

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

САНІН ЕДУАРД ВІТАЛІЙОВИЧ

УДК 547.81+544.15+544.174.2

**СПЕКТРАЛЬНІ І КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ
БІС-ХРОМОФОРНИХ СИСТЕМ З МІЖФРАГМЕНТНИМ ПЕРЕНОСОМ
ЗАРЯДУ**

02.00.04 – фізична хімія

Автореферат
дисертація на здобуття наукового
ступеня кандидата хімічних наук

Харків - 2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Науково-дослідному інституті хімії Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: Кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Рошаль Олександр Давидович
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Міністерства освіти і науки України
старший науковий співробітник відділу фізико-органічної хімії Науково-дослідного інститут хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна

Офіційні опоненти: Доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Сахно Тамара Вікторівна
Полтавський університет економіки і торгівлі
Міністерства освіти і науки України
професор кафедри товарознавства непродовольчих товарів

Кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Карпичев Євген Адольфович
Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ
старший науковий співробітник відділу хімії фосфоранів

Захист відбудеться «___» _____ 2015 р. о ____ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою: 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна (Україна, 61022, Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий «___» _____ 2015 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат хімічних наук

О.В. Кириченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Речовини, які інтенсивно забарвлені та випромінюють світло, мають виключно важливе наукове і практичне значення. Поглинаючі та флуоресцентні сполуки використовують як барвники, оптичні підбілювачі, біологічні маркери. Хромофори і флуорофори мають велике значення для моніторингу властивостей поверхонь у гетерогенних системах – від досліджень полярності, в'язкості, електричного потенціалу біологічних мембран у клітинах і клітинних органелах до контролю якості полірованих поверхонь та аналізу пористості в гранулах каталізаторів. Протягом десятків років значний інтерес також викликає створення та вивчення нових флуоресціюючих сцинтиляційних матеріалів.

Поліфункціональність хромофорів і флуорофорів, можливість їх використання в різних галузях науки та техніки обумовлюють постійний інтерес до синтезу і дослідження спектрально-флуоресцентних властивостей нових класів органічних барвників. Ключовими сполуками в даній роботі є барвники з міжфрагментним переносом заряду (МПЗ). МПЗ може не тільки впливати на спектральну поведінку досліджуваних сполук, але й формувати нові смуги поглинання, що мають підвищену чутливість до властивостей оточення.

У роботі було розглянуто дві групи барвників, похідних α -пірону, молекули яких містять два різних хромофори, між якими може відбуватися МПЗ. Перша з таких біс-хромофорних систем – цинамоїл- α -пірон (ЦП), молекули якого містять хромофорний фрагмент дегідрацетової кислоти – похідного α -пірону, що поглинає при 360-370 нм, і цинамоїльний фрагмент, характерний для коричневих альдегідів і халконів. Залежно від замісника, поглинання обумовлене цим фрагментом, може спостерігатися в широкому інтервалі довжин хвиль – від 380 до 600 нм. Сполуки, досліджені у даній роботі, відрізняються не тільки різними замісниками в цинамоїльному фрагменті, але й довжиною поліметинового ланцюга, що дозволяє аналізувати вплив останнього на спектральні властивості барвників.

Цинамоїл- α -пірони мають основні і кислотні центри, тому, залежно від рН розчину вони можуть утворювати декілька протолітичних форм, що істотно різняться між собою за електронною будовою, і, відповідно, за спектральними властивостями. Тому, крім дослідження ефекту МПЗ і пов'язаної з ним спектральної поведінки досліджуваних цинамоїлпіронів, ми також вивчали кислотно-основні властивості сполук даного класу.

Інший досліджений клас сполук – похідні кумароїлбензопірилію (КБП). Ці сполуки містять бензопірилієвий фрагмент, розповсюджений природний хромофор, що відповідає за червону і синю кольорову гаму квітів і фруктів. Кумарини широко використовуються як флуоресцентні барвники і зонди, що випромінюють в широкому інтервалі довжин хвиль. Солі КБП мають одну протолітичну форму, яка може знаходитися, як вважалося раніше, у двох ротамерних формах. Через наявність МПЗ між кумариновим і бензопірилієвим фрагментами КБП виявляють високу спектральну чутливість до полярних і нуклеофільних властивостей середовища, що обумовлює їх перспективність при розробці нових зондів для біологічних досліджень.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконували в рамках державної бюджетної теми №0110U000582 «Молекулярні

системи з фотопереносом протону і заряду як основа для створення сенсорних матеріалів» та проекту УНТЦ №3795 «Впровадження мультиплексних аналітичних систем для контролю забрудненості навколишнього середовища і медичної діагностики з використанням класифікаційних барвників».

Мета дослідження - Дисертація присвячена виявленню залежності спектрально-флуоресцентних властивостей нейтральних і заряджених біс-хромофорних систем з міжфрагментним переносом заряду на основі α -пірону від їх електронної будови, впливу замісників і параметрів оточення.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі завдання:

- Оцінити розподіл заряду між фрагментами молекул досліджуваних біс-хромофорних систем в основному й збудженому станах, а також величини міжфрагментного переносу заряду при збудженні і релаксаційних процесах.
- Провести сольватохромні і сольватофлуорохромні дослідження сполук з використанням регресійного аналізу залежностей їх спектральних характеристик від параметрів середовища. Встановити взаємозв'язок між спектральними властивостями досліджуваних біс-хромофорів і їх електронною будовою, а також процесами міжфрагментного переносу заряду.
- Дослідити кислотно-основні рівноваги протолітичних форм досліджуваних сполук в основному і збудженому станах, встановити електронну будову протолітичних форм і локалізацію в них хромофорних і флуорофорних фрагментів.
- Оцінити можливість практичного використання досліджуваних біс-хромофорних систем.

Об'єкт дослідження: Міжфрагментний перенос заряду в біс-хромофорних системах і пов'язані з ним спектральні ефекти в конденсованих середовищах.

Предмет дослідження: Спектрально-флуоресцентні властивості й електронна будова похідних і вінілогів цинамоїлпіронів, а також похідних кумароїл-бензопірилієвих солей.

Методи дослідження: електронна спектроскопія, хроматографія, спектрометрія ^1H , ^{13}C ЯМР, мас-спектрометрія, дифрактометрія, квантово-хімічні розрахунки з використанням напівемпіричних методів і методів *ab initio*.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Уперше проведено дослідження спектральних характеристик цинамоїлпіронів і їх вінілогів у широкому діапазоні рН, встановлено кількісні характеристики рівноваг між їх протолітичними формами в основному та збудженому станах. Зроблено аналіз електронної будови ЦП, встановлена локалізація хромофорних фрагментів у досліджуваних молекулах. Проведено розрахунки перерозподілу заряду між спектрально-активними фрагментами ЦП, зроблено оцінку ефективності міжфрагментного переносу заряду при збудженні молекул і в процесі їх структурної релаксації.

2. Уперше проведено багатофакторний регресійний аналіз сольватохромних і сольватофлуорохромних властивостей цинамоїлпіронів і їх вінілогів в розчинниках і полімерних матрицях різної природи. Вивчено взаємозв'язок між спектральною поведінкою і електронною будовою досліджуваних сполук, зокрема, оцінено вплив міжфрагментного переносу заряду на кількісні характеристики поглинання та емісії світла.

3. Уперше проведено структурні та спектральні дослідження заряджених біс-хромофорних систем на основі катіону бензопірилію. З використанням дифрактометричних і квантово-хімічних методів вивчено будову кумароїл-бензопірилійового катіона в конденсованому стані. Проведено конформаційний аналіз досліджуваних молекул.

4. Проведено теоретичний аналіз електронної будови похідних КБП, зокрема, зроблено кількісну оцінку перерозподілу електронної щільності між фрагментами в основному і збудженому станах. Встановлено взаємозв'язок між спектральними властивостями досліджуваних сполук і отриманими теоретичними параметрами, що характеризують взаємодію між хромофорами.

5. Уперше вивчено природу смуг поглинання і випромінення похідних КБП. Проаналізовано вплив замісників у кумариновому та бензопірилійовому фрагментах на спектральні властивості сполук. Досліджено сольватохромні і сольватофлуорохромні ефекти КБП солей у розчинах. Зроблено аналіз впливу неспецифічної і специфічної сольватації на міжфрагментний перенос заряду і спектральні властивості сполук. Проведено моделювання нуклеофільних комплексів КБП з молекулами розчинника.

Практичне значення отриманих результатів. Встановлені залежності спектральних характеристик досліджуваних сполук від параметрів середовища показали, що амінопохідні й вінілоги ЦП, а також двічі заміщені похідні КБП можуть бути використані як флуоресцентні зонди. Також був запропонований набір похідних ЦП, які можуть бути застосовані в якості класифікаційних барвників для маркування пластмас.

