

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

ЧЕЙПЕШ ТЕТЯНА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 544.354.081.7 : 54 – 43 + 544.135 + 544.77.051.6

**ФЛУОРЕСЦЕЇНИ В РОЗЧИНАХ: ПРОТОЛІТИЧНІ РІВНОВАГИ,
ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ
ДОСЛІДЖЕННЯ КАЛІКСАРЕНІВ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України

НАУКОВИЙ
КЕРІВНИК: доктор хімічних наук, професор
Мchedлов-Петросян Микола Отарович
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
завідувач кафедри фізичної хімії

ОФІЦІЙНІ
ОПОНЕНТИ: доктор хімічних наук, професор
Тарасенко Юрій Олександрович,
Інститут хімії поверхні імені О. О. Чуйка
Національної академії наук України, м. Київ,
завідувач лабораторії електрохімії вуглецевих та
неорганічних наноматеріалів

кандидат хімічних наук
Брильова Катерина Юріївна
Державна наукова установа «Науково-технологічний
комплекс «Інститут монокристалів»
Національної академії наук України, м. Харків,
старший науковий співробітник відділу аналітичної хімії
функціональних матеріалів та об'єктів навколишнього середовища

Захист відбудеться «30» червня 2015 р. о 10⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий «26» травня 2015 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук, доцент

О. В. Кириченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми

Флуоресцеїн та його похідні є одними з найбільш розповсюджених люмінесцентних реагентів. Таке широке їх застосування зумовлено в першу чергу цінними оптичними властивостями діаніонів. Окрім відносно високого коефіцієнту молярного поглинання та квантового виходу флуоресценції, важливою особливістю є здатність флуоресцеїнових барвників до кислотно-основних і таутомерних перетворень, а також до їх зв'язування різними макромолекулами та агрегатами. Це відкриває широкі можливості для їх застосування як рН-чутливих зондів. Параметри протолітичних рівноваг барвників сильно залежать від характеристик середовища, тому їх визначення в істинних, а особливо в організованих розчинах, є актуальною задачею не тільки для раціонального застосування індикаторів як оптичних зондів, але і для отримання додаткової інформації щодо особливостей їх мікрооточення.

Вплив замісників на флуоресцентні та кислотно-основні властивості флуоресцеїнових барвників зараз також активно досліджується. Зокрема, було виявлено, що у випадку деяких похідних флуоресцеїну у водних розчинах утворюються таутомери, які є нетиповими для незаміщеного флуоресцеїну: лактонна форма моноаніону та діаніону для нітропохідних або «фенолятний» таутомер з депротонованою гідроксильною і недисоційованою карбоксильною групою в газовій фазі, а також у розчинниках, що не є донорами водневих зв'язків (НДВЗ-розчинники). Доказ універсального характеру цих закономірностей та поширення уявлень про флуоресцентні властивості та таутомерні перетворення флуоресцеїнових барвників потребують додаткових досліджень.

Індикаторні барвники є зручним інструментом для дослідження організованих розчинів, зокрема, розчинів порожнинних молекул: дендримерів, циклодекстринів, каліксаренів. Зв'язування цими сполуками різних субстратів спочатку розглядалося в межах концепції взаємодій «Гість–Хазяїн», але пізніше було виявлено, що деякі з порожнинних речовин схильні до утворення агрегатів у розчинах, тому можна очікувати, що будуть проявлятися також міцелярні ефекти.

Колоїдний характер водних розчинів катіонних каліксаренів, модифікованих довгими гідрофобними радикалами, був зафіксований у багатьох роботах. Виражена дифільність цих сполук, а також наявність у молекулі декількох гідрофобних груп дозволяють поставити їх до одного ряду з димерними та олігомерними поверхнево-активними речовинами (ПАР). Для з'ясування особливостей характеру агрегації, а також для виявлення можливих відмінностей агрегатів від міцел катіонних ПАР необхідно зіставити їх вплив на зв'язані зонди.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота є частиною планових досліджень, що проводяться на кафедрі фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна в рамках держбюджетної НДР: «21–15–13» № держреєстрації 0112U008338.

Мета і завдання дослідження

Мета дослідження: встановити особливості таутомерії, кислотно-основних та спектральних властивостей етерів та естерів флуоресцеїну та його амінопохідних у водних та НДВЗ-розчинниках, а також виявити характер впливу агрегатів катіонних

каліксаренів різної гідрофобності на спектральні та протолітичні характеристики флуоресцеїнових барвників.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні *завдання*:

1. Визначити спектральні та кислотно-основні характеристики амінопохідних флуоресцеїну та ряду модельних сполук у водних і водно-етанольних розчинах.

2. Визначити особливості таутомерії похідних флуоресцеїну на підставі порівняння спектральних характеристик індивідуальних іонних форм із залученням результатів ІЧ- та ЯМР-спектроскопії барвників у твердому стані або в розчинах.

3. Для виявлення характеру впливу розчинника та кислотності середовища на флуоресценцію амінофлуоресцеїнових визначити квантові виходи флуоресценції та тривалості збудженого стану амінофлуоресцеїнових барвників у розчинниках різних типів.

4. Спектрофотометрично визначити константи рівноваг багатоосновних флуоресцеїнових барвників у присутності агрегатів катіонних калікс[4]- і калікс[6]аренів та порівняти особливості їх впливу на протолітичні рівноваги з впливом міцел катіонних ПАВ.

5. Визначити параметри флуоресценції амінофлуоресцеїну та децилфлуоресцеїну за умов зв'язування їх агрегатами каліксаренів та оцінити можливість застосування барвників як флуоресцентних зондів для дослідження ступеня подібності агрегатів та міцел катіонних ПАВ.

6. Визначити константи швидкості лужного гідролізу дилаурилфлуоресцеїну, а також реакцій нуклеофільного приєднання гідроксид-іону до діаніону бромфенолового синього та катіону кристалічного фіолетового в присутності агрегатів каліксаренів.

Об'єкт дослідження: протолітичні рівноваги та оптичні властивості похідних флуоресцеїну в різних розчинниках, а також у присутності агрегатів катіонних каліксаренів різної будови та гідрофобності у водних розчинах.

Предмет дослідження: вплив розчинника та агрегатів водорозчинних катіонних каліксаренів на спектральні, кислотно-основні характеристики, а також таутомерію флуоресцеїнових барвників.

Методи дослідження. Для досягнення поставлених задач застосовувались методи електронної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, флуоресцентної спектроскопії, наносекундної імпульсної флуориметрії, ^1H і ^{13}C ЯМР-спектроскопії, потенціометрії, динамічного розсіяння світла (ДРС), трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ), а також рентгенівської дифракції.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Виявлена ключова роль водневих зв'язків у процесах внутрішньомолекулярного гасіння флуоресценції ізомерів діаніонів амінофлуоресцеїнів.

2. Доведено, що збільшення частки фенолятного таутомеру моноаніону похідних флуоресцеїну при переході до НДВЗ-розчинників (диметилсульфоксид (ДМСО), ацетонітрил) має універсальний характер.

3. У ДМСО для моноаніону 5'-амінофлуоресцеїну домінуючим таутомером є моноаніон-лактон, що раніше спостерігалось лише для похідних флуоресцеїну, які містять нітрогрупи в ксантеновому фрагменті.

4. Застосування багатоступінчастих рівноваг та таутомерних перетворень флуоресцеїнових індикаторів у водних розчинах, що містять агрегати каліксаренів, дозволило виявити їх сильну диференціюючу дію.

Практичне значення отриманих результатів:

1. Запропоновано комплекс методів, що дозволяють виявити відмінності між класичними сферичними міцелами катіонних ПАР та міцелоподібними структурами: агрегатами каліксаренів, дендримерів, а також модифікованих міцел ПАР. Методи засновані на дослідженні флуоресценції та кінетики реакцій.

2. Прямий спектрофотометричний контроль концентрації продукту гідролізу дилаурилфлуоресцеїну за першим ступенем дозволяє окремо оцінити константи швидкості двох послідовних стадій цього процесу, який широко застосовується для дослідження ферментативних систем.

3. Розроблено підхід до визначення ступеню зв'язування протийонів агрегатами каліксаренів за допомогою йонселективного електроду.

4. Відомості про розміри та електрокінетичні властивості агрегатів каліксаренів у воді та водно-солевих розчинах необхідні для раціонального їх застосування в супрамолекулярній хімії та суміжних науках.

Особистий внесок здобувача полягає в експериментальному визначенні спектральних характеристик, параметрів протолітичних рівноваг та швидкості реакцій в істинних та організованих розчинах, дослідженні агрегатів каліксаренів методами потенціометрії та діалізу, обробці та інтерпретації всього набору експериментальних результатів, аналізі літературних даних. Постановка задач дослідження, обговорення результатів та формулювання висновків проведено сумісно з науковим керівником д.х.н., проф. М. О. Мchedловим-Петросяном.

