

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н. Каразіна

Кафедра хімічного матеріалознавства

УДК 543.4+544.7

До захисту допускаю



Завідувач кафедри

«16 » травня 2025 р. д.х.н., проф. О.І. Коробов

СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ НІЛЬСЬКОГО ЧЕРВОНОГО,
АДСОРБОВАНОГО НА ПОВЕРХНІ МІНЕРАЛЬНИХ ТА ГІБРИДНИХ
МАТЕРІАЛІВ

Кваліфікаційна робота магістра
II курсу хімічного факультету
СВЕДІЮК ОЛЬГИ СЕРГІЙВНИ

Науковий керівник,
к.х.н., доцент ЗВО



Інна ХРИСТЕНКО

Харків – 2025

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота містить 34 сторінки, 2 розділи, 28 рисунків та 3 таблиці. Список літературних джерел складається з 39 посилань.

Об'єкти дослідження: мінеральні (оксид алюмінію, оксид кремнію) та гібридні матеріали (силікагель, модифікований групами н-пропіламіном, силікагель, модифікований триметоксісиланом, орґано-кремнеземний матеріал, отриманий золь-гель синтезом із тетраетоксісилану та диметилдиметоксісилану).

Мета роботи: дослідити спектральні властивості нільського червоного (9-(диетиламіно)-5Н-бензо[а]феноксазин-5-он), адсорбованого на поверхні сорбентів; співставити експериментальні дані та результати теоретичних розрахунків.

Методи аналізу: спектрофотометрія (спектрофотометр Shimadzu UV-2600 з інтегруючою сферою, спектрофлуориметр Hitachi Fluorescence Spectrophotometer 850); квантово-хімічні розрахунки.

Результати та їх новизна: спектральні характеристики Нільського червоного на поверхні мінеральних та гібридних матеріалів.

Отримані результати будуть корисні для вибору зонду для характеристики середовища в приповерхневому шарі мінеральних та гібридних сорбентів.

Ключові слова: НІЛЬСЬКИЙ ЧЕРВОНИЙ, ОРґАНО-КРЕМНЕЗЕМНІ МАТЕРІАЛИ, ПОГЛИНАННЯ, ФЛУОРЕСЦЕНЦІЯ, СОЛЬВАТОХРОМІЯ, ПОЛЯРНІСТЬ, НАПІВЕМПІРИЧНИЙ МЕТОД DFTB

ABSTRACT

The qualification work contains 34 pages, 2 chapters, 28 figures and 3 tables. The list of references consists of 39 links.

Objects of research: mineral (aluminium oxide, silicon oxide) and hybrid materials (silica gel modified with n-propylamine groups, silica gel modified with trimethoxysilane, organosilica material obtained by sol-gel synthesis from tetraethoxysilane and dimethyldimethoxysilane).

Purpose: to investigate the spectral properties of Nile red (9-(diethylamino)-5H-benzo[a]phenoxazine-5-one) adsorbed on the surface of sorbents; to compare experimental data and theoretical calculations.

Methods of analysis: spectrophotometry (Shimadzu UV-2600 spectrophotometer with integrating sphere, Hitachi Fluorescence Spectrophotometer 850); quantum chemical calculations.

Results and novelty: spectral characteristics of Nile Red on the surface of mineral and hybrid materials.

The obtained results will be useful for selecting a probe for characterizing the environment in the near-surface layer of mineral and hybrid sorbents.

Keywords: NILE RED, ORGANOSILICA MATERIALS, ABSORPTION, FLUORESCENCE, SOLVATOCHROMIA, POLARITY, SEMI-EMPIRICAL DFTB METHOD

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	6
1.1 Загальні характеристики барвника Нільського червоного	6
1.1.1 Методи добування барвника	6
1.1.2 Фізичні та хімічні властивості NR	7
1.1.3 Дослідження природи спектральних властивостей NR.....	11
1.2 Мінеральні сорбційні матеріали.....	12
1.2.1 Поверхневі властивості оксидів та механізми сорбції.....	12
1.2.2 Методи модифікації поверхні	16
1.2.3 Методи добування SiO ₂ , Al ₂ O ₃ та гібридних матеріалів	17
1.2.4 Галузі використання SiO ₂ , Al ₂ O ₃ та їх гібридних матеріалів.....	18
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	20
2.1 Об'єкти дослідження	20
2.2 Спектральні властивості Нільського червоного в розчинах	20
2.3 Спектральні властивості Нільського червоного на поверхні сорбентів	21
2.4 Моделювання NR на поверхні досліджених сорбентів	26
ВИСНОВКИ.....	30
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	31

ВСТУП

Нільський червоний (NR) відноситься до ряду бензофеноксазонових барвників і привертає увагу дослідників, завдяки своїм яскраво вираженим сольвато-флуорохромним властивостям.

Цікавими та корисними властивостями барвника є чутливість до полярності середовища, фотохімічна стабільність та здатність до взаємодії з гідрофобними і гідрофільними молекулами, що і обумовлює використання NR в якості молекулярного зонду для визначення мікрополярності середовища (міцел, полімерів, наночастинок, бінарних сумішей), сенсора на вміст мікропластика у водному середовищі, детектора ліпідів у біологічних зразках. [1,2,3,4] Саме в галузі біомедичних досліджень при аналізі ліпідного середовища поширене використання здобув нільський червоний. [3,5,6]

Для розуміння механізму взаємодії барвника з середовищем та прогнозування його поведінки використовують спектральні методи дослідження та квантово-хімічні розрахунки. Дискусійним залишається питання чи відбувається флуоресценція із одного збудженого стану або спостерігається «подвійна флуоресценція». Саме поєднання та співставлення експериментальних та теоретичних досліджень забезпечує більш сувору інтерпретацію фотохімічної динаміки молекули, дозволяє оптимізувати умови використання сольватохромних флуоресцентних зондів та спрямувати дизайн нових похідних нільського червоного для цільового використання в різних галузях.

Сучасні дослідження спрямовані на дизайн нових сполук на платформі Нільського червоного з оптимізованими властивостями (ширшим діапазоном доступних емісійних кольорів, підвищеною селективністю до ліпідів, фотостабільністю, яскравістю та ін.), розробку удосконалених методів аналізу з використанням сольватохромних флуоресцентних зондів та спектральної мікроскопії [7,8,9,10,11].

Метою даної роботи було дослідити спектральні характеристики Нільського червоного на поверхні низки сорбентів, провести квантово-хімічні розрахунки спектральних характеристик барвника та співставити експериментальні та теоретичні результати.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальні характеристики барвника Нільського червоного

Нільський червоний (5Н-бензо[а]феноксазин-5-он, $C_{20}H_{18}N_2O_2$, Nile Red, NR, рис.1.1) – органічна гетероциклічна сполука, є циклічним кетоном, ароматичним аміном, третинною аміносполукою. Молекула барвника має полярні замісники в ароматичних кільцях і виявляється чутливою до хімічного та фізичного середовища оточуючих молекул розчинника. Це нейтральна молекула з вираженими сольвато-флуорохромними властивостями.

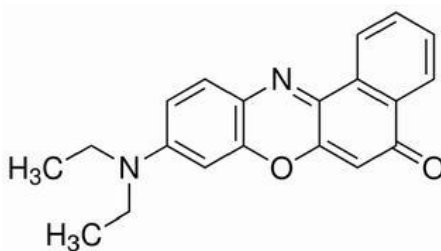


Рисунок 1.1 Барвник Нільський червоний

1.1.1 Методи добування барвника

Для добування Нільського червоного використовують різні методи синтезу. Вперше синтез барвника було проведено за допомогою реакції конденсації анітрозофенола (рис.1.2) [12]

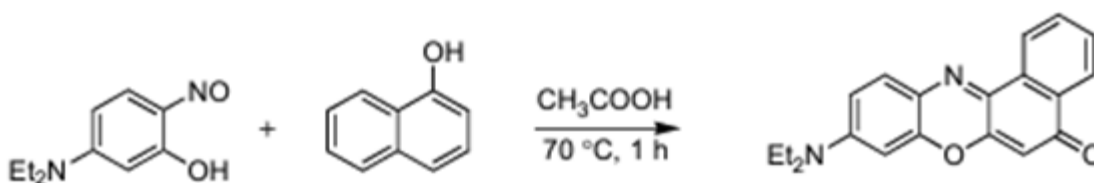


Рисунок 1.2 Схема добування NR [12]

До основних методів добування барвника відноситься реакція між 2-нафтоїламіном та діазоніяренілсульфоновою кислотою в присутності натрію та диметилформаміду, з наступним етапом – дезамінування за допомогою гідроксиду натрію. До відносно простого методу добування Нільського червоного відноситься – кислотний гідроліз нільського блакитного з сірчаною кислотою (рис.1.3), який супроводжується заміною іміно-групи ($C=N$) на карбонільну групу ($C=O$).

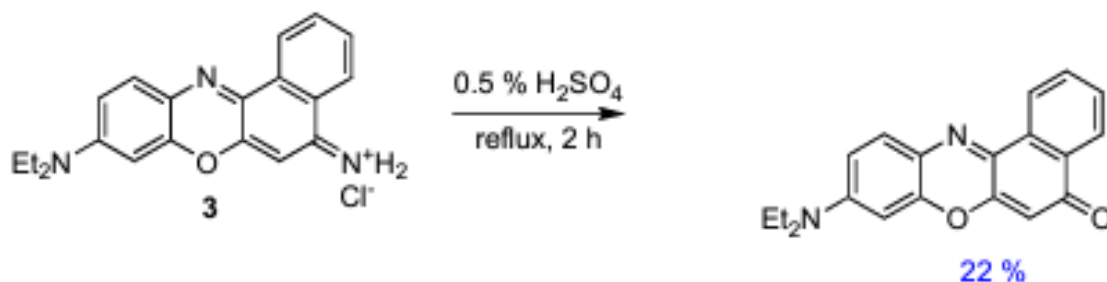


Рисунок 1.3 Схема отримання NR із нільського блакитного [13]

Нільський червоний та його аналоги (нафтооксазинові барвники) можна отримати кислотно-каталізованою конденсацією відповідних 5-(діалкіламіно)-2-нітрозифенолів з 2-нафтолом. (рис.1.4).



Рисунок 1.4. Схема отримання NR реакцією конденсації [14]

До розповсюджених методів отримання відноситься – метод алкілювання амінофенолу(рис.1.5)

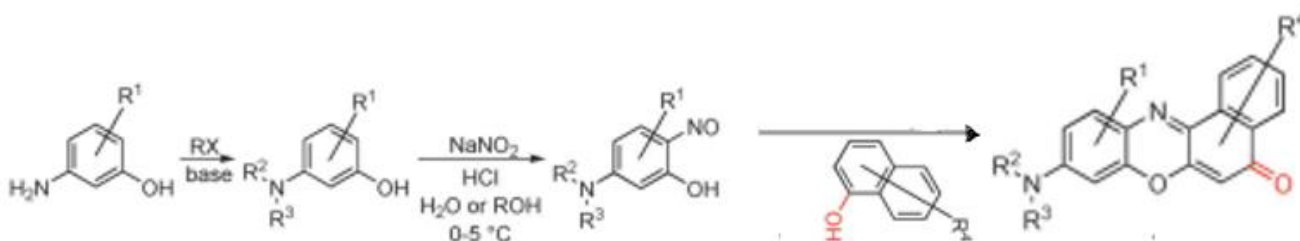


Рисунок 1.5 Схема синтезу NR та його аналогів методом алкілювання [8,15]

1.1.2 Фізичні та хімічні властивості NR

Нільський червоний – порошок темно-червоного кольору, з температурою плавлення 203-205 °С, густиною 1,1871 та рК_а 4.08±0.20 [16]. NR погано розчинний у воді, але розчиняється в широкому спектрі органічних розчинників (коефіцієнти розподілу нільського червоного в органічних розчинниках відносно води становлять ~200) [4].