Експерименти з біологічними системами показали, що інтенсивність флуоресценції гідроксипохідних КБП солей у присутності білків підвищується в 60 разів. Це дає можливість використовувати досліджувані сполуки для виявлення поліпептидів і протеїнів у водних розчинах і біологічних рідинах.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг теоретичної й експериментальної роботи виконані здобувачем особисто. Формулювання завдань дослідження й узагальнення отриманих результатів здійснювалися спільно з керівником роботи к.х.н., с.н.с. Рошалем О.Д. Дифрактометричний аналіз проводив науковий співробітник Ph.D. Wera M.; вимірювання ^1H , ^{13}C ЯМР спектрів здійснювалося науковим співробітником Ph.D. Brzozowski K. Мас-спектри були отримані старшим співробітником Ph.D. Loboocki L. Усі ці дослідження проводили на базі хімічного факультету Гданського університету. Тиханов Д.О. брав участь у створенні полімерних плівок і підготовці статей. Похідні ЦП були надані групою к.х.н. Яременко Ф. Г. з Інституту проблем ендокринної патології ім. В. Я. Данилевського НАМНУ. Похідні КБП солей були синтезовані раніше в НДІ хімії ХНУ імені В. Н. Каразіна ст.н.с. к.х.н. Новіковим О. І.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були оприлюднені на конференціях: VIIth Scientific International Conference in Chemistry "Kiev-Toulouse"; Kyiv, 2013; 15th International symposium of students and young mechanical engineering, Gdansk, 2012; XIV Конференція молодих учених і студентів-хіміків південного регіону України з міжнародною участю, Одеса, Україна, 2012; Central European Conference on Photochemistry, Bad Hofgastein, Austria, 2012; VIth International Chemistry Conference «Toulouse-Kiev», Toulouse, France, 2011; Russian-Ukrainian-Polish Conference on Molecular Interactions, Jastarnia, Poland, 2009; Vth Scientific Joint Conference in Chemistry «Kiev – Toulouse», Kyiv, Ukraine, 2009.

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 8 статей у спеціалізованих наукових фахових виданнях і 7 тез доповідей на міжнародних конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертацію викладено на 156 сторінках друкованого тексту. Вона складається з 5 розділів. Список використаних літературних джерел налічує 111 найменувань. Робота містить 56 рисунків та 44 таблиці.

У першому розділі дисертації надано огляд літературних даних щодо електронної будови, спектральних властивостей і застосування хромофорних фрагментів, що входять до складу досліджуваних сполук, а також теоретичних й експериментальних методів оцінки перенесення заряду. Проведений аналіз літературних джерел дозволив дати обґрунтування актуальності даної роботи.

У другому розділі описано спектроскопічні експериментальні методи, викладено принципи теоретичних підходів до визначення спектральних параметрів досліджуваних сполук квантово-хімічними методами, наведено методи оцінки констант протолітичних рівноваг у збудженому стані, приготування розчинів у полімерних матрицях, калібрування шкал полярності для полімерів, методи визначення анізотропії флуоресценції, отримання кристалографічних даних, вимірювання часів життя молекул у збудженому стані фазово-модуляційним методом.

Третій розділ присвячено теоретичному вивченню електронної будови похідних і вінілогів ЦП, встановленню природи смуг у їхніх спектрах поглинання та флуоресценції, вивченню кислотно-основних рівноваг за участю окремих протолітичних форм, сольватохромному і сольватофлуорохромному дослідженню сполук у рідинах і полімерних матрицях, вивченню фотохімічних і фотофізичних процесів, що перебігають у досліджуваних молекулах.

Четвертий розділ містить інформацію щодо електронної будови і спектральних властивостей похідних КБП солей. У ньому наведені результати оцінки ефективності переносу заряду між кумариновим і бензопірилієвим фрагментами при збудженні та за умов сольватної і структурної релаксації, а також досліджено взаємозв'язок між МПЗ і спектрально-флуоресцентними властивостями КБП. Також наведено результати вивчення сольватохромних і сольватофлуорохромних ефектів КБП солей у розчинах. Оцінено вплив неспецифічної і специфічної сольватації на МПЗ і спектральні властивості сполук. Проведено моделювання нуклеофільних комплексів КБП з молекулами розчинника і їх впливу на спектральну поведінку КБП катіонів. У розділі також наведено результати конформаційного та дифрактометричного аналізу КБП.

П'ятий розділ присвячено оцінці можливостей практичного використання досліджуваних біс-хроморних барвників для практичних потреб. Наведено приклади використання фотостабільних амінозаміщених ЦП як класифікаційних барвників для маркування полімерів. Показано, що багаторазове підвищення інтенсивності флуоресценції дизаміщених КБП перхлоратів при зниженні полярності середовища може бути використано для детекції слідових кількостей білкових сполук і поліпептидів у водних середовищах.

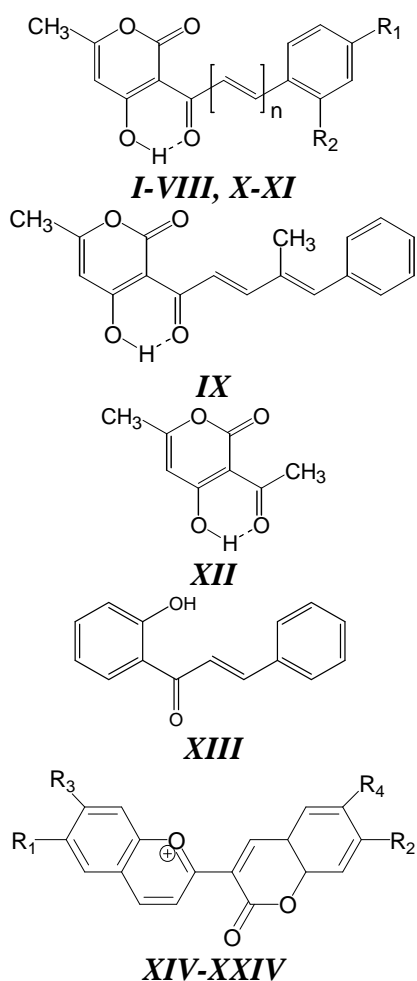
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету, завдання

дослідження, наукову новизну і практичне значення роботи.

Перший розділ присвячений аналізу інформації, знайденої у наукових публікаціях за темами, близькими до тематики дисертаційної роботи. У цьому розділі наведено відому на теперішній час інформацію щодо будови систем, які містять кілька хромофорів. Проаналізовано системи з накладеними та слабозв'язаними хромофорами, до яких відносяться сполуки, що вивчалися у дисертаційній роботі. Узагальнено дані стосовно структури, електронної будови та спектральних властивостей цинамоїльного, дегідрацетового, кумаринового та бензопірилієвого хромофорних фрагментів, що входять до складу досліджуваних біс-хромофорних сполук. Також описано наявні методи визначення природи смуг поглинання та випромінювання, а також віднесення їх до певних хромофорних фрагментів молекул; зазначено теоретичні й експериментальні методи детекції й оцінки ефективності МПЗ. Зроблено аналіз даних щодо сольвато(флуоро)хромних ефектів і методів дослідження впливу оточення на спектральну поведінку хромофорів.

У **другому розділі** наведено структури досліджуваних об'єктів. Сполуки **I – VII** є похідними цинамоїл- α -піронів, **VIII – XI** – вінілоги ЦП з подвійною та потрійною довжиною поліметинового ланцюга. Сполуки **XIV – XXIII** – похідні катіону бензопірилію, де протийоном є перхлорат аніон. Структури **XII, XIII** і **XXII** є модельними, що використовувалися у спектральних, дифрактометричних дослідженнях і квантово-хімічних розрахунках.



№	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	n
I	H	H	—	—	1
II	H	OCH ₃	—	—	1
III	OCH ₃	H	—	—	1
IV	H	OCHF ₂	—	—	1
V	OCHF ₂	H	—	—	1
VI	N(CH ₃) ₂	H	—	—	1
VII	морфолініл	H	—	—	1
VIII	H	H	—	—	2
IX	H	H	—	—	2
X	H	H	—	—	3
XI	N(CH ₃) ₂	H	—	—	2
XII	Дегідрацетова кислота				
XIII	2'-Гідроксихалкон				1
XIV	H	H	H	H	—
XV	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H	H	—
XVI	N(CH ₃) ₂	H	H	H	—
XVII	H	N(CH ₃) ₂	H	H	—
XVIII	OH	OH	H	H	—
XIX	OH	H	H	H	—
XX	H	OH	H	H	—
XXI	OMe	H	C ₆ H ₁₃	—	—
XXII	H	OMe	—	C ₆ H ₁₃	—
XXIII	OMe	OMe	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	—
XXIV	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	—

Крім того, розділ містить перелік використаних методів дослідження спектральних властивостей досліджуваних сполук, оцінки сольвато(флуоро)хромних ефектів у рідких і полімерних середовищах, методів квантово-хімічних розрахунків геометрії, електронної будови біс-хромофорних молекул, визначення природи смуг поглинання й емісії та ефективності МПЗ. Також наведені методики дифрактометричних досліджень, розрахунки сталих дисоціації у основному і збудженому станах.

У третьому розділі наведені результати досліджень структури і спектральних властивостей похідних і вінілогів цинамоїл- α -піронів.

Оскільки ЦП мають основні й кислотні центри, залежно від рН розчину, вони можуть утворювати декілька протолітичних форм, які істотно відрізняються за електронною будовою, наявністю та напрямком МПЗ і, відповідно, за спектральними властивостями. Тому передусім були кількісно охарактеризовані рівноваги між протолітичними формами, а далі проводилися спектральні дослідження цих форм.

Схеми протолітичних рівноваг ЦП наведені на рисунках 1 і 2, а їх кількісні характеристики – у Таблиці 1.