Автор висловлює подяку н.с. С. В. Шеховцову за синтез метилових ефірів флуоресцеїну та допомогу в проведенні експерименту; к.х.н. В. І. Алексєєвій (Інститут органічних напівпродуктів та барвників, Москва, Росія) за надання препарату децилфлуоресцеїну; чл.-кор. НАН України, д.х.н. В. І. Кальченку та к.х.н. Р. В. Родику (Інститут органічної хімії, Київ) за надання препаратів каліксаренів та обговорення деяких результатів; д.х.н. А. О. Дорошенку та к.х.н. О. Д. Рошалю (НДІ хімії при ХНУ імені В. Н. Каразіна) за допомогу у вимірюванні спектрів флуоресценції, визначення квантових виходів флуоресценції і тривалості збудженого стану та обговорення результатів; д.х.н., В. І. Рибаченку та к.х.н. А. М. Редьку (Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецьк) за вимірювання спектрів ЯМР та обговорення результатів; к.х.н. Д. С. Софрову (ДНУ «НТК «Інститут монокристалів», Харків) та к.х.н. Д. Ю. Філатову (ТОВ «Промінвест Пластик», Харків) за вимірювання ІЧ-спектрів; д.х.н. О. В. Шишкіну та І. В. Омельченко (ДНУ «НТК «Інститут монокристалів», Харків) за проведення рентгеноструктурного аналізу; к.т.н. А. І. Мариніну (Національний університет харчових технологій, Київ) за проведення дослідження розподілу колоїдних часток за розмірами; к.ф.-м.н. О. П. Кришталю за отримання мікрофотографій агрегатів каліксаренів методом трансмісійної електронної мікроскопії, д.х.н. Н. О. Водолазкій за участь в обговоренні результатів дослідження

амінофлуоресцеїнових барвників, а також студентам О. С. Загорулько і Ю. В. Таранець за участь у проведенні експерименту.

Апробація результатів дисертації. Головні результати досліджень доповідалися на наступних конференціях: II, III, IV, V, VI Всеукраїнських наукових конференціях студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (Харків, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014), XI, XIII, XIV Всеукраїнських наукових конференціях студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2010, 2012, 2013), XIV науковій конференції «Львівські хімічні читання» (Львів, 2013), XI Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2014), молодіжній конференції «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сиктивкар, Росія, 2014), XIX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Одеса, 2014).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей у спеціалізованих наукових виданнях («The Journal of Physical Chemistry» – 1 стаття, «Journal of Molecular Liquids» – 1 стаття, «Доповіді Національної Академії наук України» – 1 стаття, «Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна» – 2 статті) та 12 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (298 найменувань), одного додатка, містить 62 рисунка та 24 таблиці. Загальний обсяг дисертації складає 214 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення роботи.

У першому розділі «Флуоресцеїнові барвники в істинних та організованих розчинах. Водні розчини катіонних каліксаренів як різновид колоїдних систем (літературний огляд)» розглянуті літературні дані стосовно особливостей впливу розчинника на спектральні та протолітичні властивості флуоресцеїнових барвників у істинних та організованих розчинах, проаналізовані головні описані в літературі аспекти поведінки каліксаренів у розчинах та їх взаємодії з барвниками різної природи, а також обґрунтовано задачі дослідження.

Другий розділ «Експериментальна частина» містить інформацію про використані матеріали та методики проведення експерименту.

У третьому розділі «Протолітичні та спектральні властивості ефірів і амінопохідних флуоресцеїну в істинних розчинах. Загальна схема іонізації флуоресцеїнових барвників» виявлені закономірності впливу розчинника на оптичні та протолітичні рівноваги естерів та етерів флуоресцеїну, сульфофлуоресцеїну (СФл), а також ізомерів амінофлуоресцеїну (АФл).

Для підтвердження запропонованої раніше схеми протолітичних рівноваг флуоресцеїну були визначені константи дисоціації та спектри поглинання різних форм похідних флуоресцеїну (Фл) – диметилфлуоресцеїну (ДМФл), метилфлуоресцеїну (МФл), СФл, етилфлуоресцеїну (ЕФл) – у воді та у водно-етанольній суміші. Усі названі барвники містять меншу кількість груп, що беруть

участь у процесах переносу протону, і характеризуються спрощеною схемою протолітичних рівноваг (рис. 1 і 2). Визначені характеристики наведені в табл. 1 і 2.

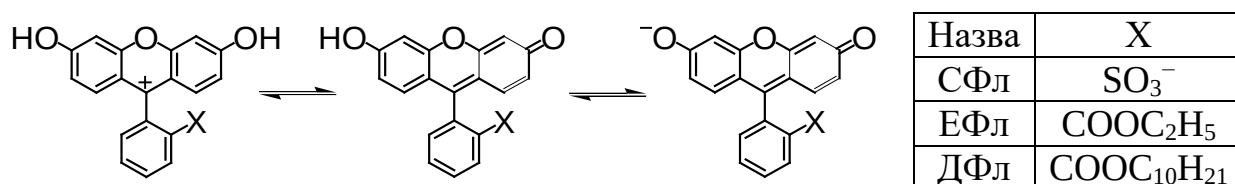


Рис. 1. Схема кислотно-основних рівноваг сульфофлуоресцеїну (СФЛ), етилфлуоресцеїну (ЕФЛ) та децилфлуоресцеїну (ДФЛ).

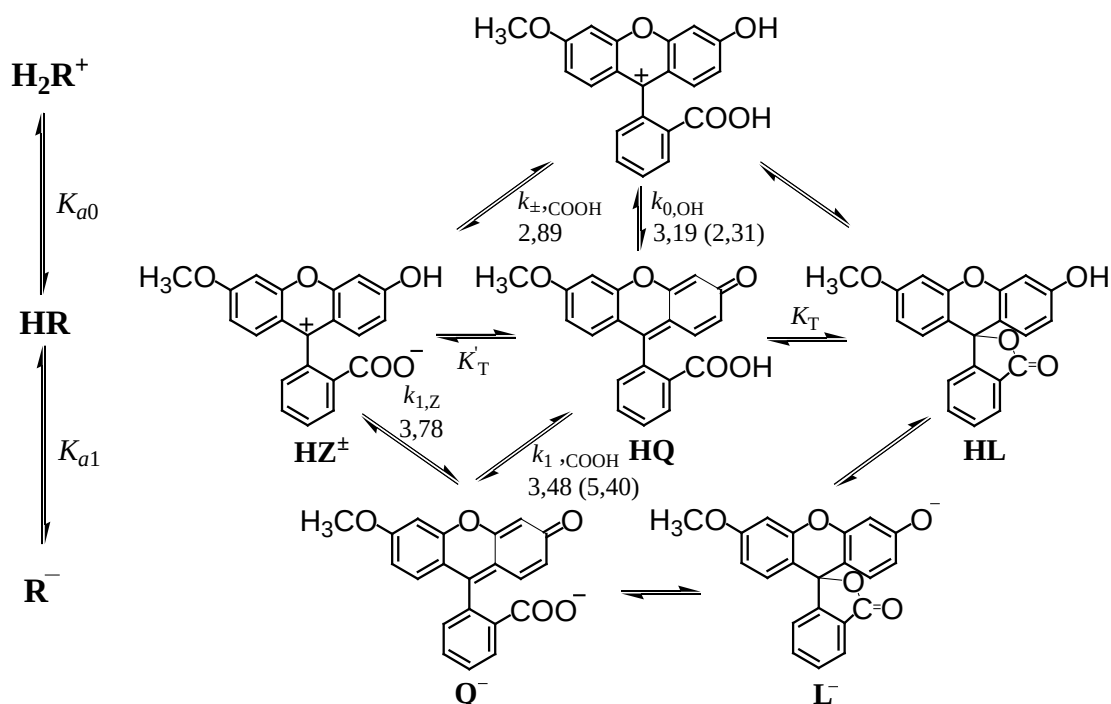
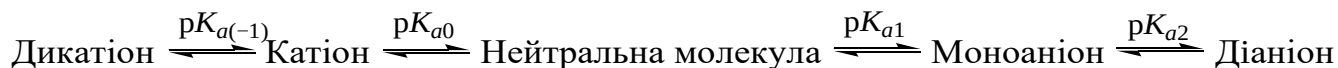


Рис. 2. Протолітичні рівноваги метилфлуоресцеїну. Цифри на схемі відповідають значенням відповідних показників мікроконстант у воді (суміші вода – етанол з масовою часткою 50 %).

Константи кислотно-основних рівноваг усіх досліджуваних у роботі барвників нумеруються за наступною схемою:



Збіг значень pK_{a2} СФЛ і ФЛ (літературні дані) в обох розчинниках є доказом протонування фенолятної групи на стадії перетворення барвників із діаніону в моноаніон, у випадку ЕФЛ відсутність негативного заряду на фталевому фрагменті приводить до розбіжності значень відповідних констант.

При переході від води до водно-етанольної суміші стабілізується нейтральна форма МФЛ і відбувається значне знебарвлення розчинів (табл. 1, рис. 3), що зумовлено збільшенням долі лактонного таутомеру **HL** від 83 до 99 %. Значення констант таутомерних рівноваг (рис. 2) розраховані, виходячи із припущення про відсутність аніонного лактонного таутомеру. Для перевірки цього припущення досліджено спектральні властивості депротонованої форми МФЛ у різних розчинниках.

Таблиця 1

Спектральні характеристики йонних і молекулярних форм флуоресцеїнових барвників у суміші вода – етанол (50 % мас.).