Барвник інтенсивно флуоресціює в усіх органічних розчинниках. Залежно від відносної гідрофобності розчинника, максимуми збудження та емісії флуоресценції

нільського червоного можуть змінюватися в діапазоні 60 нм; кольори флуоресценції варіюються від золотисто-жовтого до темно-червоного (рис.1.6). Виміряні на відповідних максимумах флуоресценції, відносні інтенсивності флуоресценції барвника приблизно однакові у всіх органічних розчинниках. Але флуоресценція барвника гаситься у воді. Таким чином, нільський червоний проявляє властивості флуоресцентного гідрофобного зонда.

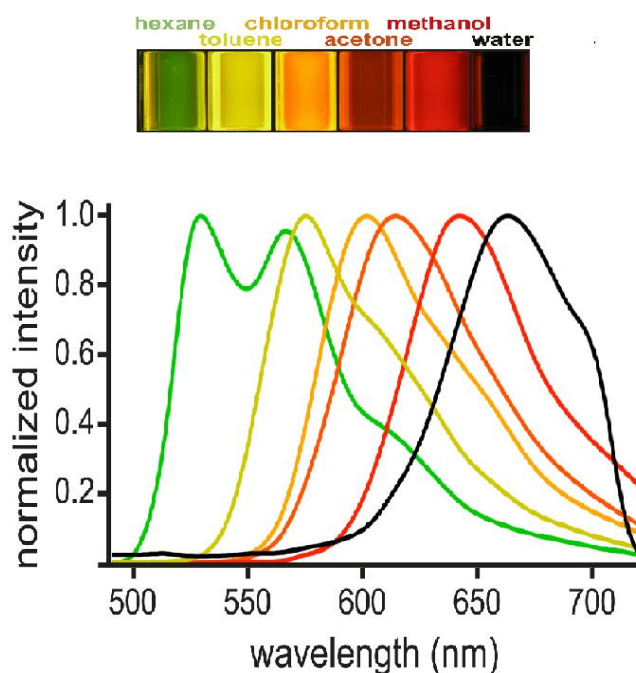


Рисунок 1.6 Спектр флуоресценції барвника в різних середовищах [7]

Нільський червоний поглинає світло в діапазоні довжини хвилі від 550 до 700 нм, і його поглинання розташовано в довгохвильовому діапазоні при переході з полярних розчинників, таких як вода, в неполярні, такі як хлороформ або октан. [17] Максимуми поглинання та випромінювання барвника в різних середовищах наведено в таблиці 1.1. Типовий спектр поглинання та випромінювання барвника в етанолі наведено на рис.1.7.

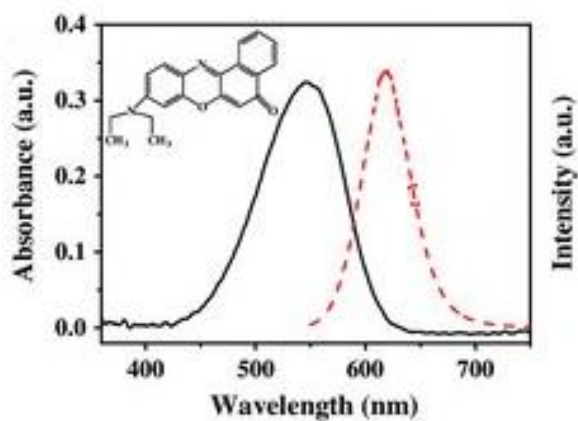


Рисунок 1.7 Спектри поглинання (суцільна лінія) та флуоресценції (пунктирна лінія) NR в абсолютному розчині етанолу при довжині хвилі збудження 532 нм. [18]

Таблиця 1.1 Максимуми випромінювання та поглинання нільського червоного у різних розчинниках [7,10,12]

Розчинник	λ_{max} поглинання, нм	λ_{max} випромінювання, нм
метанол	554	631
диметилсульфоксид	552	633
етанол	559	629
ацетон	536	608
хлороформ	543	595
ізо-амілацетат	517	584
ксилен	523	565
п-додекан	492	531
п-гептан	484	529
тетрохлорметан	524	556

Спектральні властивості NR пов'язані з делокалізацією зарядів молекули, приведених на рисунку 1.8.

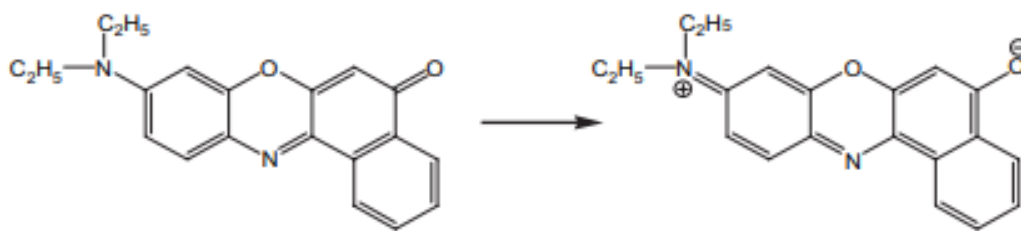


Рисунок 1.8 Делокалізація електронів у молекулі NR [12]

Цікавою властивістю нільського червоного є здатність до взаємодії з гідрофобними і гідрофільними молекулами. Завдяки тому, що флуоресценція барвника посилюється у гідрофобному середовищі через стабілізацію його збудженого стану, він використовується для детектування ліпідів у біологічних зразках (клітинах, тканинах). А також для аналізу мікроструктур, таких як ліпосоми, міцели або наночастинки. Крім того, нільський червоний володіє властивостями квантової ями, то є здатність локалізувати електрони в певній області простору. Ця властивість відповідає якості сенсора для виявлення певних молекул у розчинах.

Заслуговує увагу агрегація молекул барвника через їх універсальне оптоелектронне застосування як фотосенсибілізаторів, чутливих до навколишнього середовища барвників. Більшість цікавих властивостей цих агрегатів походить від сильного зв'язку між перехідними дипольними моментами сусідніх молекул барвника, що призводить до нових електронних збуджень, делокалізованих більш ніж на одній мономерній одиниці. На основі просторової орієнтації мономерних одиниць в агрегатах характеризуються два типи агрегатів. У першому випадку смуга поглинання, що відповідає агрегованій формі, батохромно зсувається відносно смуги мономеру, а в другому випадку для агрегованих частинок виникає зміщена в блакитний колір смуга. [11]

Наприклад, при дослідженні флуоресценції та спектрів збудження флуоресценції можна ідентифікувати агреговану форму барвника у воді. При збудженні водного розчину барвника при 580 нм пік максимуму смуги випромінювання було отримано при 656 нм (рисунок 1.9), що відповідає мономерній формі барвника у воді. На цьому малюнку також показано, що інтенсивність випромінювання нільського червоного у воді постійно зменшувалася з часом. Це значне зниження інтенсивності випромінювання пояснюється утворенням Н-димеру барвника в розчині, оскільки відомо, що Н-агрегати мають надзвичайно низькі

квантові виходи флуоресценції. Через утворення димеру, синій зсув (~ 4 нм) спостерігався в максимумі піку випромінювання NR з плином часу (вставка на рисунку 1.9).

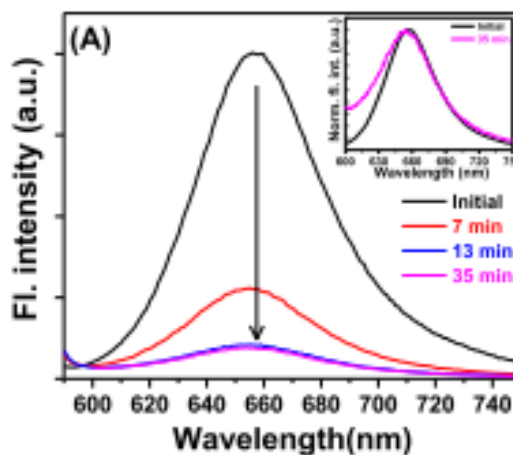


Рисунок 1.9 Спектр збудження барвника NR у воді від часу [11]

1.1.3 Дослідження природи спектральних властивостей NR

Хоча нільський червоний широко використовується в різних галузях, саме як сольватохромний та флуоресцентний барвник, фотофізичне походження його спектральних властивостей викликає дискусії [19,20,21,22,23,24]. Значна низка робіт присвячена теоретичним розрахункам спектральних властивостей барвника.

На думку авторів [19] викликає дискусію питання, чи відбувається флуоресценція із одного збудженого стану або із двох різних електронних станів. Завдяки тому, що молекула вміщує розширену π -спряжену системи з електродонорною діетиламіногрупою, виникає питання, чим обумовлено високий дипольний момент молекули у збудженому стані. Є результати дослідження, які пояснюють це за рахунок позаплощинного скручування термінальної діетиламіногрупи, яке посилює перенесення заряду між діетиламіно- та карбонільною групами і як наслідок чутливість молекули до полярності середовища. Існують також висновки на підставі теоретичних та експериментальних даних, що скручування навколо електродонорної групи енергетично не вигідно і молекула має плоский стан.

Методом TD-DFT розраховано вібраційний спектр поглинання NR у водному розчині. Згідно з розрахунками, дипольний момент молекули зростає при фотозбудженні (що узгоджується з позитивним сольватохромізмом NR),

спостерігається фотоіндуковане незначне перенесення електронів від амінодіетилової групи до центру хромофору та карбонільної групи. На підставі проведених розрахунків, автори підсумовують, що вібронний зв'язок відіграє значну роль у спектрі поглинання барвника. [21]

В межах поляризаційно-континуальної моделі за допомогою CIS і TD-DFT розрахунків автори оцінили неспецифічні ефекти розчинника та спектральні характеристики NR. Виявлено, що зсуви електронних смуг барвника є наслідком зміни геометрії молекули (індуковане розчинником) та впливу поля на енергію переходу. Дипольний момент та поляризованість основного стану збільшуються при зростанні полярності середовища. [22]

1.2 Мінеральні сорбційні матеріали

Для синтезу поверхнево-модифікованих матеріалів використовують різноманітні мінеральні матеріали з різними властивостями (оксиди металів, вугілля, цеоліти, глинисті мінерали та ін.). Хімічні властивості поверхнево-модифікованих матеріалів визначаються прищепленими сполуками (функціональними групами), а фізичні – природою та властивостями носія. Закріплення органічних лігандів на поверхні мінеральних носіїв дозволяє отримати матеріали, які не набухають, характеризуються значною швидкістю масообміну та мають специфічні хімічні властивості.