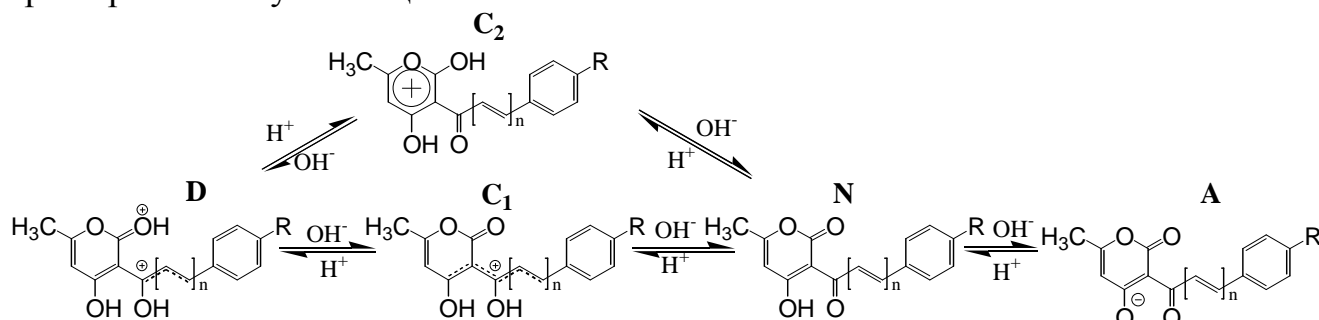


Рис 1. Схема протолітичних рівноваг ЦП *I* – *V*, *VIII* – *X* в інтервалі від рН = 12 до Н₀ = -7.0.

Як видно на рисунку 2, амінопохідні ЦП (*VI-VIII*, *XII*) мають додатковий нуклеофільний центр – атом Нітрогену, тому їх протонування має відбуватися у два етапи, перший з яких – утворення амонійного катіону. Протонування ЦП у діапазоні Н₀ може бути обумовлене однією з карбонільних груп.

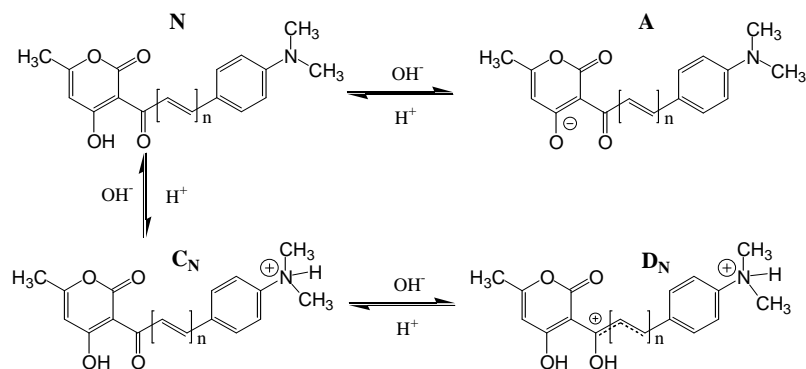


Рис 2. Схема протолітичних рівноваг ЦП *VI*, *VII*, *XI* в інтервалі від рН = 12 до Н₀ = -7.0.

Теоретичні оцінки, а також порівняння спектральних властивостей ЦП з модельними системами дали можливість зробити висновок, що катіони *I* – *V*, *VIII* – *X* і дикатіони *VI* – *VIII*, *XII* утворюються при протонуванні екзоциклічного карбонільного фрагменту (форма *C*₁). Отримані сталі депротонування екзоциклічної карбонільної групи знаходилися в інтервалі -4,0 – -4,7 одиниць, що нижче, ніж у аналогічних халконів і, на нашу думку, обумовлено електроноакцепторним впливом піронового

фрагменту. У разі протонування карбонільної групи у амінопохідних ЦП, приєднання протона відбувалося вже до монокатіону при значно нижчих рК в інтервалі 6–7 одиниць.

Таблиця 1

Сталі дисоціації цинамоїлпіронів в основному і збудженому станах *

	$pK_{a,1}$	$pK_{a,1}^*$	$pK_{a,2}$	$pK_{a,2}^*$	$pK_{a,3}$	$pK_{a,3}^*$
I	7.59 ± 0.12	7.8			-4.72 ± 0.21	1.2
II	7.79 ± 0.05	8.5			-4.60 ± 0.16	4.4
III	7.84 ± 0.06	8.0			-4.36 ± 0.11	3.4
IV	7.80 ± 0.09	7.6			-4.64 ± 0.09	3.3
V	7.52 ± 0.12	8.2			-4.45 ± 0.07	3.5
VI	8.11 ± 0.02	13.7	2.06 ± 0.02	-3.4	-6.03 ± 0.28	1.4
VII	8.16 ± 0.04	13.8	2.09 ± 0.09	-3.6	-6.24 ± 0.07	2.5
VIII	8.40 ± 0.04	~ 14.0	2.08 ± 0.05	-4.9	-6.43 ± 0.09	-0.1
IX	7.74 ± 0.04	6.80			-4.18 ± 0.06	2.4
X	7.69 ± 0.05	8.7			-4.26 ± 0.09	2.5
XI	7.80 ± 0.06	8.7			-4.01 ± 0.09	5.2
XII	8.34 ± 0.08	11.3	2.18 ± 0.07	-2.7	-6.88 ± 0.13	2.1

* $K_{a,1}$ описує рівновагу $N \rightleftharpoons A$ в основному стані, $K_{a,1}^*$ описує рівновагу $N \rightleftharpoons A$ в збудженому стані, $K_{a,2}$ описує рівновагу $C_N \rightleftharpoons N$ в основному стані, $K_{a,2}^*$ описує рівновагу $C_N \rightleftharpoons N$ у збудженому стані, $K_{a,3}$ описує рівновагу $C \rightleftharpoons N$ або $D \rightleftharpoons C_N$ в основному стані, $K_{a,3}^*$ описує рівновагу $C \rightleftharpoons N$ або $D \rightleftharpoons C_N$ у збудженому стані.

Оцінка сталих рівноваги в збудженому стані за методом Ферстера дозволила зробити висновок, що при збудженні кислотність ЦП істотно не змінюється; ті зміни, що спостерігаються, відбуваються різноспрямовано, у межах $\pm 0,5$ одиниць рК. Це дозволило зробити висновок, що у ЦП у збудженому стані немає умов для фотодисоціації, внутрішньо- і міжмолекулярного переносу протона. Таким чином, на відміну від похідних нафтолів, саліцилатів і флавоноїдів ЦП не утворюють ні фотоаніонів, ані фототаутомерів.

Цей ефект також простежується на діаграмах, де вказані діапазони рН/ H_0 , при яких існують катіонні, нейтральні й аніонні форми ЦП в основному та збудженому станах (рис. 3, зліва діаграми для **I**, справа – для **VI**). На діаграмах видно, що зона існування аніонної форми не зсувається до значень рН < 7 (відсутність фотодисоціації) і не перекривається з зоною існування катіонної форми (відсутність фототаутомеризації).

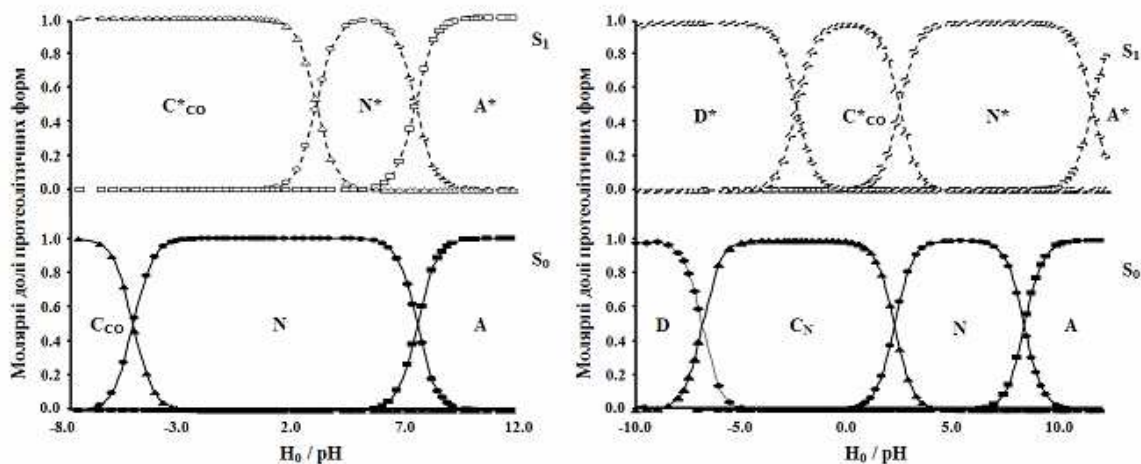
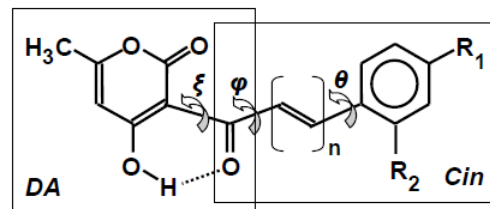


Рис. 3. Молярні доли протолітичних форм ЦП у різних інтервалах рН/ H_0 в основному та збудженому станах

У той же час, перенос заряду на екзоциклічну карбонільну групу при збудженні ЦП призводить до суттєвого зростання її основності (збільшення pK_a на 6–8 порядків) і, у разі амінопохідних, до значного падіння основності атомів Нітрогену. Як наслідок, при збудженні амінопохідних ЦП має спостерігатися інверсія послідовності протонування основних центрів. Зміни кислотно-основних властивостей, що відбуваються при збудженні, добре погоджуються з результатами квантово-хімічних розрахунків і дослідженням модельних систем.

Аналіз локалізації молекулярних орбіталей (МО) нейтральної форми показує, що вища заповнена МО знаходиться на цинамоїльному фрагменті, а нижча вакантна МО – на «дегідрацетовому» фрагменті. Характер локалізації переходів є типовим для систем з «накладеними хромофорами», спектри поглинання яких обумовлені суперпозицією локальних електронних переходів DA і Cin типів, а також переходів з міжфрагментним переносом заряду – Cin→DA. Аналіз конфігураційної взаємодії показує, що довгохвильовий інтенсивний $\pi \rightarrow \pi^*$ перехід є переходом типу Cin→DA, що обумовлює високу чутливість відповідної смуги поглинання до властивостей середовища ЦП. Також близьким за енергією до попереднього є заборонений перехід $n \rightarrow \pi^*$ типу, який має низьку інтенсивність, але може суттєво впливати на емісійні властивості ЦП.



