https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2023.00003.01

TEXTILE MATERIALS WITH SENSORY PROPERTIES AND PHOTODYNAMIC ACTIVITY

Topic No: 3/6, Textile materials with sensory properties. Optical chemosensors. Structure and principle of action. Types of chemosensors and analytes

Desislava Staneva[1], Ivo Grabchev[2]

[1] *University of Chemical Technology and Metallurgy, 1756 Sofia, Bulgaria*
[2] *Sofia University "St. Kliment Ohridski", Faculty of Medicine, 1407 Sofia, Bulgaria*

E-mail: grabcheva@mail.bg

Abstract

The textbook "Textile materials with sensory properties and photodynamic activity" (ISBN 978-954-91951-6-3) is intended for the students of the Master's specialty "Medical Textiles" of the University of Chemical Technology and Metallurgy, as well as for all those who work in this field , conduct scientific research, apply these materials in practice and everyday life, or show interest in smart textile materials. It aims to introduce them to two modern and rapidly developing areas in the field of textile production, as well as to technologies for modifying textile materials to give them new properties such as sensory properties and photodynamic activity. Textile materials with sensory properties refer to the so-called intelligent textile materials, which can be used to monitor various vital functions, changes in health status and early diagnosis, as well as various changes in the environment. Their advantage is the ability to be worn constantly without causing discomfort. Their preparation is related to the use of different types of indicator dyes, therefore students need to familiarize themselves with the structure and principles of operation of optical sensors and their application in modifying textile materials. The essence and mechanism of action of photodynamic therapy are discussed. Various photosensitizers and their use in the preparation of textile materials with various medical applications (antimicrobial, self-cleaning, medicinal, etc.) are presented.

ТЕКСТИЛНИ МАТЕРИАЛИ СЪС СЕНЗОРНИ СВОЙСТВА И ФОТОДИНАМИЧНА АКТИВНОСТ

Тема №3/6, Текстилни материали със сензорни свойства. Оптични хемосензори. Структура и принцип на действие. Видове хемосензори и аналити

Десислава Станева[1], Иво Грабчев[2]

[1] *Химикотехнологичен и металургичен университет, 1756 София, България*

[2] *Софийски университет "Свети Климент Охридски", Медицински факултет, 1407 София, България*

E-mail: grabcheva@mail.bg

Резюме

Учебникът "Текстилни материали със сензорни свойства и фотодинамична активност" (**ISBN 978-954-91951-6-3)** е предназначен за студентите от магистърската специалност „Медицински текстил" на Химикотехнологичния и металургичен университет, както и за всички, които работят в тази сфера, провеждат научни изследвания, прилагат тези материали в практиката и ежедневието си или проявяват интерес към интелигентните текстилни материали. Той има за цел да ги запознае с две съвременни и бързоразвиващи се направления в областта на текстилното производство, както и с технологиите за модифициране на текстилните материали, за да им бъдат придадени нови свойства като сензорни свойства и фотодинамична активност. Текстилните материали със сензорни свойства се отнасят към т. нар. интелигентни текстилни материали, с помощта на които могат да се наблюдават различни жизнени функции, промяна в здравословното състояние и ранна диагностика, както и на различни промени в околната среда. Тяхно предимство е възможността да бъдат носени постоянно, без да създават дискомфорт. Получаването им е свързано с употребата на различни видове индикаторни багрила, затова студентите е необходимо да се запознаят със структурата и принципите на действие на оптичните сензори и приложението им при модифициране на текстилни материали. Разгледана е същността и механизма на действие на фотодинамичната терапия. Представени са различни фотосенсибилизатори и тяхната употреба при получаване на текстилни материали с различни медицински приложения (антимикробни, самопочистващи се, лечебни и др.).

II.2. Оптични хемосензори. Структура и принцип на действие

Навсякъде около нас се срещат устройства, чиято цел е да регистрират и преработват различна по вид и важност информация. Важно място сред тях заемат оптичните сензори, работещи чрез поглъщане и излъчване на фотони, които могат да бъдат регистрирани чрез подходящи аналитични методи и апаратури. Сензорите, които функционират на базата на флуоресцентна емисия, са подходящи за анализ на различни по природа частици и вещества като катиони, аниони и неутрални съединения, които могат да бъдат с органичен или с неорганичен произход. Разпознаването на аналитите се обуславя, както от структурното съответствие, така и от термодинамичните параметри на взаимодействието – ентропия и енталпия на свързване и др., при което се получават различни надмолекулни структури.

2.1. Определение за оптичен сензор

Оптичните сензори са част от хемосенсорите, които представляват молекула или надмолекулна структура, която е способна селективно да свързва изследвания аналит и да предоставя оптична информация (промяна в цвета или флуоресценцията) относно това свързване.

Оптичните сензори се основават на различни оптични принципи (абсорбция, отражение или флуоресценция), покривайки широка спектрална област (ултравиолетова, видима, близка инфрачервена и инфрачервена), т.е. те се отнасят към сензорите, при които електромагнитното лъчение се използва, за да се получи аналитичен сигнал, който чрез трансдуктор (преобразувател) може да се превърне в електричен сигнал. По този начин чрез колориметричен и флуоресцентен анализ могат да бъдат открити и проследени голям брой химични и биохимични аналити. Следователно, подходящият дизайн на оптичните сензори осигурява важна информация, което ги прави широко прилагани в аналитичната химия, биохимия, медицина, екология, осигуряване на безопасни условия на труд и др.

Величините на оптичните сензори, които могат да бъдат изследвани за получаване на аналитична информация са:

- промяна в дължината на вълната на погълната или излъчена светлина;
- интензивност на светлината;
- време на живот във възбудено състояние;
- рефракция;
- светлоразсейване;
- дифракция;
- поляризация.

Оптичните сензори се използват за проследяване на:

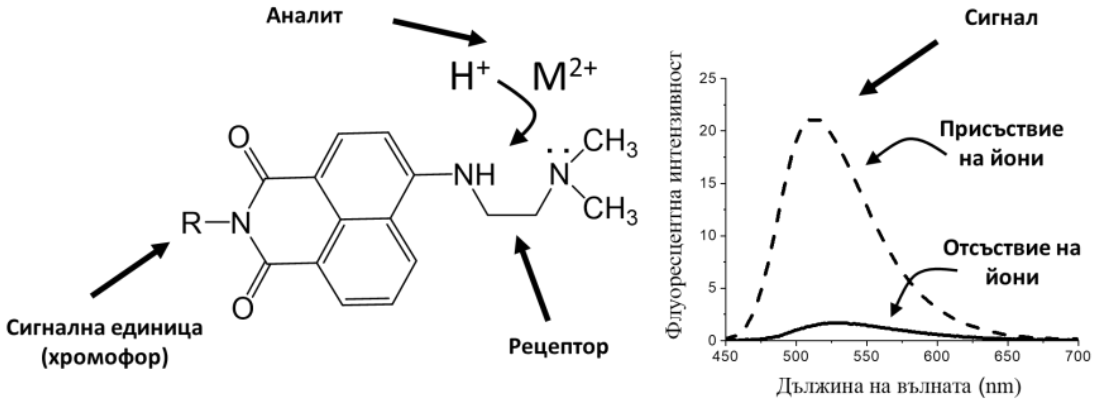
- pH на средата;
- катиони;
- аниони;
- неутрални молекули;
- кислород, амини и други газообразни вещества;
- глюкоза и други ензимни субстрати.

Една от често прилаганите структурни схеми при дизайна на оптичните сензори включва флуорофор

и рецептор, разделени чрез мост. Мостът може да бъде с различна дължина и химични свойства – наситен или ненаситен, дори в някои случаи се ползват арилови структури и системи от кондензирани ядра. При сензорите, в които се наблюдава фотоиндуциран електронен трансфер, оптималният избор за мост е етиленовият. Той е достатъчно къс, за да позволи преноса на електрон, но не позволява резонансно спрежение между рецептор и флуорофор. Рецепторите са структурите, които разпознават и улавят аналита, като за метални катиони те трябва да съдържат атоми с неподелени електронни двойки, чрез които да се осъществи координационна връзка. Често това са азотни атоми от третични амини, кислородни или серни атоми.

Флуорофорът е третият структурен елемент от сензорната молекула. Той е този, който преобразува химичната информация за концентрацията или природата на съединението чрез излъчване на светлина с определена дължина на вълната и съответен интензитет.

На фигура 18 е представена химичната структура на флуоресцентен сензор за аналити като метални йони (M^{2+}) или протони (H^+), със сигнална единица 1,8-нафталимид и рецептор – *N,N*-диметиламино група ($N(CH_3)_2$). Сигналът, който се регистрира с помощта на флуориметър е промяна в интензитета на флуоресценция на разтвора на сензора. В отсъствие на аналити, той излъчва слаба флуоресценция, а в присъствието им, флуоресценцията се усилва неколкократно.



Фиг. 18. Флуоресцентен сензор за протони и метални йони

2.2. Видове оптични сензори

Оптичните сензори, които до момента са разработени и са намерили практическо приложение, са главно два типа: нискомолекулни съединения и високомолекулни съединения (линейни и разклонени полимери). Сред флуоресцентните хемосензори най-разпространени са тези за откриване на: протони, катиони или аниони, наречени също йонофлуорофори и тези за

откриване на неутрални молекули.

