

СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ ІНДИКАТОРА НІТРАЗИНОВИЙ ЖОВТИЙ. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ ТА КВАНТОВОХІМІЧНІ ОЦІНКИ


І. В. Христенко^a, В. В. Іванов^b

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

a) ✉ khristenko@karazin.ua

 <https://orcid.org/0000-0001-7227-8333>

b) ✉ vivanov@karazin.ua

 <https://orcid.org/0000-0003-2297-9048>

В роботі представлено результати експериментальних вимірювань та теоретичного дослідження електронних спектрів поглинання індикатора нітразинового жовтого в водних розчинах. В рамках часовозалежної теорії функціоналу густини (TD-DFT) представлено результати квантовохімічного моделювання електронно-збуджених станів. Зокрема використані два функціонали B3LYP та CAM-B3LYP. В якості базису розглядалися як стандартний базис 6-31+G(d,p), так і комбінації із псевдопотенціальними базисами для атомів Na та S. В рамках методу псевдопотенціалу (Effective Core Potential, ECP) розрахунки були проведені в двох варіантах. В першому було використано базис LanL2DZ (та відповідний псевдопотенціал) для усіх елементів молекул. В іншому варіанті базис LanL2DZ було використано лише для елементів Na та S, тоді як для інших елементів (H, C, N, O) було використано стандартний валентний двічі-розщеплений базис 6-31+G(d,p). Ефекти розчинника в спектрах поглинання, при цьому, були ураховані в рамках поляризаційно-континуальної моделі методом лінійного відгуку.

Отримані результати вказують на задовільний опис впливу ефектів середовища на спектри поглинання трьох форм нітразинового жовтого.

Ключові слова: нітразиновий жовтий, теорія функціоналу густини, ефекти середовища.

Вступ

Азобарвники – чисельна група органічних індикаторів, що складається із барвників різноманітних кольорів та відтінків. Саме азобарвники мають найбільший об'єм виробництва та складають біля половини синтетичних барвників, які використовуються в харчовій, фармацевтичній, паперовій, текстильній, шкіряній промисловості, а також в методах аналізу та біомедичних дослідженнях [1]. Представником даного класу сполук є кислотнo-основний індикатор – нітразиновий жовтий (Nitrazine Yellow, NY) [2-4]. Індикатор NY (3-[(2,4-динітрофеніл)азо]-4-гідрокси-динатрієва сіль) відноситься до нейтральних індикаторів з зоною переходу забарвлення біля рН ~ 7 (світлопоглинаючі форми барвника див. Рис.1).

Даний індикатор привертає увагу дослідників, завдяки своїм галохромним та термохромним властивостям. Сучасні дослідження, присвячені NY орієнтовані на створення чутливих сенсорів для моніторингу об'єктів навколишнього середовища та біомедичних досліджень [5-10].

Використання NY в біомедичних дослідженнях, а саме в дерматології (при тестуванні шкіри хворих на екзему, перебіг рН в глибині рогового шару [2]), при діагностиці кишкових інфекцій [3], в гінекології (для визначення рН навколоплідних вод на пізніх термінах вагітності при підозрі на передчасний розрив плодових оболонок) [4], обумовлено зоною переходу забарвлення та спектральними властивостями молекули барвника.

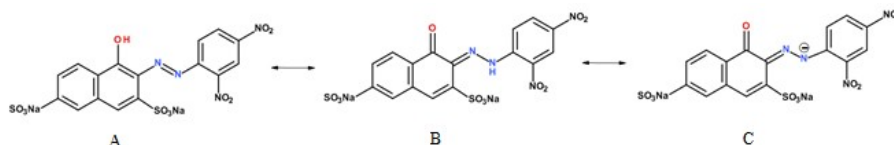


Рисунок 1. Світлопоглинаючі форми NY
Figure 1. Light-absorbing forms of NY

Сучасні дослідження з використанням NY спрямовані на створення чутливих, швидко реагуючих і зручних у використанні рН-сенсорів. Подібні сенсорні матеріали дозволяють вирішувати різні проблеми, наприклад, проводити діагностику стану здоров'я, виявляючи легкі органічні сполуки за допомогою колориметричної сенсорної матриці [5], або відстежувати в режимі реального часу біохімічні зміни в рідинах організму, контролюючи рН та відстежуючи рівень зневоднення спортсменів під час тренувань. До переваг барвника можна віднести його фотоакустичну поведінку, що може бути використано для неінвазивної 3D візуалізації (наприклад, лімфатичної системи) [7]

Цілеспрямоване використання NY в біохімічних середовищах потребує не тільки тестових експериментальних досліджень, але й певних теоретичних (квантовохімічних) оцінок, які дають змогу провести коректну інтерпретацію спектральних проявів барвника при наявності ефектів оточення різної природи.

