



Національна академія наук України
ДНУ "НТК "Інститут монокристалів" НАН України

ЗВІТ

Аспірантура (2 рік навчання)

**«Синтез та дослідження флуоресцентних сквараїнових
барвників та супрамолекулярних систем на їхній основі»
Звіт стипендіата НАН України (квітень – вересень 2023 р.)**

Ростислав Свояков

Аспірант відділу люмінесцентних матеріалів та
барвників ім. Б. М. Красовицького

Науковий керівник: к.х.н., с.д. Татарець А.Л.

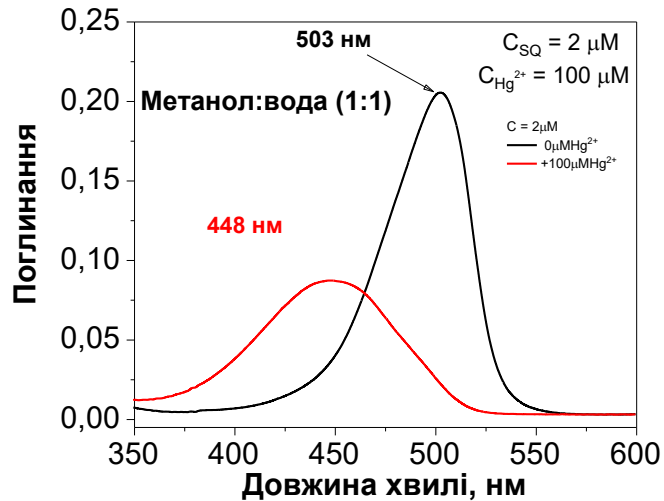
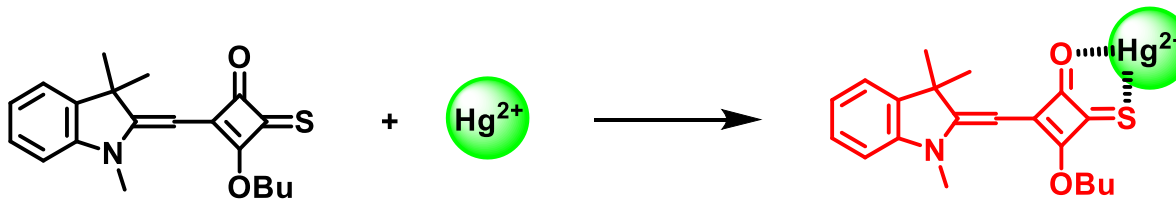
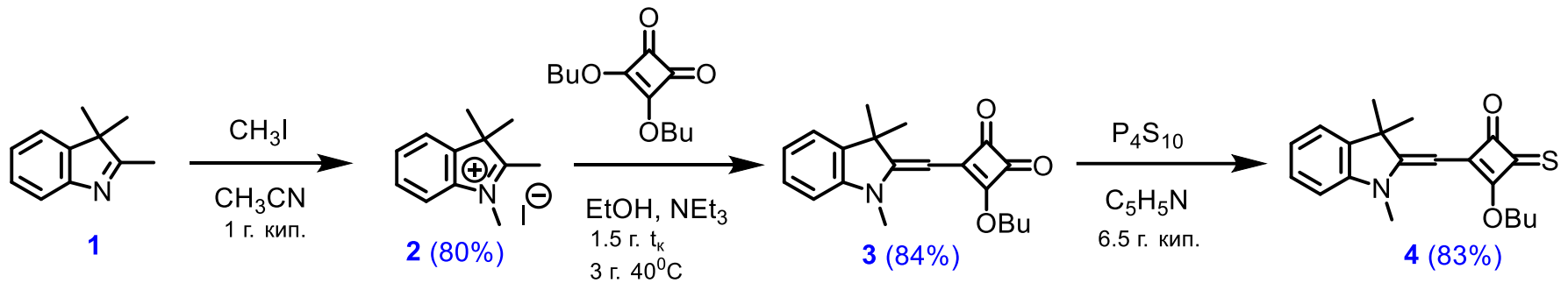
Мета дисертаційного дослідження

Розробка методів синтезу та вивчення спектрально-люмінесцентних властивостей нових сквараїнових барвників і супрамолекулярних систем на їхній основі як перспективних хемосенсорів та медико-біологічних маркерів.