2.3. Структура на оптичните сензори

В научната литература като оптични сензори се определят и двете структури:

- аналитично устройство (включва електроника за контрол и обработка на софтуер и други необходими елементи, за да може сигнала не само да се запише, но да бъде и разбираем);
- проектирана молекула (молекула или надмолекулна единица, която е способна селективно да свързва целевата мишена и да предоставя информация относно това свързване).

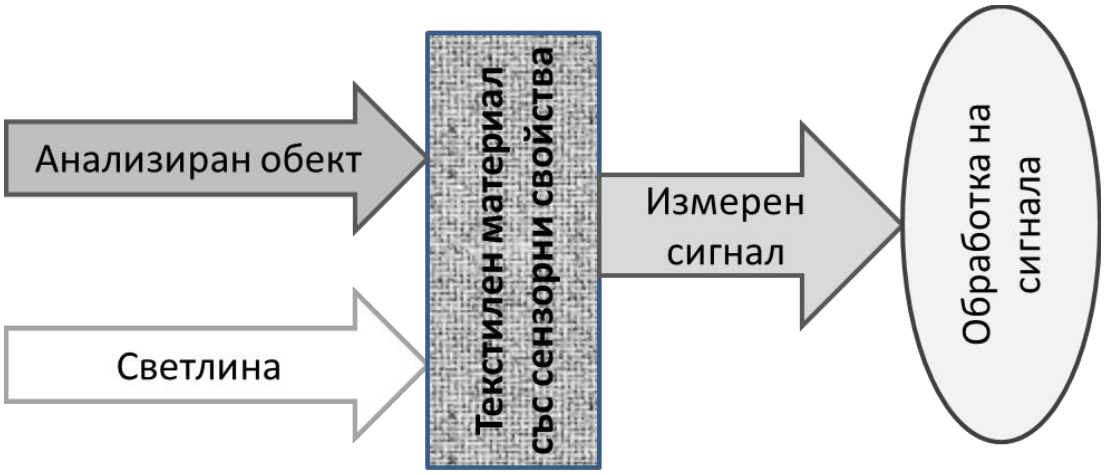
И двете системи предоставят информация в реално време за присъствие на определени компоненти в многокомпонентни системи.

2.4. Принципна схема на действие на оптичен сензор

Принципната схема на действие на оптичния сензор, получен чрез отлагане на индикаторно багрило върху текстилен материал е показана на фигура 19. Обикновено действието на оптичния химически сензор се състои от два етапа:

1. Първият етап е свързан с химическо разпознаване, при което рецепторът, свързан с трансдукционен елемент, взаимодейства с аналита.
2. При втория етап, трансдукторът (преобразувателят) превежда оптичния сигнал, произведен от рецептора в измерим сигнал, който е подходящ за обработка чрез усилване, филтриране, запис, изображение и др.

Рецепторът идентифицира даден параметър, например концентрацията на дадено съединение, pH и т.н., и осигурява оптичен сигнал, пропорционален на величината на този параметър. Функцията на рецептора в много случаи се изпълнява от тънък слой, който е в състояние да взаимодейства с молекулите на аналита, да катализира селективно дадена реакция или да участва в химично равновесие заедно с аналита.

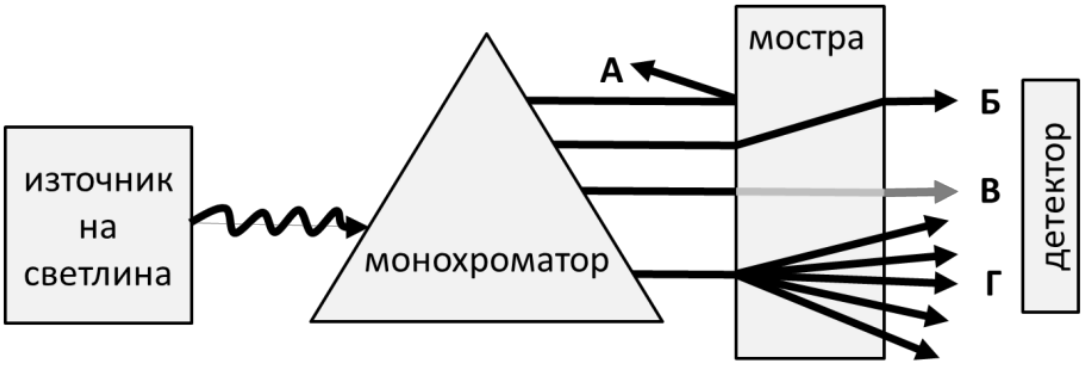


Фиг. 19. Принципна схема на действие на текстилен оптичен сензор

2.5. Оптични принципи на детекция (откриване) на аналити

От практическа гледна точка само част от електромагнитното лъчение е приложимо за целите на сензорите, като взаимодействието на електромагнитното лъчение с аналита е показано на фигура 20, където:

А – отражение на светлина;
Б – рефракция на светлина;
В – абсорбция на светлина;
Г – излъчване на светлина (флуоресценция или фосфоресценция).



Фиг. 20. Видове оптични принципи на детекция

2.6. Функции на оптичния молекулен сензор

● **1 функция** - чрез рецептора си да взаимодейства с аналита селективно, разпознавайки го спрямо другите обекти със сходна структура, съдържащи се в изследваната система.

● **2 функция** - да "визуализира" това взаимодействие, докладвайки за него чрез осигуряване на сигнал, който лесно да бъде улавян и анализиран. Структурата, отговорна за възпроизвеждането на този сигнал, се нарича хромофор (репортер).

Рецепторът и хромофорът могат да бъдат комбинирани в една молекула. Хромофорът променя електрохимичните или спектроскопските си свойства при взаимодействие с аналита.

2.7. Хромофори – индикаторни багрила

Интерес представляват сензорите, съдържащи специални багрила, които променят цвета си под влияние на различни външни въздействия и позволяват с "просто око" да се установят настъпили изменения в наблюдаваните обекти. Друго оптично свойство, което намира приложение при изготвяне на сензори е флуоресценцията. Флуоресцентният анализ се отличава с високата си чувствителност и дава възможност за проследяване на голям брой параметри, носители на разнообразна информация.

За получаването на хромни текстилни материали е необходимо използването на багрила, които обратимо променят цвета си при определени условия като промяна в pH, наличие на различни вещества

(катиони, аниони, молекули), при промяна в температурата или под действие на различни лъчения. Тези багрила биват:

2.7.1. pH индикатори

Киселинно-основните индикатори са разтворими органични съединения, които променят цвета или луминесценцията си в зависимост от концентрацията на H^+ йони (pH на средата). Причина за промяната в цвета на индикатора е приемането или отдаването на протон от молекулата му, при което съответната основна и киселинна форма имат различен цвят. Тези индикатори се използват за колориметрично определяне на pH във водни разтвори, за определяне края на реакцията между киселини и основи или други реакции, при които участват H^+.

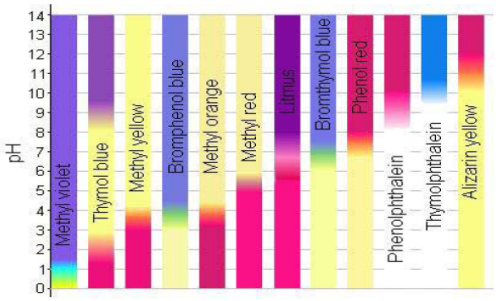
Ако индикаторът (HIn) е слаба киселина, то във воден разтвор се наблюдава равновесието, представено с уравнение 12.

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^- \qquad (12)$$

С уравнение 13 е представен случая, когато индикаторът (In) е слаба основа.

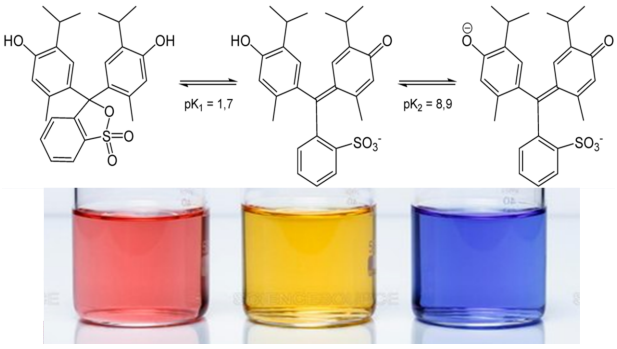
$$In + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HIn^+ \qquad (13)$$

pH областта, в която индикаторът променя цвета си се нарича интервал на превръщане на индикатора и обхваща приблизително 2 pH единици. На фигура 21 са показани някои от най-разпространените индикатори и промяната в цвета им.