Барвник	$\lambda_{\max}$, нм ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)				
	Дикатіон	Катіон	Нейтральна форма	Моноаніон	Діаніон
МФл ¹	—	436–438 (54,0)	432–434 (7,6)	452–456 (31,9) 472–476 (30,7)	—
МФл	—	441 (54,5)	454–457 (0,33) 481–488 (0,26)	452–455 (30,9) 478–481 (27,4)	—
ДМФл	—	442–443 (56,9)	457–459 (29,1), 486 (24,5)	—	—
ЕФл	—	445	456–459, 483–487	504–505	—
СФл	—	—	445–447 (54,6)	455–458 (30,7) 483–487 (28,3)	503 (91,6)
4'-АФл ¹	439 (45)	435 (33)	430–435 (21);	470–475 (31)	488 (79)
4'-АФл	445 (51)	440 (30)	455 (0,15); 475–480 (0,13)	455 (26); 480 (28)	493 (84)
5'-АФл ¹	440 (55)	435 (53)	445–450 (5,5) 470–475 (5,3);	470–475 (38)	488 (86)
5'-АФл	445 (57)	—	455 (0,85);	485–490 (18)	493 (100)

¹ Характеристики належать до водних розчинів.

Таблиця 2

Показники термодинамічних констант дисоціації флуоресцеїнових барвників у суміші вода – етанол (50 % мас.).

Барвник	$pK_{a(-1)}$	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}
МФл ¹	—	1,94±0,01	4,73±0,01	—
МФл	—	0,39 ± 0,1	7,32 ± 0,01	—
ДМФл	—	2,28 ± 0,01	—	—
ЕФл	—	2,05 ± 0,01	6,71 ± 0,01	—
СФл	—	—	3,22 ± 0,01	7,63 ± 0,01
4'-АФл ¹	1,63±0,01	2,46±0,01	4,48±0,02	6,84±0,01
4'-АФл	0,08±0,14	1,73±0,06	6,46±0,02	8,08±0,01
5'-АФл ¹	1,27±0,15	1,93±0,06	5,67±0,03	6,80±0,02
5'-АФл	— ²	0,78±0,17	7,55±0,01	8,46±0,01

¹ Характеристики належать до водних розчинів.

² Константу визначити не вдалося, внаслідок зміщення рівноваги в сильноокислу область.

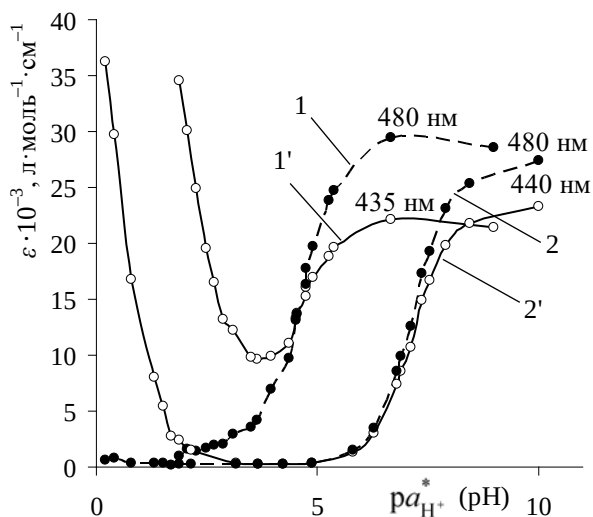


Рис. 3. Залежності коефіцієнту молярного поглинання розчинів МФЛ від кислотності середовища при різних довжинах хвиль у воді (криві 1, 1') та в суміші вода – етанол (50 % мас.) (криві 2, 2').

При переході від води до НДВЗ-розчинників спостерігається зниження інтенсивності смуги поглинання аніону МФЛ на 40 %. Для аналогічного барвника ДМФЛ, який внаслідок естерифікації карбоксильної групи не утворює лактонної структури, інтенсивність смуги поглинання знижується на 20 %. Ці зміни зумовлені виключно сольватохромними ефектами, а не утворенням безбарвного лактонного таутомеру L^- , що було підтверджено альтернативними методами. Так, в ІЧ-спектрах розчинів натрієвої солі МФЛ в ДМСО не фіксується смуга, яка відповідає коливанням зв'язку $C=O$ лактонного циклу, дані ^{13}C ЯМР-спектроскопії для цих розчинів свідчать про sp^2 -гібридний стан центрального атому Карбону. Таким чином, аніон МФЛ в розчинах існує виключно як хіноїдна структура Q^- .

Наявність додаткового центру протонування, зокрема для ізомерів АФЛ, веде до появи четвертого ступеня кислотно-основної рівноваги та значного збільшення кількості таутомерів. Спектри поглинання проміжних форм були розраховані разом із значеннями констант кислотно-основних рівноваг. Результати розрахунків представлені в табл. 1 і 2 та на рис. 4. У водних розчинах спостерігається збіг значень pK_{a2} ізомерів АФЛ та ФЛ, що є свідченням ідентичності таутомерного складу ді- і моноаніонів цих барвників. Зближення значень pK_{a2} і pK_{a1} та їх зміщення в лужне середовище, разом зі зменшенням значень pK_{a0} і $pK_{a(-1)}$, узгоджується з уявленнями відносно впливу органічного розчинника на дисоціацію кислот різного зарядового типу.

Зважаючи на передбачувано малий вихід окремих таутомерів, придатним методом для ідентифікації таутомерного складу ізомерів АФЛ є спектрофотометрія. Виходячи із допущення про те, що форма спектрів індивідуальних форм (рис. 4) зумовлена переважно будовою ксантенової частини барвника, були виявлені таутомери, поява яких найбільш вірогідна в даних розчинниках (рис. 5). При цьому враховувалося, що поява негативного заряду на карбоксильній групі приводить до гіпсхромного зсуву смуги поглинання, а утворення лактонної форми – до зменшення її інтенсивності.

Вплив аміногрупи на таутомерію барвників виявляється більшою мірою у випадку 5'-АФЛ у водно-етанольній суміші, для якого, окрім значного зближення значень pK_{a1} і pK_{a2} , спостерігається низька інтенсивність смуги поглинання моноаніону і зміщення її максимуму в бік більших довжин хвиль, у порівнянні з аналогічним спектром 4'-АФЛ (табл. 1). Це є ознакою наявності аніонного лактонного (HL^-) та фенолятного (HX^- або $(HX_+)^-$) таутомерів.

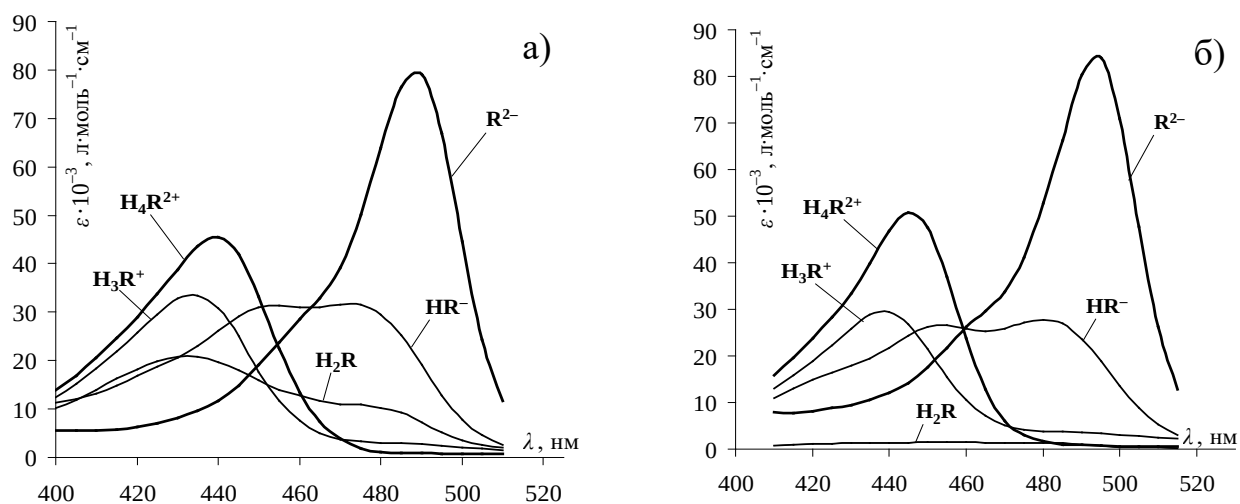


Рис. 4. Спектри поглинання індивідуальних іонних і молекулярних форм 4'-АФл у воді (а) та в суміші вода – етанол (50 % мас.).