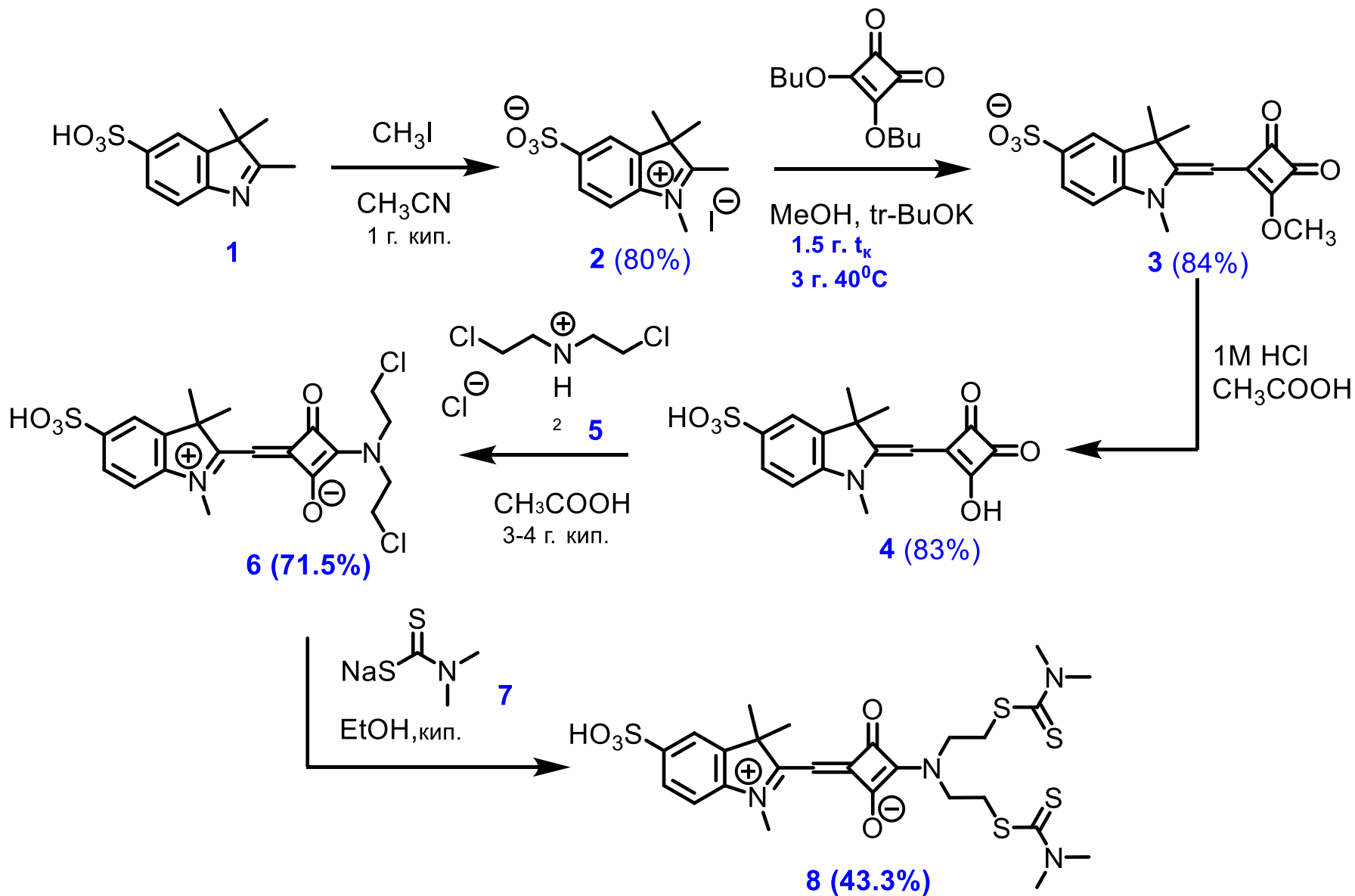
Основні завдання дисертаційного дослідження

- 1) Розробити методи синтезу та одержати сквараїнові флуоресцентні барвники та супрамолекулярні системи на їхній основі.
- 2) Дослідити спектрально-люмінесцентні, фотофізичні та фотохімічні властивості одержаних барвників, зокрема при комплексоутворенні з металами та **у середовищах різної в'язкості**.
- 3) Встановити залежності спектрально-люмінесцентних, фотофізичних та фотохімічних властивостей від замісників у молекулах сквараїнових барвників та вплив утворення супрамолекулярної системи на ці властивості.
- 4) З'ясувати можливість використання нових барвників як мітчиків та зондів для медико-біологічних досліджень, оптичної візуалізації в'язкості, **визначення іонів металів** тощо.

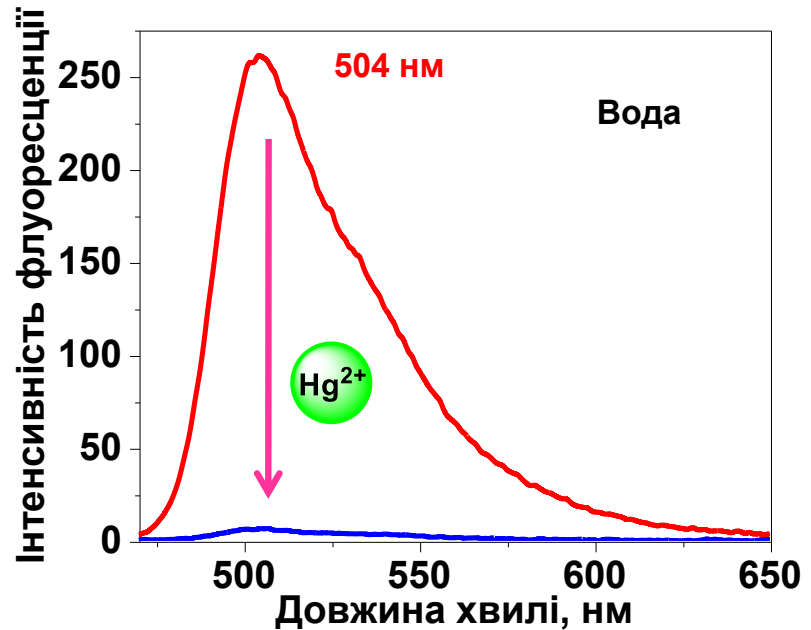
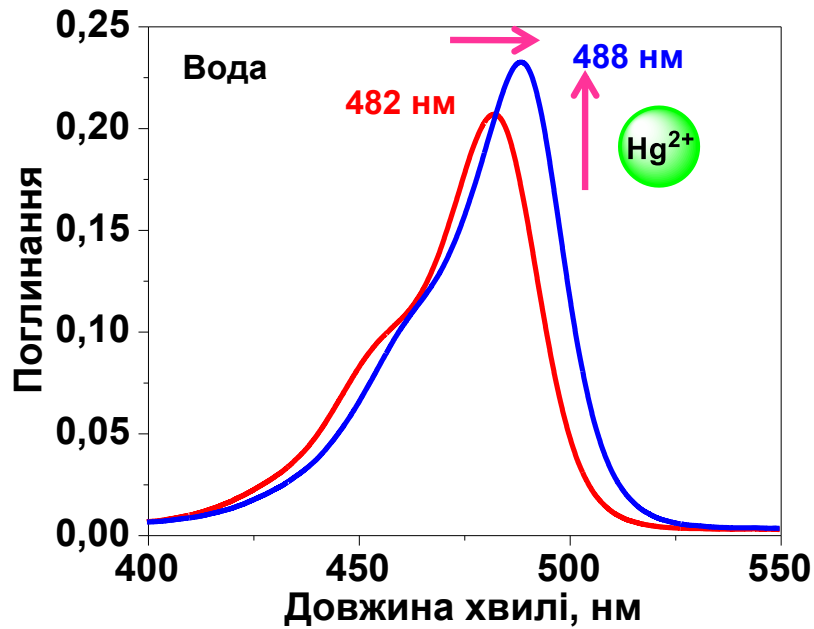
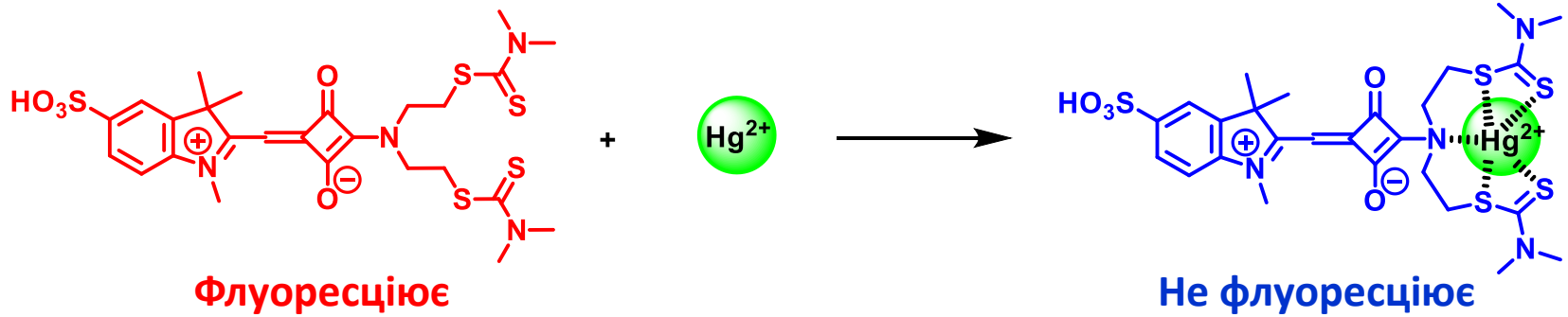
Синтез хемосенсора чутливого до іонів ртуті (Hg²⁺)