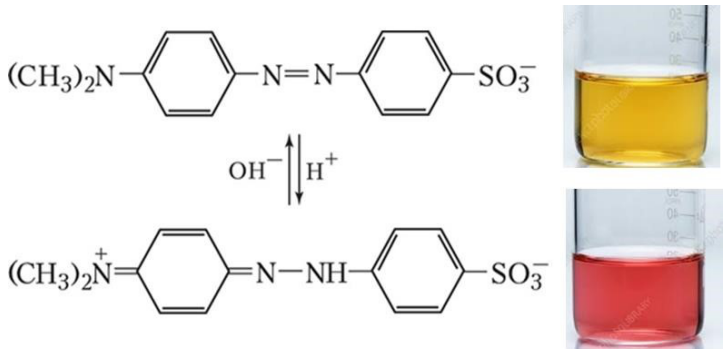


Фиг. 21. pH индикаторни багрила и промяната в цвета им

Според химичната си структура pH индикаторните багрила могат най-общо да се разделят на две групи: триарилметанови багрила (метилово виолетово, тимолово синьо, бромфенолово синьо, бромтимолово синьо) и азо-багрила (метилоранж, метилово червено). Различните багрила променят цвета си при различно pH в зависимост от структурата си. В повечето случаи това се дължи на наличието на електрондонорни заместители като хидроксилна или амино група в молекулата на индикатора. Промяната в структурата под действие на pH и на цвета на съответния воден разтвор на индикаторните багрила са представени на фигура 22 за багрилото тимолово синьо и на фигура 23 за багрилото метилово оранжево.



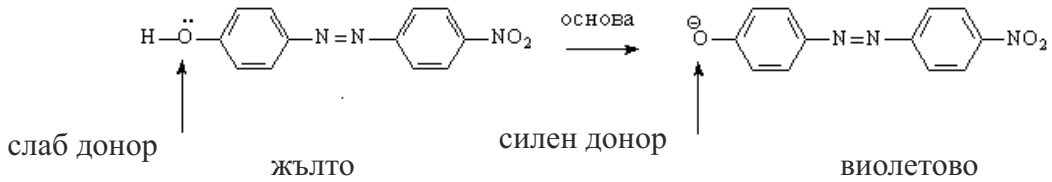
Фиг. 22. Промяна в структурата и цвета на индикаторно багрило тимолово синьо в зависимост от pH на разтвора (представител на триарилметановите багрила)



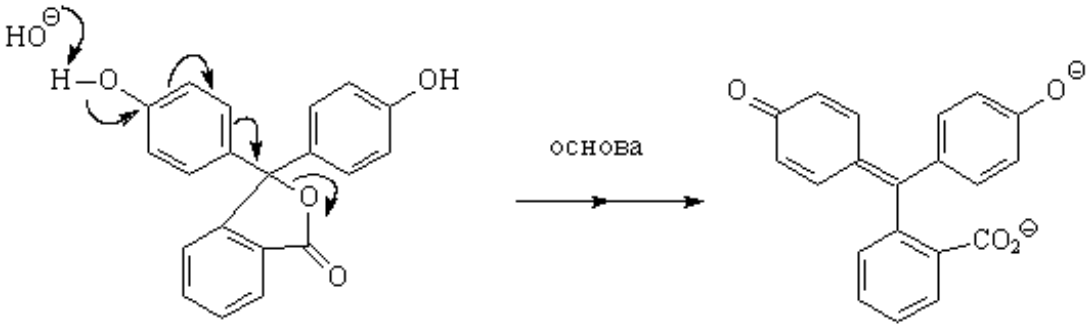
Фиг. 23. Промяна в структурата и цвета на индикаторно багрило метилоранж в зависимост от pH на разтвора (представител на азо-багрилата)

● **pH чувствителни хидрокси багрила**

При багрилата, които съдържат хидроксилна група, в резултат на депротонирането й, се наблюдава промяна на цвета в алкална среда. Едновременното наличие на електрондонорни и електронакцепторни заместители, свързани чрез спрегната система от двойни връзки увеличава възможността за йонизация, а оттам нараства зависимостта на цвета от pH на средата. На фигура 24 е представено азо багрило, а на фигура 25 е показана промяната в структурата на фенолфталеин, което е едно от най-широко използваните триарилметанови индикаторни багрила в алкалната област.



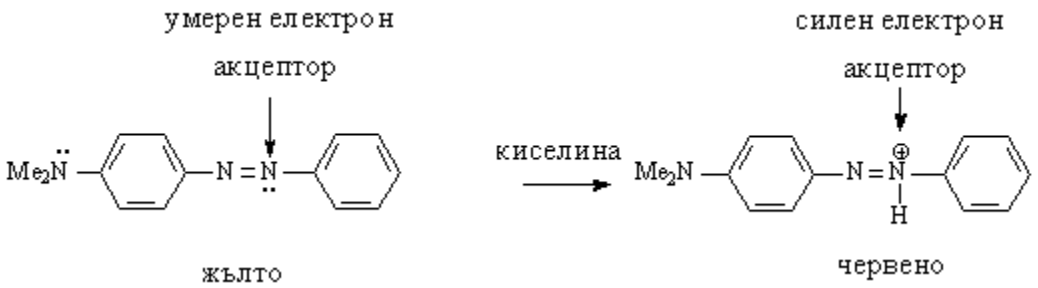
Фиг. 24. Хидрокси багрило



Фиг. 25. Хидрокси багрило с отваряне на пръстена

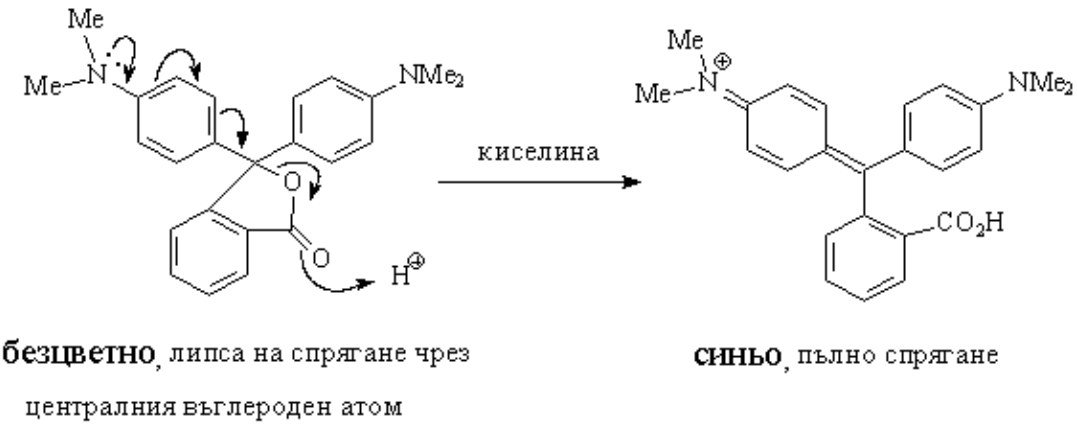
● pH чувствителни амино багрила

Аминоазобагрилата лесно се протонират в кисела среда като е възможна появата на азо-амониева тавтомерия. Багрилата, при които е по-стабилна азониевата форма като метилоранж се използват като pH индикатори. Азониевата форма е по-тъмна и по-ярка в сравнение с амониевата форма и промяната в цвета добре се определя от човешкото око (фигура 26).



Фиг. 26. Аминоазо багрила

На фигура 27 е показано аминолактоново багрило, при което отварянето на лактоновия пръстен в кисела среда е съпроводено с промяна на цвета в син, поради увеличаване дължината на системата от спрегнати двойни връзки.

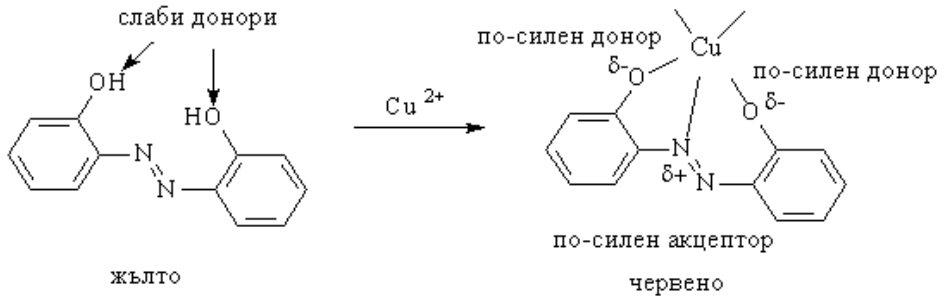


Фиг. 27. Аминолактоново багрило с отваряне на пръстена

2.7.2. Металохромни багрила

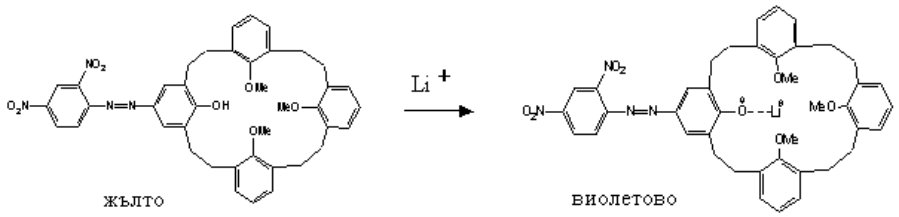
Металохромните багрила съдържат лигандни атоми в хромофора си, така че при комплексообразуване с метален йон се променя спрегнатата система от двойни връзки на хромофора и се влияе върху преходите, които се осъществяват

в молекулата, което води до углъбяване на цвета. Металните йони, използвани като комплексообразуватели, са най-често Cu, Co, Ni, Cr, Fe, Al, които имат незаети d-орбитали. На фигура 28 е представена промяната, която настъпва в цвета на азобагрило, съдържащо хидроксилни заместители при прибавянето на Cu^{2+}.