Оксиди кремнію (SiO_2) та алюмінію (Al_2O_3) – типові представники неорганічних сорбентів, що характеризуються високою питомою поверхнею, стабільністю та адсорбційною активністю, завдяки наявності функціональних поверхневих груп. Висока активність поверхні обумовлена наявністю дефектів кристалічної решітки, поверхневих гідроксильних груп та амфотерних активних центрів.

1.2.1 Поверхневі властивості оксидів та механізми сорбції

На поверхні SiO_2 присутні декілька типів груп (рис.2.1):

- Ізольовані силаноли – одинарні $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, що не взаємодіють між собою, але високоактивні для хімічної модифікації;
- Парні силаноли – дві сусідні групи, здатні до водневого зв'язку;
- Гемінальні (гема-) – дві або три $\text{Si}-\text{OH}$ на одному атомі кремнію.

Структура поверхневих груп визначає хімічну реактивність і здатність до модифікації, саме ізольовані силаноли є ключовими у процесі силілування, що активно використовується для створення функціоналізованих носіїв [25].

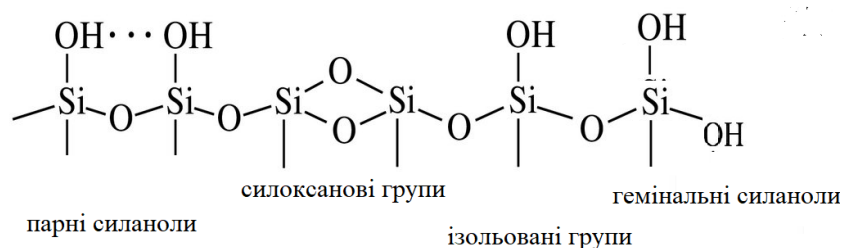


Рисунок 2.1. Різновиди поверхневих груп SiO_2

Модель Журавльова, яка вважається класичною у фізико-хімії поверхні кремнезему [25], дозволяє визначити ступінь гідроксилювання поверхні, гідрофільність, здатність до водневого зв'язування та кислотно-основні властивості поверхні. Кількість силанольних груп може досягати $4.6\text{--}4.9 \text{ OH}/\text{nm}^2$ у повністю гідроксилованому стані. При нагріванні вище 200°C починається реакція дегідроксилювання, яка призводить до утворення сілоксанових містків (Si-O-Si).

Залежно від густини силанольних груп, змінюється поведінка адсорбованої води. Було виявлено, що водна плівка на поверхні SiO_2 зі зменшеною кількістю силанолів має вищу рухливість молекул, але одночасно й нижчу силу зв'язування, що безпосередньо впливає на адсорбційні властивості в умовах вологого середовища [26].

Поверхня Al_2O_3 вважається дещо складнішою, що обумовлено присутністю як Льюїсових-кислотних центрів (координаційно ненасичені Al^{3+}), так і Бренстедових-основних центрів ($\equiv\text{Al-OH}$) (рис.2.2). Завдяки цій особливості Al_2O_3 може взаємодіяти як з електрофільними, так і нуклеофільними центрами [27].

Наприклад, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризується великою питомою поверхнею ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$) та високою концентрацією активних центрів, що робить її надзвичайно ефективною в адсорбції і каталізі [28].

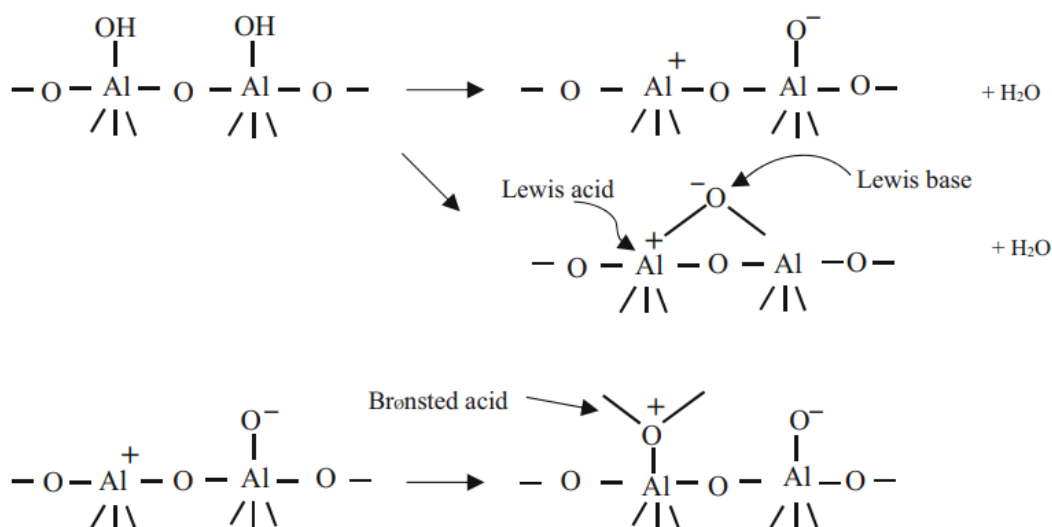


Рисунок 2.2 Утворення Льюїсових-кислотних і лужних центрів на поверхні алюмінію [27]

Алюмінієві поверхні можуть активно кооперуватися з закінченнями ОН-груп, утворюючи хіміософіальні зв'язки з іонами Al^{3+} (рис.2.3), що призводи до утворення різних типів EPFRs в залежності від гідратації, термічних умов та видів попередників [27].

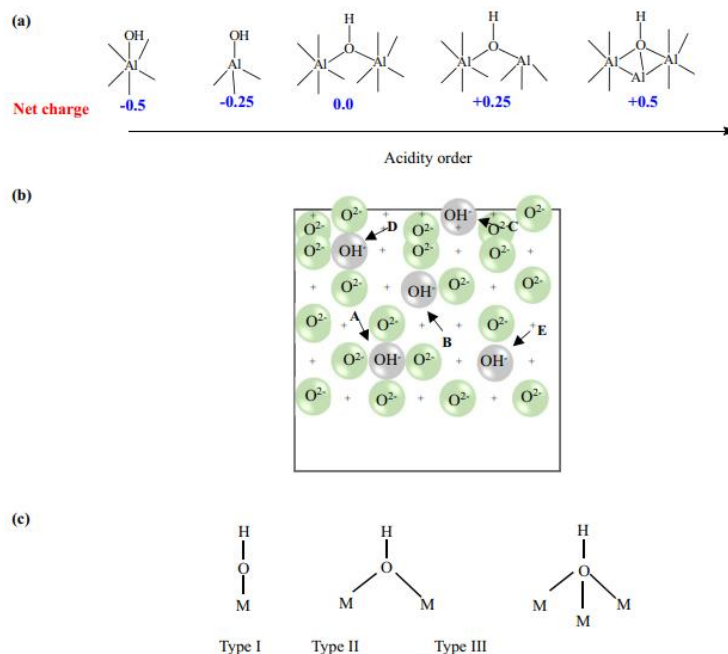


Рисунок 2.3 (а) Категорії гідроксильних груп та координатні числа катіонів Al згідно з моделлю Кнозінгера [27,29]; (б) модель Пері, що представляє п'ять різних типів поверхневих гідроксильних груп ("+" позначає Al^{3+} нижнього шару) [30]; (в) поверхневі гідроксильні групи на основі класифікації Циганенка [31].

У роботі [32] досліджено структурну зміну поверхні $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ при різному ступені гідратації. Знайдено, що при підвищеній гідратації поверхня стає менш кислотною, що знижує ефективність адсорбції певних класів сполук [32].

Порівняльна характеристика оксидів кремнію та алюмінію наведена в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Порівняльна характеристика SiO_2 та Al_2O_3 як сорбентів

Параметр	SiO_2	Al_2O_3
Тип поверхневих груп	Силанольні (Si-OH)	Гідроксильні ($\equiv\text{Al-OH}$), Al^{3+}
Кількість активних центрів	4.6–4.9 OH/nm^2 (макс. гідр.)	Залежить від фази: $\gamma > \alpha$
Кислотно-основні властивості	Слабко кислотні	Амфотерні
Спектр взаємодії з сорбатами	Водневі, електростатичні	Координаційні, кислотно-основні
Термічна стабільність	До 1000°C	До 1600°C (у фазі α)
Головні методи модифікації	Силілування, гідроксилування	Комплексоутворення, імпрегнація
Приклади застосування	Хроматографія, біосенсиори	Каталіз, фармацевтика

Механізми сорбції можуть бути як фізичний (фізична сорбція), так і хімічний (хемосорбція). Фізична сорбція відбувається за рахунок ван-дер-ваальсових та водневих зв'язків і є оборотною. Хемосорбція супроводжується утворенням ковалентних або координаційних зв'язків і в більшості випадків є незворотною.

Окрім кислотно-основних взаємодій, важливу роль можуть відігравати π – π стекінг, електростатичне притягання, гідрофобні ефекти — усе це визначається природою адсорбату та типом поверхні сорбенту. Такі механізми особливо актуальні для адсорбції барвників, зокрема Нільського червоного, молекула якого містить планарні π -системи та іонні фрагменти.

Таким чином, глибоке розуміння природи поверхні SiO_2 і Al_2O_3 , типів функціональних груп та їх реактивності дозволяє цілеспрямовано підбирати умови для оптимальної сорбції конкретних речовин, у тому числі органічних барвників, таких як Нільський червоний.

1.2.2 Методи модифікації поверхні

Модифікація поверхні оксидів є ефективним способом регулювання їх сорбційних, каталітичних та оптичних властивостей. Основна мета таких перетворень — зміна хімічної активності, гідрофобності/гідрофільності, селективності до сорбатів або стабільності в агресивних середовищах. Такі модифікації проводяться як з метою поліпшення фізико-хімічних характеристик матеріалів, так і для створення нових функціоналізованих поверхонь для специфічних застосувань у аналітичній хімії, фармацевтиці, біосенсоричі та нанотехнологіях.

1. Хімічне модифікування SiO_2

Силілування – приєднання функціоналізованих силанів до силанольних груп на поверхні. Вибір силану (аміно-, тіо-, епоксисилани) визначає функціональність отриманої поверхні. Процес відбувається через гідроліз Si-OR груп з наступною конденсацією з Si-OH на поверхні, утворюючи стабільні Si-O-Si зв'язки [33].

Оптимальні умови реакції включають контроль вологості (15–50%), температуру (20–80 °C), pH середовища (нейтральне або слабокисле) та тривалість контакту 2–24 години. В якості розчинника використовують толуол, ацетон або етанол. У деяких випадках після модифікації зразки додатково обробляють термічно (до 150–200 °C), що підвищує стабільність шару.

2. Модифікація поверхні Al_2O_3

Для Al_2O_3 характерна модифікація через утворення координаційних зв'язків між поверхневими Al(III) центрами та лігандами. Зокрема, при сорбції флавоноїдів, фенолів, кислот утворюються стабільні хелатні комплекси, як показано в роботах Барвінченко та Настасієнко [34, 35].