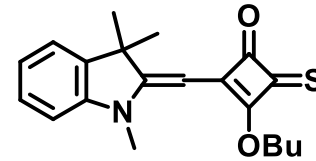
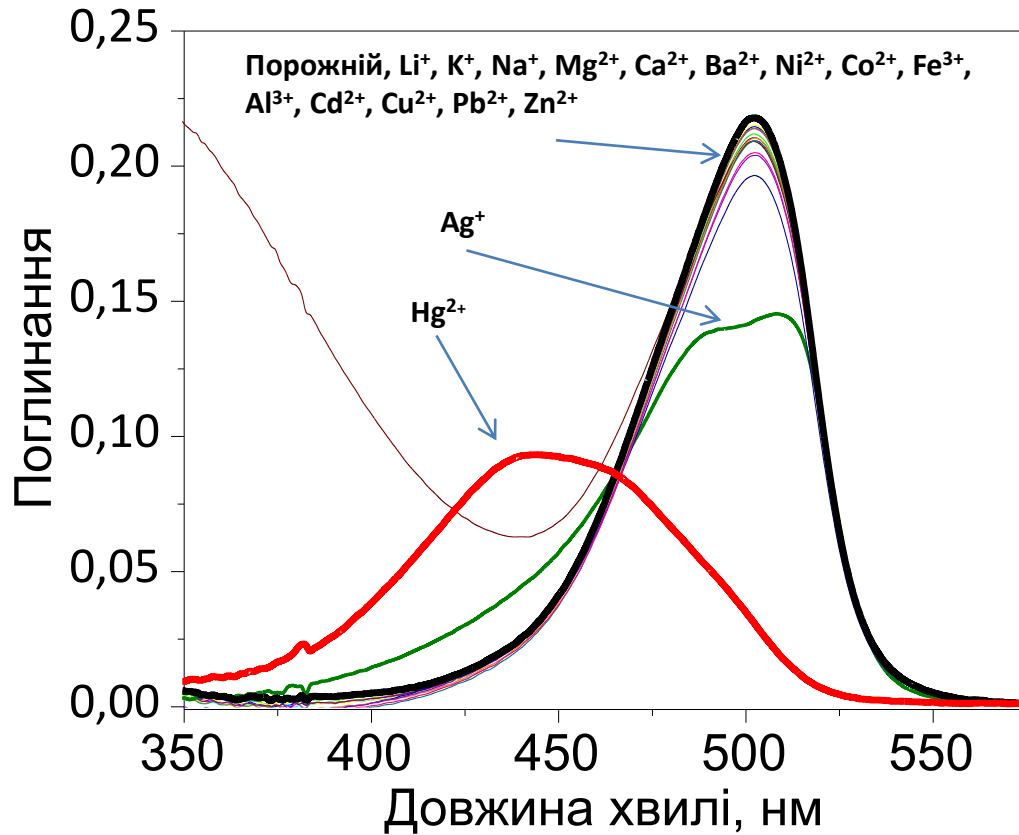
Синтез хемосенсора чутливого до іонів ртуті (Hg²⁺)



Чутливість до присутності іонів Hg^{2+}



Селективність до іонів металів



Лужні метали:

Li^+ , K^+ , Na^+ ,

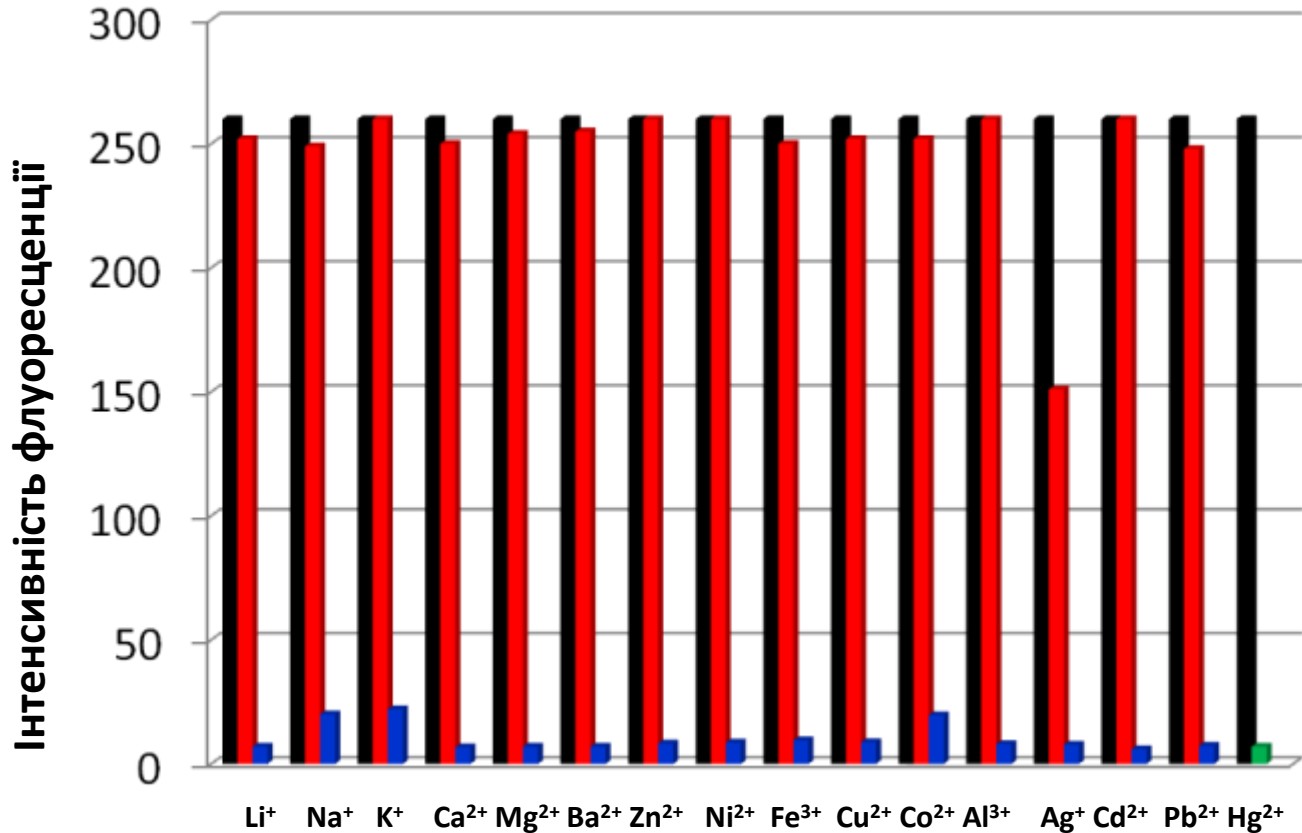
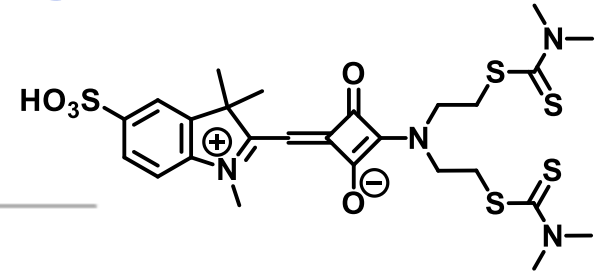
Лужноземельні метали: Mg^{2+} ,
 Ca^{2+} , Ba^{2+}

Перехідні метали: Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ,
 Fe^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+}

І також Pb^{2+} , Al^{3+}



Селективність до іонів металів



Лужні метали:

Li⁺, K⁺, Na⁺,

Лужноземельні метали:

Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺

Перехідні метали: Cd²⁺,

Ni²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Ag⁺, Cu²⁺,

Zn²⁺

І також Pb²⁺, Al³⁺

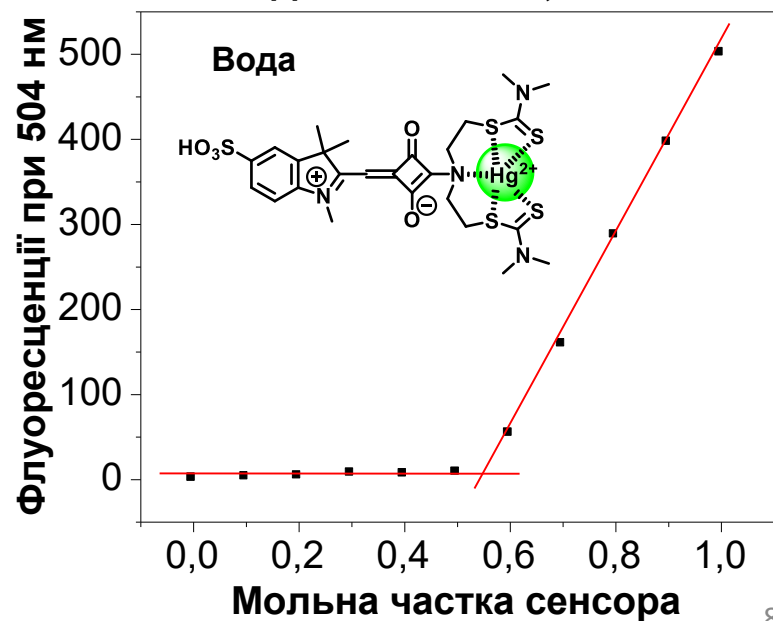
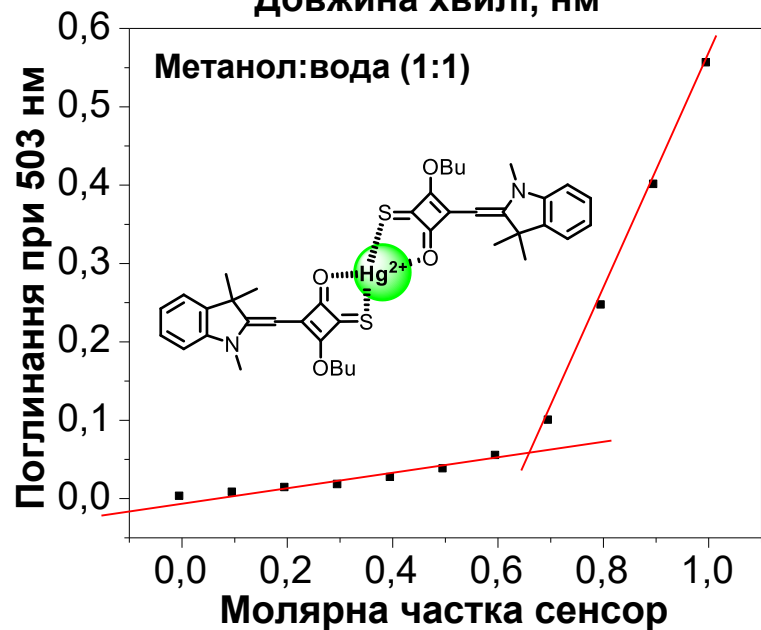
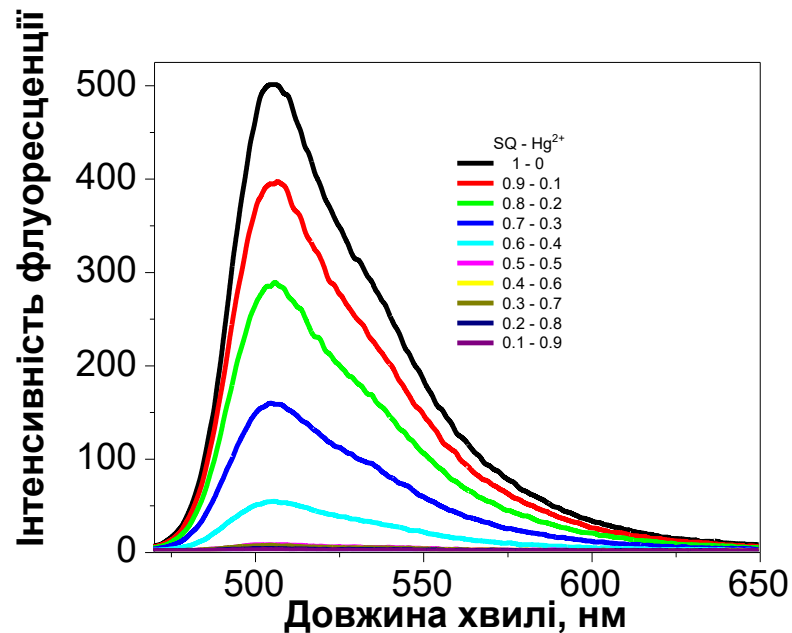
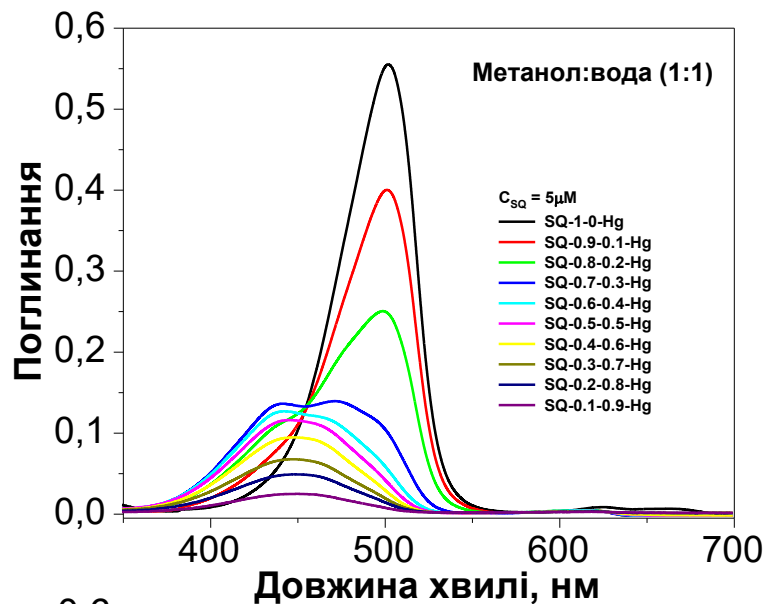
Вільний Сенсор

Сенсор + 100μM Meⁿ⁺ + 10μM Hg²⁺

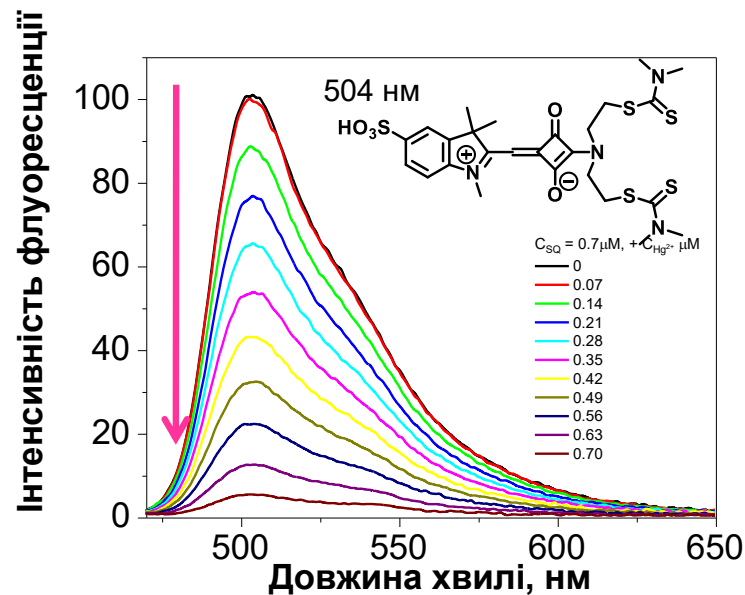
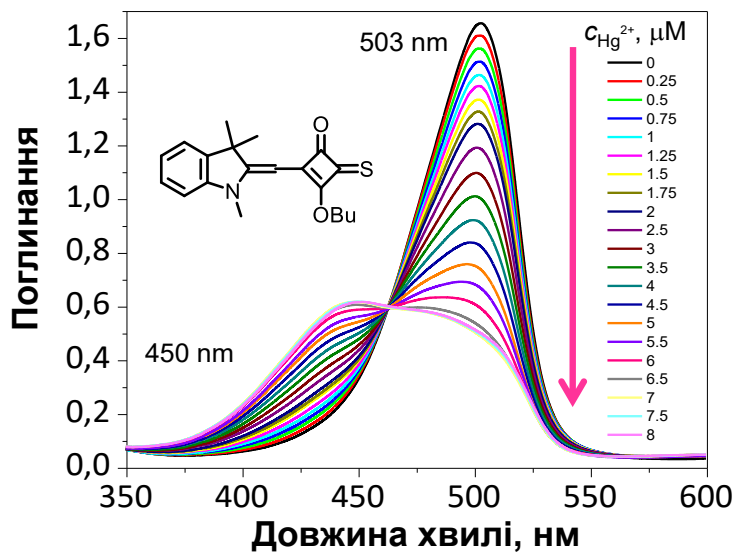
Сенсор + 100μM Meⁿ⁺

