentului de stingere asupra fluoroforului.

Tabel 20. Constante de proces pentru M1, M2, M3 și M4, utilizând drept agent de stingere nitrometanul

Nr.	Proba	k_q (l/mol·s)	K_{SV} (l/mol)
1.	M1	$0,8325 \cdot 10^8$	2,09
2.	M2	$0,8325 \cdot 10^8$	1,90
3.	M3	$0,8325 \cdot 10^8$	1,37
4.	M4	$0,8325 \cdot 10^8$	1,06

Tabel 21. Timpul de viață în stare excitată obținut utilizând ca stingător nitrometanul

Nr.	Proba	τ (s)
1.	M1	$2,51 \cdot 10^{-8}$
2.	M2	$2,28 \cdot 10^{-8}$
3.	M3	$1,64 \cdot 10^{-8}$
4.	M4	$1,27 \cdot 10^{-8}$

În tabelul 21 se observă că timpul de viață în stare excitată este mai mic pentru proba M4 ($1,27 \cdot 10^{-8}$) și mai mare pentru proba M1 ($2,51 \cdot 10^{-8}$). Timpul de viață în stare excitată, τ , fiind direct proporțional cu constanta Stern- Volmer, K_{SV} .

Ordinul valorilor obținute (10^{-8} s) este în concordanță cu timpul de viață în stare excitată [3, 5, 33].

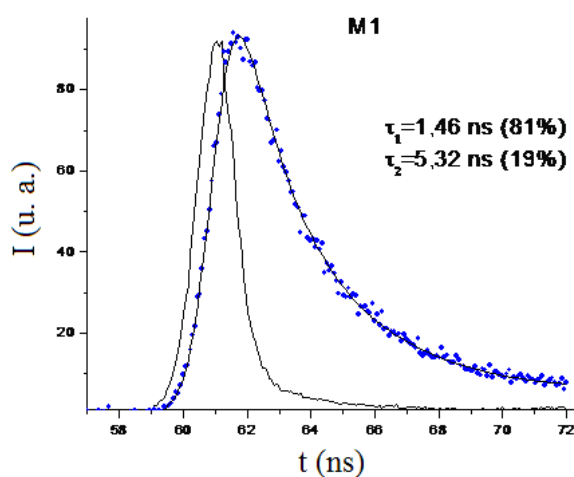


Figura 84. Determinarea timpului de viață în stare excitată pentru proba M1 utilizând EasyLife V

Determinarea timpului de viață cu ajutorul spectrofluorimetrului EasyLife V

Determinarea duratelor de viață în stare excitată s-a făcut experimental utilizând spectrofotometrul de fluorescență cu timp de viață: EasyLife V (fig. 84). Drept sursă de excitație s-a folosit un LED cu lungimea de 340 nm. Emisia fiind înregistrată utilizând un filtru (longpass) de 420 nm.

Din aceste figuri se observă că timpul de viață în stare excitată este de ordinul 10^{-9} s.

Diferența dintre timpul de viață în stare excitată obținut pe cale teoretică, aplicând ecuația Stern- Volmer și cel obținut experimental cu EasyLife V poate fi datorată:

- teoriei aplicate care ține seama numai de procesul de stingere dinamică.
- modului de înregistrare utilizând EasyLife V: sursa de excitație, domeniu de înregistrare, etc.

Utilizând drept agent de stingere nitrobenzenul, conform ecuației Stern- Volmer graficul I_0/I în funcție de C (fig. 88, 89) nu este liniar și prezintă o curbă ascendentă la concentrații mari de stingător.

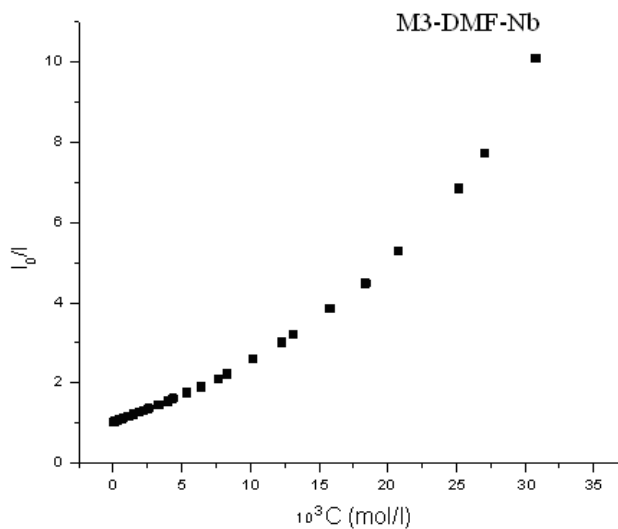


Figura 88. Caracteristica Stern- Volmer:
M3- DMF- Nitrobenzen

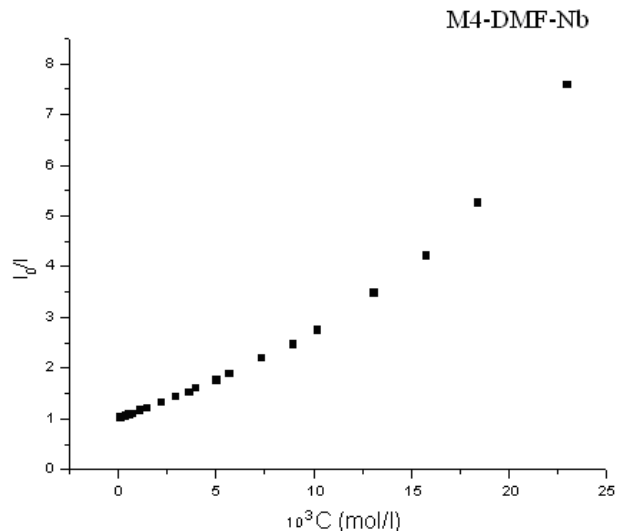


Figura 89. Caracteristica Stern- Volmer:
M4- DMF- Nitrobenzen

Stingerea fluorescenței compuşilor investigați: M1, M3 este reprezentată în figurile 90 și 92.