Фиг. 28. Металохромни багрила

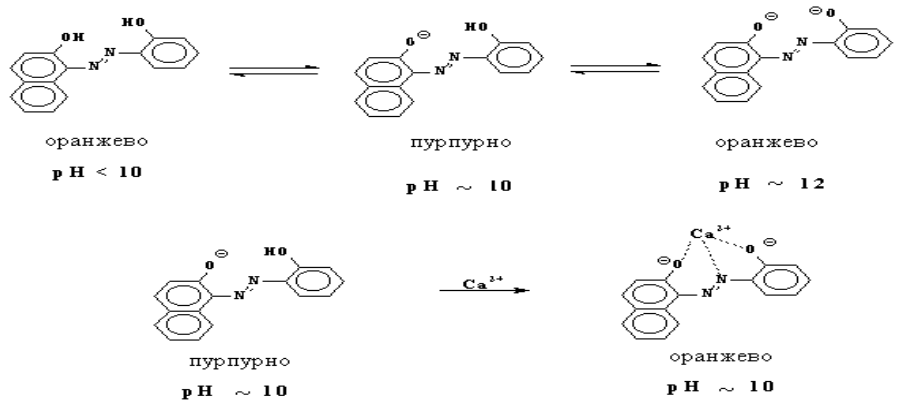
- **хромойонофори** са металохромни багрила, съдържащи краун етери. На фигура 29 е представено азобагрило като структурата на рецептора е подбрана така, че да може специфично да комплексообразува с литиеви йони, при което се наблюдава промяна в цвета от жълт във виолетов.



Фиг. 29. Хромойонофор, комплексообразуващ с Li^{+}

- **багрила, индикатори на метални йони при определено pH**

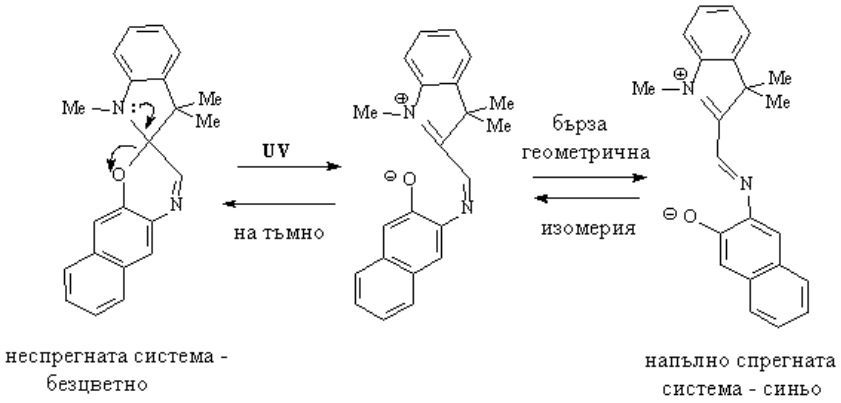
На фигура 30 е представено багрило, което при pH ~ 10 има пурпурен цвят и може да комплексообразува с калциеви йони. Това променя цвета му в оранжев. В случая е необходимо използването на буферен разтвор за изследването, тъй като при pH ~ 12 или pH < 10 багрилото също променя цвета си в оранжев.



Фиг. 30. Индикатор за калциеви йони

2.7.3. Фотохромни багрила

При фотохромните багрила под въздействие на светлината от УВ или видимата област на електромагнитния спектър се наблюдава промяна в цвета. Този процес е обратим, тъй като багрилата възвръщат първоначалния си цвят в резултат на термична реакция, извършваща се на тъмно (фигура 31).



Фиг. 31. Промени, които настъпват при фотохромните спиропиранови багрила

2.7.4. Термохромни оцветители

При термохромните оцветители се наблюдава промяна в цвета с промяна на температурата. Те могат да се разделят на следните две групи:

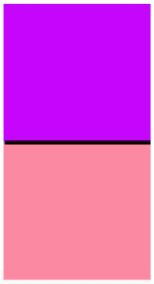
Микрокапсулирани течни кристали

Характеризират се с:

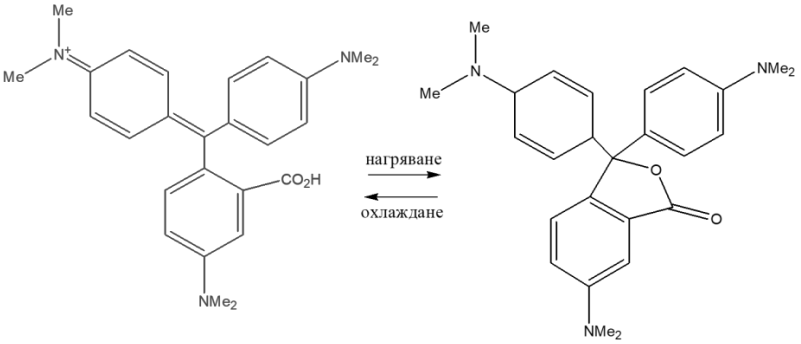
- непрекъсната промяна в цвета с промяна на температурата
- широк температурен интервал на промяна
- изискват тъмен фон
- ниска интензивност на цвета

Микрокапсулирани багрила

- Характеризират се с:
- преминаване само между два цвята при промяна на температурата
- рязка промяна на цвета в тесен температурен интервал
- интензивен цвят



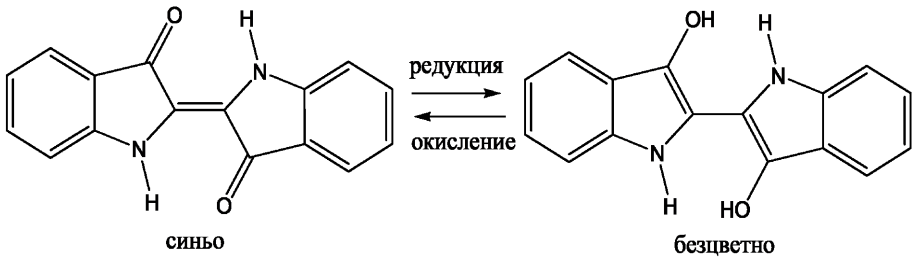
Най-известният вид багрила са спиролактоновите. На фигура 32 е представена промяната, която настъпва в структурата на термохромното багрило.



Фиг. 32. Термохромно багрило (pH чувствително багрило кристалвиолет лактон)

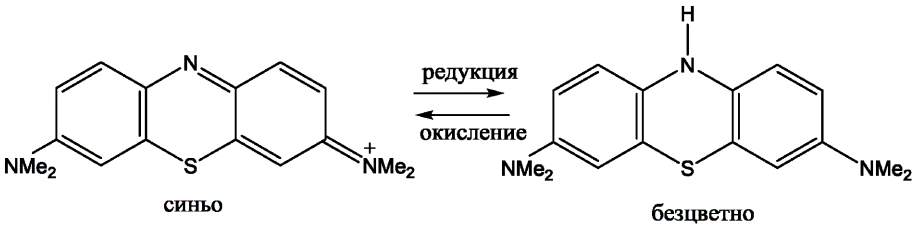
2.7.5. Редокси багрила

При редукцията на индигото се засяга системата от спрегнати двойни връзки в молекулата и се присъединява водород към крайните кислородни атоми на тази система. Поради това левкосъединението на индигото е безцветно. То е нетрайно на въздуха и обратно се окислява до индиго (фигура 33):



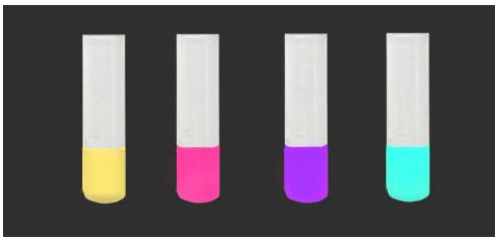
Фиг. 33. Промени в структурата и цвета на индигото

Багрилото метиленово синьо (фигура 34) освен за багрене на памук, коприна и акрилонитрил се използва като индикатор при някои окислително-редукционни процеси.

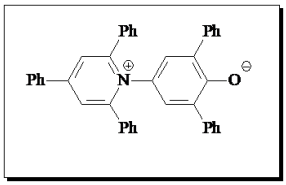


Фиг. 34. Промени в структурата и цвета на багрилото метиленово синьо

2.7.6. Солватохромни багрила



Бетаиновото багрило проявява добре изразен солватохромизъм с хипсохромно изместване повече от 350 nm при промяна на разтворителя от дифенилетер във вода. То е използвано при въвеждането на емпиричния параметър Ет(30) [kcal/mol] за определяне полярността на разтворителя. По-големите стойности на Ет(30) отговарят на по-висока полярност на разтворителя. На фигура 35 е показана промяната в цвета на бетаиново багрило в различни разтворители (от λ=810 nm, Ет(30) = 35.3 за дифенилетер до λ=453 nm, Ет(30) = 63.1 при водата). Наблюдава се негативен солватохромизъм и хипсохромно изместване с повече от 350 nm. По този начин може визуално да се оцени полярността на разтворителя.