Подібна локалізація МО характерна також для аніонних форм, і, як наслідок, у спектрах аніонів довгохвильові електронні переходи мають подібну природу і розташування. На відміну від нейтральної форми, МПЗ у аніона є малоінтенсивним і відбувається у зворотньому напрямку, що обумовлює низьку чутливість аніонів до параметрів середовища.

При протонуванні екзоциклічної карбонільної групи кросс-спряження між фрагментами ЦП зникає, тому електронні переходи катіонів локалізовані на всій молекулі, що обумовлює відсутність як МПЗ, так і $n \rightarrow \pi^*$ переходів. Утворення при протонуванні ЦП структури з більш протяжною π -системою обумовлює батохромний зсув смуг поглинання та випромінення, інтенсивну флуоресценцію та високу чутливість до природи замісників у молекулі й довжини поліметинового ланцюга.

Експериментальні спектри ЦП у водно-спиртових розчинах (8:2 об./об.) в узагальненому вигляді представлені у таблиці 2. Як видно з наведених даних, ЦП I–V з електроноакцепторними або індиферентними замісниками мають довгохвильову смугу поглинання з максимумом в інтервалі 350-360 нм. Подовження поліметинового ланцюга на один винільний фрагмент призводить до батохромного зсуву на 5-10 нм (IX, X). Дані сполуки в нейтральній формі не флуоресціюють, зате мають фосфоресценцію в метанолі при температурі рідкого азоту. Подовження поліметинового ланцюга призводить до батохромного зсуву смуги фосфоресценції і збільшення часу життя молекули в триплетному стані (табл. 2).

Амінопохідні ЦП (VI – VIII, XII) поглинають у більш довгохвильовому діапазоні (460-480 нм), мають флуоресценцію і не фосфоресціюють при низьких температурах.

Як було передбачено розрахунками, аніони демонструють спектральні

властивості, близькі до таких у нейтральних форм. Утворення аніонів не призводить до істотного зсуву максимуму поглинання: зменшується інтенсивність і форма довгохвильової смуги, більш суттєві зміни характерні для короткохвильової частини спектра. Аніони також не флуоресціюють.

Таблиця 2

**Узагальнені дані спектральних властивостей протолітичних форм
цинамоїлпіронів**

		Поглинання (довгохвильової смуги), нм	Флуоресценція, нм	Фосфоресценція при 77К, нм / час життя, мкс
<i>I – V</i> (n = 1)	<i>N</i>	349 – 359	–	448 / 2,52 (<i>I</i>)
	<i>A</i>	345 – 353	–	
	<i>C</i>	427 – 491	484 – 545	
<i>IX – X</i> (n = 2)	<i>N</i>	358 – 363	–	486 / 2,90 (<i>IX</i>)
	<i>A</i>	352 – 361	–	
	<i>C</i>	466 – 471	552 – 561	
<i>XI</i> (n = 3)	<i>N</i>	376	–	527 / 3.35
	<i>A</i>	373	–	
	<i>C</i>	554	628	
<i>VI – VIII</i> (n = 1, R = NR ₂)	<i>N</i>	465 – 466 432 (морфолін)	586 – 592	
	<i>A</i>	413 – 416 378 (морфолін)	534 – 549	
	<i>C</i>	349 – 365	–	
	<i>D</i>	398 – 417	447 – 510	
<i>XII</i> (n = 2, R = NR ₂)	<i>N</i>	480	682	
	<i>A</i>	432	607	
	<i>C</i>	370	–	
	<i>D</i>	440	518	

Поглинання катіонів значно більше залежить як від природи замісника, так і від довжини поліметинового ланцюга. Те ж можна сказати і про поведінку смуг у спектрах флуоресценції. Змінюючи замісник і довжину ланцюга, можна отримати флуоресценцію в інтервалі від синього (450 нм) до помаранчевого (630 нм) кольору, що може бути використано для індикації кислотності розчинів у діапазоні Н₀.

Відсутність флуоресценції і наявність фосфоресценції у нейтральних форм сполук *I – V* свідчить про протікання в молекулах інтеркомбінаційної конверсії. Той факт, що флуоресценція з'являється, а фосфоресценція зникає у ЦП, що поглинають при $\lambda > 410$ нм, свідчить про наявність в інтервалі 380–400 нм $n \rightarrow \pi^*$ переходу. Таким чином, сполуки, що поглинають при < 370 нм, мають нижній збуджений стан S_1 $\pi\pi^*$ типу. Про це ж також свідчать виражені вібронні складові смуги фосфоресценції, вказуючи на локалізацію $n \rightarrow \pi^*$ переходу на одній з карбонільних груп. Для ЦП, поглинаючих при $\lambda > 410$ нм, S_1 стан має $\pi\pi^*$ природу; відповідний перехід $\pi \rightarrow \pi^*$ типу супроводжується МПЗ. На рис. 4 показано відповідні схеми фотофізичних процесів.

Інтеркомбінаційна конверсія в разі *I – V* є не тільки причиною виникнення фосфоресценції, але може призводити до здійснення низки хімічних процесів, що зумовлюють низьку фотостійкість ЦП і робить їх непридатними для використання як барвників.

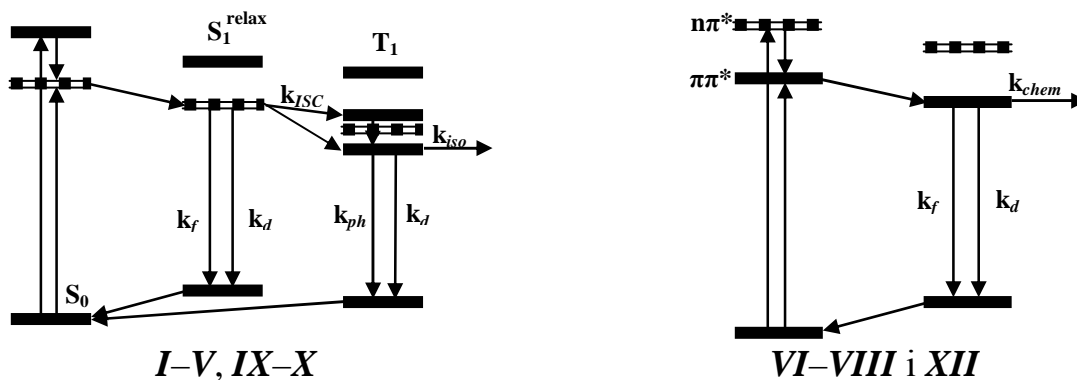


Рис. 4. Схема первинних фотофізичних процесів для ЦП. k_f , k_{ph} і k_d – сталі флуоресценції, фосфоресценції та безвипромінювальної дезактивації, k_{ISC} – стала інтеркомбінаційної конверсії, k_{iso} і k_{chem} – сталі хімічних перетворень

Дослідження фотостійкості ЦП проводили шляхом опромінення зразків при 360 нм у чотирьох середовищах – полярному і неполярному розчинниках – метанолі й толуолі, і в полімерних плівках низької та високої полярності – полістиролі (ПС) і поліметилметакрилаті (ПММК). Транс/цис-ізомеризація може відбуватися незалежно від ступеня конденсованості середовища, у той час як димеризація є бімолекулярним процесом, і тому її протікання в полімерах істотно ускладнено. Як видно з результатів експериментів, зображених на рисунку 5, флуоресціюючі ЦП з нижнім синглетним збудженим станом $\pi\pi^*$ мають високу фотостійкість у всіх середовищах (штрихова лінія). ЦП з нижчим триплетним збудженим станом $\pi\pi^*$, навпаки, у всіх середовищах виявляють низьку стійкість: за годину оптична густина в максимумі смуги поглинання падає більш ніж на 50% (суцільна лінія). Реакція відбувається і в рідких, і в полімерних середовищах, що свідчить на користь протікання процесу фотоізомеризації. Цей висновок також підтверджується виникненням при опроміненні нової короткохвильової смуги поглинання, зміщеної на 15-20 нм відносно початкової смуги, що характерно для цис-форми цинамоїльного фрагменту. У разі димеризації цинамоїльний хромофор був би зруйнований, і утворений димер поглинав би в інтервалі, характерному для дегідрacetового хромофору – приблизно при 330 нм.

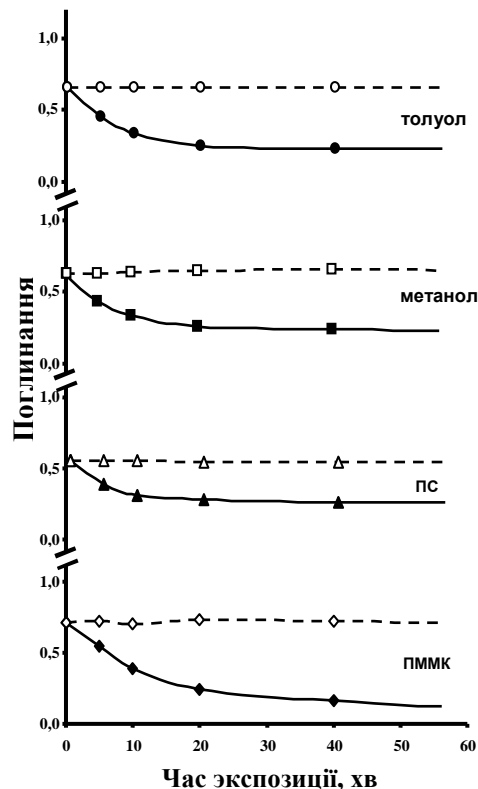


Рис.5 Залежність оптичної густини в максимумі довгохвильової смуги поглинання для ЦП I і VI в рідких середовищах і полімерних плівках.