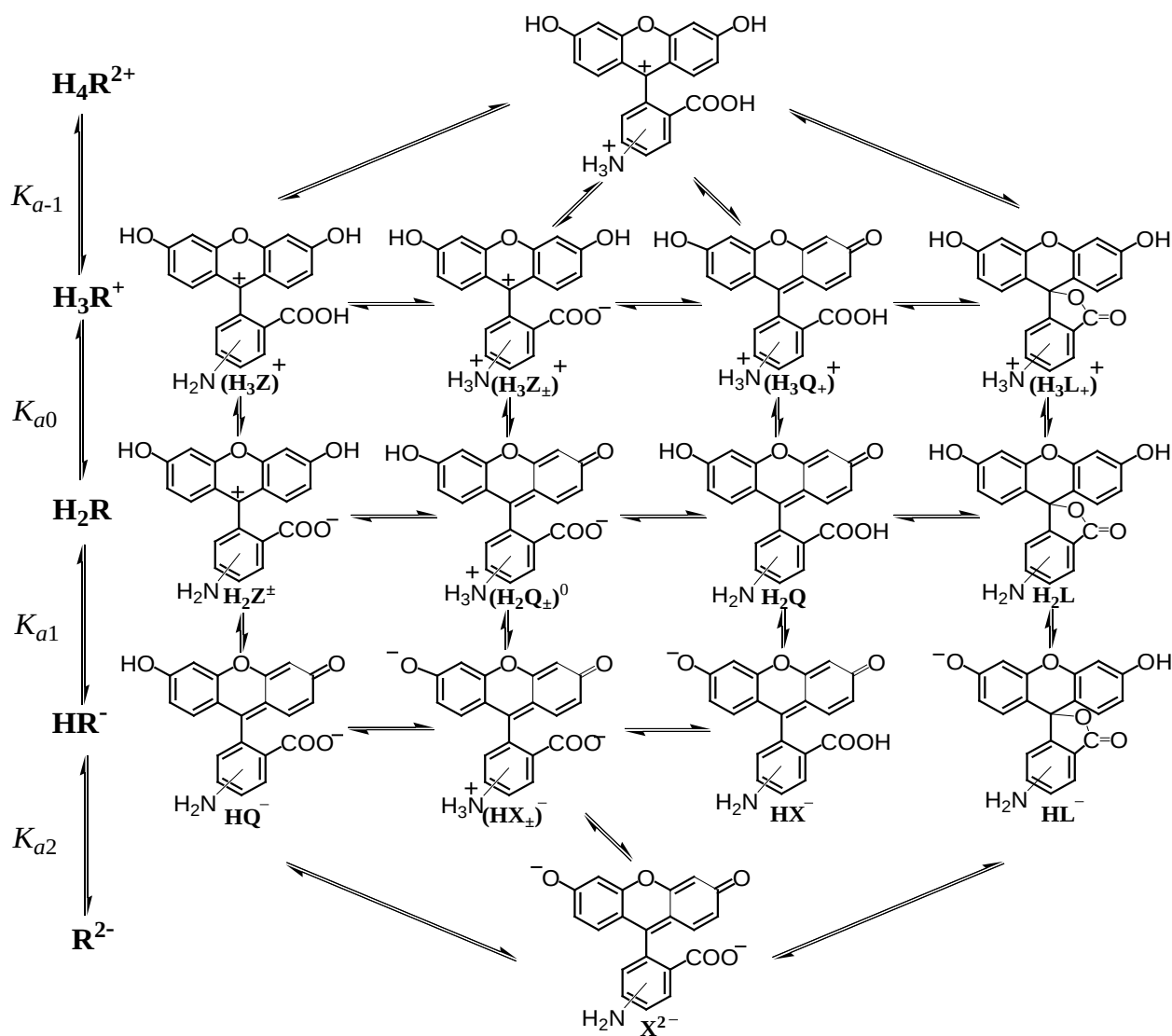


Рис. 5. Схема протолітичних рівноваг 4'-АФл та 5'-АФл в розчинах. Таутомери HX^- або $(\text{HX}_+)^-$, та HL^- зафіксовані лише для 5'-АФл в неводних розчинниках.

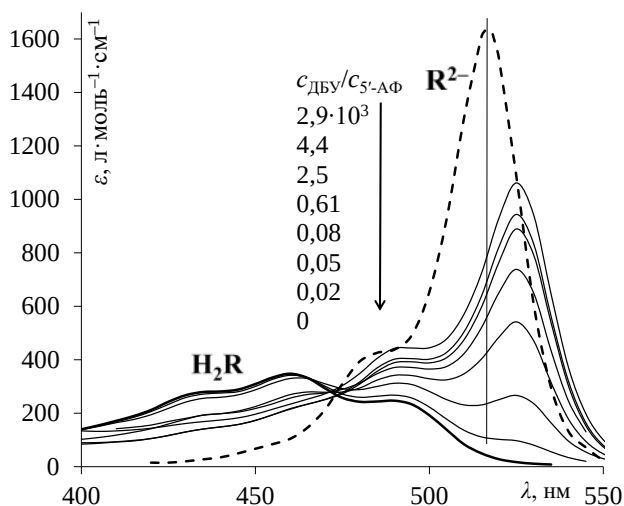


Рис. 6. Спектри поглинання 5'-АФл в ДМСО при варіюванні концентрації депротонуючого агента (1,8-діазабіцикло [5.4.0] ундецену-7, ДБУ). Коефіцієнти молярного поглинання діаніону (пунктирна лінія) зменшені у 100 разів. Спектри нейтральної форми отримані в розчині бензойної кислоти ($c = 0,10$ моль/л).

відмінність між водою і спиртами з одного боку та НДВЗ-розчинниками з іншого: при переході до останніх квантовий вихід різко збільшується до 60 – 70 %. Аналогічні закономірності спостерігалися і для 4'-АФл (в ацетонітрилі $\phi = 69$ %). У суміші вода – ацетонітрил з об'ємною часткою води 10 % величина ϕ для 5'-АФл знижується до 7.8 %.

Квантовий вихід моноаніону 5'-АФл, який, як було доведено вище, існує переважно у формі таутомеру з протонованою карбоксильною та іонізованою гідроксильною групами, дорівнює 12 % у ДМСО. Ці факти свідчать про те,

що процеси гасіння флуоресценції визначаються переважно станом карбоксильної групи: локалізація на цій групі водневих зв'язків або її протонування приводить до значного зниження квантового виходу флуоресценції. Це дозволяє використовувати ізомери АФл для виявлення особливостей різних супрамолекулярних агрегатів як індикатори, чутливі до гідратованості мікрооточення.

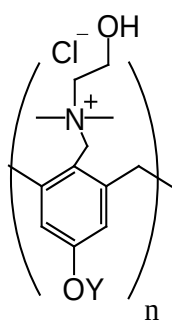
Значний батохромний зсув смуги поглинання моноаніону, в порівнянні зі значенням $\lambda_{\max}$ діаніону, спостерігається в НДВЗ-розчинниках: ДМСО та ацетонітрилі для 5'-АФл (рис. 6) і менше для 4'-АФл (у попередніх роботах було доведено, що в цих розчинниках відбувається значна стабілізація фенолятного таутомеру флуоресцеїну і деяких його похідних). Оцінка максимального коефіцієнту молярного поглинання моноаніону 5'-АФл дає значення $2000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, що у 80 разів менше ніж інтенсивність смуги діаніону барвника. Ці факти підтверджують існування таутомерів HL^- та HX^- або $(\text{HX})^-$.

Для визначення ролі розчинника в процесах внутрішньомолекулярного гасіння флуоресценції ізомерів АФл були визначені квантові виходи флуоресценції, ϕ , їх діаніонів у різних розчинниках (табл. 3). Як депротонуючий агент використовували ДБУ. Була виявлена різка

Таблиця 3

Оптичні властивості діаніону, R^{2-} , 5'-АФл в різних розчинниках

Розчинник	Поглинання	Флуоресценція	
	$\lambda_{\max} \pm 2, \text{ нм}$	$\lambda_{\max} \pm 2, \text{ нм}$	$\phi \pm 1, \%$
Вода	488	518	0,8
Метанол	492	522	4
1-Бутанол	500	522	10
Ацетон	512	536	61
Ацетонітрил	512	534	60
ДМСО	524	540	67



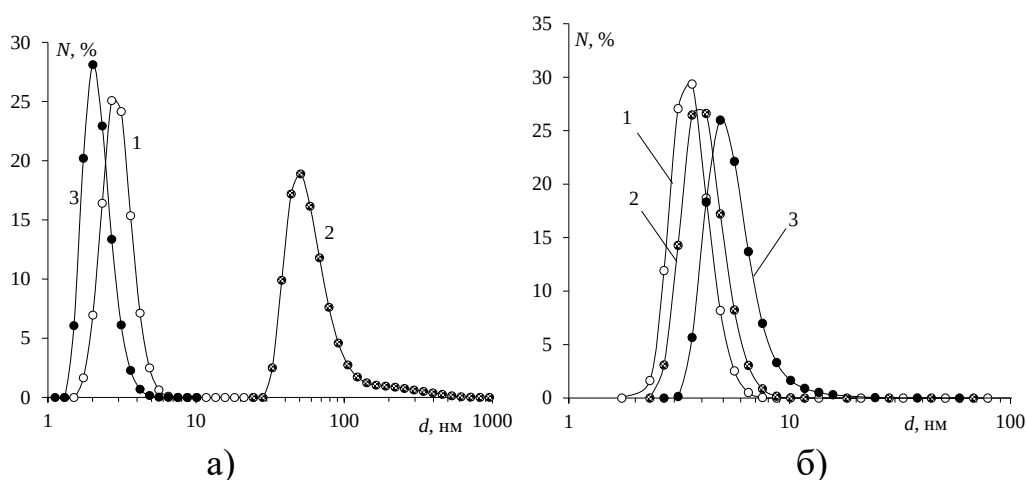
Скорочена назва	Замісники та розмір циклу	
	n	Y
1CA6	6	CH ₃
3CA4	4	<i>n</i> -C ₃ H ₇
6CA4	4	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃
8CA4	4	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇
12CA4	4	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅

Рис. 7. Структура каліксаренів

У четвертому розділі «Флуоресцеїн та споріднені сполуки для індикатори для дослідження водних розчинів катіонних каліксаренів» представлені результати застосування Фл та споріднених сполук в якості індикаторів для виявлення особливостей агрегації у водних розчинах катіонних каліксаренів, що відрізняються між собою як за розміром

циклу, так і за гідрофобністю. Структура досліджених каліксаренів дана на рис. 7.