Сенсор + 10μM Hg²⁺

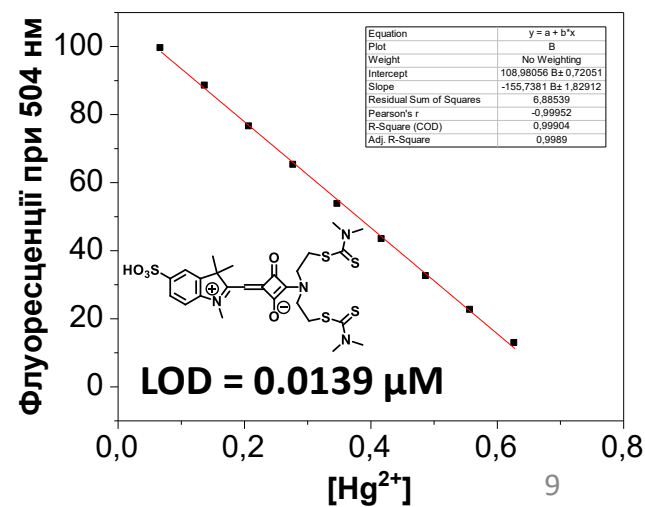
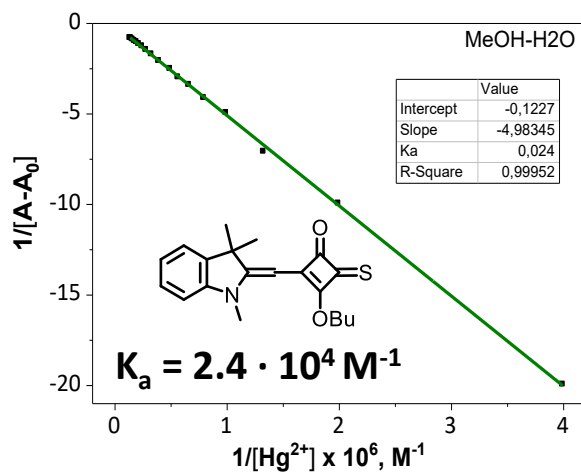
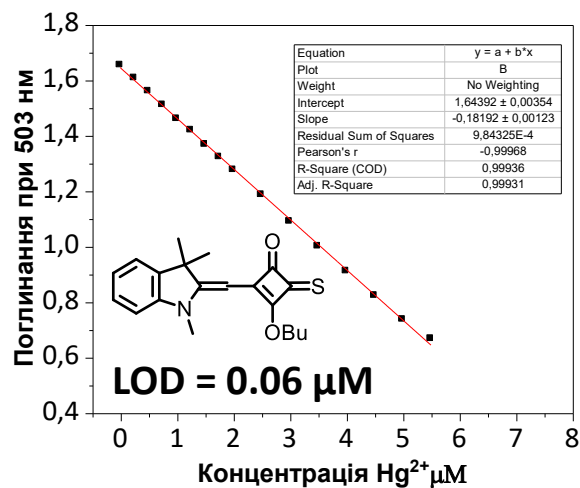
Визначення стехіометрії



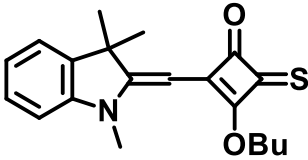
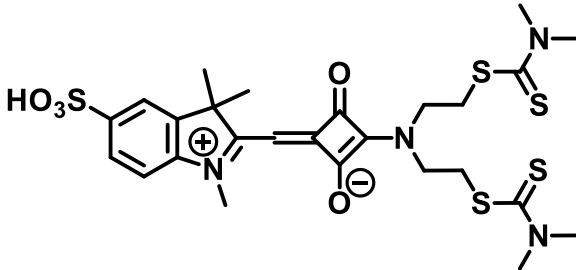
Визначення межі виявлення (LOD) та константи зв'язування



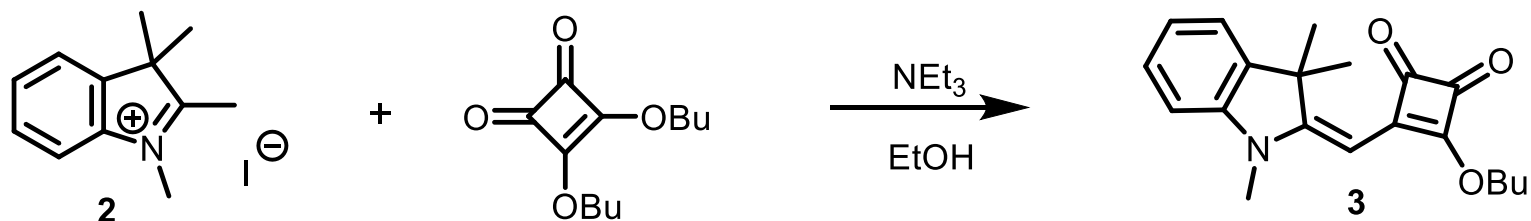
$$K_a = 8.88 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$$