Здатність NY змінювати забарвлення в розчині обумовлено наявністю азо-гідразонної таутомерії (Рис.1, А-В) [11, 12, 13]. У нейтральному водному середовищі гідразоновий таутомер (Рис.1, В) більш стабільний, а в лужному середовищі ($\text{pH} > 7$) молекула барвника опиняється у депротонаній формі (Рис.1, С), що веде до батохромного зсуву смуги поглинання [13].

Важливим питанням використання NY у матеріалознавстві залишається розуміння впливу поверхні матеріалу на галохромні властивості барвника при його впровадженні в рідке середовище або матриці. В залежності від форми в якій барвник існує в середовищі, наявності взаємодій з іншими молекулами, характеру закріплення в матриці значно змінюється інтервал переходу забарвлення та відповідна швидкість реакції.

Отже, метою першого етапу дослідження, який представлено в даній публікації, є аналіз спектральних ефектів NY, який існує в різних формах, в залежності від рН водного середовища.

Експериментальна частина

Вихідний розчин нітразинового жовтого готували шляхом розчинення наважки в дистильованій воді. Водні розчини індикатору при різних значеннях кислотності готували шляхом додавання розчину гідроксиду натрію до вихідного розчину. Кислотність розчину контролювали за допомогою іоніміру (I-160MI), вимірюючи електрорушійну силу ланцюга з індикаторним скляним електродом ЕС-10603 та хлорсрібним електродом порівняння ЕСр-10101.

Спектри поглинання розчинів NY вимірювали на приборі Shimadzu UV-2600 в інтервалі довжини хвилі 300-800 нм відносно розчинника. Спектри поглинання водних розчинів нітразинового жовтого при різних значеннях рН наведено на Рис.3-5.

Теоретичні оцінки

Квантовохімічні розрахунки NY були проведені з використанням теорії функціонала густини (Density Functional Theory, DFT), яка добре зарекомендувала себе при розрахунках спектральних властивостей (Time-dependent DFT, TD-DFT [14,15]), зокрема сольватохромії, типових органічних барвників (наприклад, в роботі [16]).

В даній статті, для розрахунку спектрів, були використані два функціонали – стандартний B3LYP та CAM-B3LYP [17], що можна вважати крайніми підходами, які дають відповідні оцінки електронного збудження «знизу» та «зверху». В особливості, слід зазначити, що функціонал CAM-B3LYP було розроблено з метою подолання проблеми опису збуджених станів, які характеризуються значною часткою переносу заряду [18]. Такі розрахунки були проведені з використанням стандартного базису 6-31+G(d,p) (звичайні позначення – B3LYP/6-31+G(d,p) та CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) відповідно). Ефекти розчинника, при цьому, були ураховані в рамках поляризаційно-континуальної моделі (polarization-continual model, PCM) і теорії linear response (LR) [19, 20, 21]. Зауважимо, що детальне дослідження спектральних властивостей барвника у водному середовищі може потребувати також явного урахування однієї- двох- або більшої кількості молекул води. Подібні дослідження, втім, потребують попередніх розрахунків, які і стали метою представленої роботи.

Описані вище «послідовні» схеми розрахунку, однак, мають також певні вади. Так, використання базису 6-31+G(d,p) в системах з «важкими» атомами (Na, S) при урахуванні ефектів розчинника, в нашому випадку, веде до «втручання» остовних (core) орбіталей в спектр валентних

електронів. Це, в свою чергу, веде до необхідності включення цих орбіталей в розрахункову схему TDDFT, що суттєво збільшує розрахункові витрати, втім не гарантуючи адекватність розрахунку. Отже, оскільки вказані форми (А, В, С) включають «важкі» атоми, в роботі розглядалися альтернативні підходи, які засновані на методі ефективного основного псевдопотенціалу (Effective Core Potential, ECP). Розрахунки ECP були проведені в двох варіантах. В першому, в рамках теорії DFT, було використано базис із псевдопотенціалом LanL2DZ. Такі розрахунки ми позначаємо, як B3LYP/LanL2DZ (та CAM-B3LYP/LanL2DZ). В іншому варіанті базис LanL2DZ (та відповідний псевдопотенціал) було використано для елементів Na та S, тоді як для інших елементів (H, C, N, O) було використано стандартний валентний двічі розщеплений базис 6-31+G(d,p). Відповідне позначення має вигляд (B3LYP/ LanL2DZ/6-31+G(d,p) та CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-31+G(d,p)).

