

**СОЛЬВАТОХРОМНІ ЕФЕКТИ БАРВНИКА РАЙХАРДТА ТА
4-[[[(2,4-ДИНІТРОФЕНІЛ)МЕТИЛЕН]ІМІНО-2,6-ДИФЕНІЛ]ФЕНОЛУ
В ІНДИВІДУАЛЬНИХ РОЗЧИННИКАХ ТА В ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ СУМІШАХ:
СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ**

Є. О. Сергєєва^а, А. О. Волканова^б, С. М. Кійко^с

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

a) ✉ y.o.serhieieva@karazin.ua

b) ✉ anna.volkanova151013@gmail.com

c) ✉ s.m.kiyko@karazin.ua

^{ORCID} <https://orcid.org/0009-0002-9929-563X>

^{ORCID} <https://orcid.org/0009-0009-5049-3812>

^{ORCID} <https://orcid.org/0000-0002-1161-5866>

Досліджено сольватохромні ефекти 2,6-дифеніл-4-(2,4,6-трифенілпіридиній-1-іл) феноляту (Ind 1) і 4-[[[(2,4-динітрофеніл)метилен]іміно-2,6-дифеніл]фенолу (Ind 2) в 28 індивідуальних розчинниках та в 18 бінарних водно-органічних сумішах.

Встановлено, що в індивідуальних розчинниках Ind 1 і Ind 2 проявляють приблизно однаковий характер зміни сольватохромних ефектів при переході від одного до іншого розчинника, за виключенням води, в якій Ind 2 проявляє аномально малий сольватохромний ефект, в порівнянні з Ind 1. Ця аномалія пов'язана з тим, що вода, за рахунок гідратації може стабілізувати збуджений стан Ind 2, в той час як у Ind 1 стабілізується виключно основний стан.

Встановлено, що в бінарних водно-органічних сумішах Ind 1 мало придатний для дослідження сольватаційної здатності водно-органічних сумішей, в той час як Ind 2 проявляє специфічну особливість – різке падіння E_T , при певних їх складах, до значень, характерних для чистої води. Зроблено припущення, що постійне значення E_T після різкого падіння пов'язане з можливим існуванням при цих складах мікро гетерогенної структури бінарної суміші, при якій існують мікро області води, в яких зберігаються як структурні (Н-зв'язки), так і гідратаційні властивості чистої води. Різке падіння E_T можливо пов'язане зі зміною гідратної оболонки навколо фенолятного атома кисню Ind 2 в основному стані на гідратну оболонку навколо нітрофрагмента в збудженому стані, яка характерна для чистої води.

Keywords: сольватохромні індикатори, сольватохромні ефекти, сольватуюча здатність, сольватохромні перемикачі, бінарні розчинники, вибіркова сольватація.

Вступ

Дана робота є частиною досліджень полярності змішаних водно-органічних розчинників різної природи з використанням стандартного бетаїнового барвника Райхардта (*N*-феноксіпіридинієвий бетаїн, 2,6-дифеніл-4-(2,4,6-трифенілпіридиній-1-іл) фенолят) - далі *Ind 1* [1] (рис. 1) та 4-[[[(2,4-динітрофеніл)метилен]іміно-2,6-дифеніл]фенолу (далі *Ind 2*) [2] (рис. 2).

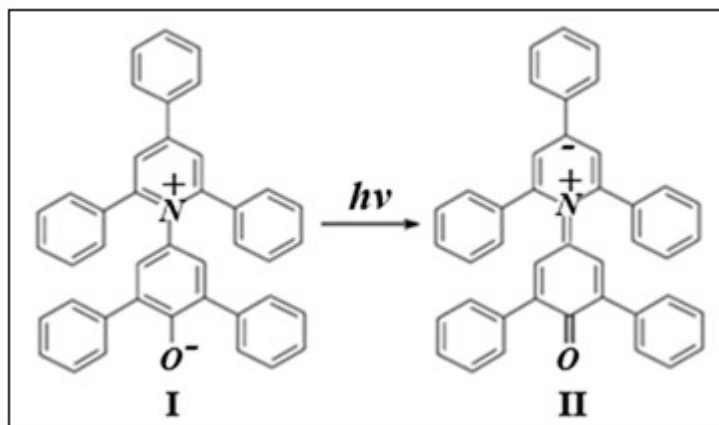


Рис. 1. Основний (I) та збуджений (II) стан цвіттер-іонів Ind 1. [1]

Fig. 1 Ground (I) and excited (II) state of zwitterions of Ind 1 [1]