Порівняння сенсорів між собою

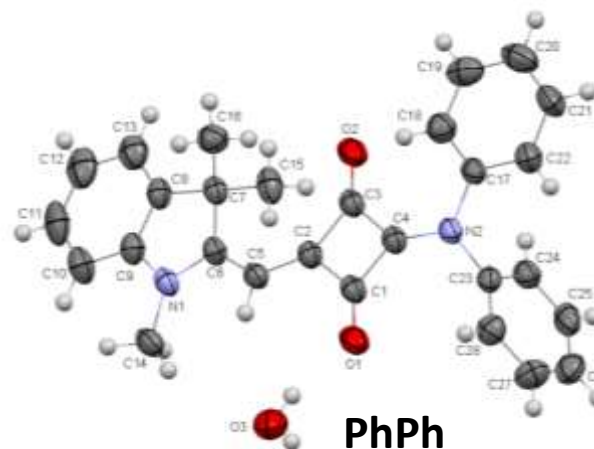
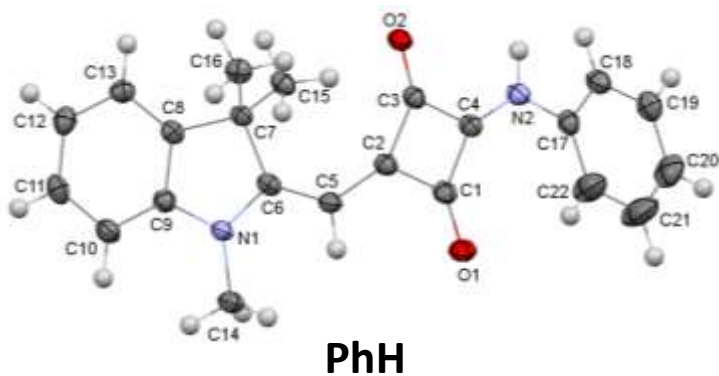
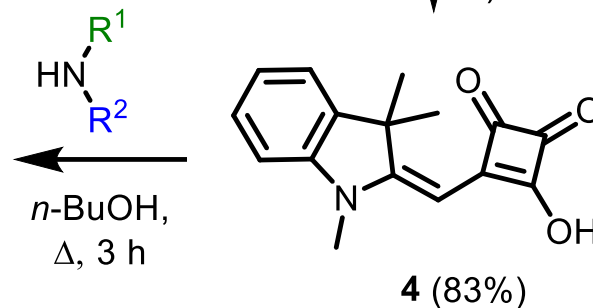
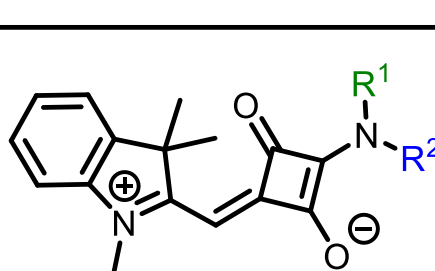
Структура		
Розчинник	Метанол : вода	Вода
Сигнал	За спектром поглинання, калориметричні зміни	За інтенсивністю флуоресценції
Стехіометричне співвідношення у комплексі з Hg ²⁺	2 : 1	1 : 1
Межа виявлення (LOD)	0.06 μM	0.014 μM
Константа зв'язування (K _a)	2.4 · 10 ⁴ M ⁻¹	8.88 · 10 ⁵ M ⁻¹

Синтез геміскварінових барвників



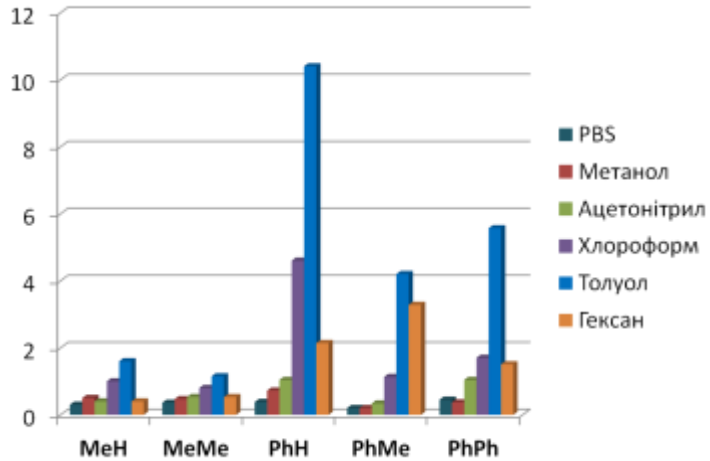
1) 40% NaOH,
EtOH, Δ
2) 1 M HCl

MeH: $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}$ (65%)
MeMe: $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{Me}$ (65%)
PhH: $R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{H}$ (91%)
PhMe: $R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{Me}$ (70%)
PhPh: $R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{Ph}$ (50%)

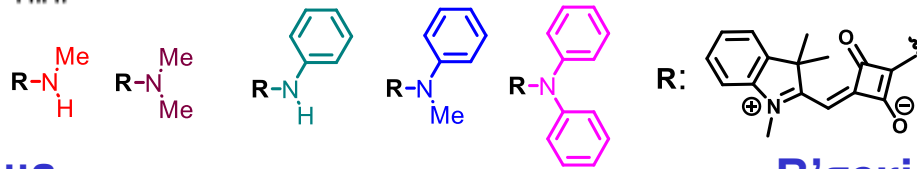
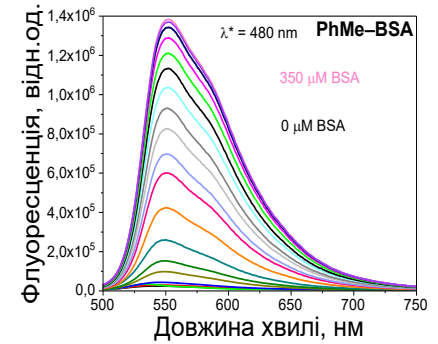
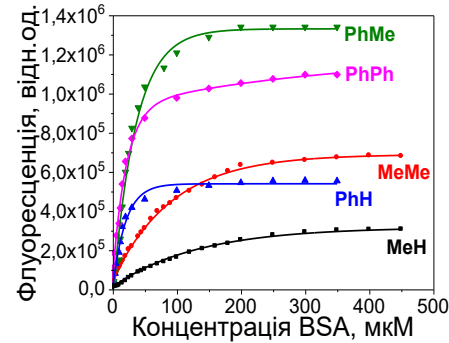