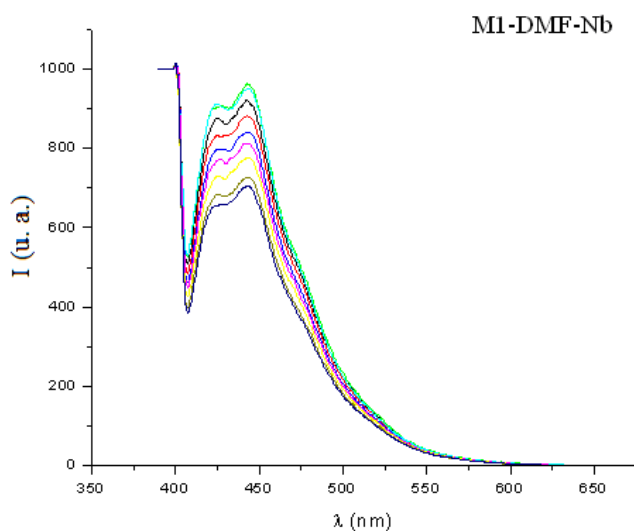


Figura 90. Stingerea fluorescenței
pentru M1 în DMF- Nitrobenzen

La concentrații mici de stingător se poate folosi aproximația: $e^{K_{SV} \cdot C} \approx 1 + K_{SV} \cdot C$, dependența I_0/I în funcție de C fiind liniară.

Dependența neliniară conduce la existența unui alt gen de proces de stingere decât cel dinamic.

Astfel, aplicând modelul Perrin dependența $\ln(I_0/I)$ în funcție de C este liniară (fig. 91, 93, 94), ceea ce demonstrează că avem transfer neradiativ de energie [134- 136].

Modelul Perrin corespunde procesului de stingere statică [3].