Системи з МПЗ зазвичай суттєво змінюють дипольний момент при збудженні і в процесі релаксації. Вплив переносу заряду є добре помітним при вивченні сольватохромних ефектів. Для дослідження сольватохромії були використані 8-10 розчинників зі сталими Ліпперта в інтервалі 0,014 - 0,306 і 8 полімерів різної полярності зі

сталими в інтервалі 0,019 - 0,415.

Виявилося, що смуги поглинання в розчинниках і в полімерах найчастіше зазнають слабого батохромного зсуву зі зростанням полярності середовища. Значно більші ефекти спостерігаються у спектрах флуоресценції ЦП. Положення смуг випромінення та Стоксові зсуви ЦП ($\Delta\nu_{St}$) лінійно залежать від параметру полярності розчинника – сталої Кірквуда, а також від сталої Ліперта (L). Експерименти показали, що в рідких середовищах і в полімерах залежність $\Delta\nu_{St}$ від L має різний нахил, таким чином, зміна дипольних моментів із зростанням полярності середовища носить протилежний характер. Так у полімерах, за відсутності сольватної релаксації, дипольний момент при збудженні зменшується, у розчинниках – навпаки збільшується. Це говорить про значний внесок сольватної релаксації в поляризацію молекул. Винятком є вінілоги ЦП, у яких дипольний момент зростає незалежно від природи середовища (Таблиця 3).

Таблиця 3

Залежність Стоксових зсувів флуоресценції IV, VI і VII від сталої Ліперта та зміни дипольних моментів ЦП при збудженні*.

		$d\Delta\nu_{St}/dL$	R	$\Delta\mu$
VI	розчинник	4587.6	0.903	4.46
	полімер	-3803.3	0.957	-4.06
VIII	розчинник	5817.5	0.991	5.21
	полімер	-3211.9	0.903	-3.87
XII	розчинник	5834.1	0.948	5.40
	полімер	2033.8	0.913	3.19

* $d\Delta\nu_{St}/dL$ – тангенс нахилу прямої залежності $\Delta\nu_{St}$ від L, R – коефіцієнт кореляції, $\Delta\mu$ – зміна дипольного моменту молекули при збудженні

Значні зміни дипольного моменту ЦП з $\pi\pi^*$ природою збудженого стану разом з великими квантовими виходами випромінення дозволяють використовувати ЦП як флуоресцентні індикатори полярності оточення як у рідких, так і твердих середовищах. Висока фотостійкість поряд з незначними змінами положення смуг поглинання, особливо в неполярних середовищах, дозволяє використовувати ЦП як класифікаційні барвники для маркування полімерів.

Четвертий розділ присвячено дослідженню структури і спектральних властивостей кумароїлбензопірилієвих катіонів, що теж належать до

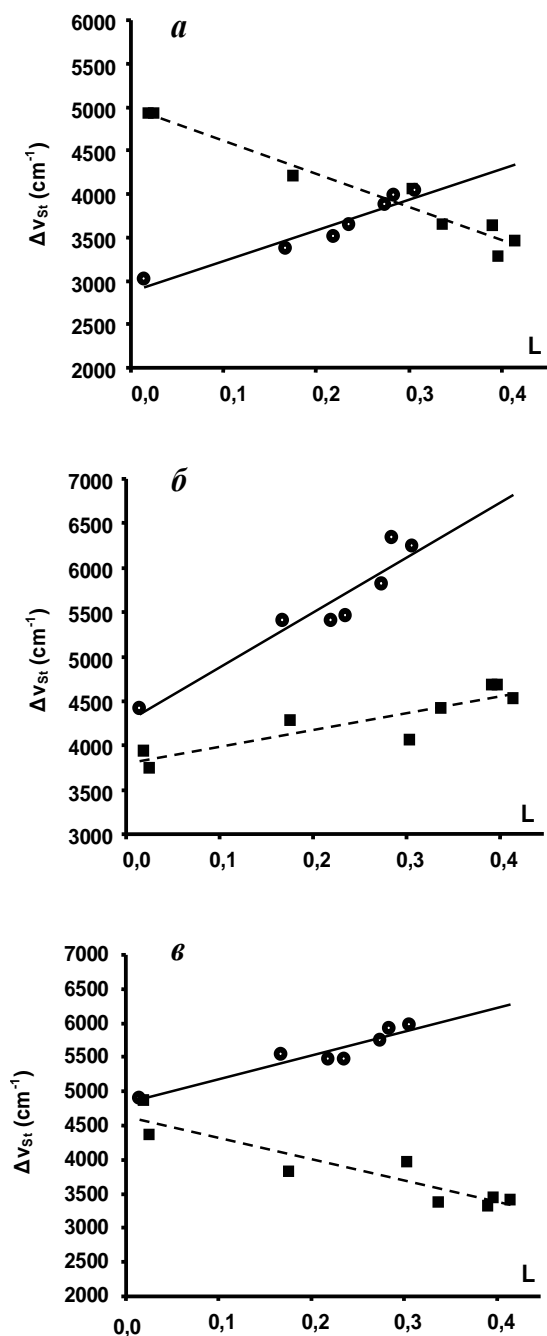


Рис.6 Залежність Стоксових зсувів флуоресценції ЦП IV(а), V(б) і VI(в) від полярності середовища в рідких розчинниках (—) і полімерних матрицях(---)

поліметинових похідних α -пірону, але в яких, на відміну від катіонів ЦП, збудження пов'язано з ефектом МПЗ.

КБП катіони є системами зі «слабо зв'язаними хромофорами», взаємодія між якими визначається величиною міжфрагментного торсійного кута і може бути як максимальною, так і відсутньою взагалі.

Конформаційний аналіз, виконаний методом DFT (TD DFT) для основного і збудженого станів, показав, що в основному стані може існувати два стабільних конформери з торсійними кутами 0° (на схемі – А) або $160-180^\circ$ (В). Положення бар'єру обертання відповідає перпендикулярному розташуванню фрагментів (С). Різниця між енергіями конформерів, залежно від замісника, становить приблизно 19 - 23 кДж/моль, у той час як величина енергії бар'єру складає від 40 до 75 ккал/моль. Ці результати свідчать, що конформери не можуть перетворюватися один в одного через високий енергетичний бар'єр обертання, причому переважною, а, можливо, і єдиною формою має бути конформер А.

У збудженому стані відмінності між енергіями конформерів приблизно такі ж, як і в основному стані, але на потенційній кривій з'являється додатковий локальний мінімум при 90° . Враховуючи високу енергію нового ротамеру С, можна вважати його утворення неможливим.

Проведений дифрактометричний аналіз **XXIV** показав, що і в кристалічній фазі переважною конформацією також є конформація А.

У молекулах КБП спектрально активні заповнені молекулярні орбіталі, у тому числі і вища заповнена МО, локалізовані на кумариновому фрагменті. Натомість нижча вакантна МО локалізована на бензопірилієвому біциклі. Як видно на рис. 7, кумаринові орбіталі зберігають локальність як при ортогональному, так і при плоскому взаємному розташуванні фрагментів, а вакантна орбіталь у плоских молекулах частково делокалізована. Аналіз конфігураційної взаємодії показав, що довгохвильове поглинання КБП обумовлено, переважно, електронним переходом між ВЗМО і НВМО, що вказує на наявність МПЗ при збудженні молекули. Розрахунки засвідчили, що додатковий МПЗ з кумаринового на бензопірилієвий фрагмент спостерігається також і після збудження – у процесі структурної релаксації молекул.

Винятком є лише сполука **XVI**, довгохвильове поглинання якої обумовлено переходом, локалізованим на бензопірилієвому фрагменті. Як буде показано далі, спектральні властивості **XVI** відрізняються від таких у інших катіонів КБП.

Крім того, за результатами квантово-хімічних розрахунків окрім довгохвильового переходу з МПЗ у короткохвильовій частині спектру КБП були виявлені електронні переходи, локалізовані на кумариновому і бензопірилієвому

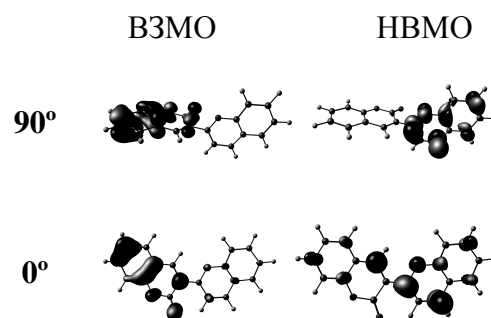
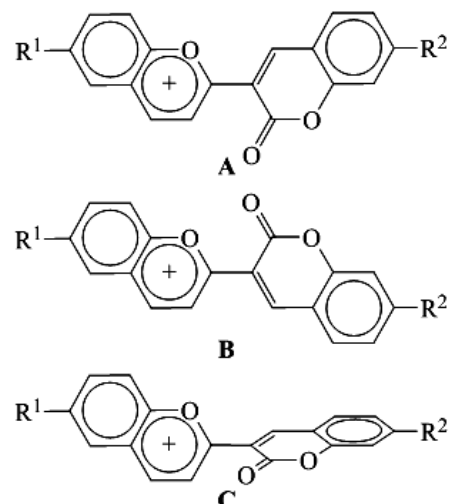


Рис.7. Локалізація ВЗМО і НВМО в іоні КБП при ортогональному і плоскому взаємному розташуванні фрагментів.