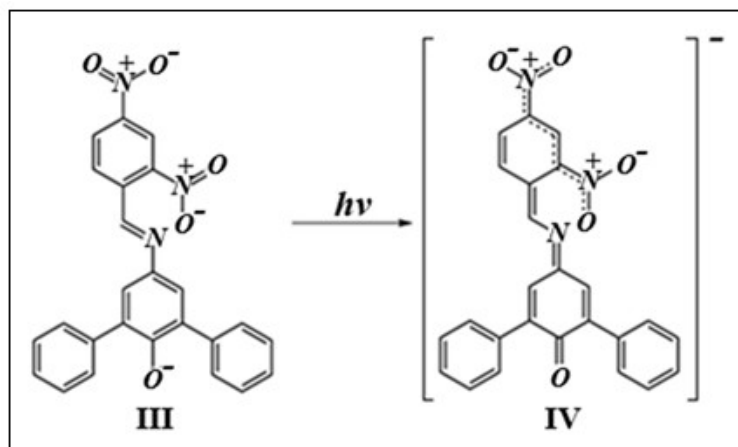


Рис. 2. Основний (III) та збуджений (IV) стан аніонів Ind 2 [2]
Fig. 2 Ground (III) and excited (IV) state of anions of Ind 2 [2]

Під полярністю розчинників мається на увазі їх сольватаційна здатність, в конкретному випадку здатність сольвувати цвіттер-йони Ind 1 та аніони Ind 2 в основному та збудженому стані, що призводить до того або іншого ступеню ускладнення електронних переходів у молекулах барвників по відношенню до його стану у вакуумі.

У даній роботі ми будемо обговорювати експериментальне дослідження полярності чистих розчинників та водно-органічних сумішей у всій області їх складу у величинах $E_T(30)$ і E_T .

Оскільки для Ind 1 параметр $E_T(30)$ досліджений більше, ніж для 270 чистих розчинників [1, 3-7] і великої кількості різних бінарних сумішей [6, 8-33], то мова буде йти, в більшій мірі, про Ind 2.

Експериментальна частина

Ind 2 був синтезований за методикою, яка описана в оригінальній роботі [2]. Чистоту Ind 2 було підтверджено елементним аналізом та ЯМР-спектроскопією. Ind 1 (бетаїн Райхардта, Sigma-Aldrich, 90%) використовували без додаткового очищення та аналізу. Органічні розчинники очищали за загально прийнятими методиками. Вміст води в останніх складав в середньому не більше 0,02 мас. %. Всі інші реагенти були аналітичного класу. Для приготування розчинів використовувалася деіонізована вода, яку отримували на установці, повністю виготовленій з кварцу.

Спектри поглинання усіх досліджених систем були отримані на спектрофотометрі НІТАСНІ-3210 при температурі $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Усі розчини для спектральних досліджень готувалися ваговим методом на аналітичних вагах. З початку готували $1,0 \cdot 10^{-3}$ М розчин відповідного барвника у воді, в якому, для депротонування молекул барвника, концентрація NaOH становила $1,5 \cdot 10^{-3}$ М. Після цього 0,5 мл розчину відбирали в колбу на 25 мл, зважували та додавали відповідні наважки води та неводного компонента для отримання суміші заданого складу, в якій концентрація барвника була порядку $2 \cdot 10^{-5}$ М. Похибка обчислення складу бінарних сумішей складала не більше 0,01 мол. %.

Параметр E_T був розрахований за наступною формулою:

$$E_T = hvN_0 = \frac{hcN_0}{\lambda_{\max}} = \frac{28590}{\lambda_{\max}} \text{ ккал/моль} \quad (1)$$

де ν – частота, c – швидкість світла, N_0 – число Авогадро, h - постійна Планка, λ_{\max} – довжина хвилі в максимумі сольватохромної смуги поглинання, в нм.

Ця формула є емпіричною, оскільки вона не може бути застосована до стандартного стану в вакуумі, та характеризує енергію внутрішньо молекулярного переносу електрона із основного стану в збуджений.

Значення λ_{\max} в максимумі смуги сольватохромного поглинання визначалося в аналітичній формі. Для цього зліва і справа від приблизного складу, який відповідає максимуму, брали по 50 експериментальних точок і методом найменших квадратів інтерполювалися поліномом

другого ступеня. Після цього визначалося лінійне рівняння для першої похідної, яке прирівнювали нулю. Числове значення λ_{\max} , таким чином було рішенням цього рівняння. Паралельні спектральні дослідження сольватохромних ефектів в сумішах води з метанолом показали, що дана методика дозволяє визначати положення λ_{\max} з похибкою не більше 1 нм, що згідно з рівнянням 1, в інтервалі довжин хвиль від 450 до 925 нм, відповідає похибці визначення параметра E_T в $\pm 0,1$.