Розповсюджений метод – імпрегнація поверхні солями металів з подальшим прокалюванням. Наприклад, Al_2O_3 , імпрегнований нітратом срібла, набуває антибактеріальних властивостей. Крім того, гібридизація з полімерними агентами

(ПЕГ, ПВА, поліетиленімін) дозволяє отримати матеріали з новими електростатичними або біосумісними властивостями.

3. Фізико-хімічні методи модифікації

- Термічна обробка (дегідроксилювання), озонування, плазмова активація, іонне травлення. Термічна модифікація SiO_2 (при 200–800 °C) змінює співвідношення Si-OH/Si-O-Si груп, що впливає на кислотність та гідрофобність. При плазмовій активації виникають дефекти поверхні, які можуть бути центрами для хімічної функціоналізації [26, 32].

- Комплексне поєднання методів (наприклад, силілування після озонування або прокалювання) дозволяє отримати високоактивні та стабільні поверхні для специфічної сорбції або каталізу.

1.2.3 Методи добування SiO_2 , Al_2O_3 та гібридних матеріалів

Сучасні методи добування SiO_2 дозволяють регулювати морфологію, ступінь пористості та функціональність матеріалу. При добуванні оксиду кремнію використовують:

1. Золь-гель метод - гідроліз тетраетоксісилану (TEOS) у водно-спиртовому середовищі, в присутності HCl або NH_4OH в якості каталізатора. Варіювання умов синтезу (рН, концентрація, температура) дозволяє регулювати розмір пор (2–50 нм) та густину поверхневих груп [33].

2. Пірогенний метод – високотемпературне окиснення SiCl_4 в полум'ї H_2/O_2 , дозволяє отримати надчистий кремнезем із сферичною морфологією. Недоліком методу є низький ступінь гідроксилювання [25], що вимагає подальшу обробку.

3. Осадження з силікату натрію – економічний промисловий метод, який передбачає нейтралізацію лужного силікатного розчину мінеральною кислотою (HCl , H_2SO_4), з наступним сушінням та прокалюванням. Отримані SiO_2 мають розвинену пористу структуру ($S_p > 500 \text{ м}^2/\text{г}$).

Синтез оксиду алюмінію (Al_2O_3):

1. Кальцинація гідроксидів $\text{Al}(\text{OH})_3$. Метод Байєра: виділення гідроксиду алюмінію із бокситу при 400–1200 °C. Фазові переходи залежать від температури: γ -

Al_2O_3 формується при $\sim 500\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ і має максимальну питому поверхню, а $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — при $>1100\text{ }^\circ\text{C}$ [35].

2. Коосадження (coprecipitation) – введення $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в лужне середовище (NaOH , NH_4OH), з подальшою фільтрацією та прокалюванням. Перевага – контроль над розміром нанокристалів і формою частинок.

Добування гібридних матеріалів:

1. Золь-гель співосадження: $\text{TEOS} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ у спільному реакційному середовищі $\rightarrow$ золь $\rightarrow$ гель $\rightarrow$ сушка і прокалювання. Забезпечує молекулярний рівень змішування Si і Al , та однорідність композиції [35].

2. Інтеркалювання/інкапсуляція: нанесення одного оксиду на інший (наприклад, SiO_2 на Al_2O_3) або включення функціональних наночастинок у матрицю другого оксиду.

3. Гідротермальні методи: реакція прекурсорів у автоклаві при підвищених температурах ($100\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$), що дозволяє отримати мезопористі структури.

4. Спільне аерозольне осадження: розпилення водно-органічних розчинів прекурсорів з подальшим термічним осадженням в плазмі або полум'ї [35].

Гібридні матеріали $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ характеризуються високою термостійкістю, регульованою кислотністю/основністю та здатністю до хімічної модифікації. Їх використовують у сорбції органічних барвників, як носії каталізаторів та для створення функціональних мембран.

1.2.4 Галузі використання SiO_2 , Al_2O_3 та їх гібридних матеріалів

Оксиди кремнію (SiO_2), алюмінію (Al_2O_3) та їх гібридні матеріали знаходять широке застосування в різних галузях науки, промисловості та медицини завдяки своїм винятковим поверхневим, структурним і функціональним властивостям.

1. Хімічна та аналітична промисловість

SiO_2 використовується як твердий носій у хроматографії, як сорбент у твердофазній екстракції та як основа для функціоналізованих фаз. Al_2O_3 , завдяки кислотно-основним властивостям, слугує активною фазою у тонкошаровій хроматографії, а також як носій каталізаторів для реакцій дегідрування, гідрування, окиснення тощо [33, 34].

2. Каталіз і носії каталізаторів

Al_2O_3 активно використовується як каталізатор та носій у процесах очищення вуглеводнів, десульфуризації, крекінгу та гідрокаталізу. Гібридні $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ композиції демонструють високу стабільність і активність у кислотно-каталізованих реакціях. Їх кислотно-основні властивості можна регулювати шляхом вибору співвідношення оксидів та методів модифікації поверхні [34].

3. Матеріалознавство та нанотехнології

Завдяки високій питомій поверхні та можливості точного контролю морфології, SiO_2 та Al_2O_3 використовуються як компоненти керамік, абразивів, покриттів, а також у виготовленні теплоізоляційних матеріалів та волокон. Зокрема, пористі гібридні матеріали знайшли застосування в адсорбційних теплонасосах, композитних мембранах і сорбентах для селективного вилучення речовин з розчинів [35].

4. Екологія та сорбційна очистка

Гібридні $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ матеріали ефективно адсорбують важкі метали, барвники, органічні сполуки та токсиканти з водних середовищ. Наприклад, специфічна здатність до адсорбції Нільського червоного пов'язана з електростатичною взаємодією барвника з функціональними групами на поверхні гібридного сорбенту, а також з утворенням π – π стекінг-взаємодій або комплексів з Al^{3+} центрами [34, 35].

5. Медицина і фармакологія

Аморфний SiO_2 є безпечним біосумісним матеріалом, який використовується як носій лікарських засобів (у вакцинах, мазях та косметичних засобах). Al_2O_3 проявляє біоінертність і використовується в стоматологічній та ортопедичній імплантації, а також у формі наночастинок для доставки препаратів та ад'ювантів у вакцинах [36].

Таким чином, універсальність, структурна варіативність та можливість модифікації поверхні робить оксиди SiO_2 , Al_2O_3 та їх гібриди незамінними в багатьох сучасних технологіях.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Об'єкти дослідження

В якості об'єктів дослідження було обрано мінеральні сорбенти (оксид алюмінію та оксид кремнію) та гібридні матеріали (хімічно модифікований оксид кремнію та органо-кремнеземний матеріал отриманий золь-гель методом), характеристики яких наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 Об'єкти дослідження

№	Сорбент	Формула	Поверхневі групи
1	Оксид алюмінію	Al_2O_3	-OH
2	Оксид кремнію	SiO_2	-OH
3	Силікагель з прищепленими групами триметоксисилану (метод хімічного прищеплення)	$\equiv\text{Si-O-Si}(\text{OCH}_3)_3$	-OH -OCH ₃
4	Силікагель з прищепленими групами н-пропіламіна (метод хімічного прищеплення)	$\equiv\text{Si-O-Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	-OH - NH ₂
5	Органо-кремнеземний матеріал, отриманий золь-гель синтезом (50% $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ + 50% $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)	$\equiv\text{Si-O-Si}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)_2$	-OH -CH ₃ -OCH ₃

2.2 Спектральні властивості Нільського червоного в розчинах

Розчини барвника готували шляхом розчинення точної наважки Нільського червоного в ацетонітрилі та метиловому спирті. Робочі розчини NR з концентрацією $0.03 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ готували шляхом розбавлення вихідного розчину відповідним розчинником.

Спектри поглинання NR в розчинах ацетонітрилі (рис.2.1 (а)) та метанолі (рис.2.1 (b)) вимірювали на спектрофотометрі Shimadzu UV-2600 в інтервалі 300 – 800 нм, з кроком 1 нм (ширина щілини 0.2 нм) відносно розчинника.

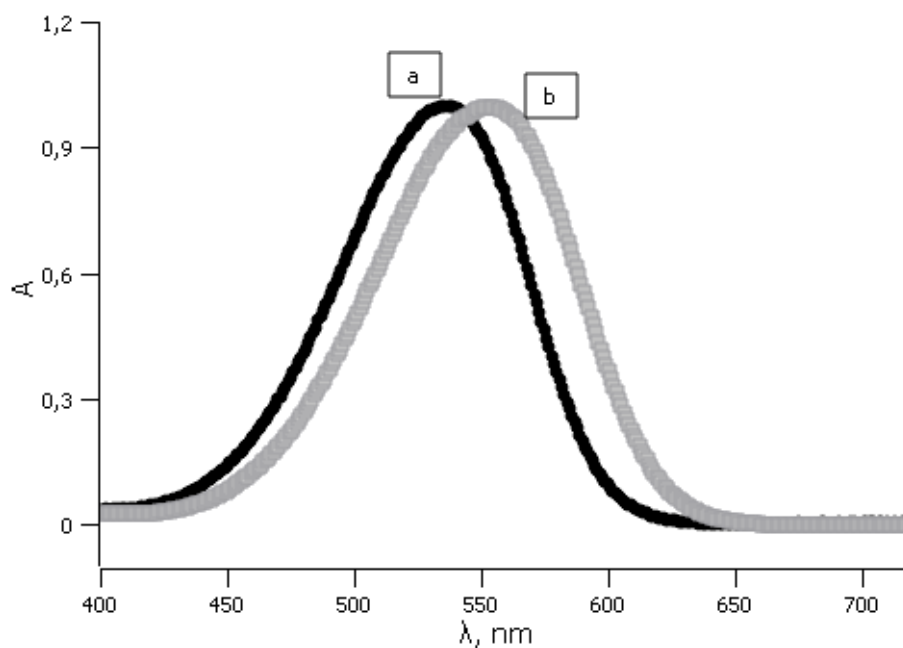


Рисунок 2.1 Спектр поглинання Нільського червоного в ацетонітрилі (а) та метиловому спирті (b)

2.3 Спектральні властивості Нільського червоного на поверхні сорбентів

До наважки кожного сорбенту додавали 3 мл розчину NR і витримували в сушильній шафі при температурі 70-80 °С до повного випаровування розчинника та сухого зваженого стану сорбенту.

Спектр поглинання барвника адсорбованого на поверхні досліджених матеріалів вимірювали на спектрофотометрі Shimadzu UV-2600 з інтегруючою сферою в інтервалі 300 – 800 нм відносно білого стандарту (сульфату барію) з кроком 1 нм (ширина щілини 2 нм).

Аналіз експериментальних даних свідчить, що спектри поглинання барвника на поверхні сорбентів не залежать від природи розчинника. На рис. 2.2-2.6 наведено спектри поглинання NR на поверхні досліджених матеріалів при адсорбції барвника із розчину в ацетонітрилі.

