


ОСОБЛИВОСТІ СОЛЬВАТОХРОМІЇ 4-[[[(2,4-ДИНІТРОФЕНІЛ)МЕТИЛЕН]-ІМІНО-2,6-ДИФЕНІЛ]ФЕНОЛА ТА БАРВНИКА РАЙХАРДТА. DFT РОЗРАХУНКИ**Є. О. Сергєєва^a, А. Б. Захаров^b, С. М. Кійко^c**

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, майдан Свободи 4, Харків, 61022, Україна

a) ✉ y.o.serhieieva@karazin.ua <https://orcid.org/0009-0002-9929-563X>b) ✉ abzakharov@karazin.ua <https://orcid.org/0000-0002-9120-8469>c) ✉ s.m.kiyko@karazin.ua <https://orcid.org/0000-0002-1161-5866>

Одним із актуальних напрямків розвитку сучасної фізичної хімії є розробка сенсорних пристроїв та молекулярних зондів для дослідження різних властивостей розчинів, колоїдних систем та біологічних об'єктів. До останніх відносяться сольватохромні барвники, які завдяки класичним роботам Райхардта, знайшли широке застосування для кількісної оцінки сольватуючої здатності індивідуальних та, в меншій мірі, змішаних розчинників різної природи.

Різна поведінка 4-[[[(2,4-динітрофеніл)метилен]іміно-2,6-дифеніл]фенола та барвника Райхардта в чистій воді та змішаних водно-органічних розчинниках, при зміні їх складу, вказує на те, що їх електронна будова зазнає принципової зміни при переході з основного у перший збуджений стан.

Метою роботи було дослідження та порівняння структури **HOMO** та **LUMO** барвника 4-[[[(2,4-динітрофеніл)метилен]іміно-2,6-дифеніл]фенола та стандартного бетаїнового барвника Райхардта з використанням стаціонарної та залежної від часу теорії функціонала густини (**DFT**).

Доведено, що барвник 4-[[[(2,4-динітрофеніл)метилен]іміно-2,6-дифеніл]фенол має два активних взаємозамінних сольватаційних центра й через це має відмінний механізм сольватації, принаймні у водному розчині, в порівнянні з барвником Райхардта, що повинно проявитися при його сольватації також в змішаних водно-органічних розчинниках з високим вмістом води в них.

Ключові слова: сольватохромія, сольватохромний барвник, полярність розчинника, квантово-хімічні розрахунки, теорія функціонала густини (**DFT**).

Вступ

Протягом останніх 40 років в дослідженні сольватохромних явищ перевага віддавалася класичному сольватохромному барвнику Райхардта (*N*-феноксіпіридинієвому бетаїну, 2,6-дифеніл-4-(2,4,6-трифенілпіридиній-1-іл) фенолят - далі **Ind 1**) або його похідним [1] та інших дослідників [2-9]. Використання інших сольватохромних барвників носило епізодичний характер. Це було зумовлено тим, що **Ind 1** проявляє сольватохромні ефекти в широкій області видимого та **УФ** спектра (від 453 до 925 нм) при переході із основного в збуджений стан, що пов'язано зі зменшенням дипольного моменту молекули індикатора на 22 D, що дозволяє навіть візуально спостерігати ці ефекти у видимій області спектру. [10,11] Така зміна електронної будови **Ind 1** в процесі спектрального переходу може бути представлена наступним чином (Рис.1) [1]

Даний барвник має досить зручну особливість сольватації для співставлення сольватуючої здатності (полярності) чистих розчинників в термінах емпіричних параметрів $E_T(30)$, а саме **Ind 1** сольватується переважно по фенолятному атому кисню, оскільки універсальні взаємодії вносять на порядок менший вклад в ентальпію сольватації, в порівнянні з іон-дипольною взаємодією, на що вказують лінійні кореляційні залежності $E_T(30)$ від акцепторного числа (A_N) та плавні параболічні залежності від ϵ для чистих протонних та апротонних розчинників (рис. 2) (значення $E_T(30)$, що використовуються в даній статті були отримані експериментально для підтвердження літературних значень [17] та для підтвердження методики виконання експерименту).