фрагментах молекул, що дозволяє, як і у випадку цінамоїлпіронів, зробити висновок про наявність у катіонах КБП двох хромофорних фрагментів.

Було встановлено, що ефективність переносу заряду при збудженні і в збудженому стані залежить від первинного розподілу позитивного заряду між фрагментами в основному стані. Чим більше локалізація позитивного заряду на бензопірилієвому фрагменті в основному стані, тим більш інтенсивним є МПЗ з кумаринового фрагмента при збудженні. Це дозволяє змінювати пов'язані з МПЗ спектральні властивості досліджуваних сполук, комбінуючи електронодонорні і електроноакцепторні замісники в кумариновому і бензопірилієвому фрагментах.

Поглинання похідних КБП солей спостерігається у широкому діапазоні довжин хвиль (таблиця 4): залежно від параметрів оточення і електронодонорних властивостей замісників максимум довгохвильової смуги поглинання може знаходитися в інтервалі від 450 – 670 нм.

Таблиця 4

Спектральні властивості КБП солей*

	<i>XIV</i>				<i>XXI</i>			
	λ_{abs}	λ_{fl}	$\Delta\nu_{St}$	ϕ	λ_{abs}	λ_{fl}	$\Delta\nu_{St}$	ϕ
Дихлорметан	484	542	2210	17	488	541	2010	12
Ацетонітрил	449	559	4380	4	481	535	2110	7
Бензонітрил	459	557	3835	3	490	545	2060	4
	$\tau = 1,2 - 3,2$				$\tau = 1,0 - 2,2$			
	<i>XV</i>				<i>XVI</i>			
	λ_{abs}	λ_{fl}	$\Delta\nu_{St}$	ϕ	λ_{abs}	λ_{fl}	$\Delta\nu_{St}$	ϕ
Дихлорметан	671	694	495	57	560	678	3110	0,8
Ацетонітрил	652	698	1010	35	548	683	3610	0,1
Бензонітрил	670	706	760	87	558	684	3300	0,2
	$\tau = 1,9 - 3,3$				$\tau = 0,03 - 0,28$			
	<i>XXII</i>				<i>XXIII</i>			
	λ_{abs}	λ_{fl}	$\Delta\nu_{St}$	ϕ	λ_{abs}	λ_{fl}	$\Delta\nu_{St}$	ϕ
Дихлорметан	544	600	1715	36	528	599	2245	12
Ацетонітрил	533	610	2365	3	525	593	2184	30
Бензонітрил	542	615	2190	14	544	599	1690	73
	$\tau = 2,1 - 2,7$				$\tau = 1,1 - 5,3$			
	<i>XVII</i>							
	λ_{abs}	λ_{fl}	$\Delta\nu_{St}$	ϕ				
Дихлорметан	627	690	1455	12				
Ацетонітрил	612	696	1970	2				
Бензонітрил	632	704	1620	4				
	$\tau = 2,1 - 3,0$							

* λ_{abs} – положення довгохвильової смуги поглинання (нм), λ_{fl} – положення смуги флуоресценції (нм), $\Delta\nu_{St}$ – Стоксів зсув флуоресценції (cm^{-1}), ϕ – квантовий вихід флуоресценції, %, τ – час життя у збудженому стані, нс.

Спектральні властивості перхлоратів КБП досліджували в 16 розчинниках з різними полярністю, поляризовністю, нуклеофільністю і електрофільністю.

Було встановлено, що в апротонних неароматичних розчинниках усі КБП катіони демонструють залежність спектральних властивостей від полярності і нуклеофільності середовища. У таблиці 4 наведено спектральні властивості досліджуваних сполук тільки в трьох розчинниках, що демонструють вплив вищезгаданих параметрів. Так, при переході від менш полярного і нуклеофільного дихлорметану до більш полярного і нуклеофільного ацетонітрилу смуги поглинання всіх похідних КБП зазнають гіпсохромного зсуву. Полярність і нуклеофільність бензонітрилу приблизно така ж, як і у ацетонітрилу, але ароматичні розчинники не утворюють нуклеофільних комплексів з катіонами. Тому при переході від ацетонітрилу до бензонітрилу спостерігається батохромний зсув, що демонструє зменшення вкладу нуклеофільності середовища в сумарний спектральний ефект.

Розрахунки зарядів на фрагментах КБП показали, що у збудженому стані завдяки МПЗ з кумаринового на бензопірилієвий фрагмент відбувається деполаризація іонів КБП і, як наслідок, зменшення їх дипольного моменту. У цьому випадку полярні розчинники ефективніше стабілізують більш полярний основний стан молекули, що призводить до гіпсохромного зсуву смуги поглинання.

Відомо, що органічні катіони утворюють комплекси з нуклеофільними молекулами розчинника. Зменшення заряду на бензопірилієвій частині молекули за рахунок МПЗ дестабілізує ці комплекси, і вплив нуклеофілів на подальший розподіл заряду і, відповідно, на енергії переходів КБП нівелюється. Таким чином, утворення нуклеофільного комплексу здебільшого стабілізує катіони КБП в основному стані у порівнянні зі збудженим станом, що обумовлює зростання енергії переходу і, відповідно, гіпсохромний зсув смуг поглинання у присутності нуклеофільного розчинника

Утворення нуклеофільних комплексів моделювали за допомогою методу DFT /TD DFT на прикладі *XIV* в оточенні 2-х та 10-ти молекул ацетонітрилу. Остаточна отримана будова нуклеофільного комплексу надана на рис. 8. Незалежно від кількості взятих для розрахунків молекул розчинника, комплекс утворюють дві молекули ацетонітрилу, що розташовані над і під площиною бензопірилієвого фрагменту на осі, що перетинає «центр ваги» позитивного заряду. Отримана модель також підтверджує дестабілізацію комплексу за рахунок МПЗ при збудженні молекул КБП. Теоретичні спектри поглинання демонструють гіпсохромний зсув при утворенні нуклеофільного комплексу і відсутність зсуву у смугах флуоресценції.

Загальний аналіз спектральних даних показує, що найбільш інтенсивну флуоресценцію мають двічі заміщені сполуки. Також з таблиці видно, що в полярних

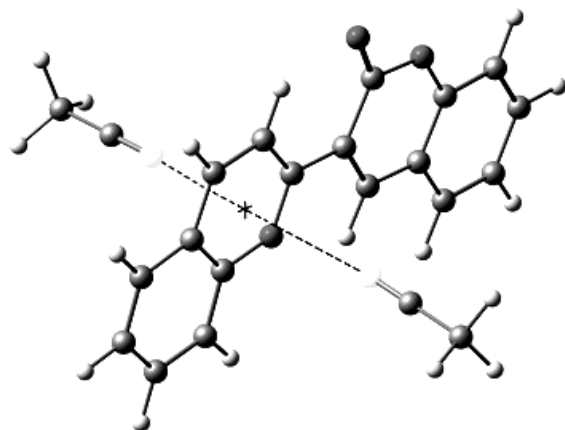


Рис. 8 Оптимізована геометрія нуклеофільного комплексу *XIV* з двома молекулами ацетонітрилу

середовищах, у більшості випадків, інтенсивність флуоресценції нижча, ніж у неполярних. Часи життя більшості сполук у збудженому стані варіюють у межах 1-5 нс.

Як було зазначено вище, винятком є сполука **XVI**, де МПЗ цілком відсутній. Цей катіон має дуже слабку флуоресценцію і короткий час життя збуджених молекул – 280-300 пс.

Регресійний аналіз залежностей спектральних характеристик КБП солей від полярності, поляризованості, нуклеофільності і електрофільності апротонних розчинників показав, що їх спектральні властивості можуть бути описані рівнянням:

$$v_{\text{abs}} (v_{\text{fl}}) = y \times Y + b \times B + \text{const}$$

в які входять параметри полярності (стала Кірквуда $-Y$) і нуклеофільності (B), з відповідними коефіцієнтами регресії – y і b . У деяких випадках якщо один з параметрів y чи b виявлявся статистично незначущим, рівняння перетворювалося на однопараметричне (табл. 5).

Таблиця 5

Коефіцієнти в рівняннях регресії положення смуг поглинання КБП від параметрів розчинника

	<i>XIV</i>	<i>XXI</i>	<i>XXII</i>	<i>XXIII</i>	<i>XVI</i>	<i>XVII</i>	<i>XV</i>
Значимий параметр	B	Y	B	Y	Y+B	Y	Y+B
y		5167		1283	4813	8537	5320
b	12,78		1,93		0,9		0,63

Що стосується сольватофлуорохромних досліджень, то, як вже зазначалося, смуги флуоресценції є менш чутливими до розчинників. Проте були виявлені достовірні лінійні залежності положення смуг флуоресценції *XXII* і *XVII* від полярності, а *XIV* - від полярності і нуклеофільність середовища.

П'ятий розділ присвячено практичному використанню біс-хромофорних систем на прикладі похідних ЦП і КБП.

Раніше вже згадувалося, що ЦП можуть бути використані як флуоресцентні індикатори кислотності в широкому інтервалі рН / H_0 у водних і неводних середовищах. Інтервали переходу і кольоровість індикатора можуть бути змінені шляхом підбору замісника в цинамоїльному фрагменті.

Крім того, завдяки значній фотостабільності й високим квантовим виходам флуоресценції амінозаміщених ЦП їх можна використовувати як класифікаційні та флуоресцентні барвники для пластмас. Приклади полімерів з додатками класифікаційних барвників на основі ЦП наведені на рисунку 9.