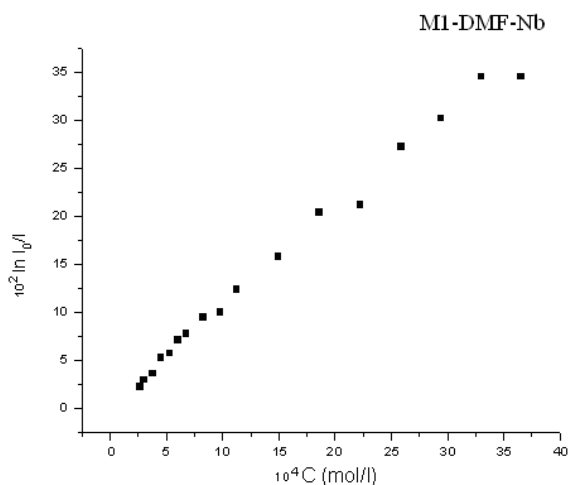


Figura 91. M1- DMF- Nitrobenzen

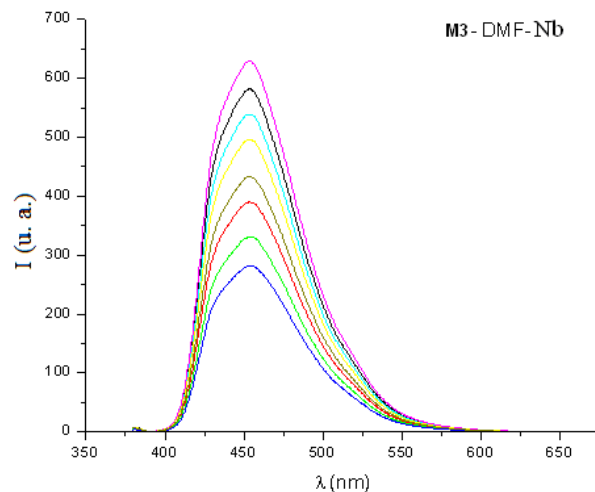


Figura 92. Stingerea fluorescenței pentru M3 în DMF- Nitrobenzen

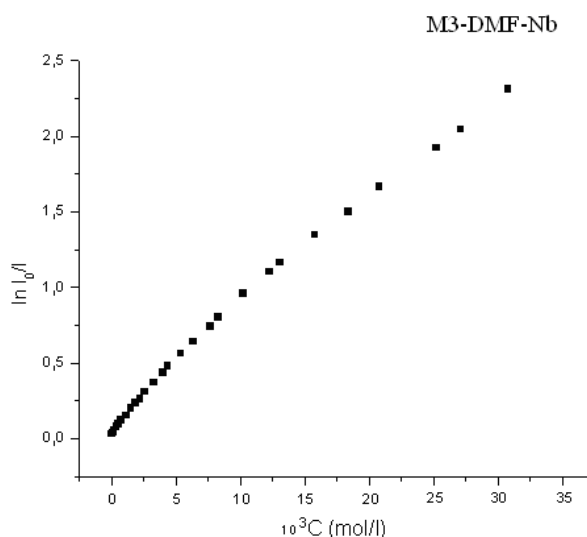


Figura 93. M3- DMF- Nitrobenzen

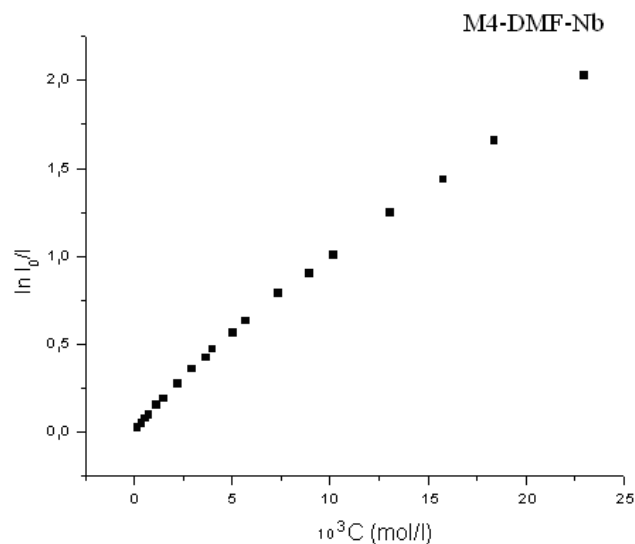


Figura 94. M4- DMF- Nitrobenzen

Eficiența fluorescenței poate fi asociată cu numeroși factori structurali, inclusiv tranziții $\pi-\pi^*$ și $n-\pi^*$, rigiditate structurală, interacții necovalente (legături de hidrogen), transfer intra/intermolecular de energie și transfer fotoindus de electroni [3, 5, 33].

La modul general, stingerea fluorescenței constă în diminuarea randamentului cuantic al fluorescenței fluoroforului datorită diferitelor interacții cu molecula de

stingător, precum reacții ale moleculelor ce se găsesc în stări excitate, reorganizări ale moleculelor, transfer de energie, formare de complecși în stare fundamentală sau stingere prin coeziune [3].

5. 3. Determinarea randamentului cuantic al unor oligomeri cu structură arileniminică studiați

Astfel, metoda relativă de determinare a randamentului cuantic este mult mai simplă, ea presupunând să se cunoască randamentul cuantic al fluorescenței soluției, cu un anumit solvent, al unei substanțe de referință și poate fi calculat conform formulei:

$$\Phi_x = \Phi_{et} \cdot (Grad_x / Grad_{et}) \cdot (n_x / n_{et})^2 \quad (62)$$

unde: Φ_x , Φ_{et} reprezintă randamentul cuantic al probei necunoscute respectiv al probei utilizate drept etalon, $Grad_x$, $Grad_{et}$ valoarea pantei corespunzătoare probei necunoscute respectiv a probei etalon, n_x , n_{et} sunt indici de refracție ai solvenților utilizați în cazul probei necunoscute respectiv în cazul etalonului.



Figura 103. 9,10- Difenilantracen

9, 10- difenilantracenul (fig. 103) este o hidrocarbură aromatică policiclică, având aspectul unei pudre ușor gălbuie. Este folosit ca un sensibilizant în chemoluminescență.

Pentru acest studiu s-a utilizat spectroscopia de absorbție și de fluorescență.

Astfel, faptul că randamentele cuantice ale compușilor investigați descresc în ordinea: $\Phi_{DPA} > \Phi_{M3} > \Phi_{M4} > \Phi_{M1}$, se poate observa din figurile 104 și 106.

Randamentele cuantice fiind proporționale cu pantele dreptelor (fig. 104) și respectiv suprafețele de sub spectrele de fluorescență (fig. 106).

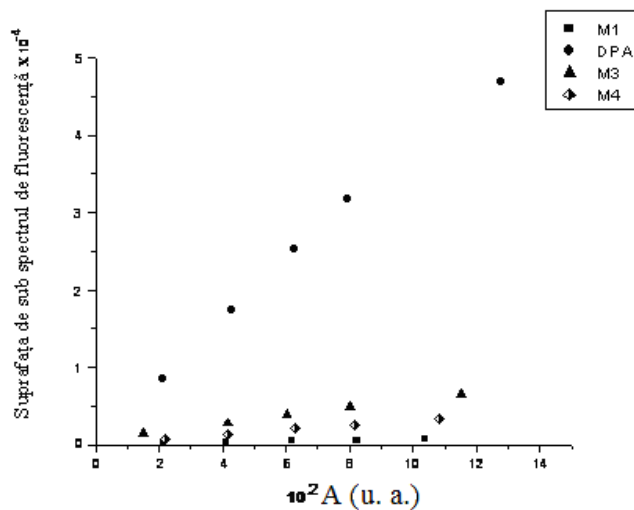


Figura 104. Suprafața de sub spectrul de fluorescență în funcție de absorbantă pentru DPA, M1, M3 și M4

Spectrele de absorbție au fost înregistrate pentru cele 3 probe (M1, M3 și M4) și etalon (DPA- 9, 10 difenilantracen) utilizând drept solvent ciclohexanul (fig. 105).