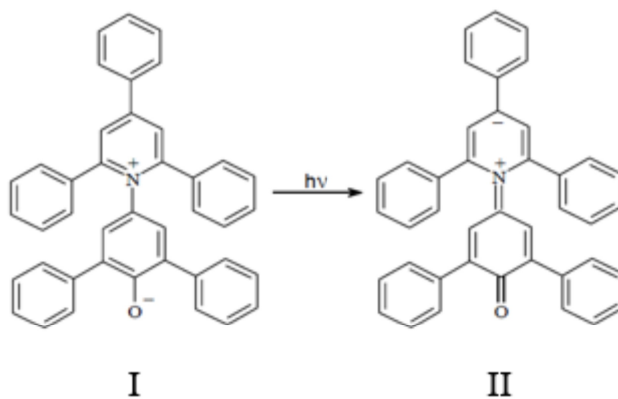
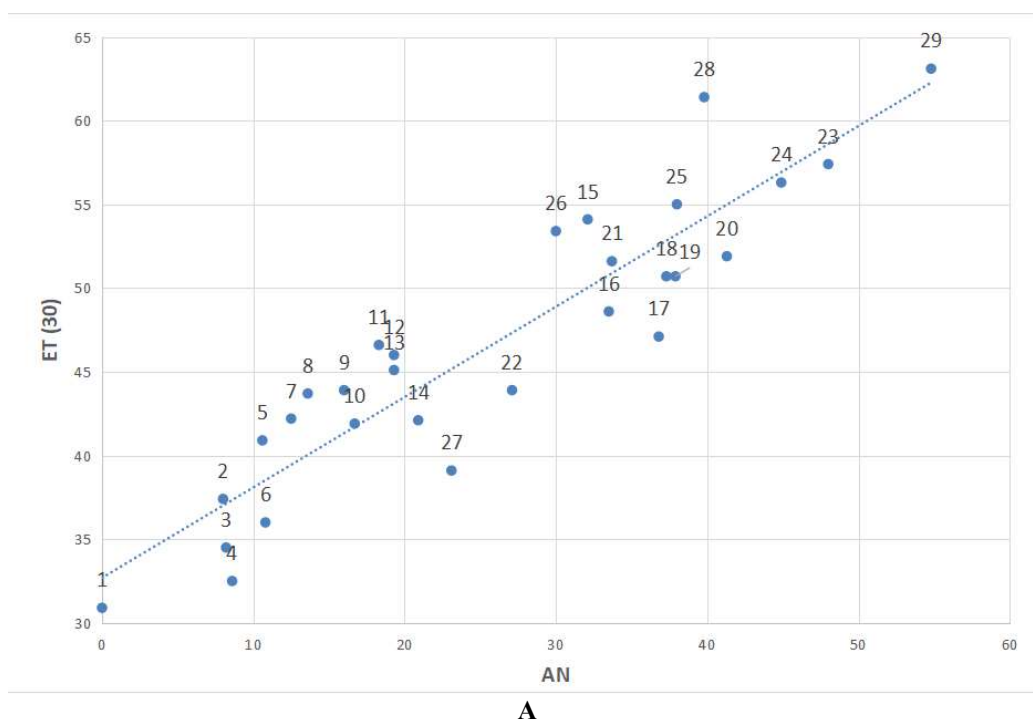
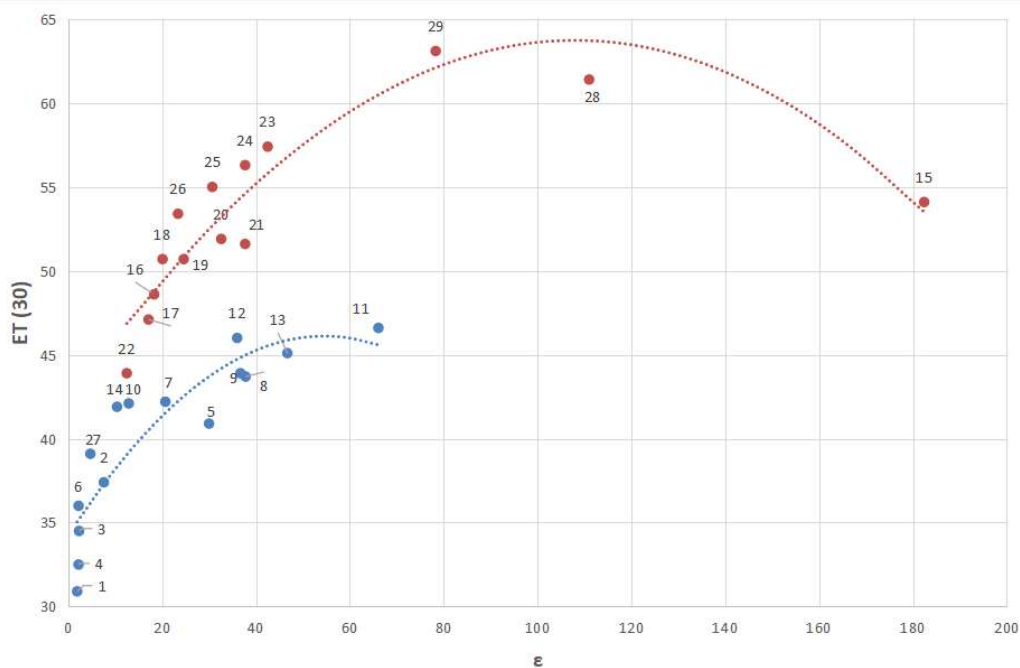