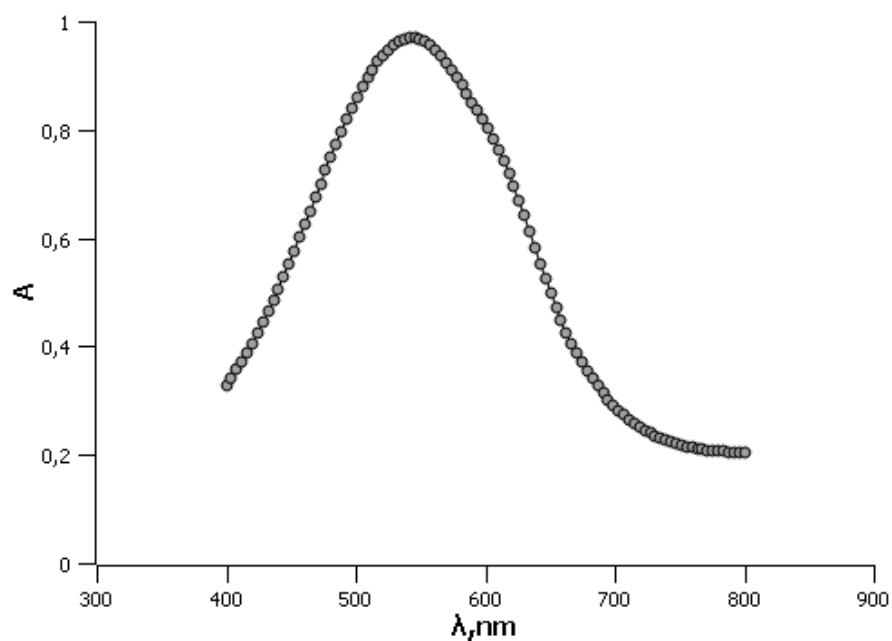


Рисунок 2.2 Спектр поглинання NR на поверхні сорбенту 1 ($c(\text{NR})=0.23$ $\mu\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$).

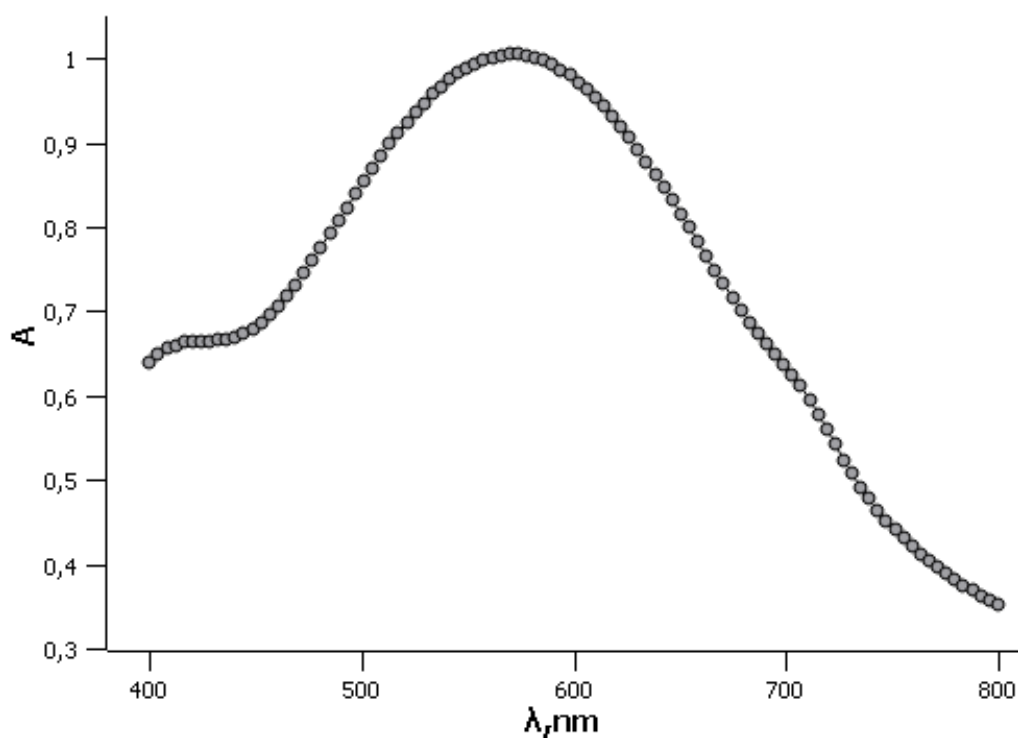


Рисунок 2.3 Спектр поглинання NR на поверхні сорбенту 2 ($c(\text{NR})=0.45$ $\mu\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$).

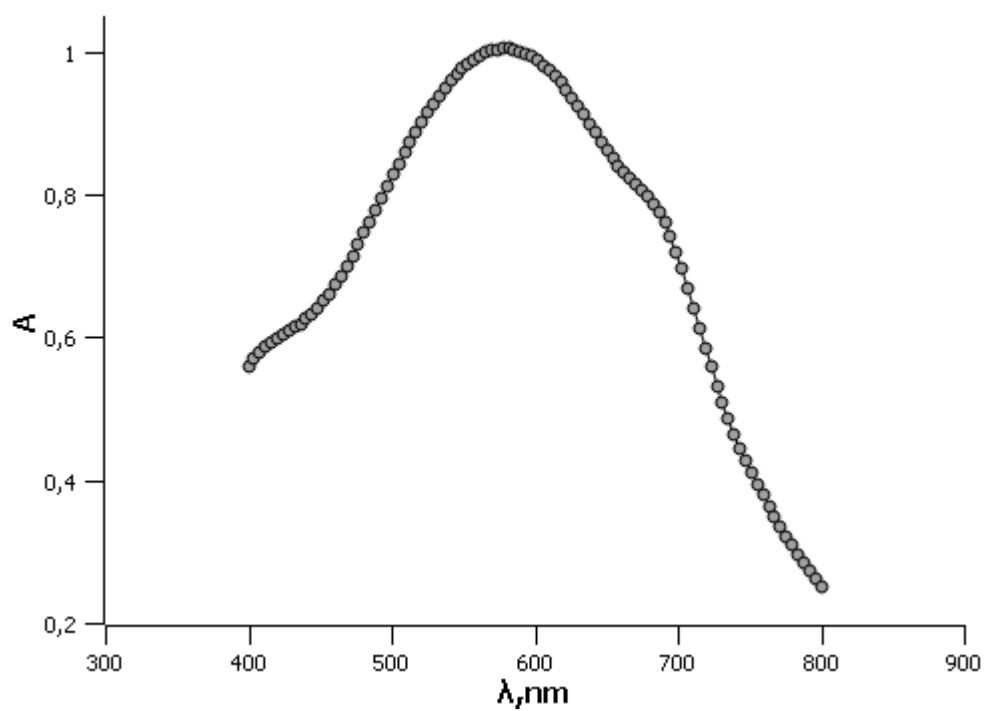


Рисунок 2.4 Спектр поглинання NR на поверхні сорбенту 3 ($c(\text{NR})=0.45 \mu\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$).

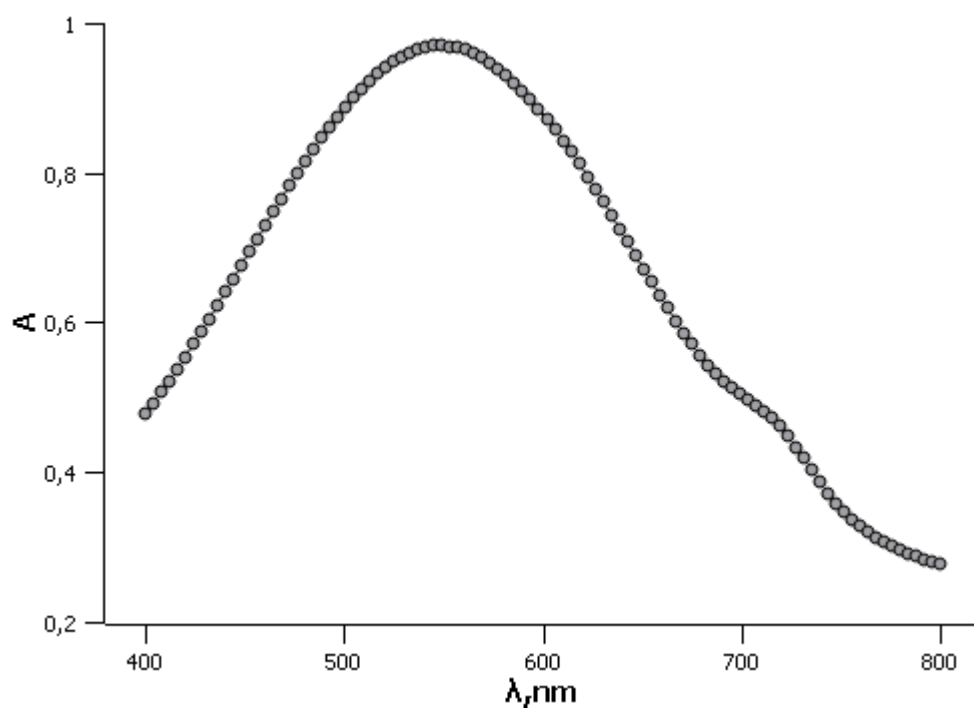


Рисунок 2.5 Спектр поглинання NR на поверхні сорбенту 4 ($c(\text{NR})=0.53 \mu\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$).

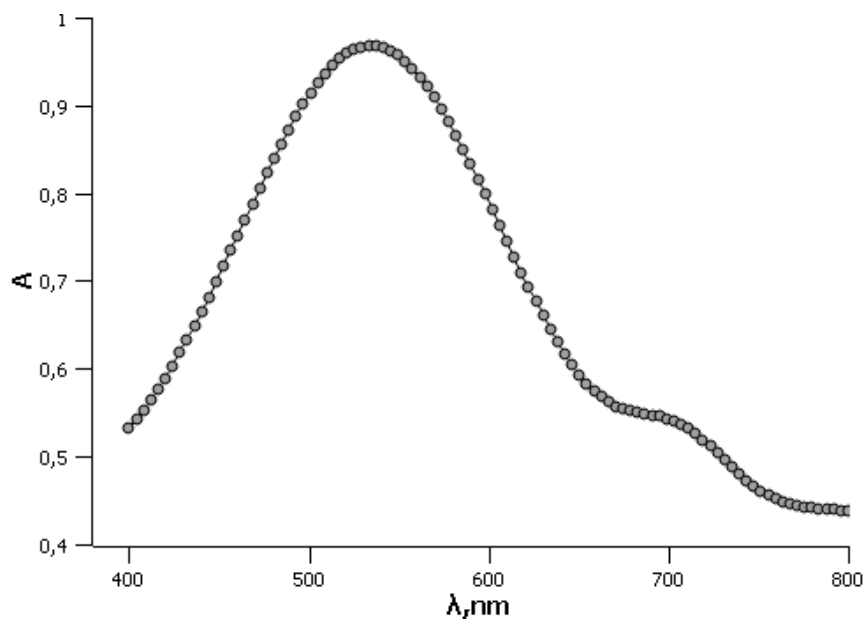


Рисунок 2.6 Спектр поглинання NR на поверхні сорбенту 5 ($c(\text{NR}) = 0.60 \text{ } \mu\text{молей} \cdot \text{г}^{-1}$).