Чутливі до мікрооточення сенсори

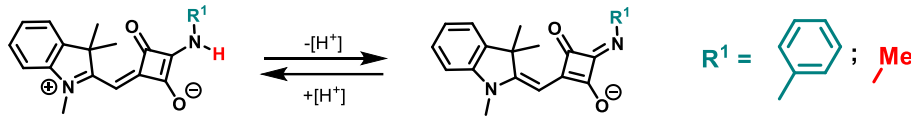
Полярність



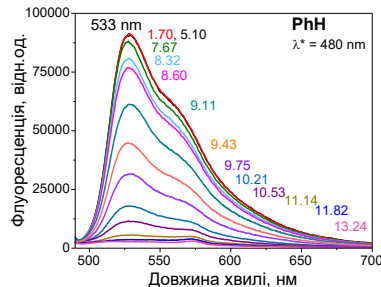
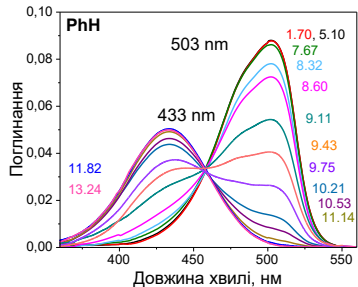
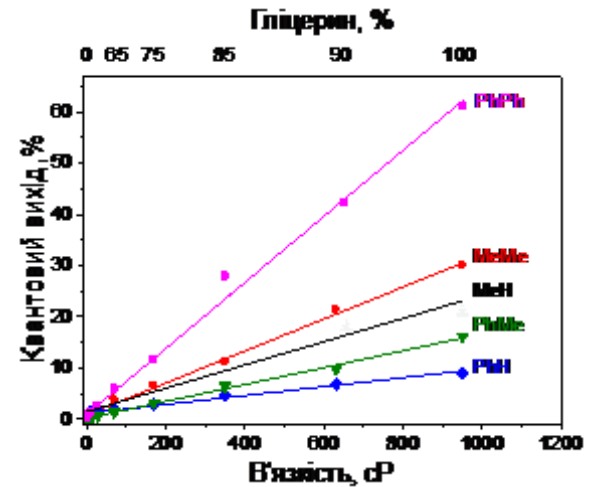
Зв'язування з біоб'єктами



pH-середовища



В'язкість



Результати

1. Розроблено метод синтезу сквараїнових барвників чутливих та селективних по відношенню до іонів ртуті (II).
2. Синтезовано сквараїнові барвники чутливих до в'язкості.
3. Визначено спектральні та фотофізичні властивості сквараїнових барвників.
4. Встановлено структури отриманих сполук за допомогою ЯМР і електронної спектроскопії, мас-спектрометрії, рентгеноструктурного аналізу та ін.
5. Подано і опубліковано 1 статтю у журналі Dyes and Pigments (IF 4.5, Q1)

Освітня складова

Блок дисциплін		Кредити в ЄКТС	Форма контролю	Оцінка за 100-бальною європейською шкалою
Цикл загальної підготовки				
1.1.1.	Сучасні методи синтезу та аналізу	9	екзамен	94
1.1.2.	Підготовка наукових публікацій та проєктів	6	екзамен	95
2.1.1.	Будова органічних речовин	6	екзамен	76
2.2.2.	Хімія барвників та люмінофорів	5	екзамен	98
Сума кредитів ЄКТС		26		13

Публікації

За матеріалами дисертаційної роботи:

Другий рік

1. R.P. Svoiakov, O.G. Kulyk, I.V. Hovor, S.V. Shishkina, A.L. Tatars. Environment-sensitive indolenine-based hemisquaraine dyes: Synthesis, molecular structure, and spectral properties. // *Dyes and Pigments*, 2023;219:111612. [<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111612>].
2. Свояков Р.П., Кулик О.Г., Татарець А.Л. Семісквараїновий барвник як флуоресцентний хемосенсор для селективного визначення катіонів ртуті (II). // I Міжнародна науково–практична конференція “Актуальні проблеми хімії та хімічної технології”. 30 листопада 2022, Київ, Україна. – С. 32.
3. Свояков Р.П., Кулик О.Г., Вакслер Є.О., Говор І.В., Татарець А.Л. Колориметричні сенсори на основі сквараїнових барвників для кількісного визначення важких металів. // X Міжнародна науково-практична конференція “Хімія, біо- і нанотехнології, екологія та економіка в харчовій та косметичній промисловості”. 18-19 листопада 2022, Харків, Україна. – С. 70.
4. R.P. Svoiakov, O.G. Kulyk, I.V. Hovor, A.L. Tatars. Environment sensitive monosquaraine dyes. // XIX Scientific Conference "Lviv Chemical Readings - 2023. 29 – 31 May 2023, Lviv, Ukraine. – P. 134.
5. Свояков Р.П., Кулик О.Г., Говор І.В., Татарець А.Л. Чутливі до мікрооточення сенсори на основі гемісквараїнових барвників. // XIV Всеукраїнської конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії, 10 - 12 жовтня 2023, Харків, Україна. – С. 13.

Перший рік

1. M.S. Barclay, Ch.K. Wilson, S.K. Roy, O.A. Mass, O.M. Obukhova, R.P. Svoiakov, A.L. Tatars, A.U. Chowdhury, J.S. Huff, D.B. Turner, P.H. Davis, E.A. Terpetschnig, B. Yurke, W.B. Knowlton, J. Lee, R.D. Pensack. Oblique packing and tunable excitonic coupling in DNA-templated squaraine rotaxane dimer aggregates. // **ChemPhotoChem**, 2022, V. 6, Iss. 7, e202200039. [<https://doi.org/10.1002/cptc.202200039>]
2. O. Kulyk, I. Hovor, R. Svoiakov, A. Tatars. New Colorimetric Sensor Based on Squaraine Dye for Selective and Sensitive Detection of Mercury Ions. // 5th International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials (IC³EM). 3 – 7 July 2022, Caparica, Portugal. – P. 251.

Дякую за увагу!