Рис. 1 Схематичне зображення будови електронного збудження в *Ind 1* [1]
 Fig. 1. Schematic representation of the structure of electronic excitation in *Ind 1* [1]

Залежність параметру $E_T(30)$ від акцепторного числа досліджена й доведена багатьма дослідницькими групами [12-15]. Також був показаний зв'язок параметру $E_T(30)$ з діелектричною проникністю. [16]

У зв'язку з тим, що спектральні дані *Ind 1* в змішаних водно-органічних розчинниках не несуть прямої інформації щодо специфіки міжмолекулярної взаємодії в змішаних водно-органічних розчинниках, були здійснені спроби синтезу нових сольватохромних індикаторів принаймні з двома різними сольватаційними центрами в основному та збудженому стані з приблизно тією ж областю прояву сольватохромії, як і у *Ind 1*.





В

Рис. 2 Залежності $E_T(30)$ від AN (А) [18,19] та ϵ (В) [20] чистих розчинників для *Ind 1*

Fig. 2 Dependences of $E_T(30)$ on AN (A) [18,19] and ϵ (B) [20] pure solvents for *Ind 1*

(1 – C_6H_4 , 2 – *THF*, 3 – C_6H_6 , 4 – CCl_4 , 5 – *HMPTA*, 6 – *DOx*, 7 – *AC*, 8 – *DMAA*, 9 – *DMFA*, 10 – *1,2-Dichloroethane*, 11 – *PC*, 12 – *ACN*, 13 – *DMSO*, 14 – *Ethylenediamine*, 15 – *n-MFA*, 16 – *i-PrOH*, 17 – *BuOH*, 18 – *n-PrOH*, 19 – *EtOH*, 20 – *MeOH*, 21 – *Ethanolamine*, 22 – *t-BuOH*, 23 – *Gly*, 24 – *EG*, 25 – *DEG*, 26 – *TEG*, 27 – $CHCl_3$, 28 – *FA*, 29 – H_2O)

Такий індикатор був синтезований у 2012 р. групою бразильських вчених [21] (4-[[[2,4-дінітрофеніл)метилєн]іміно-2,6-дифеніл]фєнол – далі *Ind 2*). Барвник може сольватуватися різними способами в залежності від складу змішаного водно-органічного розчинника, тобто переважно сольватується один з двох хромофорних центрів барвника. Він також проявляє сольватохромні ефекти в широкій області видимого та UV спектру (від 563 до 913 нм) (рис. 3).

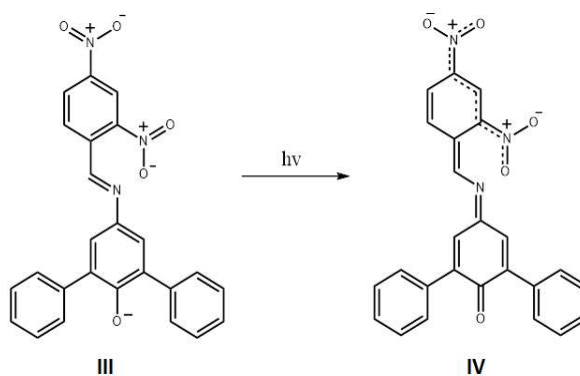


Рис. 3 Схематичне зображення будови електронного збудження в *Ind 2* [21]
Fig. 3. Schematic representation of the structure of electronic excitation in *Ind 2* [21]

У зв'язку з вищевказаним представляється цікавим проведення квантово-хімічних розрахунків бетаїнових барвників з метою детального дослідження їх електронних структур та подальшого обговорення.