Усі розрахунки були проведені за допомогою популярного програмного комплексу Gaussian 09 [22].

Перед описом власне електронних збуджень дамо короткий (на якісному рівні) опис геометрії основного стану вказаних форм. Розрахунки, результати яких представлено на Рис. 2, виконані з використанням стандартного функціонала B3LYP/6-31+G(d,p) в вакуумі (візуалізація за допомогою програми Chemcraft [23]).

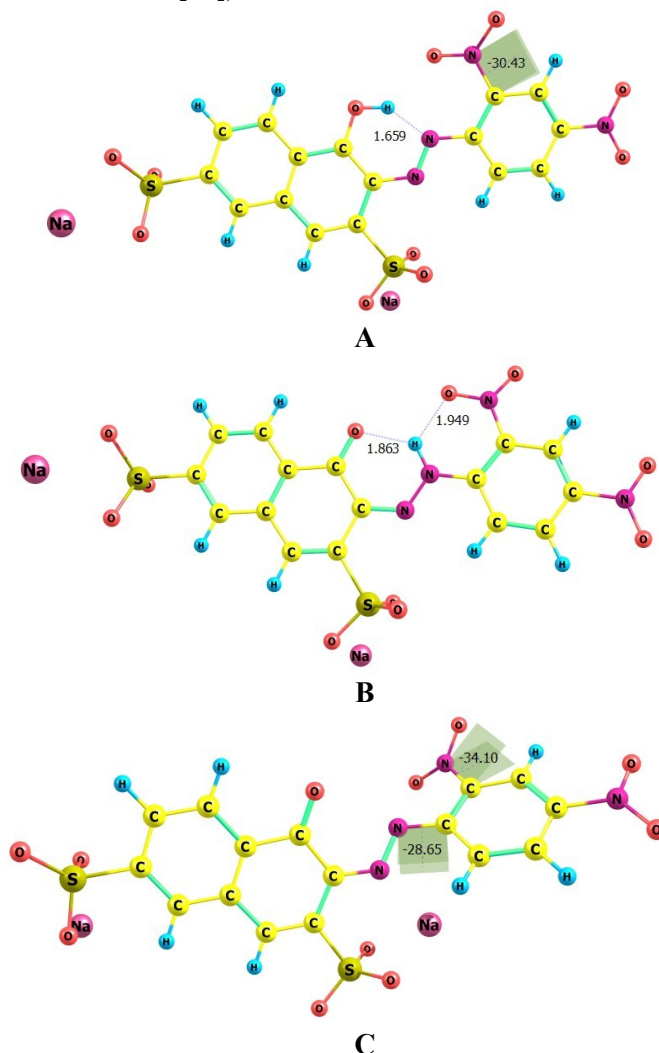


Рисунок 2. Геометрична будова трьох світлопоглинаючих форм NY (А, В, С) відповідно результатам розрахунків B3LYP/6-31+G(d,p) (вакуум).

Figure 2. The geometric structure of three light-absorbing forms NY (A, B, C) according to the results of calculations B3LYP/631+G(d,p) (vacuum).

За результатами розрахунку геометрії, π -спряжена частина структури А загалом плоска і стабілізується внутрішньо-молекулярним водневим зв'язком O-H...N (довжина зв'язку

показана на Рис. 2-А). Втім, нітрогрупа в орто- положенні бензенового фрагмента розгорнута, і відповідний торсійний кут складає 30°. Таутомерна форма В є цілком пласкою в системі спряження (Рис. 2-В). Нарешті, депротонована форма С (Рис. 2-С) характеризується суттєвим розворотом 2,4-дінітрофенильного фрагменту молекули - 28.7°, а також розворотом нітрогрупи в орто- положенні бензенового кільця на 34°. Результати розрахунків геометрії в інших варіантах DFT, та вказаних варіантах базисних наборів, на якісному рівні, не суттєво відрізняються від представлених на Рис. 2.