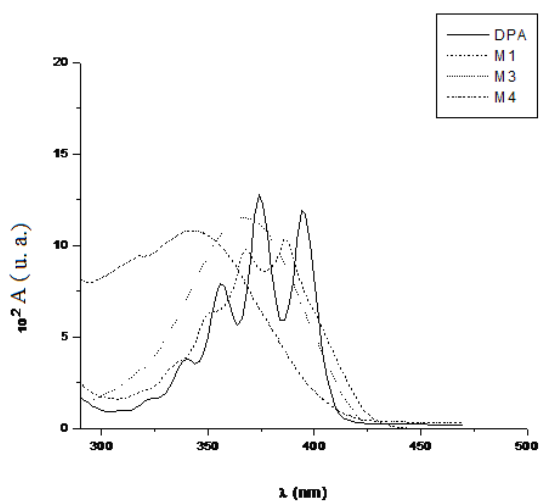


Figura 105. Spectre de absorbție: DPA, M1, M3 și M4 în ciclohexan

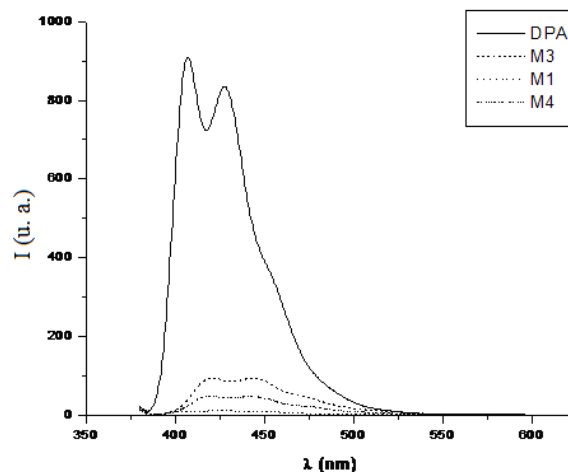


Figura 106. Spectre de fluorescență: DPA, M1, M3 și M4 în ciclohexan cu absorbantă de 0,1

În tabelul 25 sunt prezentați parametrii de lucru folosiți pentru înregistrarea spectrelor de fluorescență și valorile intensităților respectiv a randamentelor cuantice obținute.

Tabel 25. Valori calculate ale randamentului cuantic cu ajutorul relației 62

Nr.	Proba	$\lambda_{ex}(nm)$	$F_{ex}(nm)$	$F_{em}(nm)$	I (u.a.)	Φ
1.	M1	374	10	2,5	14	0,014
2.	M3	374	10	2,5	100	0,127
3.	M4	374	10	2,5	47	0,07
4.	DPA	374	10	2,5	900	0,90

Astfel, drept lungime de undă de excitație s-a utilizat $\lambda_{ex}=374$ nm, corespunzătoare maximului benzii vibronice din spectrul de absorbție al DPA (fig. 105), fantele monocromatoarelor de excitație și emisie sunt 10 nm și respectiv 2,5 nm.

Valorile randamentelor cuantice pentru cele 3 probe (M1, M3 și M4) au fost calculate și la diferite absorbbanțe (tab. 26).

Aceste valori sunt în bună concordanță cu valorile obținute utilizând ecuația 62 (tab. 25).

Tabel 26. Valori calculate ale randamentului cuantic la diferite absorbbanțe

Nr.	A (u.a.)	$\lambda_{ex}(nm)$	$F_{ex}(nm)$	$F_{em}(nm)$	Φ_{M1}	Φ_{M3}	Φ_{M4}
1.	0,1	374	10	2,5	0,016	0,138	0,074
2.	0,08	374	10	2,5	0,016	0,139	0,071
3.	0,06	374	10	2,5	0,017	0,142	0,074
4.	0,04	374	10	2,5	0,020	0,147	0,075
5.	0,02	374	10	2,5	0,023	0,223	0,070

Timp de viață în stare excitată și randament cuantic

De asemenea, cunoscând randamentul cuantic și timpul de viață corespunzător probelor: M1, M3 și M4, s-a calculat conform ecuațiilor 63 și 64 constanta de emisie radiativă și neradiativă (tab. 28) [3, 5].

Tabel 28. Determinarea constantelor de emisie radiativă și neradiativă în procente

Nr.	Proba	$K_{rad}(\%)$	$K_{nerad}(\%)$
1.	M1	1,4	98,6
2.	M3	12,7	87,3
3.	M4	7	93

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (63)$$

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \cdot \tau \quad (64)$$

$$k_{nr} = k_{ic} + k_{isc} \quad (65)$$

unde: k_r reprezintă constanta radiativă a dezactivării, k_{nr} - constanta neradiativă a dezactivării, k_{ic} - constanta conversiei interne, k_{isc} - constanta de trecere dintre sisteme (de la starea de singlet la triplet) (fig. 111).

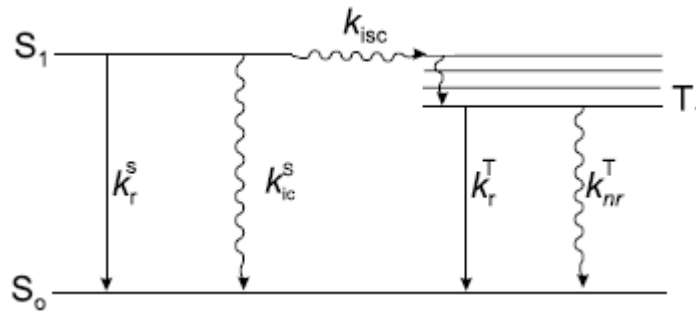


Figura 111. Procese de emisie

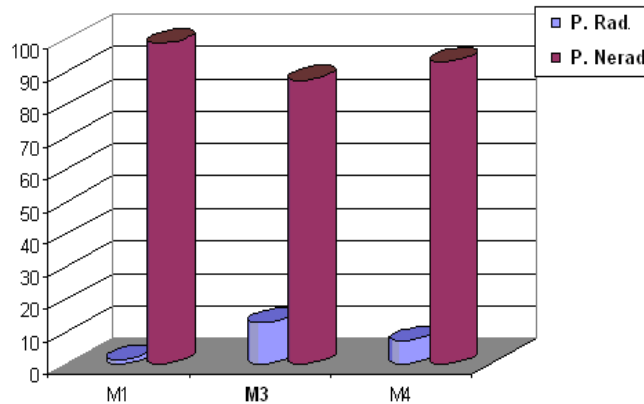


Figura 112. Probabilități de emisie radiativă și neradiativă

Din figura 112 se observă că procesele de emisie neradiativă predomină.