Результати та їх обговорення

Завданням даної роботи було дослідження електронної будови обох барвників в основному стані. Оптимізація геометрії барвників та аналіз молекулярних орбіталей були проведені за допомогою пакета *Gaussian 09* [22] з використанням методу *DFT*, з функціоналом *m062x* та базисного набору *6-31+G(d, p)*. Результати наведені на рис. 4 – 5.

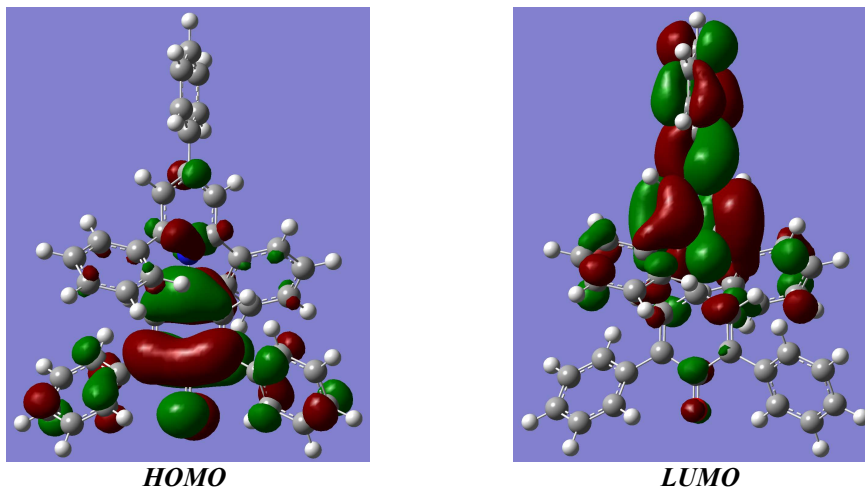


Рис. 4 Структури *HOMO* та *LUMO Ind 1*
Fig. 4 Structures *HOMO* and *LUMO* of *Ind 1*

Виходячи з результатів *DFT* розрахунків для основного стану *Ind 1* (структури *HOMO* та *LUMO* представлено на рис. 4) можна прийти до висновку, що орбіталі, які знаходяться поблизу щілини, локалізовані принципово на різних фрагментах молекули (*HOMO* переважно локалізована на «донорному» фенолятному фрагменті, в той час як *LUMO* в більший мірі розташована на «акцепторній» частині барвника). Розмір щілини *HOMO-LUMO* складає 3.7 еВ. Згідно з нашими результатами *TD-DFT* розрахунків, перехід у збуджений стан реалізовано домінуючою конфігурацією *HOMO-LUMO*. Виходячи з цього, збудження відповідає внутрішньомолекулярному переносу заряду між донорним та акцепторним фрагментами, що тягне за собою значну зміну зарядового розподілу (а, як результат, до помітної різниці в дипольних моментах основного та збудженого станів), що й підтверджується експериментально у вигляді інтенсивної сольватохромії.