Розрахунки спектрів поглинання представлено в Табл. 1 і Табл. 2 (B3LYP і CAM-B3LYP відповідно). Електронна будова поглинання виявилася досить складною. А саме, в довгохвильовій області реалізовано кілька спектральних переходів, серед них два інтенсивних, які, власне, і визначають забарвлення індикатору за різних умов.

З сукупного аналізу експериментальних та розрахункових (Табл. 1 та 2) даних можна зробити кілька висновків.

1) Метод B3LYP дає істотно завищені значення довжин хвиль поглинання в усіх формах барвника. Так, для депротонованої форми С, в розрахунку B3LYP/6-31+G(d,p)/вода, маємо довжину хвилі поглинання 713 нм, тоді як експериментальний максимум відповідає 588 нм.

2) CAM-B3LYP суттєво занижує довжину хвилі поглинання відносно B3LYP.

3) При переході від вакууму до розчинника (вода) отримано виражений батохромний зсув як в функціоналі B3LYP, так і в CAM-B3LYP. При цьому послідовність електронних переходів може змінюватись.

4) За рН ~ 6.8 в спектрі поглинання слід очікувати внески як таутомерної форми В, так і депротонованої форми С.

5) Використання псевдопотенціальних методів (і стандартного базису LanL2DZ) суттєво зменшує розрахункові витрати, хоча відповідність до експериментальних даних залишається доброю.

6) Виходячи з Табл. 2. для подальшого використання можна обрати два варіанти розрахунку CAM-B3LYP/LanL2DZ і CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-31+G(d,p). Зауважимо, що принадливим здається саме розрахунок CAM-B3LYP/LanL2DZ, який потребує значно менших комп'ютерних ресурсів.

Загалом можна стверджувати, що опис спектральних властивостей NY методом CAM-B3LYP/LanL2DZ дає адекватні результати, які можуть бути співставлені із експериментальними смугами поглинання.

Якісну картину відповідності показано на Рис. 3-5, де відображено експериментальні смуги поглинання NY в водному середовищі при різному значенні рН. Величини отримані методом CAM-B3LYP/LanL2DZ зображено у вигляді вертикальних ліній. Шкала інтенсивності (I) для експериментальних смуг відповідає оптичній густині, тоді як для розрахованих величин це сила осцилятора електронного переходу. За даними Рис.3-5 можна заключити, що розраховані довжини хвиль поглинання задовільно «лежать» у межах відповідних смуг поглинання.

Рис. 3 відповідає поглинанню чистої форми А (жовте забарвлення розчину), тоді як Рис. 4 (рН = 6.8) може відповідати комбінованій формі В та С.

Інтенсивна смуга поглинання в області 588 нм (блакитно-фіолетове забарвлення) в водному розчині депротонованої форми NY (рН = 9.2, Рис. 5) якісно узгоджена із результатами CAM-B3LYP/LanL2DZ (629 нм). Разом із тим, в спектрі NY зберігається інтенсивне короткохвильове поглинання (~500 нм) та поглинання в широкій смузі інтервалу 300-400 нм.

Таблиця 1. Розраховані (B3LYP) довжини хвиль поглинання (нм) для трьох форм NY. В дужках вказано розраховані сили осциляторів

Table 1. Calculated (B3LYP) absorption wavelengths (nm) for the three forms NY. The calculated oscillator strengths are indicated in parentheses.

метод	середовище	А	В	С
6-31+G(d,p)	Вакуум	550 (0.012)	489 (0.466)	672 (0.178)
		516 (0.351)	471 (0.01)	558 (0.038)
		415 (0.084)	417 (0.058)	529 (0.522)
		407 (0.522)	390 (0.445)	452 (0.002)