Методом ДРС були визначені розміри, а також ζ -потенціали агрегатів каліксаренів 6CA4, 8CA4, 12CA4 в чистій воді та в присутності солі (рис. 8, табл. 4).

Рис. 8. Розподіл кількості частинок за розмірам за агрегатів каліксаренів 6CA4 (1), 8CA4 (2), 12CA4 (3) у чистій воді (а) та в присутності NaCl ($c = 0,05$ моль/л) (б).

Таблиця 4

Розміри й електрокінетичні потенціали агрегатів каліксаренів у водних розчинах при йонній силі 0,05 моль/л за даними ДРС

Каліксарен	Діаметр $\pm \sigma^1$, нм		PDI ²	$\zeta \pm \sigma^1$, мВ
	За об'ємом	За кількістю частинок		
3CA4 ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) ³	3–4	–		+ 42
6CA4 ($1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	$4,4 \pm 1,2$	$3,6 \pm 0,7$	0,547	+ 13 $\pm$ 9
8CA4 ($1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	$4,8 \pm 1,1$	$4,2 \pm 0,9$	0,371	+ 17 $\pm$ 12
12CA4 ($1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л)	$6,7 \pm 1,9$	$5,7 \pm 1,9$	0,258	+ 12 $\pm$ 19

¹ Стандартне відхилення.² Індекс полідисперсності.³ Літературні дані для безсольового розчину.

У сольових розчинах реєструються невеликі агрегати, середній діаметр яких збільшується з ростом довжини алкільної групи. Значення ζ -потенціалу частинок у цих розчинах у 2–3 рази менше, ніж у чистій воді, що пов'язано з екрануванням

поверхневого заряду фоновим електролітом. Діаметр агрегатів 1СА6 досягає 150 – 300 нм, а ζ -потенціал у чистій воді складає близько +45 мВ.

Дослідження безсолевих розчинів калікс[4]аренів методом ТЕМ виявило, що агрегати складаються з аморфних утворень, діаметром до 10 нм, розділених прошарками дисперсійного середовища. Агрегати 1СА6 – полідисперсні утворення, діаметр деяких з них перевищує 100 нм і не залежить від способу одержання розчинів (конденсаційний або диспергаційний) та дії ультразвуку.

Характер зв'язування протийонів агрегатів 3СА4 та 1СА6 досліджувався на основі даних потенціометричного визначення активності йонів Cl^- з використанням хлорид-селективного електроду (рис. 9). На рисунку пунктирні лінії відповідають гіпотетичній ситуації, коли всі протийони каліксарену знаходяться в об'ємній фазі. Злам на зображеній залежності характеризує значення критичної концентрації агрегації (ККА), що складає $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л та узгоджується з аналогічною величиною, визначеною раніше методом ДРС ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Відхилення концентрації вільних іонів від пунктирної прямої відбувається при концентраціях каліксарену нижче ККА та є наслідком взаємодії аніона з чотирьохзарядним катіоном. Проведення аналогії між агрегацією та міцелоутворенням дозволяють оцінити ступінь зв'язування протийонів агрегатами, значення якого становить 56 %. У випадку 1СА6 зламу на аналогічній залежності не спостерігається.

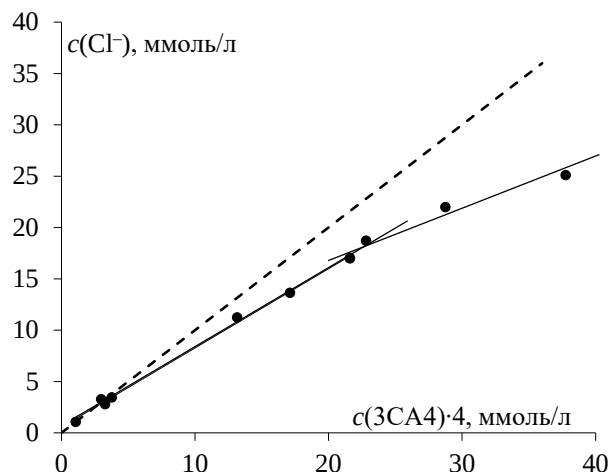


Рис. 9. Залежність рівноважної концентрації незв'язаних хлорид-іонів від концентрації каліксарену 3СА4, збільшеної в 4 рази.

Методом рівноважного діалізу були оцінені ступені зв'язування, θ , агрегатами каліксарену 1СА6 йонних форм простих барвників: бромфенолового синього, метилового оранжевого та фенолового червоного. Для аніонних форм двох перших барвників значення $\theta \geq 80\%$, для більш гідрофільного фенолового червоного, а також цвєтеріонної форми метилового оранжевого це значення не перевищує 40 %.

Для виявлення подібності та відмінності агрегатів каліксаренів та міцел катіонних ПАР з точки зору їх впливу на зв'язаний зонд були визначені параметри протолітичних рівноваг багатоосновних барвників: Фл, СФл та ДФл (рис. 1). Останній барвник практично нерозчинний у воді, а його перехід в об'ємну фазу зумовлений виключно сольобілізацією агрегатами каліксаренів. Спектри поглинання індивідуальних форм Фл (рис. 10), а також СФл виявляють повне зв'язування лише аніонних форм, тоді як катіони та нейтральні молекули повністю або частково знаходяться в об'ємній фазі.

У табл. 5 наведені показники «уявних» констант іонізації барвників, які визначаються із величин рН в об'ємній фазі та рівноважних концентрацій спряжених форм барвника на одиницю об'єму всього розчину.

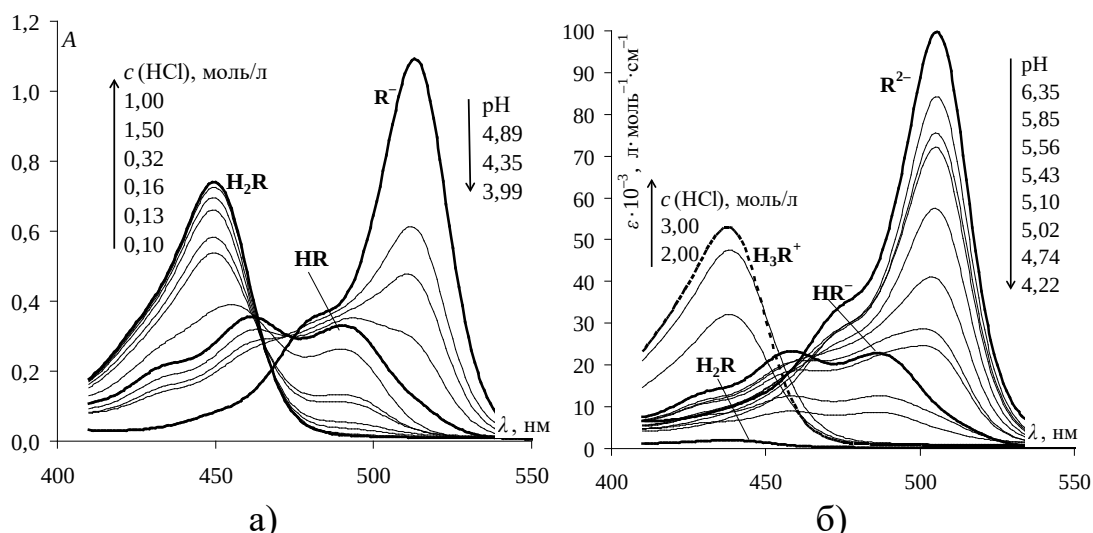


Рис.10. Спектри поглинання розчинів ДФл (а), Фл (б) при різних значеннях рН та індивідуальних форм барвника (товсті лінії) в присутності каліксарену 8СА4 ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при постійній іонній силі 0,05 моль/л.