Concluzii

Partea a II a. Contribuții personale

1. Având în vedere rezultatele obținute, se poate afirma că modelul propus de T. Abe este aplicabil pentru studiul influenței solventului atât în spectrele de absorbție cât și în spectrele de fluorescență ale antracenului.
2. Metoda spectrală derivând din modelul T. Abe al unui lichid pur, poate fi utilizată cu succes pentru a estima o serie de parametri microscopici în stări excitate ale antracenului, precum polarizabilitatea și momente electrice dipolare. Valorile obținute sunt în bună concordanță cu delocalizarea considerabilă a norului electronic π al antracenului.
3. Existența unor puncte care se abat în dependența coeficienților Abe “a” și “b” ne sugerează faptul că acest studiu ar trebui extins la un număr mare de solvenți cu diverși parametri fizico-chimici pentru a verifica care sunt solvenții și moleculele spectral active care se supun teoriei dezvoltate de T. Abe. Un astfel de studiu va contribui la o evaluare mai precisă a parametrilor microscopici ai antracenului sau derivaților de antracen.
4. Influența solvenților asupra spectrelor electronice ale derivaților de antracen a fost studiată și s-a stabilit procentual contribuția fiecărui tip de interacțiune universală (dispersie, inducție și orientare) asupra deplasărilor spectrale. Interacțiunile de dispersie predomină în soluțiile binare ale derivaților de antracen.
5. Procesul de stingere a fluorescenței antracenului în diferiți solvenți a fost investigat utilizând modelul stingerii statice, dinamice precum și modelul stingerii combinate dinamic- static.
6. Neliniaritatea în reprezentarea Stern- Volmer a fost interpretată cu ajutorul mecanismului de stingere static iar constantele procesului de stingere au fost calculate utilizând modelul Perrin și depind de natura solventului.
7. Mecanismele de stingere a fluorescenței (stingere dinamică, stingere statică, stingere dinamică și statică combinată) au fost investigate în cazul probelor studiate (M1, M2, M3, M4, Trp, DAS).
8. Stingerea fluorescenței unor oligomeri cu structură arileniminică utilizând drept stingător (agent de stingere) nitrometanul poate fi explicată cu ajutorul

- mecanismului de stingere dinamică (transfer de electroni). Constantele: K_{SV} , k_q au fost determinate cu ajutorul ecuației Stern- Volmer.
9. În cazul utilizării nitrobenzenului drept agent de stingere s-a aplicat modelul Perrin, deoarece ecuația Stern- Volmer prezintă o dependență neliniară a punctelor I_0/I în funcție de concentrația de stingător, C .
 10. De asemenea, s-a calculat și s-a determinat utilizând EasyLife V timpul de viață în stare excitată a compușilor: M1, M2, M3 și M4.
 11. Utilizând drept etalon DPA, s-a calculat randamentul cuantic al probelor M1, M3 și M4, obținându-se: $\Phi_{DPA} > \Phi_{M3} > \Phi_{M4} > \Phi_{M1}$.

Bibliografie selectivă

1. H. H. Jaffe, M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York, 1962.
3. J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1998.
12. T. Abe, The dipole moment and polarizability in the $n-\pi^*$ excited state of acetone from spectral solvent shifts, Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, **39**, 936- 939.
13. D. O. Dorohoi, Electric dipole moments of the spectrally active molecules estimated from the solvent influence on the electronic spectra, J. Mol. Struct., 2006, **792- 793**, 86- 92.
15. T. Abe, I. Iweibo, Solvents and substituents effects on the electronic absorption, Bull. Chem. Soc. Jap., 1985, **58**, 3415.
16. **I. R. Tigoianu**, A. Airinei, D. O. Dorohoi, Solvent influence on the electronic transition of some anthracene derivatives, Multifunctional Materials, International Conference on Materials Science and Engineering, Bulletin of the Transilvania University of Brasov, Supplement BRAMAT, 2007, **4**, 289- 294.
17. **I. R. Tigoianu**, D. O. Dorohoi, A. Airinei, Solvent influence on the electronic absorption spectra of anthracene, Revista de Chimie, 2009, **60**(1), 42- 44.
18. **I. R. Tigoianu**, A. Airinei, D. O. Dorohoi, Solvent influence on the electronic fluorescence spectra of anthracene, Revista de Chimie, 2010, **61**(5), 491- 494.
21. N. G. Bakhshiev, Spektroskopia mejmolekuliarnih vzaimodeistviah, Izd. Nauka, Leningrad, 1972.