вода метанол изопропанол дифенилетер

бетаиново багрило

Фиг. 35. Промяна в цвета на бетаиновото багрило в зависимост от полярността на разтворителя

II.3. Видове хемосензори и аналити

Функцията на сензорите е да осигуряват информация за физическото, химическото и биологическо състояние на околната среда. В последните години интензивно се търсят нови сензори за детекция на токсични газове и изпарения на работното място или замърсители в естествените водоизточници от отпадни промишлени води или от селското стопанство. Сензорите се използват и за проследяване протичането на редица химични и биологични процеси.

Съществуват различни видове сензори, но разработването на хромен текстилен материал насочва вниманието към оптическите химически сензори. Те имат редица предимства спрямо другите конвенционални сензори, включващи прост дизайн, устойчивост на електромагнитни и електрични влияния, способност за непряк анализ.

Важни свойства, които характеризират предимствата на даден сензор са:

- чувствителност
- селективност
- време за реакция
- обратимост
- устойчивост във времето и пространството и др.

Хемосензорите могат да се класифицират според:

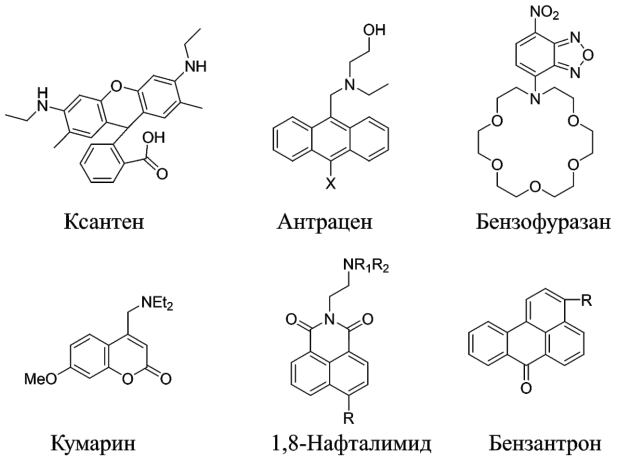
● структурата си (вид на сигналната единица и начин на свързване на сигналната единица и рецептора);

● принципа си на действие (В резултат на взаимодействието на рецептора с аналита настъпва преразпределение на енергията в молекулата и се наблюдава промяна в спектралния сигнал, което дава възможност да се тълкува природата на аналита.);

● вида на аналита, за който ще се използват (За всеки аналит се проектира съответен рецептор, което позволява постигане на висока селективност).

3.1. Според структурата си

3.1.1. Вид на хромофора



Фиг. 36. Химични структури на флуорофори, използвани при дизайна и синтеза на сензори

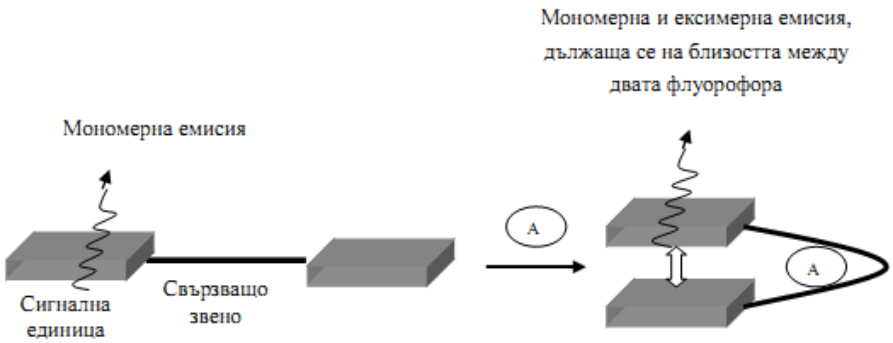
Едни от най-често използваните флуорофори при дизайн и синтез на съединения със сензорни свойства са производните на ксантен, антрацен, бензофуразан, кумарин, 1,8-нафталимид и бензантрон и др. Химичните им

структури са представени на фигура 36.

3.1.2. Начин на свързване на сигналната единица и рецептора

Класификацията на хемосензорите може да бъде направена и въз основа на начина на свързване на сигналната единица и рецептора. Молекулните флуоросензори, чувствителни към метални йони могат да бъдат разпределени в пет групи според структурните си особености:

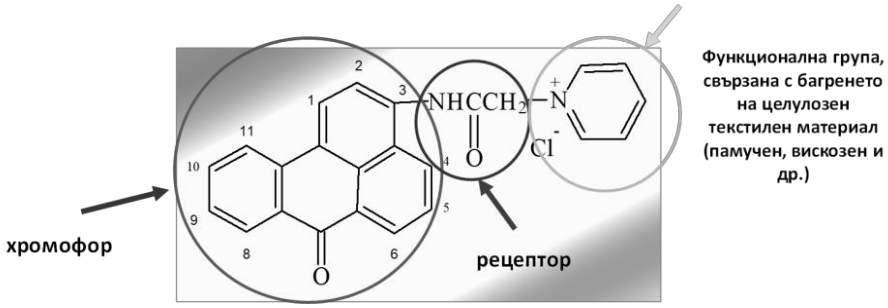
1. флуоресцентни лиганди, при които рецепторът и флуорофорът са идентични;
2. флуоресцентни съединения, в които лигандът и основният хромофор са в директно електронно взаимодействие;
3. композит от типа флуорофор – мост – рецептор, в който свързващия и сигналния компонент са електронно разделени от т.нар. мост (спейсър);
4. възможно е флуорофорната и рецепторните единици да формират междумолекулен ексиплекс или ексимер, а формирането на комплекс с аналита да причини значителни междумолекулни геометрични промени, като например да повлияе на отношението на емисията на ексимер към мономер (фигура 37);
5. взаимодействие между слабо флуоресцентно съединение и редокс-активен метален йон, което води до получаването на интензивно флуоресциращ продукт.



Фиг. 37. Анион-индуцирано формиране на ексимер, при което анионната координация благоприятства разполагането на двата флуорофора в съседство.

3.1.3. В зависимост от вида на сигналната единица

Хемосензорите могат да бъдат колориметрични и/или флуоресцентни. При колориметричния сензор сигналната единица е цветно съединение, а при флуоресцентния сензор (флуоросензор) – сигналната единица е флуорофор. Понякога сензорите могат едновременно да променят цвета и флуоресценцията си. Структурата на подобен хемосензор, който променя едновременно цвета и флуоресцентната си емисия при промяна в pH на средата и при наличие на алифатни биогенни амини (метиламин, диметиламин или триметиламин) е показана на фигура 38.

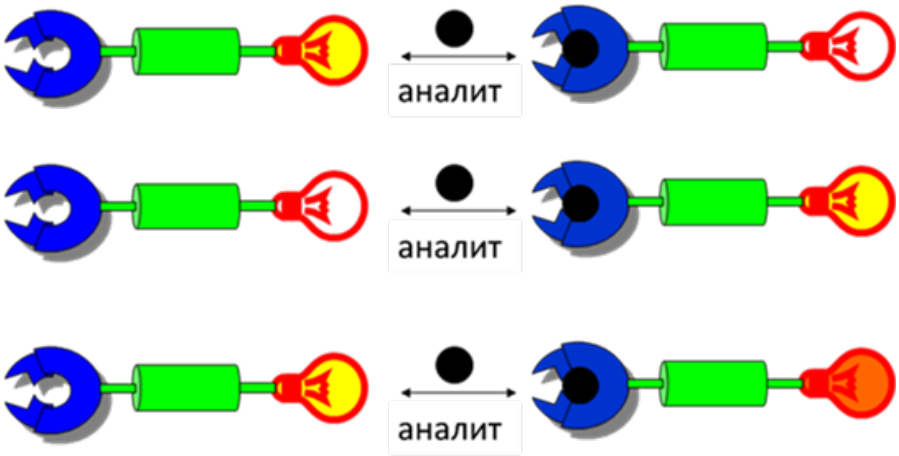


Фиг. 38. Багрило, производно на бензантрона, подходящо за багрене на целулозни текстилни материали като реактивно багрило

Хромофорът на хемосензора е производен на 3-аминобензантрон, рецепторът е амидна група, свързана директно към хромофора, а пиридиновият заместител участва при образуване на ковалентна връзка на багрилото към целулозните макромолекули, изграждащи съответния текстилен материал, който се багри.

3.2. Според принципа на действие

Оптичните сензори са вид светлоулавящи системи и имат различни принципи на действие според фотофизичните си отнасяния, които са показани на фигура 39. Съществуват такива, които са на принципа „включено-изключено или „on-off“, тъй като в свободно състояние флуоресцират, а при взаимодействие с аналит, флуоресценцията се гаси. Други сензори действат по обратния начин – „изключено-включено“ или „off-on“ и при тях флуоресценция се наблюдава след свързването им с метален йон. При третия вид оптични флуоресцентни сензори се наблюдава промяна в цвета и/или на флуоресценцията.