Спектри флуоресценції NR, адсорбованого на поверхні досліджених матеріалів вимірювали на спектрофлуориметрі Hitachi Fluorescence Spectrophotometer 850.

Аналіз спектральних вимірювань свідчить, що стан барвника на поверхні сорбентів не залежить від природи розчинника, із якого відбувалася адсорбція. На рис. 2.7-2.11 наведено спектри флуоресценції Нільського червоного на поверхні досліджених матеріалів (при адсорбції барвника із метилового спирту).

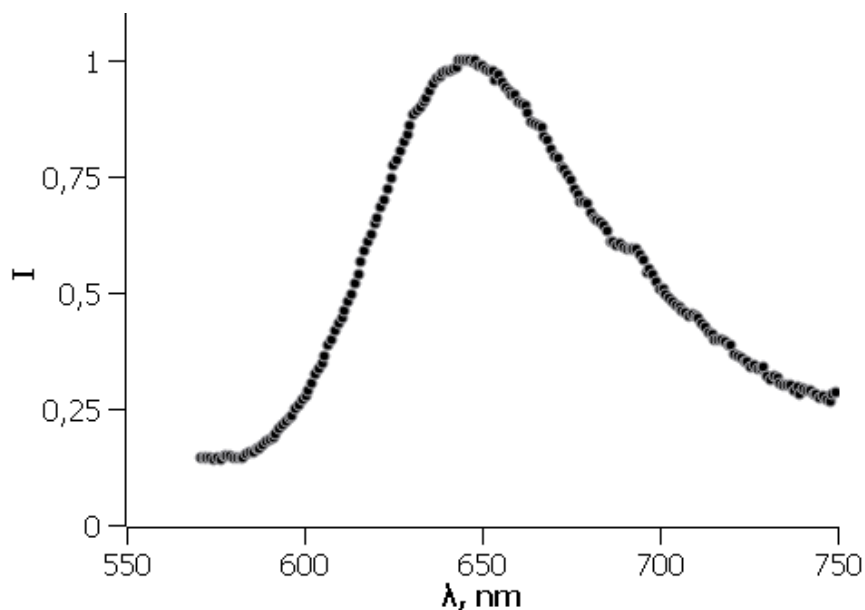


Рисунок 2.7 Спектр флуоресценції NR на поверхні сорбенту 1 ($c(\text{NR}) = 0.23 \text{ } \mu\text{молей} \cdot \text{г}^{-1}$).

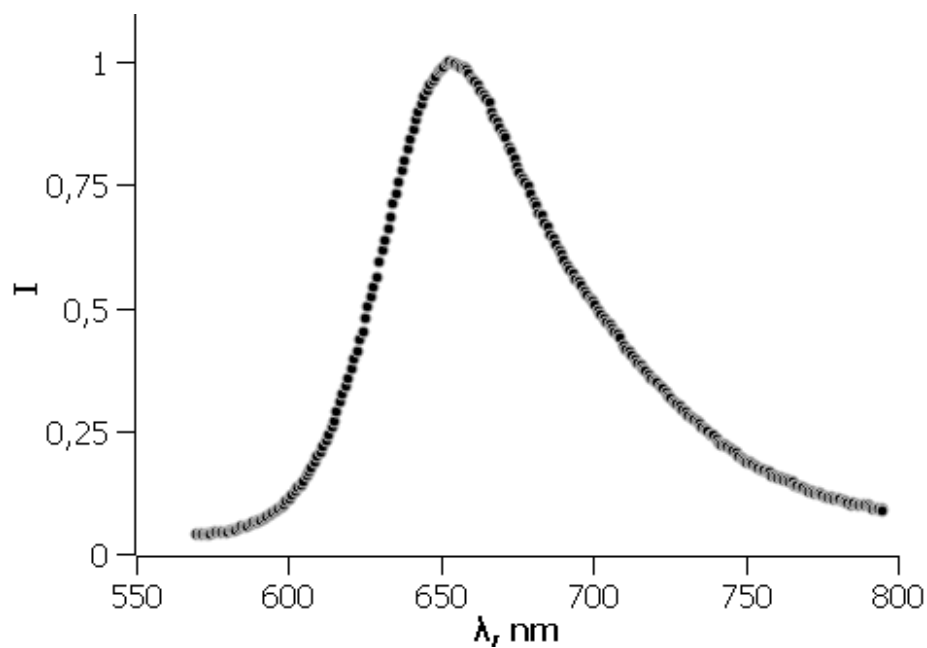


Рисунок 2.8 Спектр флуоресценції NR на поверхні сорбенту 2 ($c(\text{NR})=0.45$ $\mu\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$).

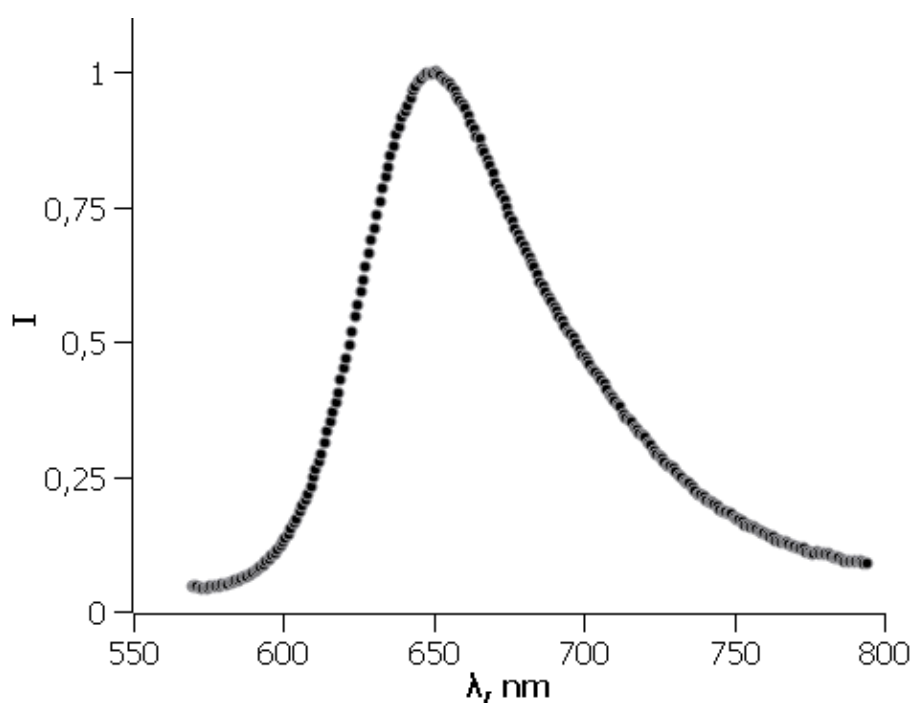


Рисунок 2.9 Спектр флуоресценції NR на поверхні сорбенту 3 ($c(\text{NR})=0.45$ $\mu\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$).

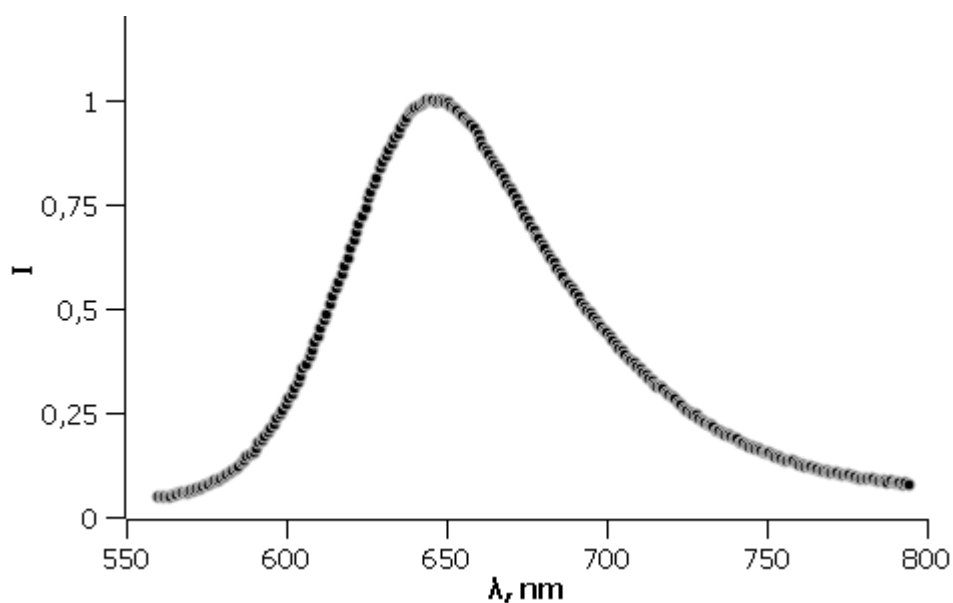


Рисунок 2.10 Спектр флуоресценції NR на поверхні сорбенту 4 ($c(\text{NR}) = 0.53 \mu\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$).

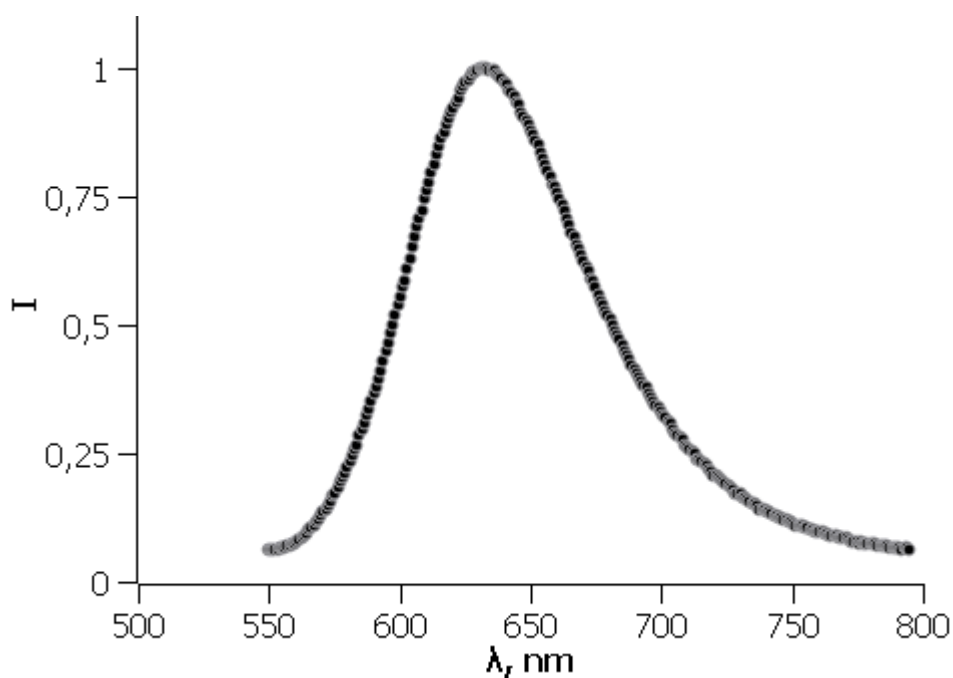


Рисунок 2.11 Спектр флуоресценції NR на поверхні сорбенту 5 ($c(\text{NR}) = 0.60 \mu\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$).