Таблиця 5

Показники уявних констант дисоціації флуоресцеїнових барвників в істинних та колоїдних розчинах при йонній силі 0,05 моль/л (NaCl)

Барвник	Середовище	pK_{a2}^a	pK_{a1}^a	pK_{a0}^a
Фл	Вода ($I \rightarrow 0$) ¹	$6,80 \pm 0,01$	$4,45 \pm 0,02$	$2,14 \pm 0,01$
	ЦПХ ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) ^{1,2}	$5,54 \pm 0,11$	$3,60 \pm 0,05$	$0,98 \pm 0,06$
	1СА6 ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	$5,93 \pm 0,12$	$4,17 \pm 0,11$	$1,96 \pm 0,10$
	3СА4 ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	$6,19 \pm 0,02$	$4,30 \pm 0,07$	$1,89 \pm 0,01$
	8СА4 ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	$5,33 \pm 0,01$	$4,18 \pm 0,03$	< 0
ДФл	Вода ^{1,3}	—	$6,31 \pm 0,03$	$2,94 \pm 0,07$
	ЦПХ ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) ¹	—	$4,92 \pm 0,07$	$0,79 \pm 0,1$
	ЦПХ ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I = 0,4$ моль/л) ¹	—	$5,52 \pm 0,02$	$1,32 \pm 0,01$
	1СА6 ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	—	$5,65 \pm 0,07$	$0,94 \pm 0,09$
	1СА6 ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I = 0,5$ моль/л)	—	$6,20 \pm 0,06$	$1,24 \pm 0,03$
	3СА4 ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	—	$5,26 \pm 0,03$	$1,20 \pm 0,02$
	8СА4 ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	—	$4,76 \pm 0,04$	$\approx 0,4$
СФл	Вода ¹	$6,76 \pm 0,03$	$3,22 \pm 0,11$	—
	ЦПХ ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) ¹	$5,46 \pm 0,07$	$0,9 \pm 0,1$	—
	3СА4 ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	$5,83 \pm 0,01$	$3,02 \pm 0,01$	—
	8СА4 ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	$5,22 \pm 0,01$	$1,49 \pm 0,02$	—

¹ Літературні дані.

² Якщо спеціально не вказано, йонну силу розчинів підтримували постійною ($I = 0,05$ моль/л) додаванням NaCl.

³ Через низьку розчинність барвника у воді використовували значення pK_a^a для менш гідрофобного етилфлуоресцеїну.

У випадку Фл молекула H_2R знаходиться переважно у вигляді лактонного таутомеру, частка якого збільшується від 67 % у воді до 88, 83 та 96 % в присутності агрегатів 1СА6, 3СА4 та 8СА4, відповідно. У міцелах ЦПХ це значення становить 96 %. Детальний аналіз ефектів середовища і зсуву таутомерних рівноваг міститься в тексті дисертації. В цілому, в послідовності зменшення впливу на протолітичні рівноваги барвників досліджені агрегати можна розмістити в ряд: $8CA4 \geq ЦПХ > 1CA6 \approx 3CA4$. Таким чином, із трьох досліджених каліксаренів лише агрегати найбільш гідрофобного, з чотирма октильними групами, кількісно відтворюють властивості міцел катіонних ПАР.

Для виявлення відмінностей агрегатів каліксаренів різної гідрофобності та міцел ПАР – цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ) була виконана низка тестових експериментів, у ході яких фіксувалися квантові виходи флуоресценції, ϕ , депротонованих форм ДФл та ізомерів АФл, сольватохромний параметр Райхардта, E_T^N , константи швидкостей процесів лужного знебарвлення псевдопершого порядку, k' , бромфенолового синього (БФС) в розчині NaOH ($c = 0,01$ моль/л) та кристалічного фіолетового (КФ) при $pH = 10,0$ (табл. 6), а також гідролізу дилаурилфлуоресцеїну (ДФл).

Таблиця 6

Квантові виходи флуоресценції, нормалізовані параметри Райхардта, уявні константи іонізації та константи швидкості реакцій знебарвлення барвників

Среда	$\phi \pm 0,5, \%$		E_T^N	pK_a^a	k', c^{-1}	
	ДФл	4'-АФл			БФС	КФ
Вода	79,6 ¹	0,6	1,000 ²	4,05±0,02	(7,0±0,2)·10 ⁻⁶	(8,63±0,02)·10 ⁻⁴
ЦТАБ (3·10 ⁻³ моль/л)	48,6	8,3	0,687 ²	2,83 ± 0.04	→ 0 ²	—
3СА4 (3·10 ⁻³ моль/л)	51,6	3,2	0,971	2,59±0,06	< 1·10 ⁻⁶	(5,11±0,02)·10 ⁻⁵
6СА4 (1·10 ⁻³ моль/л)	—	6,9	0,763	2,36±0,05	< 1·10 ⁻⁶	(1,19±0,04)·10 ⁻³
8СА4 (1·10 ⁻³ моль/л)	92,7	17	0,740	2,36±0,05	(6,7±0,6)·10 ⁻⁶	(1,33±0,02)·10 ⁻³
12СА4 (2·10 ⁻⁴ моль/л)	—	7,1	0,769	2,10±0,03	(1,3±0,2)·10 ⁻⁵	(6,76±0,03)·10 ⁻⁴

¹ Через низьку розчинність барвника у воді використовували значення ϕ для менш гідрофобного етилфлуоресцеїну.

² Літературні дані.

Параметр E_T^N виявляє більшу полярність мікрооточення барвника в агрегатах каліксаренів у порівнянні з міцеллами ЦТАБ. Довжина вуглеводневого радикалу каліксаренів сильно впливає на ефективність флуоресценції та кінетичні характеристики, які немонотонно змінюються в ряду від 3СА4 до 12СА4, виявляючи особливість агрегатів найбільш гідрофобного каліксарену 12СА4. Це пов'язано з відмінностями шару Штерна агрегатів, де, згідно загальноприйнятим уявленням, локалізовані барвники. Найбільш щільний шар агрегатів каліксарену 8СА4 зумовлює ефективне екранування індикатора від молекул води об'ємної фази.

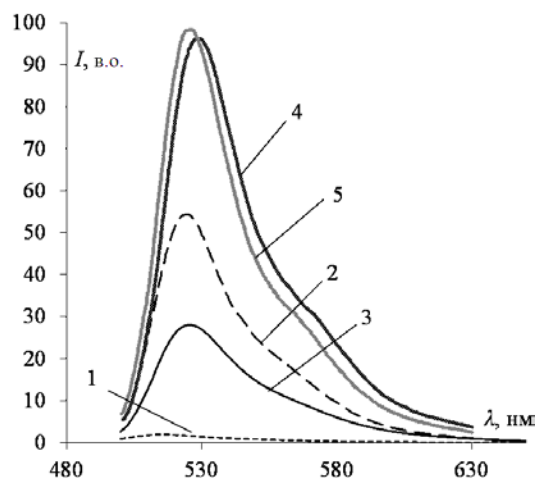
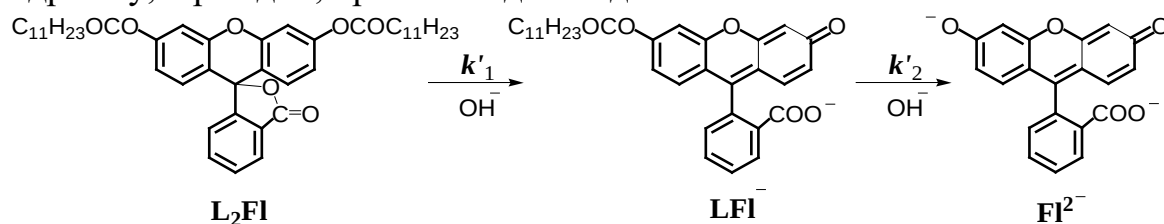


Рис. 11. Спектри флуоресценції діаніону 4'-АФл у воді (1) та міцелярних розчинах ЦТАБ ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (2), ЦДАПС ($1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (3), ДТДДАБ ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (4), геміні-ПАР ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (5).

Значне збільшення інтенсивності флуоресценції діаніонів АФл, разом з батохромним зсувом спектрів поглинання та флуоресценції на 8–16 нм, спостерігається при зв'язуванні їх катіонними міцелами ПАР: ЦТАБ, *N,N*-дитетрадецил-*N,N*-диметиламоній броміду (ДТДДАБ) та геміні-ПАР тетраметилен-1,4-біс(*N,N*-диметил-*N*-цетил-амоній броміду) (16–4–16) (рис. 11). При цьому наявність міцел ДТДДАБ і геміні-ПАР приводить до збільшення квантового виходу в 30 раз, а міцел ЦТАБ – до 15–20-разового збільшення. Це ідентифікує значне зменшення гідратованості мікрооточення зонду.

Методом спектрофотометрії була досліджена кінетика лужного гідролізу ДЛФл в істинному розчині та міцелах ЦТАБ, а також у присутності агрегатів каліксаренів. Реакцію проводили в боратному буферному розчині.

Процес гідролізу, вірогідно, протікає в дві стадії:



Фіксування залежності поглинання розчинів від часу при довжинах хвиль в областях максимумів поглинання LFI^- та FI^{2-} дозволило оцінити мольні частки учасників реакції (рис. 12) та роздільно визначити константи швидкості двох стадій псевдопершого порядку. У суміші вода – етанол (50 % мас.) при $\text{pH}^* = 10,6$ значення k'_1 і k'_2 складають $1,3 \cdot 10^{-3}$ та $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, відповідно. У міцелярному розчині ЦТАБ при $\text{pH} = 9,0$ ці значення становлять $5,5 \cdot 10^{-4}$ та $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

У присутності агрегатів каліксаренів відбувається значне збільшення відношення k'_2/k'_1 , що веде до зменшення виходу проміжної форми і унеможливорює точне визначення k'_1 і k'_2 . Аналіз кінетичних кривих виявляє, що реакції в присутності каліксаренів мають нецілочисловий порядок. У порядку зменшення каталітичного ефекту процесів гідролізу ДЛФл вивчені системи можна розташувати в ряд: ЦТАБ > 12CA4 > 8CA4 $\approx$ 6CA4 > 3CA4 $\gg$ 1CA6.