Фиг. 39. Принципна схема на действие на флуоресцентен оптичен сензор

В резултат на взаимодействието на рецептора с аналита настъпва преразпределение на енергията в молекулата и се наблюдава промяна в спектралния сигнал, което дава възможност да се тълкува природата на аналита. Молекулните сензорни системи, в които флуоресценцията се контролира под въздействието на различни външни стимули и преминава между „включено“ и „изключено“ състояние, могат да се проектират съгласно следните принципи:

А) фотоиндуциран електронен трансфер (ФЕТ);

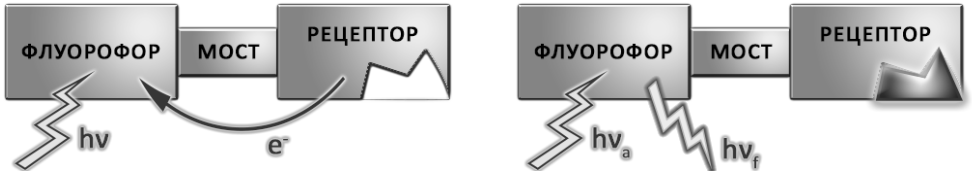
Б) парамагнитно флуоресцентно гасене (ПФГ);

В) фотоиндуциран пренос на заряд (ФПЗ);

Г) флуоресцентен резонансен енергиен трансфер (ФРЕТ);

Д) образуване на ексимери и ексиплекси.

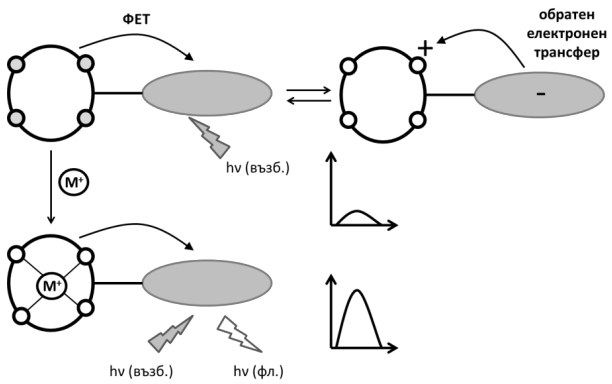
3.2.1. Фотоиндуциран електронен трансфер (ФЕТ)



Фиг. 40. Схематично представяне на механизъм на фотоиндуциран електронен трансфер

Познаването на електронната структура на фрагментите, изграждащи сензорната молекула, позволява да се предскаже механизмът на неговото действие, като по този начин е възможно теоретичното моделиране на сензор за дадени цели (фигура 40).

ФЕТ възниква при обмен на електрон между два фрагмента от молекулата и в резултат от протичането му, флуоресценцията се гаси. Това се описва като изключено (***off***) състояние на сензора. При блокиране на преноса на електрони, единственият възможен път за релаксация на флуорофора е излъчената флуоресценция. По този начин сензорът преминава във включено (***on***) състояние. Схематично тези процеси са представени на фигура 41.

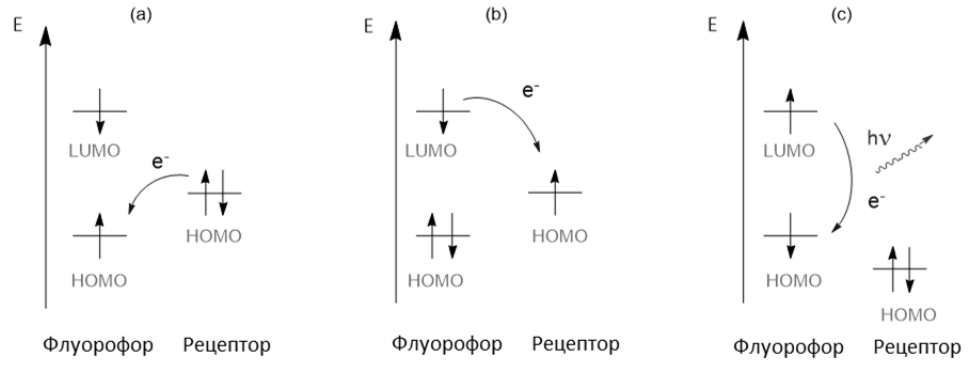


Фиг. 41. Схематично представяне на механизъм на ФЕТ

В резултат на взаимодействието на рецептора със субстрата и преноса на енергията през моста (спейсера) се наблюдава промяна в спектралния сигнал, което дава възможност да се

тълкува природата на аналита.

С помощта на квантовомеханични изчисления се прави оценка на енергиите на молекулните орбитали, описващи електронната плътност, локализирана съответно около флуорофора и около рецептора. Поради отсъствието на резонансно спрежение между двата структурни фрагмента може условно да бъдат определени HOMO и LUMO всеки от тях. Сравнявайки енергиите на тези орбитали, се определя дали сензорът ще флуоресцира преди или след координиране на аналит. Важно е орбиталите от двата фрагмента да бъдат близки по енергия, за да се повиши стойността на интеграла на припокриване и следователно да има по-голяма вероятността за преход. По-често срещаният от двата механизма е случаят на off-on сензорите (фигура 42). При възбуждане на електрон от HOMO орбиталата на флуорофора, тя става полузаета и е способна да приеме електрон, за да се възстанови електронната двойка. Когато рецепторният фрагмент на сензора е подбран така, че неговата HOMO да е много близка по енергия до бившата HOMO на флуорофора, електрон от рецептора прескача и попълва електронната празнина. На следващата стъпка възбуденият електрон от LUMO на флуорофора прескача към донора и сключва електронна двойка при него, като в резултат сензорът е възстановил основното си състояние, а електрон от флуорофора е преминал върху орбитала на рецептора и обратно.

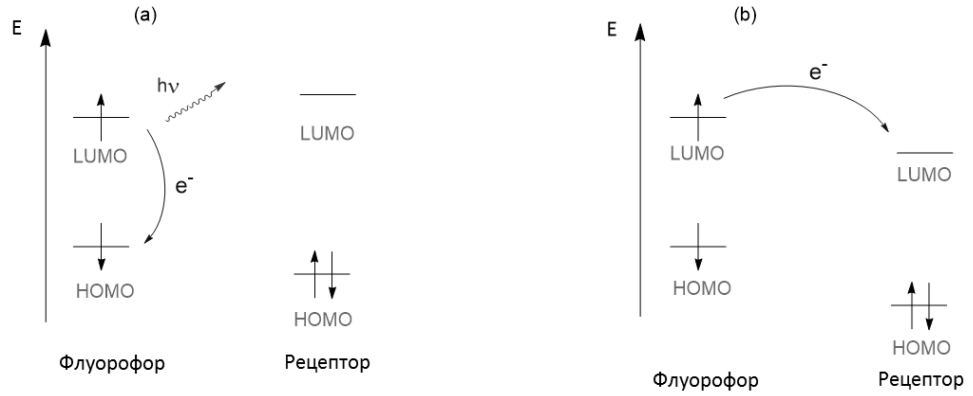


Фиг. 42. Орбитални преходи при (ФЕТ) при off-on сензори.
(a) и (b) – Двата етапа на ФЕТ. (c) Блокиране на ФЕТ.

За да се свърже аналит, се координират неподелени електронни двойки от рецептора. В следствие, енергията на HOMO орбиталата на донора пада под тази на граничните орбитали на флуорофора и е енергетично неизгодно да протече електронен трансфер. Релаксацията се осъществява чрез връщане на възбудения електрон в свободно състояние, съпътствано с освобождаване на фотон.

При втория основен тип флуоресцентни сензори (on-off), се наблюдава обратното съотношение на енергиите на орбиталите преди и след комплексообразуване (фигура 43). В

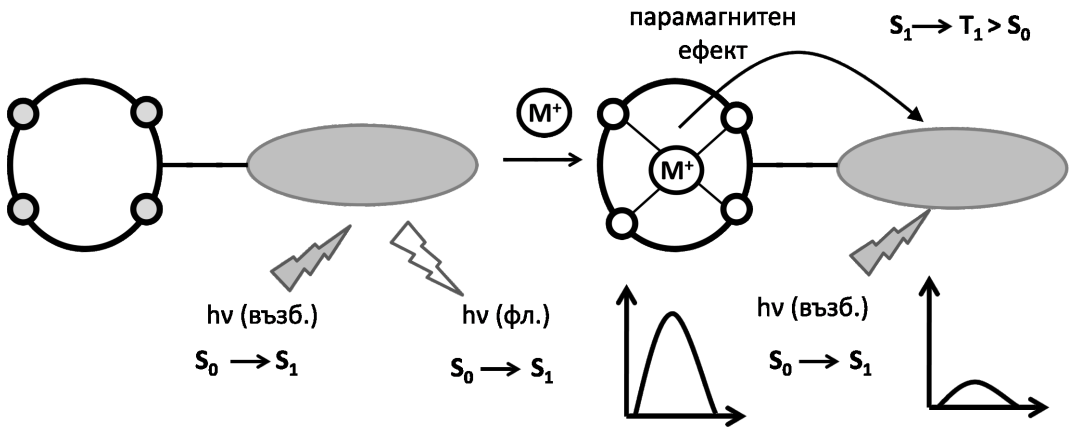
свободно състояние HOMO на рецептора е по-ниско лежаща и електронен трансфер не може да се осъществи, затова сензорът свети. След координиране LUMO на рецептора става по-ниско енергетична от LUMO на флуорофора и тя позволява да протича фотоиндуциран електронен трансфер.