Катіони КБП існують тільки в одній протолітичній формі, однак вони відрізняються високою чутливістю до характеристик оточення. Так при переході з водної фази в менш полярне середовище, наприклад, зв'язуючись з молекулою білка, флуоресценція КБП похідних може збільшуватися у десятки разів.

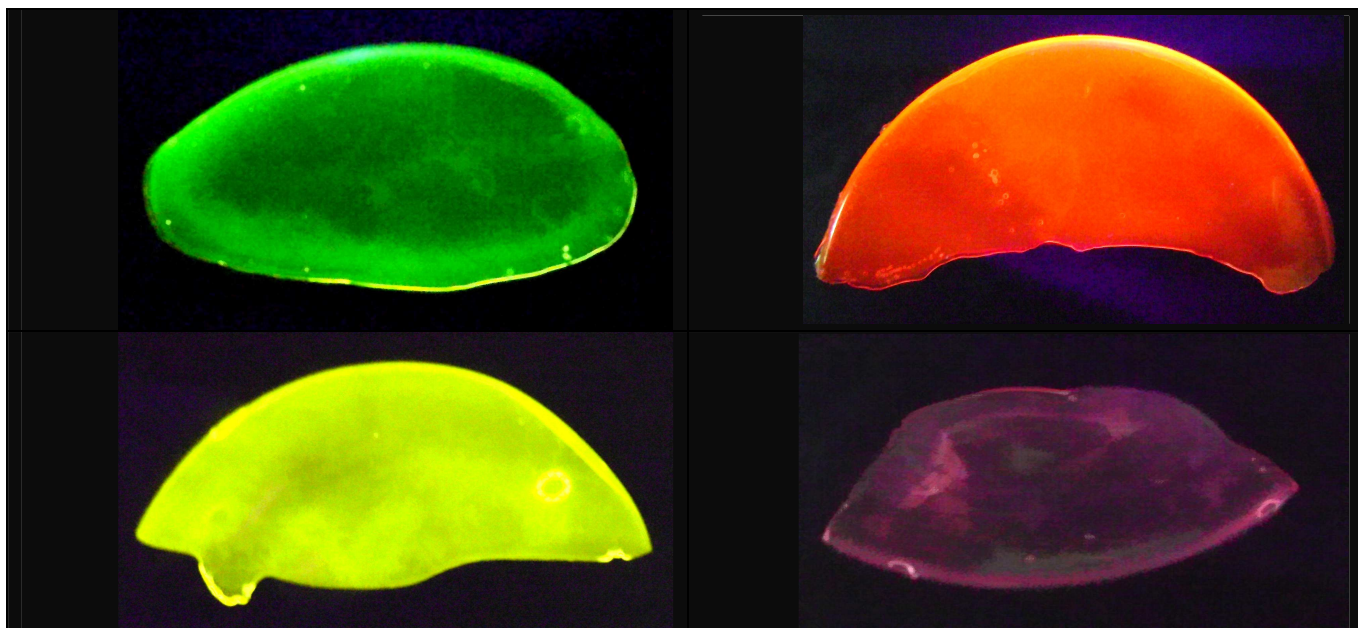


Рис. 9. Полімерні матриці марковані похідними ЦП.

Криві титрування білків похідними КБП та зміни в спектрах флуоресценції при додаванні альбуміну бика наведено відповідно на рисунках 10 і 11.

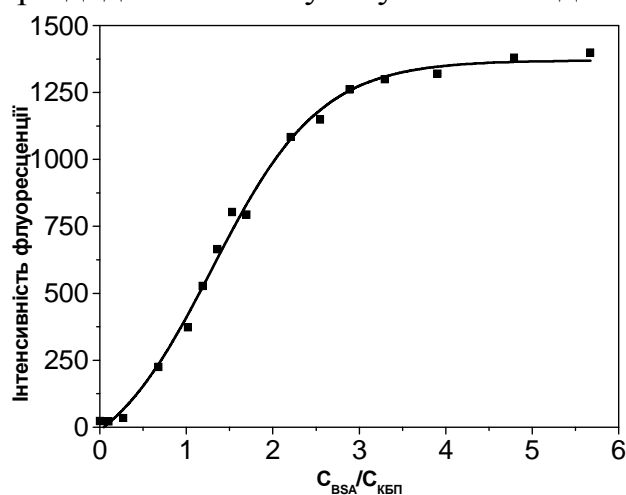


Рис 10. Інтенсивність флуоресценції *XXIII* від співвідношення білка до барвника.

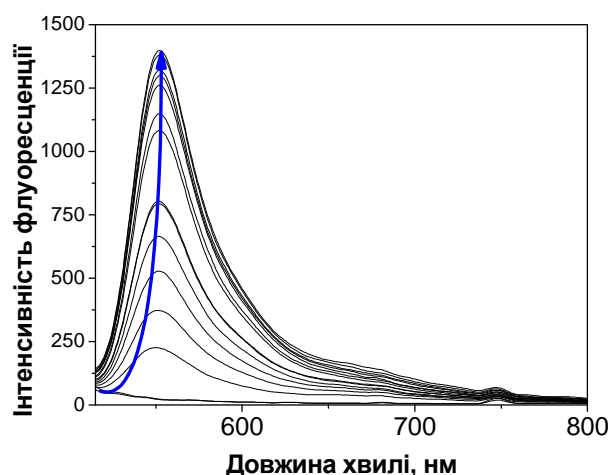


Рис 11. Зміна інтенсивності і форми спектра флуоресценції *XXIII* при введенні заданої кількості білка.

ВИСНОВКИ

Проведені спектральні, структурні та теоретичні дослідження систем на основі похідних α -пірону – цинамоїлпіронів і солей кумароїлбензопірилію – дозволили оцінити ступінь впливу міжфрагментного переносу заряду при збудженні на спектрально-флуоресцентні властивості біс-хромофорних барвників у рідких і твердих аморфних середовищах.

1. Залежно від природи довгохвильового переходу цинамоїлпірони утворюють

дві різні спектральні групи. У похідних з акцепторними і слабкими електронодонорними замісниками довгохвильові переходи нейтральної і аніонної форм мають $n \rightarrow \pi^*$ природу. Такі сполуки не флуоресцюють при кімнатній температурі, мають фосфоресценцію при низьких температурах, а також характеризуються низькою фотостійкістю за рахунок транс/цис-ізомеризації у збудженому стані. У амінопохідних цинамоїлпіронів довгохвильові переходи мають $\pi \rightarrow \pi^*$ природу. Дані сполуки мають флуоресценцію в нейтральній і аніонній протолітичних формах, а також характеризуються високою фотостійкістю в рідких середовищах і полімерах.

2. Цинамоїлпірони і їх вінілоги залежно від pH/H_0 середовища можуть існувати в нейтральній, катіонній та аніонній протолітичних формах. Амінозаміщені похідні цинамоїлпіронів також мають четверту – дикатійонну форму. Утворення катіонних форм у діапазоні кислотності H_0 обумовлено протонуванням екзоциклічної карбонільної групи ЦП.

3. При збільшенні полярності оточення нейтральні форми цинамоїлпіронів демонструють позитивні сольвато(флуоро)хромні ефекти в рідких середовищах і негативні сольвато(флуоро)хромні ефекти в полімерах. У вінілогів ЦП з довжиною поліметинового ланцюга $n > 2$ незалежно від ступеня конденсованості середовища спостерігаються позитивні сольватохромізм і сольватофлуорохромізм. Аніонні форми ЦП мають більш слабкий міжфрагментний перенос заряду, що обумовлює їх низьку чутливість до властивостей середовища.

4. У похідних КБП фотозбудження супроводжується міжфрагментним переносом заряду з кумаринового на бензопіриліїєвий фрагмент. Винятком є похідне з діметиламіногрупою в бензопіриліїєвому фрагменті, де довгохвильовий електронний перехід має локальний характер. Ця сполука демонструє аномальні спектральні властивості – дуже слабку флуоресценцію і короткий час життя в збудженому стані у порівнянні з іншими похідними.

5. КБП солі демонструють негативний сольватохромний ефект зі зростанням полярності і нуклеофільності розчинника. Вплив останнього фактора зумовлено утворенням нуклеофільних комплексів бензопіриліїєвого катіона з молекулами розчинника в основному стані і зниженням стабільності цих комплексів при збудженні.

6. Досліджені біс-хромофорні системи можуть використовуватися як флуоресцентні маркери та класифікаційні барвники для пластмас, як кислотно-основні флуоресцентні індикатори в широкому діапазоні pH / H_0 , а також як флуоресцентні зонди для детектування присутності білкових молекул у водних розчинах.