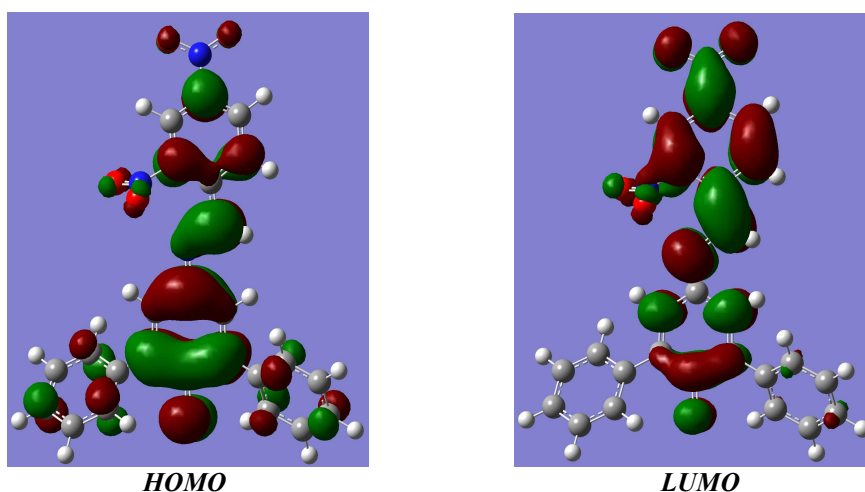
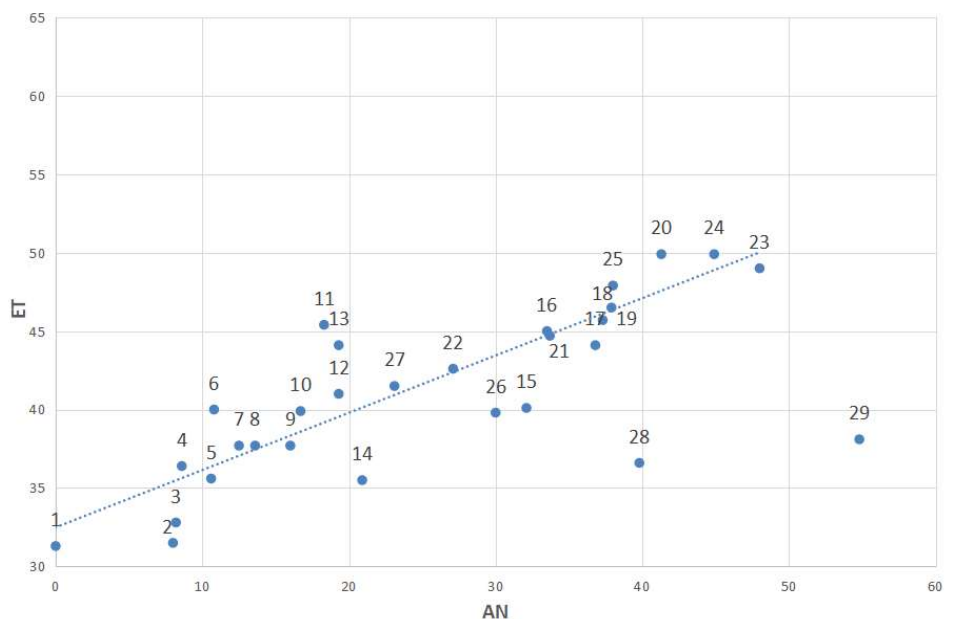


Рис. 5 Структури *HOMO* та *LUMO Ind 2*
Fig. 5 Structures *HOMO* and *LUMO* of *Ind 2*

На рис. 5, аналогічно випадку з *Ind 1*, представлено структури *HOMO* та *LUMO* для *Ind 2*. На відміну від *Ind 1* аналіз молекулярних орбіталей не виявив таких значних просторових розділень *HOMO* та *LUMO* між донорним та акцепторним фрагментами молекули (розмір щілини складає 3.25 eV). Слід відзначити, що верхня заповнена *MO* все ж таки має тенденцію до локалізації на фенолятному фрагменті, а нижня вакантна – на нітрогенвмістному фрагменті. Так само як і у випадку з *Ind 1*, перехід у збуджений стан реалізовано домінуючою конфігурацією *HOMO* → *LUMO*. У зв'язку з вищевказаним, не варто очікувати принципових відмінностей у зарядовому розподілі в основному та збудженому станах. Вірогідно, цей фактор вказує на той факт, що переважно фенолятний або нітрогенвмістний фрагменти в процесі сольватації можуть взаємодіяти з молекулами розчинника в залежності від його природи і лінійних розмірів його молекул. Слід зазначити, що розрахунки проводились без урахування специфічної взаємодії молекул індикатора та розчинника, що в свою чергу може значно вплинути на оптимальну структуру барвника за умов сольватації, і, як слід, на зарядовий розподіл.

Значна відмінність в сольватації *Ind 1* та *Ind 2* полягає в різній кількості сольватаційних центрів (один центр для *Ind 1* та два центри для *Ind 2*) – вірогідно, за умов відсутності стеричного затруднення в доступі до атома азоту в *Ind 1* (за рахунок фенільних кілець), для досліджуваних барвників могли б спостерігатись схожі особливості сольватації.

На основі цього можна зробити припущення, що стабілізація основного стану цих барвників буде змінюватися симбатно при переході від одного індивідуального розчинника до іншого. Це припущення повністю підтверджується залежностями параметрів $E_T(30)$ і E_T від AN та ϵ для більшості досліджених чистих розчинників різної природи, які наведені на рис. 2 і рис. 6, відповідно (значення E_T , що використовуються в даній статті були отримані експериментально для підтвердження літературних значень [20] та для підтвердження методики виконання експерименту).