Фиг. 43. Орбитални преходи при ФЕТ при *on-off* сензори.
(a) Блокиране на ФЕТ. (b) ФЕТ с участие на LUMO на рецептора.

3.2.2. Парамагнитно флуоресцентно гасене (ПФГ)

В голямото разнообразие от метални комплекси забранената интеркомбинационна конверсия започва да се проявява в присъствие на метални йони с парамагнитни свойства в близост до флуорофора. Този феномен се нарича парамагнитен ефект и принципно води до гасене на флуоресцентната емисия например при d^9 Cu (II) йон.

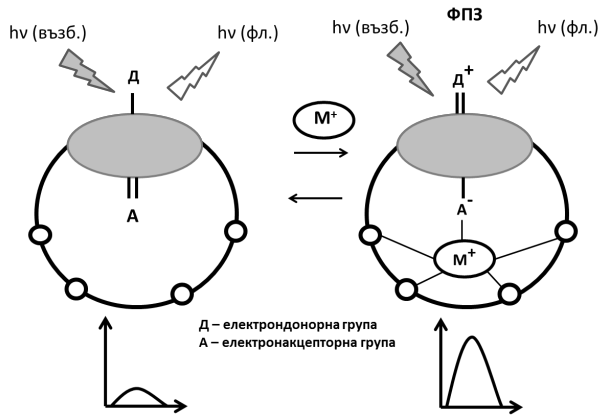


Фиг. 44. Принципна схема на парамагнитно флуоресцентно гасене

Металните комплекси, съдържащи тези йони претърпяват интерсистемна конверсия чрез възбуждане, от S_1 до T_1 състояние на флуорофора, което е дезактивирано чрез бимолекулен безизлъчвателен процес. По тази причина класически проби като Cu(II) и други силно парамагнитни йони като Fe(III), Cr(III), Co(II) обикновено са съпроводени с гасене на флуоресценцията (фигура 44).

3.2.3. Фотоиндуциран пренос на заряд

Механизмът фотоиндуциран пренос на заряд (ФПЗ) включва пренос на електрон между електрондонор към електроакцептор, което води до засилване на интензитета на излъчваната флуоресценция. ФПЗ сензорите претърпяват частичен пренос на заряд от спрегнатата π-система. Всички ФПЗ сензори показват обединени рецептор и флуорофор, за разлика от ФЕТ сензорите, където частицата, която е донор на електрони е разделена от флуорофора чрез мост (фигура 45).



Фиг. 45. Принципна схема на процеса фотоиндуциран пренос на заряд

Поради тази причина при ФПЗ сензорите комплексо-образуването с метален йон води до промяна в нивата на енергията на електроните, причинявайки „включване“ или „изключване“ на флуоресценцията, както и промяна в позицията на максимумите на абсорбция и емисия, в зависимост от вида на флуорофора, металния йон, както и комплекса между тях. Това представлява обмен на електрон между два фрагмента от молекулата и в резултат от протичането му, флуоресценцията се гаси. Това се описва като изключено (*off*) състояние на сензора. При блокиране на преноса на електрони, единственият възможен път за релаксация на флуорофора се оказва флуоресценцията. По този начин сензорът се включва (*on* състояние).

3.2.4. Флуоресцентен Резонансен енергиен трансфер (ФРЕТ)

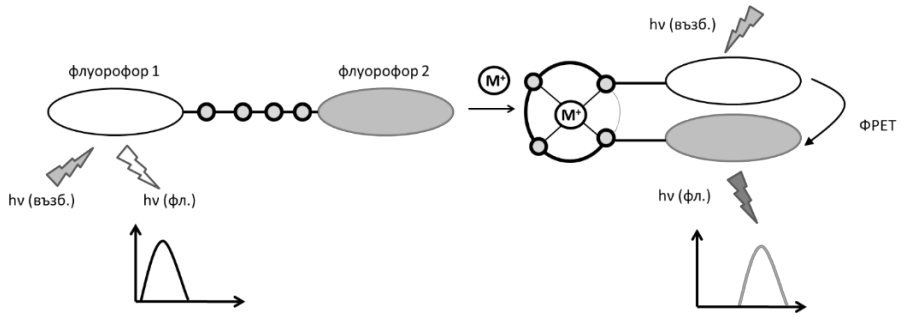
ФРЕТ е дистанционно зависимо взаимодействие между електронно възбудено състояние на един флуорофор и друг флуорофор, в който възбуждането се прехвърля от донорна молекула към акцепторна молекула без излъчване на фотоните (фигура 46).

ФРЕТ се нуждае от някои основни условия:

- Резонансният енергиен трансфер не се осъществява в резултат на емисия на донора и реабсорбцията и от акцептора, тоест при резонансен енергиен трансфер няма междинен фотон.
- Връзката между донора и акцептора се осъществява чрез диполдиполно взаимодействие.

➢ Стойността на енергийния трансфер е силно зависима от разстоянието между донора и акцептора и ширината на спектралното им припокриване.

Резонансният енергиен трансфер може да се осъществи когато донорните и акцепторните молекули са на не по-голямо разстояние от100 Å една от друга (за предпочитане на 20-50 Å).



Фиг. 46. Схематично представяне на механизъм на Резонансния енергиен трансфер

Това представлява обмен на електрон между два фрагмента от молекулата. В резултат от протичането му флуоресценцията се гаси. Това се описва като изключено (*off*) състояние на сензора. При блокиране на преноса на електрони, единственият възможен път за релаксация на флуорофора се оказва флуоресценцията. По този начин сензорът се включва (*on* състояние).

3.2.5. С образуване на ексимери и ексиплекси

Ексимерът е комплекс, който се образува при взаимодействието на флуорофор във възбудено състояние с флуорофор със същата структура в основно състояние. Важен момент е, че емисионният спектър е батохромно отместен в сравнение с този на мономера и в много случаи се наблюдава двойна емисия на мономера и ексимера. Следователно формирането на ексимер или разкъсването на ексимер под влияние на анализираното вещество се отразява в емисионната ексимерна ивица. Допуска се, че плоските силно спрегнати π-системи като пирен и антрацен имат тенденция да образуват ексимери. Допълнителни изисквания за формиране на ексимери е, че двата мономера трябва да са разположени наблизо, за да се осъществи взаимодействие.

Когато молекулата във възбудено състояние A* координира с молекулата B в основно състояние се получава: ексимер ако A = B или ексиплекс, ако двата флуорофора са различни A ≠ B (фигура 47).

$$A^* + A \longrightarrow [A\text{-}A]^* \quad \text{ексимер}$$

$$A^* + B \longrightarrow [A\text{-}B]^* \quad \text{ексиплекс}$$

Фиг. 47. Образуване на ексимер и ексиплекс

3.3. Според вида на аналита, за който ще се използват

Съществува голямо разнообразие от аналити, които се откриват в многокомпонентни проби. Всеки аналит има своите специфични особености.

Съдържанието на аналитите в пробите също може да варира. Тези фактори определят вида на сензора и неговата приложимост за определяне на съответния аналит. В случая характеристики на сензора като чувствителност, линеен обхват, селективност са част от факторите, които определят проектирането на съответния сензор и приложението му за анализ на целевия аналит. Рецепторите са структурите, които разпознават аналита. Изборът им е съгласно целите на практическо приложение. В рамките на сензора те запазват способността си да се координират с аналитите благодарение на наличието на моста между флуорофор и рецептор, който предотвратява възникването на спрежение между тях и промяната на химичните им свойства. За всеки аналит се проектира съответен рецептор, което позволява постигане на висока селективност.

Аналитите могат да се класифицират в зависимост от различни критерии.

1. Според структурата си:
- Катиони;
- Аниони;
- Неутрални молекули.

2. Според средата, в която се откриват аналитите:
- В разтвор;
- В газова среда;
- В твърда среда.

Използвана литература

1. Optochemical nanosensors, edited by A. Cusano, F. Arrequi, M. Giordano, A. Cutolo, CRC Press Taylor&Francis Group, 2012, ISBN 9781439854891.

2. J.F. Kennedy, K. Bunko, 10 - The use of 'smart' textiles for wound care, edited by: S. Rajendran, In Woodhead Publishing Series in Textiles, Advanced Textiles for Wound Care, Woodhead Publishing, 2009, 254-274, ISBN 9781845692711.

3. Intelligent Textiles and Clothing for Ballistic and NBC Protection, Technology of cutting edge, edited by P. Kiekens, S. Jayaraman, Springer, 2012, ISBN 978-94-007-0576-0.

4. A. P. Demchenko, Introduction to Fluorescence Sensing, 2009, XXVI, p. 590, Chapter 12 (Opening New Horizons), p. 507-544, ISBN: 978-1-4020-9002-8.

5. Photodynamic Therapy. From Theory to Application, edited by Abdel-Kader, Mahmoud H., Springer, 2014, ISBN: 978-3-642-39628-1.

6. Mark Wainwright, Photosensitisers in Biomedicine, 2009, Wiley, ISBN: 978-0-470-74494-9.

7. Joseph R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd ed., Springer, 2006, ISBN-13. 978-0387312781.

8. A. Lang (Editor), Dyes and pigments: New research, Nova Science Publishers, 2009, ISBN 978-1-60692-027-5.

9. В. Василева, Багрила и текстилни спомагателни средства, изд. ХТМУ, 2002, ISBN 954-8954-23-0.