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Cinnamoyl pyrones in proton-donating media: electronic structure and spectral properties of protolytic forms / D.A. Tykhanov, **E.V. Sanin**, I.I. Serikova, F.G. Yaremenko, A.D. Roshal // Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2011. – Vol. 83, №1. – P.221-230. (Автор брав участь у формулюванні задач, експериментальному отриманні констант дисоціації всіх сполук та інтерпретації отриманих результатів)
2. Photophysical and photochemical processes in cinnamoyl pyrones: influence on spectral properties and photostability / D.O. Tykhanov, **E.V. Sanin**, O.V. Grygorovych, I.I. Serikova, F.G. Yaremenko, A.D. Roshal // Functional Materials – 2011. – Vol. 18,

№. 3. – P.339-347. (Автор брав участь у формулюванні задач, проведенні квантово-хімічних розрахунків та інтерпретації отриманих результатів)

3. Спектральные свойства производных циннамоилпирона в жидких и твердых средах / Д.О. Тиханов, **Э.В. Санин**, И.И. Серикова, Ф.Г. Яременко, А.Д. Рошаль // J. Журнал органічної та фармацевтичної хімії – 2011. – Vol.9, №.1(33). – P. 65-70. (Автор брав участь у формулюванні задач, проведенні спектральних досліджень, інтерпретації отриманих результатів та написанні статті)

4. **Sanin E.V.** Investigation of solvatochromism of 2-(3-cumaroyl)-benzopyrylium dye and its di-substituted derivatives / **E.V. Sanin**, A.I. Novikov, A.D. Roshal // Functional Materials. – 2013. – Vol. 20, No.3. – P. 366-372. (здобувач проводить вимірювання електронних спектрів ЦП, брав участь в обговоренні результатів і написанні статті)

5. **Санин Э.В.** Квантово-химическое исследование структуры и спектральных свойств 2-(3-кумароил)бензопирилийевых катионов. / **Э. В. Санин**, А. И. Новиков, А. Д. Рошаль // Химия гетероциклических соединений. – 2014. – №3. – С. 404 – 412. (Автор брав участь у формулюванні задач, проведенні квантово-хімічних розрахунків, спектральних досліджень та інтерпретації отриманих результатів)

6. **Sanin E. V.** Investigations of bis-chromophore systems: relationship between spectral behaviour and charge transfer in 2-(3-coumaroyl)-benzopyrylium perchlorates / **E. V. Sanin**, A. I. Novikov, A. D. Roshal // Вісник Київського Національного Університету імені Тараса Шевченка, Серія: хімія - 2014 – Vol. 50, No. 1. - P. 74 - 77. (Автор брав участь у формулюванні задач, проведенні квантово-хімічних розрахунків та інтерпретації сольватохромних і сольватофлуорохромних досліджень)

7. **Санин Э. В.** Производные 2-(3-кумароил)бензопирилия как перспективные флуоресцентные зонды для детектирования протеинов в водных растворах / **Э. В. Санин**, А. И. Новиков, А. Д.Рошаль // Вісник Національного Технічного Університету „ХПІ”, Серія: хімія, хімічна технологія та екологія. – 2014. – Т. 1071, № 28. – С. 128 – 133. (Автор брав участь у формулюванні задач, проведенні спектральних досліджень, інтерпретації отриманих результатів та написанні статті)

8. **Sanin E. V.** Spectral properties of dyes with interfragmental charge transfer: solvatochromism and solvatofluorochromism of 2-(3-coumaroyl)-benzopyrylium perchlorates / E. V. Sanin, A. I. Novikov, A. D. Roshal // International Journal of Spectroscopy. – 2014. - Article ID 508153. - P. 1 - 8.(Автор брав участь у формулюванні задач, проведенні спектральних досліджень та інтерпретації отриманих результатів, а також у написанні статті).

9. Bis-Chromophore coumaroyl-benzopyrylium dyes: interfragmental charge transfer and spectral behaviour in organic media / **E. V. Sanin**, A.I. Novikov, A.D. Roshal // 15th International symposium of students and young mechanical engineering, 16-19 May 2012: Book of abstracts. – Gdansk, 2012. – P.213.

10. Investigations of bis-chromophore system: solvatochromism of coumaroyl benzopyrylium salts / **E.V. Sanin**, A.I. Novikov, A.D. Roshal // VIIth Scientific International Conference in Chemistry “Kyen-Toulouse”, 2-7 June 2013: Book of abstracts. – Kyiv, 2013. – P. 140.

11. Межфрагментарный перенос заряда и спектральные свойства кумароил-бензопирилийевых солей / **Э.В. Санин**, А.Д. Рошаль // XIV Конференция молодых ученых и студентов-химиков южного региона Украины с международным

- участием, 25-27 апреля 2012: Сборник тезисов. – Одесса, Украина, 2012. – С.61.
12. Bis-chromophore coumaroyl/benzopyrylium dyes: spectral behaviour in organic media // **E.V. Sanin**, A.I. Novikov, A.D. Roshal / Central European Conference on Photochemistry, 5-9 February 2012: Book of abstracts. – Bad Hofgastein, Austria, 2012. – P.63.
13. Acid-base properties of cinnamoyl- α -pyrone derivatives / D.A. Tykhanov, **E.V. Sanin**, F.G. Yaremenko, I.I. Serikova, A.D. Roshal // VIth International Chemistry Conference “Toulouse-Kyev”, May 30th – June 1th 2011: Book of abstracts.– Toulouse, 2011.–P. 87.
14. Spectral characteristics of cinnamoyl- α -pyrones in liquid and solid media / D.A. Tihanov, **E.V. Sanin**, V.V. Moroz, I.I. Serikova, F.G. Yaremenko, A.D. Roshal // IVth Russian-Ukrainian-Polish Conference on Molecular Interactions, 9 October 2009: Book of abstracts. –, Jastarnia, Poland, 2009. – P. 151-152.
15. Solvatofluorochromy and physico-chemical characteristics of cinnamoyl- α -pyrones in liquid and solid media / D.A. Tihanov, **E.A. Sanin**, V.V. Moroz, A.D. Roshal // Vth Scientific Joint Conference in Chemistry “Kiev – Toulouse”, 31 May – 4 June 2009: Book of abstracts. – Kyiv, Ukraine, 2009. – P.133.

Санін Е.В. Спектральні і кислотно-основні властивості біс-хромофорних систем з міжфрагментним переносом заряду. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступіня кандидата хімічних наук зі спеціальності 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна, Харків, 2015.

Речовини, які інтенсивно забарвлені і флуоресціюють, мають важливе наукове і практичне значення. Хромофори і флуорофори використовують як барвники, оптичні відбілювачі, біологічні маркери. Об'єктом дослідження в даній роботі є сполуки з міжфрагментним переносом заряду. Такий процес може не тільки впливати на спектральну поведінку досліджуваних сполук, але й формувати нові смуги поглинання, з характеристиками, чутливими до властивостей середовища.

У роботі виявлено вплив кислотно-основних властивостей, електронної будови, природи електронних переходів, специфічних і неспецифічних взаємодій з оточенням різної полярності, поляризованості, нуклеофільності та електрофільності на спектральні властивості похідних і вінілогів цинамоїлпіронів і похідних 2-(3-кумароїл) бензопіриліїєвих катіонів в основному та збудженому станах.

Встановлено, що похідні та вінілоги цинамоїлпіронів можуть використовуватися як люмінесцентні маркери і класифікаційні барвники для пластмас, а також як кислотно-основні флуоресцентні індикатори в широкому діапазоні рН/Н₀. Також на базі похідних 2-(3-кумароїл)бензопіриліїєвих катіонів розроблено метод визначення протеїнів у воді та фізіологічних рідинах.

Ключові слова: хромофор, флуорофор, міжфрагментний перенос заряду, класифікаційні барвники, люмінесцентні маркери.

Санин Е.В. Спектральные и кислотно-основные свойства бис-хромофорных систем с межфрагментным переносом заряда. – 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.

Интенсивно окрашенные и флуоресцирующие вещества имеют исключительно важное научное и практическое значение. Хромофоры и флуорофоры используют в качестве красителей, оптических отбеливателей, биологических маркеров. Объектом исследования в данной работе являются соединения с межфрагментным переносом заряда. Последний может не только влиять на спектральное поведение исследуемых соединений, но и формировать новые полосы поглощения и испускания, характеристики которых чувствительны к свойствам окружения.

В работе установлено влияние кислотно-основных свойств, электронного строения, природы электронных переходов, специфических и неспецифических взаимодействий в средах различной полярности, поляризуемости, нуклеофильности и электрофильности на спектральные свойства производных и винилогов циннамоилпиранов и производных 2-(3-кумароил)бензопирилийевых катионов в основном и возбужденном состояниях.

Установлено, что производные и винилоги циннамоилпиранов могут использоваться в качестве люминесцентных маркеров и классификационных красителей для пластмасс, а также как кислотно-основные флуоресцентные индикаторы в широком диапазоне pH/H_0 . В свою очередь, на базе производных 2-(3-кумароил)бензопирилийевых катионов разработан метод определения протеинов в растворах и физиологических жидкостях.

Ключевые слова: хромофор, флуорофор, межфрагментный перенос заряда, классификационные красители, люминесцентные маркеры

Sanin E.V. Spectral and acid-base properties of bis-chromophore systems with interfragmental charge transfer. – Manuscript.

The thesis for the Candidate of Science degree in chemistry, speciality 02.00.04 – physical chemistry.- V.N.Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2015.

Intensively coloured and fluorescent compounds are of exceptional importance, and they are used as dyes, optical whiteners, and biological markers. The objects of investigations are compounds with interfragmental charge transfer. Such a phenomenon can influence on the spectral behaviour of aimed compounds and also can form new absorption bands of high sensibility to environment properties.

The influences of acid-base properties, specific and none-specific intermolecular interactions in solvents and polymer matrices of different polarity, polarizability, nucleophilicity, and electrophility on spectral properties of cinnamoylpyrone vinylogs and derivatives and of 2-(3-coumaroyl)benzopyrylium cations are studied.

It has been found that cinnamoylpyrone vinylogs and derivatives could be used as luminescent probes and classification dyes for polymers, as well as acid-base fluorescent indicators in wide pH/H_0 range. A new method for the detection of proteins in solutions and physiologic liquids using some 2-(3-coumaroyl)benzopyrylium cations was proposed.

KEYWORDS: chromophore, interfragmental charge transfer, classification dyes, luminescent probes.