	Вода	558 (0.281) 547 (0.189) 445 (0.022) 429 (0.640)	525 (0.549) 449 (0.085) 409 (0.402) 405 (0.110)	713 (0.305) 598 (0.064) 538 (0.497) 398 (0.250)
LanL2DZ	Вакуум	626 (0.002) 522 (0.372) 485 (0.003) 457 (0.028)	512 (0.025) 490 (0.436) 455 (0.019) 436 (0.008) 419 (0.260)	732 (0.112) 589 (0.035) 548 (0.495) 509 (0.007)
	Вода	529 (0.564) 508 (0.001) 468 (0.131) 466 (0.044) 430 (0.07)	529 (0.565) 508 (0.001) 468 (0.130) 430 (0.072) 427 (0.177)	755 (0.211) 636 (0.063) 567 (0.383) 540 (0.137) 463 (0.138)
LanL2DZ/ 6-31+G(d,p)	Вакуум	549 (0.012) 498 (0.392) 419 (0.032) 407 (0.322) 396 (0.087)	673 (0.178) 558 (0.038) 529 (0.525) 452 (0.002) 438 (0.063)	732 (0.112) 589 (0.035) 547 (0.495) 509 (0.007) 462 (0.168)
	Вода	547 (0.046) 534 (0.470) 430 (0.018) 425 (0.005) 416 (0.522)	512 (0.658) 474 (0.000) 435 (0.098) 415 (0.002) 401 (0.362)	704 (0.298) 594 (0.040) 549 (0.510) 487 (0.012) 395 (0.191)
Експеримент	Вода	(pH < 5) 470 (інтенсивна)	(pH ~ 6.8) 588 (слабка) 480 (інтенсивна)	(pH ~ 9.2) 588 (інтенсивна) 499 (інтенсивна)

Таблиця 2. Розраховані (CAM-B3LYP) довжини хвиль поглинання (нм) для трьох форм NY. В дужках вказано розраховані сили осциляторів. Напівжирним виділено інтенсивні переходи які мають бути зіставлені із експериментальними смугами.

Table 2. Calculated (CAM-B3LYP) absorption wavelengths (nm) for the three forms NY. The calculated oscillator strengths are indicated in parentheses. Intense transitions to be compared with experimental bands are highlighted in bold.

Метод	Середовище	A	B	C
6-31+G(d,p)	Вакуум	473 (0.002) 412 (0.627) 328 (0.227)	411 (0.549) 405 (0.162)	583 (0.270) 455 (0.646) 415 (0.144)
	Вода	470 (0.002) 433 (0.738) 335 (0.374)	404 (0.003) 338 (0.176) 327 (0.391)	591 (0.399) 459 (0.465) 419 (0.230)
LanL2DZ	Вакуум	532 (0.003) 420 (0.661) 384 (0.005) 326 (0.226)	429 (0.032) 407 (0.730) 364 (0.004) 328 (0.101)	635 (0.175) 471 (0.653) 438 (0.211) 388 (0.027) 358 (0.018)
	Вода	523 (0.004) 446 (0.783) 379 (0.004) 333 (0.208) 327 (0.146)	435 (0.774) 422 (0.084) 360 (0.005) 346 (0.176) 323 (0.280)	629 (0.136) 499 (0.785) 436 (0.207) 405 (0.074) 365 (0.001)
LanL2DZ/ 6-31+G(d,p)	Вакуум	401 (0.638) 326 (0.014) 315 (0.293) 292 (0.047) 292 (0.047)	409 (0.402) 405 (0.355) 319 (0.150) 313 (0.016) 309 (0.191)	586 (0.258) 456 (0.679) 409 (0.125) 344 (0.093) 338 (0.012)

	Вода	455 (0.006) 408 (0.734) 322 (0.042) 315 (0.180) 314 (0.133) 297 (0.104)	429 (0.873) 404 (0.001) 332 (0.144) 320 (0.324) 311 (0.000)	562 (0.194) 474 (0.816) 394 (0.141) 351 (0.018) 328 (0.039) 320 (0.003)
Експеримент	Вода	(pH < 5) 470 (інтенсивна)	(pH ~ 6.8) 588 (слабка) 480 (інтенсивна)	(pH ~ 9.2) 588 (інтенсивна) 499 (інтенсивні)