10. Georgiev NI, Bakov VV, Anichina KK, Bojinov VB. Fluorescent Probes as a Tool in Diagnostic and Drug Delivery Systems. Pharmaceuticals (Basel). 2023, *16(3),* 381, DOI: 10.3390/ph16030381.

11. A. Lobnik, M. Turel, Šp. K. Urek (2012). Optical Chemical Sensors: Design

and Applications, Advances in Chemical Sensors, Prof. Wen Wang (Ed.), InTech, ISBN: 978-953-307-792-5.

12. I. Grabchev, D. Staneva, I. Betcheva, Fluorescent dendrimers as sensors for biologically important metal ions, Curent Medical Chemistry, 2012, *19*, 4976-4983, DOI: 10.2174/0929867311209024976.

13. In: Handbook of Photomedicine, edited by M.R. Hamblin, Y. Huang, 2013, CRC Press, ISBN 9780429193842.

14. D. Staneva, I. Grabchev, Chapter 20, Dendrimer as antimicrobial agents, 2021, 363-384, Dendrimer-Based Nanotherapeutics, (edited by P. Kesharwani), Elsevier Inc., DOI: 10.1016/B978-0-12-821250-9.00016-0, ISBN 978-0-12-821250-9.

15. D. Staneva, I. Grabchev, Modification of textile with stimuli responsive polymers. Encyclopedia of Polymer Applications. (edited by M. Mishra), Taylor & Francis, 2018, ISBN 9781351019422.

16. Dodangeh, M.; Grabchev, I.; Staneva, D.; Gharanjig, K. 1,8-Naphthalimide Derivatives as Dyes for Textile and Polymeric Materials: A Review. Fibers Polym. 2021, *22*, 2368–2379, DOI:10.1007/s12221-021-0979-9.

17. D. Staneva, E. Slaveva Vasileva-Tonkova, I. Grabchev, Chemical modification of cotton fabric with 1,8-naphthalimide for use as heterogeneous sensor and antibacterial textile, J Photochem Photobiol A: Chemistry, 2019, *382*, 111924, DOI: 10.1016/j.jphotochem2019.111924.

18. D. Staneva, R. Betcheva, J-M Chovelon, Fluorescent Benzo[de]anthracen-7-one pH-sensor in Aqueous Solution and Immobilized on Viscose Fabrics, J Photochem Photobiol A: Chemistry, 2006, *183*, 159, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2006.03.011

19. D. Staneva, R. Becheva, Synthesis and functional properties of new optical pH sensor based on benzo[de]anthracen-7-one immobilized on the viscose, Dyes Pigments, 2007, *74*, 148-153, DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.01.029.

20. D. Staneva, R. Betcheva, J-M Chovelon, Optical Sensor for Aliphatic Amines Based on the Simultaneous Colorimetric and Fluorescence Responses of Smart Textile, J Appl Polymer Science, 2007, *106*, 1950-1956, DOI: org/10.1002/app.26724.

21. J. Zhou, B. Jiang, Ch. Gao, K. Zhu, W. Xu, D. Song, Stable, reusable, and rapid response smart pH-responsive cotton fabric based on covalently immobilized with naphthalimide-rhodamine probe, Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, *355*, 131310, DOI: 10.1016/j.snb.2021.131310.

22. G. J. Mohr, H. Müller, Tailoring colour changes of optical sensor materials by combining indicator and inert dyes and their use in sensor layers, textiles and non-wovens, Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, *206*, 788-793, DOI: 10.1016/j.snb.2014.09.104.

23. W. Chen, J. Chen, L. Li, X. Wang, Q. Wei, R. A. Ghiladi, Q. Wang, Wool/Acrylic Blended Fabrics as Next-Generation Photodynamic Antimicrobial Materials, *ACS Applied Materials & Interfaces,* 2019, *11*(33), 29557-29568, DOI: 10.1021/acsami.9b09625.

24. Ch. Jiang, S. Dejarnette, W. Chen, F. Scholle, Q. Wang, R. A. Ghiladi, Color-variable dual-dyed photodynamic antimicrobial polyethyleneterephthalate (PET)/cotton blended fabrics, *Photochem Photobiol Sci,* 2023, *22*, 1573–1590, DOI: 10.1007/s43630-023-00398-1.

25. Trovato V, Sfameni S, Rando G, Rosace G, Libertino S, Ferri A, Plutino MR. A Review of Stimuli-Responsive Smart Materials for Wearable Technology in Healthcare: Retrospective, Perspective, and Prospective. Molecules. 2022, 27(17),

5709, DOI: 10.3390/molecules27175709.

26. D. Staneva, A. I. Said , E. Vasileva-Tonkova, I.Grabchev, Enhanced Photodynamic Efficacy Using 1,8-Naphthalimides: Potential Application in Antibacterial Photodynamic Therapy, Molecules, 2022, *27*, 5743, DOI: 10.3390/molules27185743.

27. H. Manov, D. Staneva, E. Vasileva-Tonkova, P. Grozdanov, I. Nikolova, S. Stoyanov, I. Grabchev, Photosensitive dendrimers as a good alternative to antimicrobial photodynamic therapy of Gram-negative bacteria, J Photochem Photobiol, A: Chemistry, 2021, *419*, 113480, DOI: 10.3390/molecules27185743.

28. D. Staneva, H. Manov, E. Vasileva-Tonkova, R. Kukeva, R. Stoyanova, I. Grabchev, Enhancing the antibacterial activity of PAMAM dendrimer modified with 1,8-naphthalimides and its copper complex via light illumination, Polymers for Advanced Technologies, 2022, *33(10)*, 3161-3172, DOI: https://doi.org/10.1002/pat.5768.

29. D. Staneva, D. Atanasova, A. Nenova, E. Vasileva-Tonkova, I. Grabchev, Cotton fabric modified with a PAMAM dendrimer with encapsulated copper nanoparticles: Antimicrobial activity, Materials, 2021, *14(24)*, 7832, DOI: 10.3390/ma14247832.

30. N. Promphet, P. Rattanawaleedirojn, K. Siralertmukul, N. Soatthiyanon, P. Potiyaraj, Ch. Thanawattano, J. P. Hinestroza, N. Rodthongkum, Non-invasive textile based colorimetric sensor for the simultaneous detection of sweat pH and lactate, Talanta, 2019, *192*, 424-430, DOI: 10.1016/j.talanta.2018.09.086.

31. L. V. Langenhove, in Smart textiles for medicine and healthcare: materials, systems and applications, 2007, Elsevier, Amsterdam, ISBN: 9781845692633.

32. Bonizzoni M., Fluorescent Sensors Based on Indicator Displacement, Comprehensive Supramolecular Chemistry II, 2017, *8*, 21 – 36, DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12614-9.

33. Ibrahim N.A., Eid B.M., Abdellatif F.H.H. Advanced materials and technologies for antimicrobial finishing of cellulosic textiles, Handbook of Renewable Materials for Coloration and Finishing, 2018, 303 – 356. DOI: 10.1002/9781119407850.ch13.

34. Pragya A., Chatterjee K., Ghosh T.K., Sensors and actuators for textiles: From materials to applications, Smart and Functional Textiles, 2023, 469 – 531. DOI: 10.1515/9783110759747-012.

35. Kangazi M.K., Merati A.A. Biomedical applications of healthcare textiles, Advances in Healthcare and Protective Textiles, 2023, 23 – 56, DOI: 10.1016/B978-0-323-91188-7.00014-5

36. Sanz del Olmo N., Carloni R., Ortega P., García-Gallego S., de la Mata F.J. Metallodendrimers as a promising tool in the biomedical field: An overview, Advances in Organometallic Chemistry, 2020, *74*, 1 – 52, DOI: 10.1016/bs.adomc.2020.03.001.

37. van der Schueren L., de Clerck K. Coloration and application of pH-sensitive dyes on textile materials, Coloration Technology, 2012, *128 (2),* 82 – 90, DOI: 10.1111/j.1478-4408.2011.00361.x

38. Demchenko A.P. Introduction to fluorescence sensing: Volume 2: Target recognition and imaging, Introduction to Fluorescence Sensing: Volume 2: Target Recognition and Imaging, Springer, 2023, 1 – 761, ISBN: 9783031190889.

39. De Meyer T., Steyaert I., Hemelsoet K., Hoogenboom R., Van Speybroeck V., De Clerck K. Halochromic properties of sulfonphthaleine dyes in a textile environment: The influence of substituents, Dyes and Pigments, 2016, *124*, 249 – 257, DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.09.007.

40. Simončič B., Tomšič B. Recent Concepts of Antimicrobial Textile Finishes, Textile Finishing: Recent Developments and Future Trends, 2017, 3 – 68, DOI: 10.1002/9781119426790.ch1.

41. Karlsen H., Dong T. Biomarkers of urinary tract infections: State of the art, and promising applications for rapid strip-based chemical sensors, Analytical Methods, 2015, *7 (19),* 7961 – 7975, DOI: 10.1039/c5ay01678a.