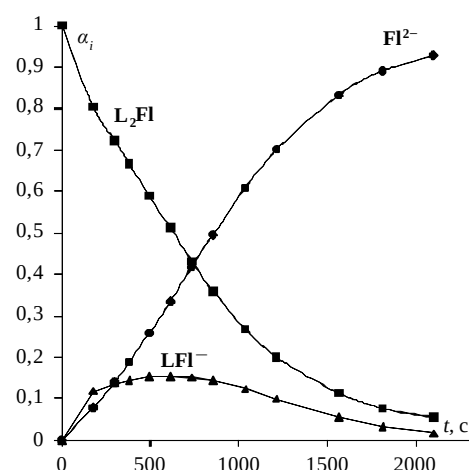


Рис. 12. Залежність мольної частки учасників реакції лужного гідролізу ДЛФл від часу в суміші вода – етанол (50 % мас.).

ВИСНОВКИ

На основі спектроскопічних досліджень флуоресцеїну, його естерів і етерів та амінопохідних у розчинниках різної природи обґрунтована та розширена загальна схема протолітичних перетворень даного класу барвників та виявлені особливості їх оптичних характеристик, далі використаних для виявлення характеру агрегації катіонних калікс[6]- та калікс[4]аренів різної гідрофобності.

1. Отриманий повний набір параметрів іонних та таутомерних рівноваг і спектральних характеристик моно- та диметилового ефірів флуоресцеїну та доведений факт відсутності для них лактонного аніонного таутомеру дозволяють підтвердити схему рівноваг флуоресцеїну та поглибити уявлення про властивості цього класу сполук.

2. Відома дотепер загальна схема протолітичних перетворень флуоресцеїну може бути застосована для кількісного опису рівноваг амінофлуоресцеїнів у різних розчинниках (вода, водний етанол, диметилсульфоксид) за умов урахування не менш ніж семи додаткових таутомерних структур. Виявлено утворення лактонного та фенолятного моноаніону 5'-амінофлуоресцеїну в безводних та водно-спиртових розчинниках.

3. Зафіксовано збільшення на два порядки квантового виходу флуоресценції діаніонів амінопохідних флуоресцеїну в розчинах при переході від води до НДВЗ-розчинників. Виявлено, що ключову роль у процесах внутрішньомолекулярного гасіння флуоресценції амінофлуоресцеїну відіграє наявність водневих зв'язків, локалізованих на карбоксилатній групі, і особливо її протонування, що дозволяє використовувати даний фотофізичний процес для ідентифікації ступеня гідратованості мікрооточення барвника.

4. Збільшення інтенсивності флуоресценції депротонованих форм ізомерів амінофлуоресцеїну та децилфлуоресцеїну, разом із суттєвою зміною швидкості знебарвлення бромфенолового синього та кристалічного фіолетового, дає можливість формування комплексу індикативних процесів, що дозволяють виявити ступінь відмінності агрегатів каліксаренів, які містять алкільні групи різної довжини, від міцел ПАР.

5. Згідно даних динамічного розсіяння світла, створення в розчині йонної сили (NaCl , 0,05 моль/л) дозволяє отримати агрегати калікс[4]аренів розмірами, що монотонно зростають від 3 – 4 до 6,7 нм зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу в молекулі.

6. Зниження на 0,15 – 2,00 одиниці значень показників уявної константи іонізації двох- і трьохосновних флуоресцеїнових барвників у присутності агрегатів каліксаренів, у порівнянні з відповідними характеристиками у воді, а також характер змін спектрів поглинання свідчать про подібність цих агрегатів та міцел традиційних катіонних ПАР.

7. Продемонстрована можливість спектрофотометричного роздільного визначення констант швидкості послідовного двостадійного гідролізу дилаурилфлуоресцеїну в суміші вода – етанол (50 % мас.) та в міцелярному розчині ЦТАБ. Швидкість другої стадії реакції в обох системах перевищує швидкість першої в чотири рази. При зв'язуванні барвника агрегатами каліксаренів це відношення значно збільшується.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Colloidal nature of cationic calix[6]arene aqueous solutions / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, L. N. Bogdanova, R. V. Rodik, **T. A. Cheipesh**, O. Yu. Soboleva, A. P. Kryshtal, L. V. Kutuzova, V. I. Kalchenko // Journal of Physical Chemistry C – 2012. – Vol.116. – No. 18. – P. 10245–10259.

Здобувачем проведено дослідження розчинів каліксаренів методами потенціометрії, діалізу і ТЕМ, а також аналіз результатів ДРС, сумісно зі співавторами сформульовані підсумки.

2. Влияние наноразмерных агрегатов катионного каликс[6]арена на протолитические равновесия флуоресцеиновых красителей в водном растворе / **Т. А. Чейпеш**, Н. О. Мchedlov-Петросян, Е. С. Загорулько, Р. В. Родик, В. И. Кальченко // Доповіді Національної Академії наук України. – 2013. – № 12. – С. 131 – 138.

Здобувачем виконано експеримент, написано текст статті, разом зі співавторами сформульовані задачі та підсумки дослідження.

3. **Чейпеш Т. А.** Некоторые подходы к обработке спектрофотометрических данных. Расчет ступенчатых констант ионизации трех- и четырехосновных флуоресцеиновых красителей // Вісник Харківського національного університету. Серія : «Хімія». – 2013. – Т. 1085. – №. 22 (45) – С. 106 – 112.

4. The difference between the aggregates of short-tailed and long-tailed cationic calix[4]arene in water as detected using fluorescein dyes / **T. A. Cheipesh**, E. S. Zagorulko, N. O. Mchedlov-Petrosyan, R. V. Rodik, V. I. Kalchenko // Journal of Molecular Liquids – 2014. – Vol.193. – P. 232–238.

Здобувачем виконано експериментальне визначення параметрів протолітичних рівноваг та спектральних характеристик барвників у присутності каліксаренів, разом зі співавторами сформульовані задачі та підсумки дослідження, інтерпретовані результати, написано текст статті.

5. **Чейпеш Т. А.** Кинетика щелочного гидролиза дилаурилфлуоресцеина в водно-этанольной смеси и мицеллярном растворе цетилтриметиламмоний бромида / **Т. А. Чейпеш**, Ю. В. Таранец, Н. О. Мchedlov-Петросян // Вісник Харківського національного університету Серія : «Хімія». – 2014. – Т. 1123. – №. 23 (45) – С. 106 – 112.

Здобувачем виконано експериментальне визначення та розрахунок констант швидкості гідролізу дилаурилфлуоресцеїну, написано текст статті, разом зі співавторами сформульовані задачі та підсумки дослідження.

6. **Чейпеш Т. А.** Протолитические равновесия 6-аминофлуоресцеина в воде и смеси вода–этанол с массовой долей спирта 50% / **Т. А. Чейпеш**, Н. А. Водолазкая // Хімічні Каразінські читання – 2010 : II Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 19 – 22 квітня 2010 р. : тези доповідей – Харків. – 2010. – С.256.

Здобувачем виконано експериментальне визначення та розрахунок параметрів протолітичних рівноваг та спектральних характеристик амінофлуоресцеїну, написано текст тез, разом зі співавтором сформульовані задачі та підсумки дослідження.

7. **Чейпеш Т. А.** Изменение спектральных характеристик аминафлуоресцеинов в мицеллах катионного ПАВ, растворах дендримеров и

каликсаренов / **Т. А. Чейпеш**, Н. А. Водолазкая // Сучасні проблеми хімії : XI Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 19 – 21 травня 2010 р. : тези доповідей – Київ. – 2010. – С.152.

Здобувачем виконано експериментальне визначення спектральних характеристик ізомерів амінофлуоресцеїну, написано текст тез, разом зі співавтором сформульовані задачі та підсумки дослідження.

8. **Чейпеш Т. А.** Особенности агрегации четырех- и шестичленных катионных каликсаренов в водных растворах / Т. А. Чейпеш // Хімічні Каразінські читання – 2011 : III Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 18 – 21 квітня 2011 р. : тези доповідей – Харків. – 2011. – С.209 – 210.

9. Загорулько. О. С. Вплив температури на спектральні властивості та йонні рівноваги флуоресцеїну при йонній силі 0,02 М / О. С. Загорулько, **Т. О. Чейпеш** // Хімічні Каразінські читання – 2012 : IV Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 23 – 26 квітня 2012 р. : тези доповідей – Харків. – 2012. – С.267 – 268.

Здобувачем сформульовані задачі та підсумки дослідження, разом зі співавтором виконано експериментальне визначення та розрахунок спектральних і протолітичних характеристик флуоресцеїну.

10. **Чейпеш Т. А.** Кислотно-основные равновесия 4'-аминофлуоресцеина в воде и смеси вода-этанол (50% масс.) // Сучасні проблеми хімії : XIII Всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів, 25 – 27 квітня 2012 р. : тези доповідей – Київ. – 2012. – С.131.

11. Загорулько О. С. Кислотно-основні рівноваги флуоресцеїна та децилфлуоресцеїна в присутності катіонного калікс[6]арена у водних розчинах / О. С. Загорулько, **Т. О. Чейпеш** // Сучасні проблеми хімії : XIV Міжнародна конференція студентів та аспірантів, 15 – 17 квітня 2013 р. : тези доповідей – Київ. – 2013. – С. 143.