2.4 Моделювання NR на поверхні досліджених сорбентів

В роботі було проведено ряд розрахунків комплексів NR із поверхнею гібридних матеріалів (SiO_2 , модифікованого органічними групами). Для розрахунків було обрано ефективний напівемпіричний метод DFTB (Density Functional Based Tight Binding – метод DFT сильного зв'язку) [37, 38].

Метод DFTB на основі функціоналу густини є наближенням до DFT, яке зводить рівняння Кона-Шема до форми жорсткого зв'язку. Оригінальне наближення обмежує взаємодію несамоузгодженим двоцентровим Гамільтоніаном між обмеженими атомними станами. Послідовне розширення другого порядку енергії Кона-Шема уможливило зарядовий самоузгоджений розрахунок, де маллікенівські заряди атомів розраховуються самоузгоджено. Використовували версію DFTB, яка реалізована в програмному комплексі DFTB+ і вільно розповсюджується в інтернеті [38,39].

Для моделювання ефектів взаємодії NR із поверхнею кремнезему, модифікованого органічними функціональними групами, необхідно перш за все сформулювати структуру поверхні. Очевидно, що надто велика поверхня, яка включає велику кількість «важких» атомів, може суттєво збільшити комп'ютерні витрати, в наших початкових розрахунках обмежилися невеликими кластерами $[\text{SiO}_2]_n(\text{OH})_m$, які формально можуть бути представлені як набір обмежених структур, виходячи з загальної схеми (рис. 2.12). Обмежуючись колами різного радіусу, можна створити набір структур із одним активним центром (OH).

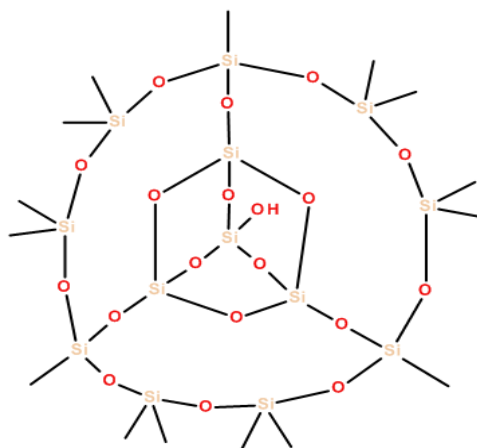


Рисунок 2.12 Загальна схема структури $[\text{SiO}_2]_n(\text{OH})_m$

Обмежені невеликі кластери мають вигляд Рис. 2.13 Таким чином, в указаних фрагментах реалізовано основні типи розташування поверхневих груп. А саме ізолювані (Рис. 2.13, А, В), гемінальні (Рис. 2.13, С), віцинальні (Рис. 2.13, D). Для запобігання виникнення структур із відкритою оболонкою вільні валентності Si «закривались» атомами водню.

Було розглянуто також фрагменти із високою щільністю –ОН груп (Рис. 2.14).

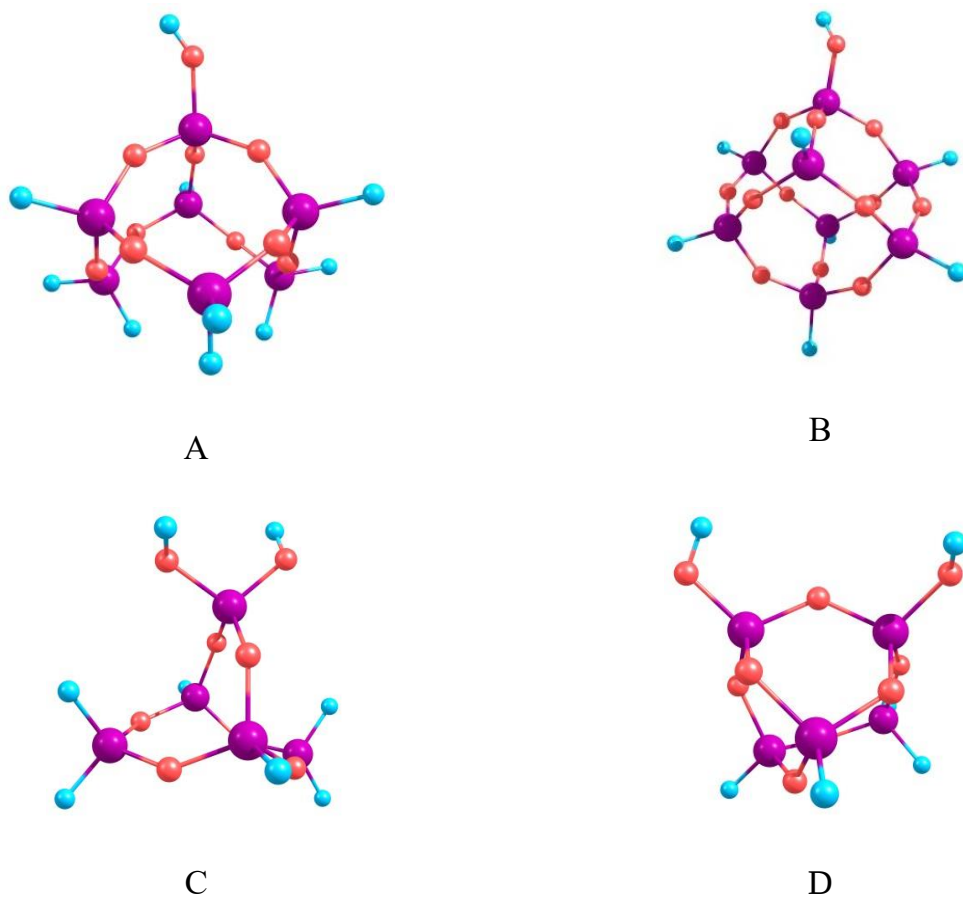


Рисунок 2.13 Обрані фрагменти кремнезему, модифікованого органічними групами для моделювання ефектів взаємодії з барвником NR.

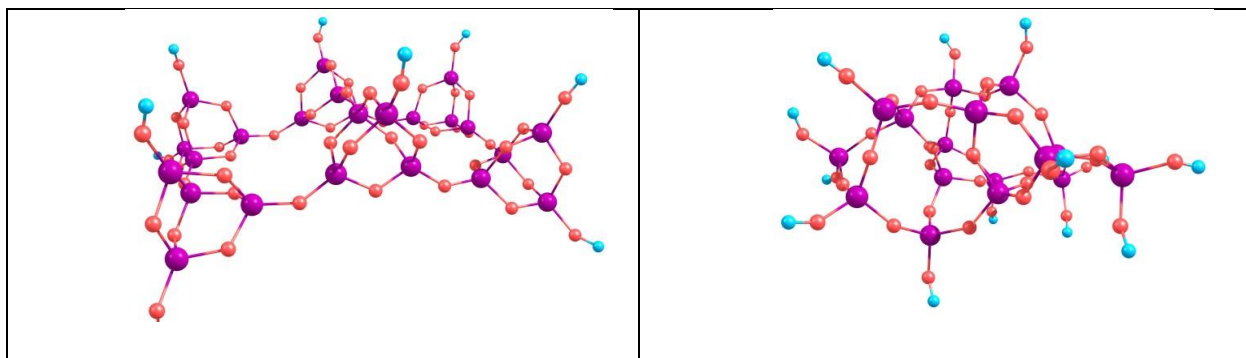


Рисунок 2.14 Поверхні високої щільності OH груп із регулярною (А) і аморфною (В) будовою.

Утворення комплексів між молекулою NR та функціональними групами на поверхні кремнезему наведено на рис. 2.15

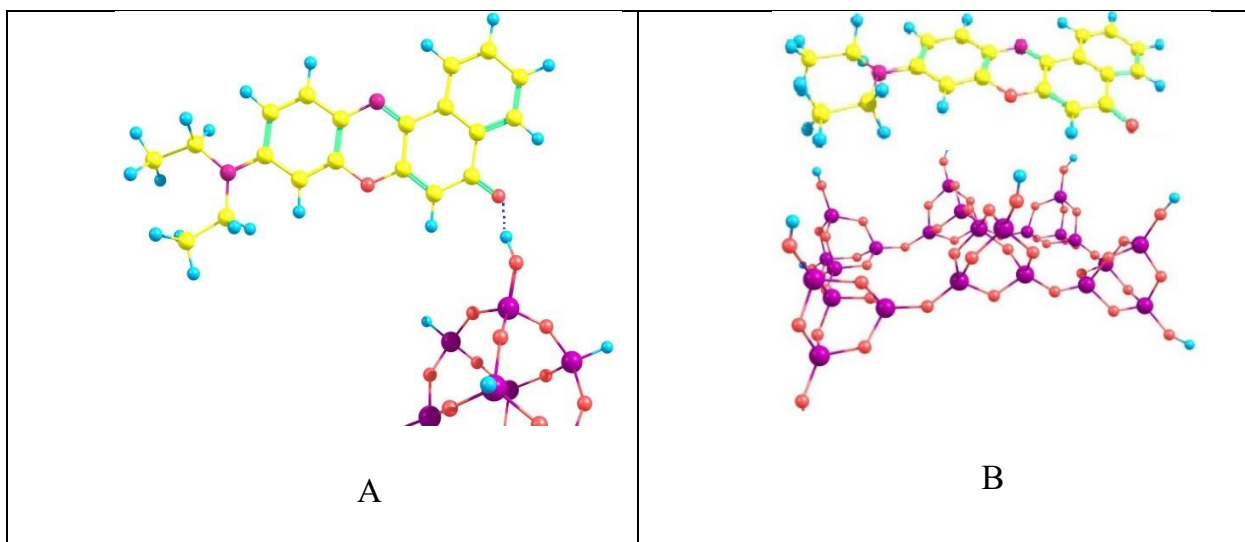


Рисунок 2.15 Воднево-зв'язаний комплекс NR (А) та стекінг-комплекс (В)

Для усіх реалізованих комплексів було проведено розрахунки довжини хвилі поглинання. Усі вони породжують певну широкую смугу поглинання інтервалом до 100 нм. Результати деяких розрахунків представлено на рис. 2.16

Отже, різноманіття можливих комплексів, різноманіття орієнтацій барвника відносно поверхні, наявність зв'язку за посередництвом розчинника, а також наявність коливально-обертальних ефектів веде до розширення смуги поглинання барвника, що власне і спостерігалось нами в експериментальних дослідженнях.