A

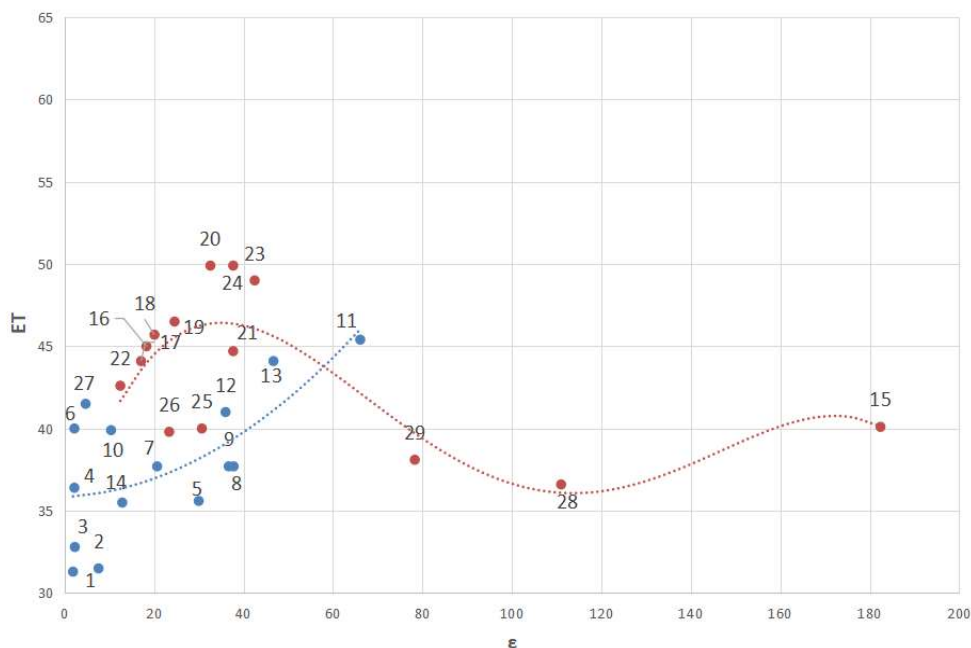

В

 Рис. 6 Залежності E_T від AN (А) [18,19] та ϵ (В) [20] чистих розчинників для **Ind 2**

 Fig. 6 Dependences of E_T on AN (A) [18,19] and ϵ (B) [20] pure solvents for **Ind 2**

(1 – C_6H_{14} , 2 – THF , 3 – C_6H_6 , 4 – CCl_4 , 5 – $HMPTA$, 6 – DOx , 7 – AC , 8 – $DMAA$, 9 – $DMFA$, 10 – $1,2$ -Dichloroethane, 11 – PC , 12 – ACN , 13 – $DMSO$, 14 – Ethylenediamine, 15 – n -MFA, 16 – i -PrOH, 17 – $BuOH$, 18 – n -PrOH, 19 – $EtOH$, 20 – $MeOH$, 21 – Ethanolamine, 22 – t -BuOH, 23 – Gly , 24 – EG , 25 – DEG , 26 – TEG , 27 – $CHCl_3$, 28 – FA , 29 – H_2O)

Виняток складають тільки три розчинники: як ми можемо спостерігати, для **Ind 2** параметр E_T для H_2O сильно відрізняється від аналогічного параметру для **Ind 1**; також видно, що завдяки високим параметрам AN та ϵ із залежностей значно виділяються також FA та n -MFA, знову ж таки, для **Ind 2** у порівнянні з **Ind 1**. Така поведінка **Ind 2** в цих розчинниках може бути зумовлена, виключно, зміною механізму його сольватації, а саме сольватацією (стабілізацією) молекул **Ind 2** при певних умовах у збудженому стані. Що може вказувати на це?

По-перше, це структури **HOMO** та **LUMO** досліджуваних молекул. У випадку **Ind 1**, незважаючи на те, що в **HOMO** та **LUMO** індикатор акцентується на різних фрагментах, при використанні різних полярних молекул розчинників ми спостерігаємо, що нітрогенвмістний фрагмент, фактично, не приймає участі в сольватації. У аналогічній ситуації з **Ind 2**, при використанні різних полярних молекул розчинників ми можемо припустити, що барвник сольватується як по фенолятному фрагменту так і по нітрогенвмістному фрагменту (доступний для сольватації полярними молекулами, особливо, якщо ті здатні утворювати водневі зв'язки).