Здобувачем сформульовані задачі та підсумки дослідження, разом зі співавтором виконано експериментальне визначення та розрахунок спектральних і протолітичних характеристик барвників.

12. Загорулько О. С. Особливості протолітичних рівноваг флуоресцеїну в присутності агрегатів водорозчинних катіонних калікс[4]аренів різної гідрофобності / О. С. Загорулько, **Т. О. Чейпеш** // Хімічні Каразінські читання – 2013 : V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 22 – 25 квітня 2013 р. : тези доповідей – Харків. – 2013. – С. 242–243.

Здобувачем сформульовані задачі та підсумки дослідження, разом зі співавтором виконано експериментальне визначення та розрахунок спектральних і протолітичних характеристик флуоресцеїну.

13. Загорулько О. С. Вплив агрегатів катіонних водорозчинних калікс[4]аренів різної гідрофобності на константи іонізації децилфлуоресцеїну / О. С. Загорулько, **Т. О. Чейпеш** // Львівські хімічні читання – 2013: XIV наукова конференція, 26 – 29 травня 2013 р. : тези доповідей – Львів. – 2013. – С. Ф12.

Здобувачем сформульовані задачі та підсумки дослідження, разом зі співавтором виконано експериментальне визначення та розрахунок спектральних і протолітичних характеристик децилфлуоресцеїну.

14. **Чейпеш Т. А.** Влияние агрегатов катионных поверхностно-активных веществ и каликсаренов на скорость гидролиза дилаурилфлуоресцеина / **Т. А. Чейпеш**, Ю. В. Таранец // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 14 – 18 квітня 2014 р. : тези доповідей – Харків. – 2014. – С.36.

Здобувачем сформульовані задачі та підсумки дослідження, разом зі співавтором виконано експериментальне визначення та розрахунок констант швидкості гідролізу дилаурилфлуоресцеїну, написано текст тез.

15. Таранец Ю. В. Влияние агрегатов катионных каликсаренов различной гидрофобности на ионизацию и скорость обесцвечивания бромфенолового синего / Ю. В. Таранец, **Т. А. Чейпеш** // Хімічні Каразінські читання – 2014 : VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 22 – 24 квітня 2014 р. : тези доповідей – Харків. – 2014. – С.280 – 281.

Здобувачем сформульовані задачі та підсумки дослідження, разом зі співавтором виконано експериментальне визначення та розрахунок спектральних і протолітичних характеристик бромфенолового синього.

16. **Чейпеш Т. А.** Обесцвечивание бромфенолового синего в среде наноразмерных катионных агрегатов водорастворимых каликсаренов / **Т. А. Чейпеш**, Ю. В. Таранец // Химия и технология новых веществ и материалов : VI Всероссийская молодежная научная конференция 26 – 30 мая 2014 р. : тезисы докладов – Сыктывкар. – 2014. – С.106 – 109.

Здобувачем сформульовані задачі та підсумки дослідження, разом зі співавтором виконано експериментальне визначення та розрахунок констант швидкості реакції, написано текст тез.

17. Особенности влияния неводных растворителей на таутомерию и флуоресценцию производных флуоресцеина / **Т. А. Чейпеш**, С. В. Шеховцов, А. Д. Рошаль, Н. О. Мчедлов-Петросян // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7 – 11 вересня 2014 р. : тези доповідей – Одеса. – 2014. – С.259.

Здобувачем виконано експериментальне визначення спектральних характеристик барвників, написано текст тез, разом зі співавторами сформульовані задачі та підсумки дослідження.

АНОТАЦІЯ

Чейпеш Т. О. Флуоресцеїни в розчинах: протолітичні рівноваги, оптичні властивості та застосування для дослідження каліксаренів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, 2015.

Дисертаційна робота присвячена виявленню закономірностей впливу розчинника та агрегатів катионних каліксаренів на спектри поглинання та флуоресценції, параметри кислотно-основних рівноваг і таутомерний склад етерів та естерів флуоресцеїну і 4'- і 5'-амінофлуоресцеїну, а також кінетики реакцій споріднених сполук.

На основі даних про спектри та константи протолітичних рівноваг більш простих похідних було підтверджено схему таутомерних перетворень флуоресцеїну, яка застосована до чотирьохосновних ізомерів амінофлуоресцеїну. Для останніх зафіксована поява додаткових таутомерів, зумовлена наявністю аміногрупи на фталевому фрагменті.

Встановлено, що визначальним фактором у процесах внутрішньомолекулярного гасіння флуоресценції діаніонів амінофлуоресцеїну є наявність водневих зв'язків або протонування карбоксилатної групи, що проявляється в збільшенні інтенсивності флуоресценції в розчинниках, що не є донорами водневих зв'язків.

Вплив агрегатів каліксаренів з різною довжиною алкільних груп на інтенсивність флуоресценції та швидкість реакцій барвників з гідроксид-іоном дає підґрунтя для формування комплексу індикативних процесів, що дозволяють виявити відмінності агрегатів і міцел ПАР, у той час як зсув кислотно-основних рівноваг, разом зі зміною спектрів поглинання, виявляють схожість цих систем.

Ключові слова: флуоресцеїнові барвники, катіонні водорозчинні каліксарени, агрегація, спектр поглинання, флуоресценція, константа дисоціації, протолітичні рівноваги, таутомерія.

АННОТАЦИЯ

Чейпеш Т. А. Флуоресцеины в растворах: протолитические равновесия, оптические свойства и применение для исследования каликсаренов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков, 2015.

Диссертационная работа посвящена выявлению закономерностей влияния растворителя и агрегатов катионных каликсаренов на спектры поглощения, флуоресценции, параметры кислотно-основных равновесий и таутомерный состав производных флуоресцеина: простых и сложных эфиров и изомеров 4'- и 5'-аминофлуоресцеина, а также кинетики реакций родственных соединений.

На основании данных о спектрах и константах протолитических равновесий более простых производных была подтверждена схема таутомерных превращений флуоресцеина, которая применена к четырехосновным изомерам аминафлуоресцеина. Для последних зафиксировано появление дополнительных таутомеров (в том числе фенолятного и лактонного моноаниона для 5'-аминофлуоресцеина), обусловленное наличием аминогруппы на фталевом фрагменте.

Установлено, что определяющим фактором в процессах внутримолекулярного тушения флуоресценции дианионов аминафлуоресцеина является наличие водородных связей или протонирование карбоксилатной группы, что проявляется в увеличении на один – два порядка квантового выхода флуоресценции при переходе от воды к растворителям, не являющимся донорами водородных связей. Это дало основание применить данный индикатор для идентификации степени гидратированности его микроокружения в организованных растворах, в том числе агрегатов каликсаренов.

Изменение характеристик флуоресценции, а также влияние организованных растворов на кинетику щелочного обесцвечивания бромфенолового синего и кристаллического фиолетового и последовательного гидролиза дилаурилфлуоресцеина дает основание для

формирования комплекса индикативных процессов для выявления степени различия агрегатов каликсаренов, содержащих алкильные группы различной длины, и мицелл катионных поверхностно-активных веществ.

В то же время сдвиг кислотно-основных равновесий набора флуоресцеиновых красителей в сторону более кислой области в присутствии агрегатов каликсаренов, вместе с изменениями спектров поглощения, выявляют сходство этих коллоидных частиц с мицеллами поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: флуоресцеиновые красители, катионные водорастворимые каликсарены, агрегация, спектр поглощения, флуоресценция, константа диссоциации, протолитические равновесия, таутомерия.

SUMMARY

Cheipesh T. A. Fluoresceins in solutions: protolytic equilibria, optical properties and application for calixarenes investigation. – Manuscript copyright.

The thesis for a Candidate's Degree in Chemistry by speciality 02.00.04 – physical chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2015.

The work is devoted to the peculiarities of the influence of solvent and cationic calixarenes aggregates on the absorption and fluorescence spectra, parameters of acid-base equilibria and tautomeric constitution of ethers and esters of fluorescein and 4'- и 5'-aminofluorescein and also the reaction kinetics of related compounds.

On the basis of the spectra and protolytic equilibria constants of more simple compounds the tautomeric conversion scheme of the fluorescein was confirmed and applied to the tetrabasic dyes – aminofluorescein isomers. For the last-named, the formation of additional tautomers was detected, that is due to the presence of the amino group on the phthalic moiety.

The assembling of the hydrogen bonds on the carboxylate group, as well as protonation, appeared to play a critical role in process of intra-molecular fluorescence quenching of aminofluorescein dianions. This is expressed as the fluorescence increasing of the dianions in non-hydrogen bond donor solvents.

The influence of the aggregates of calixarenes bearing alkyl groups of different lengths on the fluorescence intensity and the rate of reactions of dyes with hydroxide ion form the basis of the complex of the indicative processes, that allow to distinguish the aggregates and surfactant micelles, whereas the acid-base equilibria shift, as well as changes of the absorption spectra, reveals the similarity of these systems.

Key words: fluorescein dyes, cationic water-soluble calixarenes, aggregation, absorption spectrum, fluorescence, dissociation constant, protolytic equilibria, tautomerism.