25. N. G. Bakhshiev, Photophysics of Dipole-Dipole Interactions (Processes of Solvation and Complex Formation), Izd. SpbGU, St. Petersburg, 2005, 15- 20, 28- 32, 38- 40, 160-166.
27. H. Naşcu, Metode şi Tehnici de Analiză Instrumentală, Ed. U.T.PRES, Cluj-Napoca, 2003.
35. W. H. Mulder, Theory of the Salt Effect on Solvatochromic Shifts And Its Potential Application to the Determination of Ground-State and Excited-State Dipole Moments, J. Phys. Chem. A, 2002, **106**(49), 11932- 11937.
84. P. K. Behera, A. K. Mishra, Static and dynamic model for 1-naphthol fluorescence quenching by CCl₄ in dioxane-acetonitrile mixtures, J. Photochem. Photobiol. A Chem., 1993, **71**, 115- 118.
133. E. Rusu, A. Airinei, **I. R. Tigoianu**, Quenching of tryptophan and 4,4'-diaminostilbene fluorescence by dinitrophenyl ethers: Use of 1-allyloxy-2,4-dinitrobenzene, as a quencher, Romanian Biotechnological Letters, Supplement 2011, **16**(1), 130- 140.
138. G. Strat, M. Strat, Shifts of absorption and fluorescence spectra of some anthracene derivatives in binary and ternary solutions, J. Mol. Liq., 2000, **85**, 279- 290.
143. Z. Blicharska, Z. Wasylewski, Fluorescence quenching studies of Trp repressor using single-tryptophan mutants, J. Protein. Chem., 1995, **14**(8), 739- 746.
147. S. Jayaraman, A. S. Verkman, Quenching mechanism of quinolinium- type chloride-sensitive fluorescent indicators, Biophys. Chem., 2000, **85**, 45- 57.
151. H. Boaz, G. K. Rollefson, The quenching of fluorescence: deviations from the Stern-Volmer law, J. Am. Chem. Soc., 1950, **72**, 3425- 3443.
159. C. I. Simionescu, M. G. Ivanoiu, I. Cianga, M. Grigoras, A. Duca, I. Cocarla, Electrochemical polymerization of some monomers with schiff's base structure. A voltammetric study, Angew. Makromolekulare Chem., 1996, **239**, 1- 12.
160. M. Grigoras, I. Cianga, A. Farcas, G. Nastase, M. Ivanoiu, Fully conjugated and soluble polyazomethines containing 1.1 binaphthyl groups, Roum. Chim., 2000, **45**, 703-708.

Lista de publicații

Articole indexate ISI:

1. **I. R. Tigoianu**, D. O. Dorohoi, A. Airinei: Solvent influence on the electronic absorption spectra of anthracene: *Revista de Chimie*, 2009, **60**(1), 42- 44, București, România
2. **I. R. Tigoianu**, A. Airinei, D. O. Dorohoi: Solvent influence on the electronic fluorescence spectra of anthracene: *Revista de Chimie*, 2010, **61**(5), 491- 494, București, România.
3. L. Pricop, A. Angheluta, M. Spulber, I. Stoica, A. Fifere, N. L. Marangoci, A. I. Dascalu, **I. R. Tigoianu**, V. Harabagiu, M. Pinteala, B. C. Simionescu: Synthesis and micellization of polydimethylsiloxane-carboxy-terminated poly(ethylene oxide) graft copolymer in aqueous and organic media and its application for the synthesis of core-shell magnetite particles: *e-Polymers*, no. 093, 2010, 1- 19.
4. E. Rusu, A. Airinei, **I. R. Tigoianu**: Quenching of tryptophan and 4,4'-diaminostilbene fluorescence by dinitrophenyl ethers: Use of 1-allyloxy-2,4-dinitrobenzene, as a quencher, *Romanian Biotechnological Letters, Supplement* 2011, **16**(1), 130- 140.
5. D. Rusu, M. Damaceanu, M. Bruma, **I. R. Tigoianu**, A. Muller: Aromatic polyimides for optoelectronic applications: *CAS 2008 PROCEEDINGS*, Vol. 1, pg. 125- 128, International Semiconductor Conference, 31st Edition, October 13- 15, 2008, Sinaia, România.
6. A. Airinei, **I. R. Tigoianu**, E. Rusu, D. O. Dorohoi: Fluorescence quenching of anthracene by nitroaromatic compounds, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* (acceptată la publicare).
7. A. Vlad, M. Cazacu, C. Turta, **I. R. Tigoianu**, A. Airinei: Side or telechelical diorganosiloxanes functionalized with ferrocenylimine groups, *Synthetic Metals* (trimisă spre publicare).

Articole apărute în reviste de specialitate:

1. A. Vlahovici, B. Furdui, A. Aluculesei, **I. R. Tigoianu**, D. O. Dorohoi: Determinarea frecvenței tranziției electronice pure din spectrele de absorbție și fluorescență: *BF-P15*, pg. 103- 104, V. Adamachi, vol. XV. 2006, Iași, România.
2. **I. R. Tigoianu**, A. Airinei, D. O. Dorohoi: Solvent influence on the electronic transition of some anthracene derivatives: *Multifunctional Materials, International Conference on Materials Science and Engineering, Bulletin of the Transilvania University of Brasov, BRAMAT 2007*, Vol. 4, pg. 289- 294, România.