По-друге, як було сказано вище, із залежностей випадають тільки розчинники (рис. 6), які мають малі лінійні розміри, але при цьому характеризуються високими значеннями AN та ϵ . Оскільки, як видно з рис. 3, в збудженому стані **Ind 2** електронна густина (один e^-) приблизно рівномірно розподілена по ланцюжку із атомів **O-N-C-C-C-N-O**, то розмір сольватуєчої молекули буде відігравати значну роль.

Це в першу чергу зумовлено малою об'ємною густиною електричного заряду на кожному атомі ланцюжку, що для стабілізації збудженого стану потребує утворення великої кількості слабких водневих зв'язків. При інших умовах більш енергетично вигіднішою буде сольватація **Ind 2** в основному стані з утворенням максимум 2-3 більш міцних водневих зв'язків за рахунок локалізації електрона на фенолятному атомі кисню. Останнє і спостерігається для **Ind 1**.

Висновки

Виходячи з результатів *DFT* розрахунків доведено, що *Ind 2* має два активних сольватаційні центри й через це має відмінний механізм сольватації від *Ind 1* в залежності від природи розчинника та лінійних розмірів його молекули.

Висловлене припущення, що стабілізація основного стану обох барвників має змінюватися симбатно при переході від одного індивідуального розчинника до іншого.

Встановлені деякі розчинники, які, вірогідно, можуть змушувати *Ind 2* працювати по іншому механізмі сольватації, відмінному від *Ind 1*.

Список літератури

1. Dimrot K.; Rneichard Ch.; Sripmann Th.; Bohlmann F. Uber Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polaritat von Losungsmitteln. Annalen der chemie band. 1963, 661, 1-37. <https://doi.org/10.1002/jlac.19636610102>.
2. Rettig W. Charge Separation in Excited States of Decoupled Systems TICT Compounds and Implications Regarding the Development New Laser Dyes and the Primary Processes of Vision and Photosynthesis. Angewandte Chemie International Edition in English. 1986, 25(11), 971-988. <https://doi.org/10.1002/anie.198609711>.
3. Samat A.; De Keukeleire D.; Guglielmetti R. Synthesis and Spectrokinetic Properties of Photochromic Spiropyrans. Bulletin des Societes Chimiques Belges. 1991, 100(9), 679-700. <https://doi.org/10.1002/bscb.19911000908>.
4. Shekhovtsov S.V.; Omelchenko I.V.; Dyakonenko V.V.; [et.al.] Synthesis and crystal structure determination of 2,6-di-tert-butyl-4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)phenolate and its corresponding perchlorate salt. Dyes and Pigments. 2012, 92(3), 1394-1399. <http://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.06.029>.
5. Schramm A.D.S.; Nicoletti C.R.; Stock R.I.; Heying R.S.; Bortoluzzi A.J.; Machado V.G. Anionic optical devices based on 4-(nitrostyryl)phenols for the selective detection of fluoride in acetonitrile and cyanide in water. Sensors and Actuators B: Chemical. 2016, 240, 1036-1048. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.052>.
6. Stock R.I.; Sandri Cr.; Rezende M.C.; Machado V.G. Solvatochromic behavior of substituted 4-(nitrostyryl)phenolate dyes in pure solvents and in binary solvent mixtures composed of water and alcohols. Journal of Molecular Liquids. 2018, 264, 327-336. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.042>.
7. Jeong J.; Su Min K.; Kumar R.S.; Mergu N.; Son Y.-A. Synthesis of novel betaine dyes for multi chromic sensors. Journal of Molecular Structure. 2019, 1187, 151-163. <https://doi.org/10.1016/j.-molstruc.2019.03.074>
8. Da Silva D.C.; Ricken I.; Silva M.A. do R.; Machado V.G. Solute-solvent and solvent-solvent interactions in the preferential solvation of Brooker's merocyanine in binary solvent mixtures. Journal of Physical Organic Chemistry. 2002; 15(7), 420-427. <https://doi.org/10.1002/poc.519>.
9. De Melo C.E.A.; Nicoletti C.R.; Nandi L.G.; [et.al.]. Solvatochromism of new substituted 4-[(E)-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenolate dyes. Journal of Molecular Liquids. 2019, 301, 112330. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112330>
10. Giusti L.A.; Marini V.G.; Machado V.G. Solvatochromic behavior of 1-(p-dimethylaminophenyl)-2-nitroethylen in 24 binary solvent mixtures composed of amides and hidoxilic solvents. Journal of molecular liquids. 2009, 150(1-3), 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2009.09.002>.
11. Machado V.G.; Stock R.I.; Reichardt C. Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes. Chemical Reviews. 2014, 114(20), 10429-10475. <https://doi.org/10.1021/cr5001157>.
12. Makitra R.G.; Pirig Y.N.; Kivelyuk R.B. Relation between parameter of electrophilicity of reichardt-dimroth et solvents and polarity and polarizability. Zhurnal Obshchei Khimii 1990, 60(10), 2209-2215.
13. Bekarek V.; Jurina J. A contribution to evaluation of influence of medium in electronic and infrared spectroscopy. Collect. Czech. Commun. 1982, 47, 1060-1068.
14. Fowler F.W.; Katritzky A.R.; Rutherford R.J. The correlation of solvent effects on physical and chemical properties. Journal of the Chemical Society B: Physical Organic. 1971, 460-469. <https://doi.org/10.1039/J29710000460>.