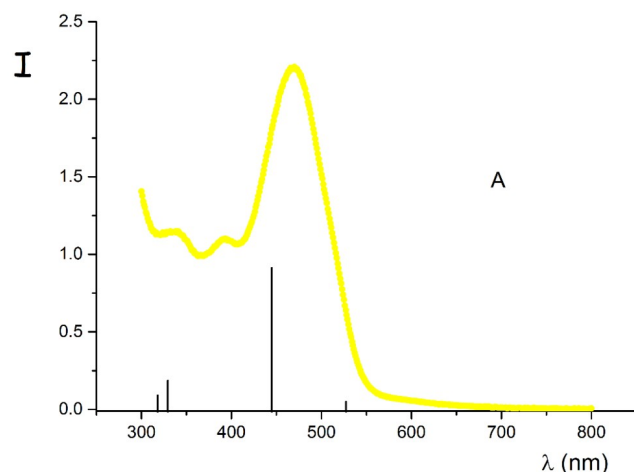


Рисунок 3. Експериментальний спектр поглинання NY (pH = 4.3, жовтий розчин). Розрахунок CAM-B3LYP/LanL2DZ для форми А.

Figure 3. Experimental absorption spectrum of NY (pH = 4.3, yellow solution). Calculation CAM B3LYP/LanL2DZ for the form A.

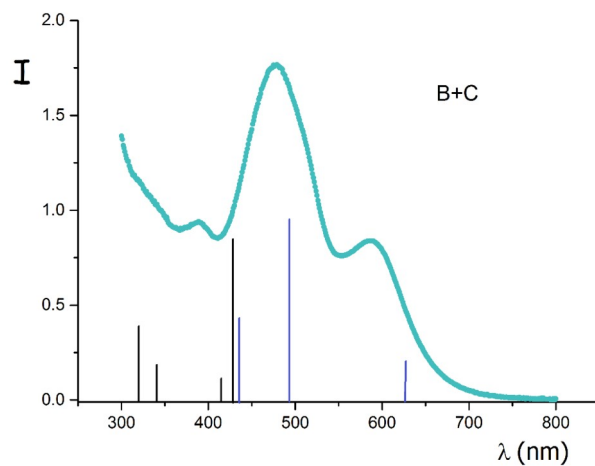


Рисунок 4. Експериментальний спектр поглинання NY (pH = 6.8, синьо-зелений розчин). Розрахункові дані (CAM-B3LYP/LanL2DZ) представлено як комбінація поглинаючих двох форм - В та С.

Figure 4. Experimental absorption spectrum of NY (pH = 6.8, blue-green solution). The calculated data (CAM B3LYP/LanL2DZ) are presented as a combination of two absorbing forms, B and C.

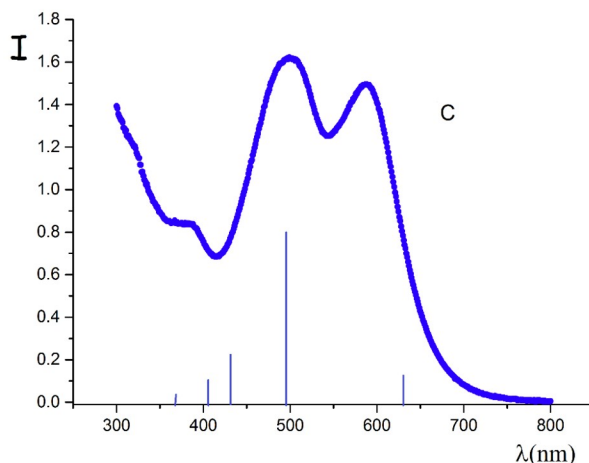


Рисунок 5. Експериментальний спектр поглинання NY (pH = 9.2, синій). Розрахункові дані САМ-ВЗЛР/ЛанЛ2ДЗ відповідно поглинанню форми С.
 Figure 5. Experimental absorption spectrum of NY (pH = 9.2, blue). Calculated data CAM B3LYP/LanL2DZ according to the absorption of the C form.

Заключне обговорення

Сучасний рівень комп'ютерної техніки та широкий набір доступних квантовохімічних методів, які реалізовані в розповсюджених програмних пакетах, дозволяють описати багато різноманітних властивостей. Серед таких властивостей розрахунки електронних спектрів поглинання, при урахуванні ефектів середовища, посідають особливе місце. Це пов'язано із значною складністю досліджуваної проблеми. Залученість двох станів та особливості взаємодії кожного із них із середовищем веде до того, що енергія збудження, як різницева характеристика, може виявитися надто чутливою до специфіки урахування ефектів електронної кореляції в методі розрахунку та їх відтворення в обраному базисі. Отже, одною із теоретичних проблеми – є проблема вибору базису та функціоналу. Розрахунок у двох «крайніх» функціоналах (ВЗЛР та САМ-ВЗЛР) дозволяє зробити такий вибір.