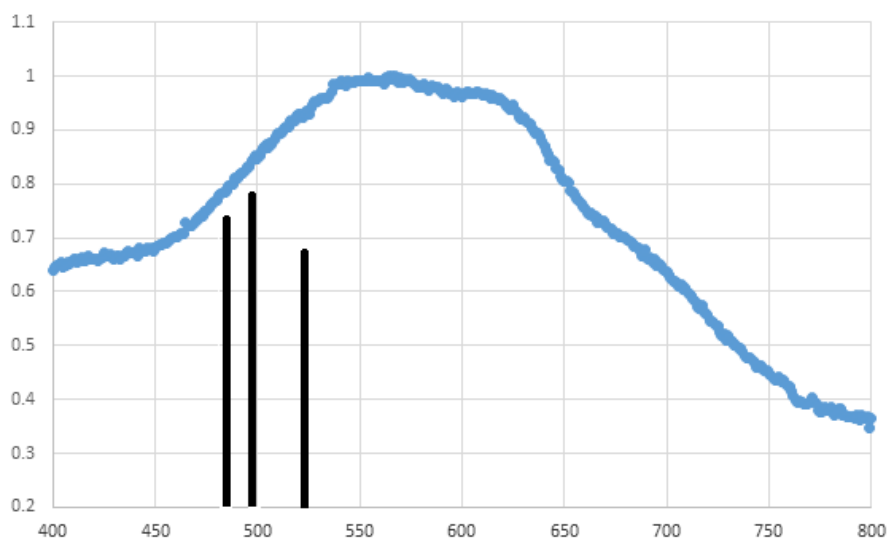


Рисунок 2.16 Відповідність експериментальної смуги поглинання NR на поверхні сорбенту 2 результатам розрахунків.

ВИСНОВКИ

Досліджено спектральні властивості NR на поверхні мінеральних та гібридних матеріалів.

1. Для всіх досліджених сорбентів спостерігається значне розширення смуги поглинання NR, що обумовлено різноманіттям утворених комплексів барвника з поверхневими групами.
2. Розширення та поява додаткової смуги поглинання NR на поверхні сорбентів 2-5 свідчить про існування більшої кількості активних центрів на поверхні кремнезему та модифікованого кремнезему.
3. В межах напівемпіричного методу DFTB розглянуто комплекси NR з функціональними групами на поверхні кремнезему та проведено розрахунки спектрів поглинання. Усі розраховані комплекси мають широку смугу поглинання інтервалом до 100 нм, що узгоджується з експериментальними даними.



СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Tajalli H. , Ghanadzadeh Gilani A., Zakerhamidi M.S., Tajalli P. The photophysical properties of Nile red and Nile blue in ordered anisotropic media. *Dyes and Pigments*, **2008**, 78 (1), 15-24.
2. Meyers N. , Catarino A.I., Declercq A. M. et all. Microplastic detection and identification by Nile red staining: Towards a semi-automated, cost- and time-effective technique. *Science of The Total Environment*. **2022**, 823, 153441. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153441>
3. Line Lauritsen, Maria Szomek, Mick Hornum et all. Ratiometric fluorescence nanoscopy and lifetime imaging of novel Nile Red analogs for analysis of membrane packing in living cells *Sci Rep*. **2024**, 14(1), 13748. doi: 10.1038/s41598-024-64180-8
4. Greenspan Ph., Fowler S. D. Spectrofluorometric studies of the lipid probe, nile red. *Journal of Lipid Research* **1985**, 26, 781-789.
5. Teo W. , Morgan M. , Stys P. Quantitation of the physicochemical properties of myelin using Nile Red fluorescence spectroscopy. *Journal of Neurochemistry* **2025**, 169(1), e16203. <https://doi.org/10.1111/jnc.16203>
6. Xiang Rong, Zhong-Yong Xu , Jin-Wu Yan et all. Nile-Red-Based Fluorescence Probe for Selective Detection of Biothiols. Computational Study, and Application in Cell Imaging. *Molecules* **2020**, 25(20), 4718. <https://doi.org/10.3390/molecules25204718>
7. Teo W. , Caprariello A.V., Morgan M.L. et all. Nile Red fluorescence spectroscopy reports early physicochemical changes in myelin with high sensitivity. *Proc Natl Acad Sci USA*. **2021**, 118(8), e2016897118. doi: 10.1073/pnas.2016897118
8. Martinez V., Henary M. Nile Red and Nile Blue: Applications and Syntheses of Structural Analogues *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 1–20. <https://doi.org/10.1002/chem.201601570>
9. Jerry F. Deye, T. A. Berger, Albert G. Anderson Nile Red as a solvatochromic dye for measuring solvent strength in normal liquids and mixtures of normal liquids with supercritical and near critical fluids *Anal. Chem.* **1990**, 62, 6, 615–622 <https://doi.org/10.1021/ac00205a015>

10. Kraus Y., Hübner K., Wurm C. A., et al. Substituted 9-Diethylaminobenzo[a]phenoxazin-5-ones (Nile Red Analogues): Synthesis and Photophysical Properties. *The Journal of Organic Chemistry*, **2021**, 86(2), 1471–1488. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c02346>
11. Basting D., Ouw D. , Schäfer F.P. The phenoxazones: A new class of laser dyes *Opt. Commun.* **1976**, 18(3), 260-262. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(76\)90126-7](https://doi.org/10.1016/0030-4018(76)90126-7)
12. Joseand J., Burgess K. Benzophenoxazine-based fluorescent dyes for labeling biomolecules *Tetrahedron* **2006**, 62, 11021–11037. doi:10.1016/j.tet.2006.08.056
13. Wakode S. S., Waghmode S. B., Gavhane K. G. Synthesis and spectral studies of some novel oxazine dyes. *Journal of the Serbian Chemical Society* **2012**, 77(6), 837-844.
14. Börgardts, M., Verlinden, K., Neidhardt, M., Wöhrle, T., Herbst, A., Laschat, S, Müller, T. J. J. Synthesis and optical properties of covalently bound Nile Red in mesoporous silica hybrids – comparison of dye distribution of materials prepared by facile grafting and by co-condensation routes. *RSC Advances*. **2016**, 6 (8), 6209–6222. <https://doi.org/10.1039/C5RA22736D>
15. Jose J., Burgess K. Syntheses and Properties of Water-Soluble Nile Red Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 71(20), 7835–7839. <https://doi.org/10.1021/jo061369v>
16. Nile Red |7385-67-3 - ChemicalBook [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0273873.htm
17. Shimomura Y., Tamura M., Sawada T. Synthesis and spectral properties of oxazone dyes. The dyes derived from 3-amino-4-hydroxybenzoic acid and their analogues. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* **1972**, 1, 91-98.
18. Heng Li, Jingxia Wang, Feng Liu et all. Fluorescence enhancement by heterostructure colloidal photonic crystals with dual stopbands. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 356(1), 63-8. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.12.078
19. Minò, A.; Cinelli, G.; Lopez, F.; Ambrosone, L. Optical Behavior of Nile Red in Organic and Aqueous Media Environments. *Appl. Sci.* **2023**, 13, 638. <https://doi.org/10.3390/app13010638>

20. Gajo C., Shchepanovska D., Jones J. F. et al. Nile Red Fluorescence: Where's the Twist? *J. Phys. Chem. B* **2024**, 128, 11768–11775. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c06048>
21. Kostjukova L. O., Leontieva S. V., Kostjukov V. V. The Vibronic Absorption Spectrum and Electronic States of Nile Red in Aqueous Solution. *ChemistrySelect* **2021**, 6 (6), 1297–1304. <https://doi.org/10.1002/slct.202004763>
22. Tuck P., Mawhinney R., Rappon M. An Ab Initio and TD-DFT Study of Solvent Effect Contributions to the Electronic Spectrum of Nile Red. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11 (22), 4471–4480. <https://doi.org/10.1039/B902528F>
23. Freidzon A. Ya., Safonov A. A., Bagaturyants A. A., Alfimov M. V. Solvatofluorochromism and Twisted Intramolecular Charge-Transfer State of the Nile Red Dye. *International Journal of Quantum Chemistry* **2012**, 112 (18), 3059–3067. <https://doi.org/10.1002/qua.24233>
24. Marazzi M., Gattuso H., Monari A. Nile Blue and Nile Red optical properties predicted by TD-DFT and CASPT2 methods: static and dynamic solvent effects. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, 135 (3), DOI: 10.1007/S00214-016-1814-Z
25. Zhuravlev L. T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 173, 1–38. doi: 10.1016/S0927-7757(00)00556-2.
26. Schrader A., Monroe J., Sheil R. et al. Surface chemical heterogeneity modulates silica surface hydration. *PNAS* **2018**, 115 (12), 2890–2895. <https://doi.org/10.1073/pnas.1722263115>
27. Altarawneh M., Assaf N. W., Hussain H. M., Dlugogorski B. Z. Structural properties of alumina surfaces and their roles in the synthesis of environmentally persistent free radicals (EPFRs), *Nanotechnology Reviews* **2023**, 12(1), 20220536. doi: 10.1515/ntrev-2022-0536.
28. РБригинець. В., Свідерський В. А. Властивості поверхні оксиду алюмінію, *Зб. наук. праць ПАТ УкрНДІ Вогнетривів*, no. 113, 2013.
29. Knözinger H. Specific poisoning and characterization of catalytically active oxide surfaces. *Adv Catal.* **1976**, 25, 184–271.
30. Kasprzyk-Hordern B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Adv Colloid Interface Sci.* **2004**, 110, 19–48.

31. Tsyganenko A, Filimonov V. Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides. *Spectrosc Lett.* **1972**, 5,477–87.
32. Yue Y., Melani G., Kirsch H. *et al.* Structure and Reactivity of α Al₂O₃(0001) Surfaces: How Do Al–I and Gibbsite-like Terminations Interconvert, *ACS Publications* **2022**, 126, 31, 13467–13476 doi: 10.1021/acs.jpcc.2c03743.
33. Zaitsev V. N. Complexing silicas: preparation, structure of bonded layer and surface chemistry, *Folio*, Kharkiv, 1997.
34. Barvinchenko V. M., Lipkovska N. O. Sorption of natural flavonoids on the surface of pyrogenic aluminum oxide from water-ethanol solutions, *Himia Fizika ta Tehnologia Poverhni* **2020**, 11(2), 190–200. doi: 10.15407/hftp11.02.190.
35. Nastasiienko N. S., Kulik T. V., Ilchenko M. M. *et al.* Chemistry, physics and technology of surface. *Chemistry, Physics and Technology of Surface* **2024**, 15(3), 429–438. doi: <http://jnas.nbuiv.gov.ua/article/UJRN-0001508767>.
36. Pavan C, Santalucia R, Leinardi R. *et al.* Nearly free surface silanols are the critical molecular moieties that initiate the toxicity of silica particles. *Proc Natl Acad Sci U S A.* **2020**, 117(45), 27836-27846. doi: 10.1073/pnas.2008006117.
37. Elstner M., Seifert G. Density functional tight binding. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2014**, 372, 20120483. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0483>
38. Elstner M. SCC-DFTB: what is the proper degree of self-consistency. *J. Phys. Chem. A.* **2007**, 111, 5614–5621. <https://doi.org/10.1021/jp071338j>
39. DFTB+ – Density Functional based Tight Binding [Електронний ресурс]. — Режим доступу: <https://dftbplus.org/>