15. Zhang S.G.; Qi X.J.; Ma X.Y.; Lu L.J.; Deng Y.Q. Hydroxyl Ionic Liquids: The Differentiating Effect of Hydroxyl on Polarity due to Ionic Hydrogen Bonds between Hydroxyl and Anions. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010, 114(11), 3912-3920. <https://doi.org/10.1021/jp911430t>.
16. Schuster P.; Jakubetz W.; Marius W. Molecular models for the solvation of small ions and polar molecules. *Topics in Current Chemistry*. 1975, 60, 1-107. <https://doi.org/10.1007/BFb0045206>
17. Ceryn-Carrasco J.P.; Jacquemina D.; Laurence Chr.; Planchat A.; Reichardt Chr.; Sraidi Kh. Solvent polarity scales: determination of new $E_T(30)$ values for 84 organic solvents. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2014, 27(6), 512-518. <https://doi.org/10.1002/poc.3293>.
18. Evans L.T. A simple solubility theory combining solubility parameter and Lewis acid-base concepts. PhD. Thesis, Rochester Institute of Technology, 1988, 1-120.
19. Gutman V. Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvent. *Electrochimica Acta*. 1976, 21, 661-670. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(76\)85034-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(76)85034-7)
20. Wohlfarth, Ch.: Landolt-Börnstein, New Series, Group IV, Physical Chemistry, Volume 17, Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, Berlin: Springer-Verlag, 2008.
21. Nandi L.; Facin F.; Marini V.; [et.al.]. Nitro-Substituted 4-[(Phenylmethylene) imino]phenolates: Solvatochromism and Their Use as Solvatochromic Switches and as Probes for the Investigation of Preferential Solvation in Solvent Mixtures. *The Journal of Organic Chemistry*. 2012, 77(23), 10668-10679. <https://doi.org/10.1021/jo301890r>
22. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

Надійшло до редакції 14.06.2022

Прийнято до друку 12.09.2022

Y.O. Serhieieva, A.B. Zakharov, S.M. Kiyko. Peculiarities of solvatochromism of 4-[[2,4-dinitrophenyl)methylene]imino-2,6-diphenyl]phenol and Reichardt's dye. DFT calculations.

V. N. Karazin Kharkiv National University, faculty of chemistry, 4 Svobody sq., Kharkiv, 61022, Ukraine

One of the current directions of development of modern physical chemistry is the working out of sensor devices and molecular probes for the study of various properties of solutions, colloidal systems and biological objects. The latter include solvatochromic dyes, which, thanks to Reichardt's classic works, have found wide application for quantitative assessment of the solvating ability of individual and, to a lesser extent, mixed solvents of various nature.

The different behavior of Reichardt and 4-[[2,4-dinitrophenyl)methylene]imino-2,6-diphenyl]phenol dyes in pure water and mixed water-organic solvents, when their composition is changed, indicates that their electronic structure undergoes a fundamental change during the transition from the ground state to the first excited state.

The aim of the work was to study and compare the **HOMO** and **LUMO** structure of the standard Reichardt betaine dye and the 4-[[2,4-dinitrophenyl)methylene]imino-2,6-diphenyl]phenol dye using the stationary and time-dependent density functional theory (**DFT**).

It is proved that the 4-[[2,4-dinitrophenyl)methylene]imino-2,6-diphenyl]phenol dye has two active exchangeable solvation centers and therefore has an excellent solvation mechanism, at least in aqueous solution, compared to Reichardt dye, which should appear upon its solvation also in mixed water-organic solvents with a high water content in them.

Keywords: solvatochromia, solvatochromic dye, solvent polarity, quantum chemical calculation, density functional theory (**DFT**).