Інша складність полягає в необхідності дослідження специфічної взаємодії молекул розчинника із барвником. Водне середовище, і наявність значної кількості акцепторів водневого зв'язку в NY, потребує спеціального дослідження будови відповідних комплексів $NY(H_2O)_m$. Це, в купі із дослідженням спектральних властивостей NY на поверхні органокремнеземних матеріалів, є предметом наших подальших досліджень. Обраний, достатньо простий у сенсі комп'ютерних витрат, метод розрахунку дозволить провести подібне моделювання.

Подяки

Робота виконувалась за часткової фінансової підтримки на виконання завдань перспективного плану розвитку наукового напрямку "Математичні науки та природничі науки" Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, № держреєстрації 0121U112886.

Список літератури

1. Benkhaya S., M'rabet S., Harfi A. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*. **2020**, *6* (1), e03271. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>
2. Locher G. Permeability determination of the skin of eczematous and healthy subjects for the new indicator Nitrazine Yellow "Geigy", modification of the alkali resistance test, pH course in the depth of the horny layer. *Dermatologica*. **1962**, *124*, 159-182
3. Eherer A. J, Fordtran J. S. Fecal osmotic gap and pH in experimental diarrhea of various causes. *Gastroenterology*. **1992**, *103*, 545–551. [https://doi.org/10.1016/0016-5085\(92\)90845-P](https://doi.org/10.1016/0016-5085(92)90845-P)

4. Olarinoye A. O., Olaomo N. O., Adesina K. T. et al. Comparative diagnosis of premature rupture of membrane by nitrazine test, urea, and creatinine estimation. *Int J Health Sci (Qassim)*. **2021**, *15(6)*, 16–22.
5. Hou J., Liu, X., Hou C. et al. A PVDF-based colorimetric sensor array for noninvasive detection of multiple disease-related volatile organic compounds. *Anal Bioanal Chem*. **2023**, *415*, 6647–6661. <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04941-y>
6. Ielo I., Giacobello F., Sfamini S. et al. Nanostructured Surface Finishing and Coatings: Functional Properties and Applications. *Materials (Basel)*. **2021**, *14(11)*, 2733. <https://doi.org/10.3390/ma14112733>
7. Brown J. E., Diaz L., Christoff-Tempesta T., et al. Characterization of Nitrazine Yellow as a Photoacoustically Active pH Reporter Molecule. *Anal. Chem*. **2015**, *87(7)*, 3623–3630. <https://doi.org/10.1021/ac503515k>
8. Trovato V., Sfamini S., Rando G., et al. A review of stimuli-responsive smart materials for wearable technology in healthcare: retrospective, perspective, and prospective. *Molecules*. **2022**, *27(17)*, 5709. <https://doi.org/10.3390/molecules27175709>
9. Sari M., Daud P., Sulistyarti A. et al. An application study of membraneless-gas separation microfluidic paper-based analytical device for monitoring total ammonia in fish pond water using natural reagent. *Anal. Sci*. **2022**, *38*, 759–767. <https://doi.org/10.1007/s44211-022-00092-9>
10. Trovato V., Vitale A., Bongiovanni R., et al. Development of nitrazine yellow-glycidyl methacrylate coating onto cotton fabric through thermal-induced radical polymerization reactions: a simple approach towards wearable pH sensors applications. *Cellulose*. **2021**, *28*, 3847–3868 DOI: [10.1007/s10570-021-03733-w](https://doi.org/10.1007/s10570-021-03733-w)
11. Rauf M. A., Hisaindee S., Saleh N. Spectroscopic studies of keto–enol tautomeric equilibrium of azo dyes. *RSC Adv*. **2015**, *5*, 18097–18110. <https://doi.org/10.1039/c4ra16184j>
12. Viscardia G., Quagliotto P., Baroloa C. et al. Structural characterisation of Nitrazine Yellow by NMR spectroscopy. *Dyes and Pigments*. **2003**, *57*, 87–95. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00164-X](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00164-X)
13. L. Van der Schueren, K. Hemelsoet, V. Van Speybroeck, K. De Clerck The influence of a polyamide matrix on the halochromic behaviour of the pH-sensitive azo dye Nitrazine Yellow. *Dyes and Pigments*. **2012**, *94 (3)*, 443–451. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.02.013>
14. Jacquemin D., Perpète E.A., Scuseria G.E. et al. Extensive TD-DFT investigation of the first electronic transition in substituted azobenzenes. *Chem Phys Lett*. **2008**, *465*, 226–229. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.09.071>
15. Ferrer N., Filatov M., Huix-Rotllant M. Springer International Publishing Switzerland. *Density-Functional Methods for Excited States*. **2016**, 481 p <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-22081-9>
16. Христенко І. В., Іванов В. В. Сольватохромія барвника нільський червоний. TD-DFT розрахунки і експериментальні дані. *Вісник Харківського національного університету, серія "Хімія"*. **2022**, *вип. 39 (62)*, 30–37. <https://doi.org/10.26565/2220-637X-2022-39-03>
17. Yanai T, Tew D.P, Handy N.C., A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Letters*. **2004**, *393 (1-3)*, 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>
18. Jacquemin D., Perpète E.A., Scuseria G. E., Ciofini I., Adamo C. TD-DFT Performance for the Visible Absorption Spectra of Organic Dyes: Conventional versus Long-Range Hybrids. *J. Chem. Theory Comput*. **2008**, *4*, 123–135. <https://doi.org/10.1021/ct700187z>
19. Cammi R., Cappelli C., Mennucci B., Tomasi J. (2009). Properties of Excited States of Molecules in Solution Described with Continuum Solvation Models. In: Leszczynski, J., Shukla, M. (eds) *Practical Aspects of Computational Chemistry*. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-90-481-2687-3_2
20. Improta R., Barone V., Scalman G., Frisch M. J. Cammi R., Cappelli C., Mennucci B., Tomasi J. (2009). Properties of Excited States of Molecules in Solution Described with Continuum Solvation Models. In: Leszczynski, J., Shukla, M. (eds) *Practical Aspects of Computational Chemistry*. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-90-481-2687-3_2