Participări la conferințe naționale și internaționale:

1. **POSTER** A. Vlahovici, B. Furdui, A. Aluculesei, **I. R. Tigoianu**, D. Dorohoi: Determinarea frecvenței tranziției electronice pure din spectrele de absorbție și fluorescență: A XXXV-a Conferință Națională “Fizica și Tehnologiile Educaționale Moderne”, 26- 27 mai 2006, BF-P15, Iași, România
2. **POSTER I. R. Tigoianu**, A. Airinei, D. Dorohoi: Solvent influence on the electronic transition of some anthracene derivatives: Multifunctional Materials, p. 5. 30, International Conference on Materials Science and Engineering, Bulletin of the Transilvania University of Brasov, BRAMAT February 22- 24 2007, Vol. 4, România
3. **ORAL I. R. Tigoianu**, D. Dorohoi: Interacțiuni intermoleculare în lichide: Secțiunea Metodico- Științifică, Ediția a-XVI-a, 20- 21 ianuarie 2007, Simpozionul Interjudețean “Ștefan Procopiu”, Piatra Neamț, România
4. **POSTER** D. Dorohoi, A. Airinei, **I. R. Tigoianu**: Determination of the anthracene dipole moments in the first electronic excited state from the fluorescence spectra: P. 60, Section 4, National Conference of Applied Physics, CNFA 8- 9 December 2006, Iași, România
5. **POSTER** D. Dorohoi, **I. R. Tigoianu**, A. Airinei: Determinarea momentelor de dipol și a polarizabilității electrice în stări excitate: Zilele Academice Ieșene, a XX-a sesiune de comunicări științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară “Petru Poni”, PROGRESSE ÎN ȘTIINȚA COMPUȘILOR ORGANICI ȘI MACROMOLECULARI, 27- 30 septembrie 2006, Iași, România
6. **ORAL CO15 I. R. Tigoianu**, M. Lupu, C. Hulubei, A. Airinei: Influența parametrilor de mediu asupra proprietăților optice ale unor derivați maleimidici: Zilele Academice Ieșene, a XXI-a sesiune de comunicări științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară “Petru Poni”, PROGRESSE ÎN ȘTIINȚA COMPUȘILOR ORGANICI ȘI MACROMOLECULARI, 26- 29 septembrie 2007, Iași, România
7. **ORAL CO26** M. Lupu, A. Airinei, **I. R. Tigoianu**, C. Hulubei: Proprietăți fotochimice ale unor derivați maleimidici care conțin unități azoaromate pendante: Zilele Academice Ieșene, a XXI-a sesiune de comunicări științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară “Petru Poni”, PROGRESSE ÎN ȘTIINȚA COMPUȘILOR ORGANICI ȘI MACROMOLECULARI, 26- 29 septembrie 2007, Iași, România
8. **POSTER P.II-2** I. Moleavin, **I. R. Tigoianu**, M. Cristea, N. Hurduc: Proprietăți agregative ale polisiloxanilor ionici cu grupe azoice: Zilele Academice Ieșene, a XXI-a sesiune de comunicări științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară “Petru Poni”, PROGRESSE ÎN ȘTIINȚA COMPUȘILOR ORGANICI ȘI MACROMOLECULARI, 26- 29 septembrie 2007, Iași, România

9. **POSTER 3.36** A. Airinei, N. Fifere, C. Zaharia, **I. R. Tigoianu**: Reversible photochemical properties of azobenzene based polymers: The 5th Conference “NEW RESEARCH TRENDS IN MATERIAL SCIENCE” ARM-5, 5- 7 septembrie 2007, Sibiu, România

10. **POSTER S1 P109** A. Airinei, **I. R. Tigoianu**, C. Hulubei: Photophysical properties of some azobenzene containing maleimide copolymers: 8th International Balkan Workshop on Applied Physics, IBWAP 2007, 5- 7 iulie, Constanța, România

11. **POSTER 232** A. Airinei, **I. R. Tigoianu**, M. Lupu, M. Grigoras, L. Stafie: Photophysical properties of some naphthalene-based aryleneimine oligomers: XXIInd IUPAC Symposium on Photochemistry, July 28- August 1, 2008, Gothenburg, Sweden

12. **POSTER S21-441** A. Airinei, M. Lupu, **I. R. Tigoianu**, C. Hulubei: Photochromic behavior of some polymers with incorporated azobenzene moieties: The Polymer Processing Society 24th Annual Meeting, PPS-24, June 15- 19, 2008, Salerno, Italy

13. **POSTER S1 P04 I. R. Tigoianu**, A. Airinei, C. Hulubei, D. Dorohoi: Electronic transitions in substituted maleimide monomers and solvent effects: 9th International Balkan Workshop on Applied Physics, IBWAP 2008, 7- 9 iulie, Constanța, România

14. **ORAL** A. Airinei, D. Stelescu, C. V. Grigoras, D. Timpu, **I. R. Tigoianu**: Structural characteristics of some ethylene propylene diene monomer-based blends: AL IX-LEA SIMPOZION DE CHIMIA COLOIZILOR SI SUPRAFETELOR, 29- 30 mai 2008, Galati, România

15. **POSTER 10** A. Farcas, E. Hitruc, **I. R. Tigoianu**, N. Jarroux, P. Guegan, M. Pinteala, V. Harabagiu: Morphology and electro-optical properties of a new aromatic polyazomethine with rotaxane architecture in main chain: First Cristofor I. Simionescu Symposium “Frontiers in Macromolecular Science”, June 17- 21, 2008, Iasi, Romania

16. **POSTER O.4** D. Rusu, M. Damaceanu, M. Bruma, **I. R. Tigoianu**, A. Muller: Aromatic polyimides for optoelectronic applications: International Semiconductor Conference, 31st Edition, October 13- 15, 2008, Sinaia, România

17. **POSTER** M. Lupu, A. Airinei, **I. R. Tigoianu**, C. Hulubei: New photoactive maleimide compounds with aminoazobenzene chromophore groups: Multifunctional Materials, p. 6. 22, International Conference on Materials Science and Engineering, Bulletin of the Transilvania University of Brasov, BRAMAT February 26- 28, 2009, România