21. Improta R., Barone V., Scalman G., Frisch M. J. A state-specific polarizable continuum model time dependent density functional theory method for excited state calculations in solution. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054103. <https://doi.org/10.1063/1.2222364>
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.
23. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 682. <https://www.chemcraftprog.com>

Надіслано до редакції 27.03.2024

Прийнято до друку 07.06.2024

I. V. Khristenko, V. V. Ivanov. Absorption spectra of nitrazine yellow indicator. Experimental data and quantum chemical evaluations.

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

This article presents an experimental investigation and theoretical analysis of the electronic absorption spectra of the indicator nitrazine yellow (NY) in aqueous solutions. Quantum chemical modeling of electronically excited states is performed within the framework of time-dependent density functional theory (TD-DFT). A variety of approaches and basis sets are explored, particularly focusing on the B3LYP and CAM-B3LYP functionals. The standard 6-31+G(d,p) basis set is employed, along with combinations using pseudopotential basis sets for Na and S atoms.

In the first variant of calculations, the LanL2DZ basis set (and corresponding pseudopotential) is used for all atoms within the molecules. In the second variant, the LanL2DZ basis set is applied exclusively to Na and S atoms, while the standard valence double-zeta split basis set 6-31+G(d,p) is utilized for the remaining elements (H, C, N, O). Solvent effects on the absorption spectra are incorporated using the polarizable continuum model, employing the linear response method.

Calculations are performed on three forms of NY. Two of these forms (A and B) correspond to azo-hydrazone tautomerism, while the third form (C) represents the deprotonated state. Ground state geometry calculations indicate that the π -conjugated part of form A is largely planar and stabilized by an intramolecular hydrogen bond O-H...N. The tautomeric form B is also characterized by a high degree of planarity in its conjugation system. In contrast, the deprotonated form C shows significant rotation of the 2,4-dinitrophenyl group and the nitro group in the ortho position of the benzene ring.

Analysis of excited-state calculations for the three forms of NY reveals that both variants (B3LYP/LanL2DZ and B3LYP/LanL2DZ/6-31+G(d,p)) require minimal computational resources while producing results that correspond well with the experimentally observed absorption bands.

Keywords: Nitrazine Yellow, density functional theory, environmental effects

Received 27.03.2024

Accepted 07.06.2024

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 42 (65), 2024