18. **POSTER I. R. Tigoianu**, A. Airinei, M. Lupu, D. Dorohoi, C. Hulubei: Tranziții electronice pure în maleimide azoaromatice: „Materiale și procese inovative”, Ediția a V- a, 19- 21 noiembrie 2008, Iași, România
19. **ORAL C.S.III.- 2 I. R. Tigoianu**, A. Airinei, M. Grigoras, L. Stafie: Spectre de fluorescență ale unor oligomeri cu structură arileniminică: A XXX-A CONFERINȚĂ NAȚIONALĂ DE CHIMIE, 8- 10 octombrie 2008, Calimănești-Căciulata, Vâlcea, România
20. **POSTER D. Dorohoi, I. R. Tigoianu**: Abe model used in describing the simple liquid structure. Applications: S3- P6, The 3-rd National Conference of Applied Physics, CNFA 21- 22 November 2008, Iași, România
21. **POSTER I. R. Tigoianu**, A. Airinei, M. Lupu, A. Siemiarczuk, M. Grigoras, L. Stafie: Fluorescence spectra of some naphthalene containing derivatives, International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, May 26- 28, 2009, Chisinau, Moldova.
22. **POSTER 18 A. Durdureanu, L. Pricop, M. Pinteala, I. R. Tigoianu, I. Stoica, A. Dascalu, V. Harabagiu, B. C. Simionescu**: Micellization in amphiphilic siloxane/ α -carboxyester-poly(ethylene oxide) graft copolymer solutions. Applications: First Cristofor I. Simionescu Symposium “Frontiers in Macromolecular Science”, June 2- 3, 2009, Iasi, Romania.
23. **POSTER PSI-P75 A. Airinei, I. R. Tigoianu, M. Lupu, M. Grigoras, L. Stafie**: A photophysical study on some imine and arylenevinylene derivatives containing carbazole groups, XXIV International Conference on Photochemistry, ICP 2009, UCLM 19 to 24 of July 2009, Toledo, Spain.
24. **OSTER I. R. Tigoianu**, A. Airinei, M. Lupu, N. Fifere, M. Grigoras and L. Stafie: The fluorescence quenching of some naphthalene-containing derivatives, 10th International Balkan Workshop on Applied Physics, IBWAP 2009, July 6- 8, 2009, Constanța, România.
25. **POSTER E. Rusu, A. Airinei, I. R. Tigoianu, D. Dorohoi**: The fluorescence quenching of anthracene, PhD Students Workshop on Fundamental and Applied Research in Physics FARPhys 2009, 24 October 2009, Iași, România.
26. **POSTER A. Airinei, I. R. Tigoianu, E. Rusu and D. Dorohoi**: Fluorescence quenching of anthracene in different solvents, 11th International Balkan Workshop on Applied Physics, IBWAP 2010, July 7- 9, 2010, Constanța, România.
27. **POSTER A. Airinei, I. R. Tigoianu, M. Homocianu, A. Vlad, M. Cazacu**, Fluorescence quenching of some siloxane polyazomethines, 12th International Balkan Workshop on Applied Physics, IBWAP 2011, July 6- 8, 2011, Constanța, România.

Rezultate din alte activități:

I. R. Tigoianu

Certificat: 6th European Course on Principles and Applications of Time-resolved Fluorescence Spectroscopy, 27- 31 October 2008, Berlin, Germania.

Contracte/granturi finanțate în țară

1. Grant CNCSIS nr. 923/2006
Structuri multifuncționale din mono- și diterpenoide reactive, precursori în sinteze de noi polimeri.
Colectiv de lucru: Elena Rusu, I. Bicu, F. Mustata, E. Merica, N. Anghel, I. Obreja, **I. R. Tigoianu**, A. Constantin, M. Constantin.
2. Grant CERES, 2006 nr. 2-CEEX 06-D11-106
Nanoconjugate ale ciclodextrinelor cu eliberare controlată de principii active anti-hiv și antimicocitice (CICLOMED).
Colectiv: M. Pinteala, V. Harabagiu, A. Farcas, C. Ungurenasu, A. Ioanid, A. Airinei, R. Ardeleanu, T. Rusu, L. Pricop, D. Timpu, V. C. Grigoras, A. Stanciu, N. Marangoci, A. Fifere, N. Fifere, A. Nicolescu, M. Spulber, C. Peptu, **I. R. Tigoianu**, C. A. Mandrila, D. Condrea, A. B. Mita, I. T. Parfeni.
3. Grant CEEX, nr. 89/2006
Prepararea și caracterizarea unor structuri subțiri semiconductoare nanostructurate utilizate la confecționarea modulelor fotovoltaice.
Colectiv de lucru: A. Airinei, V. Barboiu, E. Rusu, D. Tampu, V. Cozan, **I. R. Tigoianu**, C. V. Grigoras.
4. Grant CNCSIS nr. 55GR/2006
Nanoconjugate multifuncționale pentru sinteza combinatorială și nanomedicină.
Colectiv: M. Pinteala, C. Ungurenasu, C. B. Simionescu, V. Harabagiu, G. C. Fundueanu, M. C. Fundueanu, A. Farcas, N. Marangoci, **I. R. Tigoianu**, T. Rusu, A. Fifere, M. Spulber, A. Airinei.
5. PROGRAMUL PARTENERIATE IN DOMENIILE PRIORITARE nr. 12-109-2/29.09.2008
Senzori bazați pe elemente de detecție nanometrice pentru aplicații în nanomedicină
Colectiv de lucru: A. Farcas, V. Harabagiu, L. Ignat, X. Patras, M. Pinteala, B. Simionescu, **I. R. Tigoianu**.