Для чистих розчинників, які найчастіше використовуються в фізико-хімічних дослідженнях розчинів, літературні і отримані нами значення параметрів $E_T(30)$ і E_T , а також їх електроно-акцепторні (AN) і електронно-донорні (DN) властивості представлені в Таблиці 1 в порядку зростання їх AN.

Сольватохромні ефекти Ind 1 і Ind 2 в чистих індивідуальних розчинниках

При дослідженні сольватуючої здатності чистих розчинників сольватохромний Ind 1 являється на даний момент незаперечним стандартом, незалежно від природи самого розчинника, що зумовлено, в першу чергу, наступними трьома факторами:

1. Висока стабільність індикатора в сухому стані, а також доволі низька здатність його до гідролізу в розчинах, навіть в лужному середовищі.
2. Найбільша серед усіх відомих сольватохромних індикаторів спектральна область прояву сольватохромії від 925 нм у циклогексану до 453 нм у води, тобто охоплює ближню область ПЧ і всю область видимого спектра. Це дозволяє навіть візуально спостерігати зміну сольватохромних явищ та отримувати спектри з чіткими сольватохромними смугами поглинання при переході від одного розчинника до іншого.
3. Ind 1, як видно з рис.1, проявляє сольватохромні властивості тільки в депротованій формі у вигляді цвіттер-іонів при переході із основного в збуджений стан. Додатній заряд цвіттер-іона в основному стані і обидва заряди цвіттер-іона в збудженому стані знаходяться в середині доволі складної ароматичної і хіноїдальної π -системи, що практично повністю виключає ці центри із сольватаційних процесів. Таким чином, Ind 1 є типовим сольватохромним індикатором з одним сольватаційним центром – фенолятним атомом кисню. З одного боку, це є перевагою цього індикатора в порівнянні з індикаторами з декількома сольватаційними центрами, оскільки спрощує порівняння сольватаційної здатності розчинників різної природи, а з другого боку є недоліком, оскільки він індиферентний до зміни складу змішаних розчинників і ніяким чином не може відображати такі явища, як пересольватація і вибіркова сольватація в них.

Наглядно це чітко проявляється на залежностях параметра $E_T(30)$ для Ind 1 від AN (Рис.3) і від діелектричної проникності ϵ (Рис.4) чистих розчинників.

Таблиця 1. Електронно-акцепторні (AN) і електронно-донорні (DN) числа в шкалі Гутмана-Майєра, дипольні моменти (μ), діелектричні проникності (ϵ), параметри $E_T(30)$ Ind 1 і E_T Ind 2 для деяких індивідуальних розчинників.

Table 1. Electron-acceptor (AN) and electron-donor (DN) numbers in the Gutmann-Mayer scale, dipole moments (μ), dielectric constants (ϵ), $E_T(30)$ Ind 1 and E_T Ind 2 parameters for some individuals solvents.

№	Розчинник/ Solvent		AN	DN	μ (25°C)	ϵ (25°C)	$E_T(30)$	$E_T(30)$ (літ.)/ $E_T(30)$ (lit.)	E_T	E_T (літ.)/ E_T (lit.)
1	Циклогексан/ Cyclohexane	C_6H_{12}	0,0	0,0	0,0	1,88	--	30,9	--	--
2	Гексан/ Hexane	C_6H_{14}	0,0	0,0	0,08	1,88	30,9	31,0	31,3	46,0
3	Гептан/ Heptane	C_7H_{16}	0,0	0,0	0,0	1,93	--	31,1	--	--
4	Триетиламін/ Triethylamine	TEA	1,4	61,0	0,91	2,42	--	32,1	--	--
5	Толуол/ Toluene	Tol	3,3	0,1	0,31	2,38	--	33,9	--	--
6	Фуран/ Furan	Fur	3,3	--	0,67	2,95	--	36,0	--	--
7	Диетиловий етер/ Diethyl ether	DEE	3,9	19,2	1,15	4,27	--	34,5	--	--
8	Хлорбензен/ Chlorobenzene	C_6H_5Cl	7,9	3,3	1,54	5,62	--	36,8	--	--

Сольватохромні ефекти барвника Райхардта ...

9	Тетрагідрофуран/ Tetrahydrofuran	THF	8,0	20,0	1,75	7,58	37,4	37,4	31,5	--
10	Бензен/ Benzene	C ₆ H ₆	8,2	0,1	0,0	2,28	34,5	34,3	32,8	--
11	Тетрахлорметан/ Tetrachloromethan	CCl ₄	8,6	0,0	0,0	2,23	32,5	32,4	36,4	--
12	1,2-дихлорбензен/ 1,2-dychlorbenzene	DCB	8,6	0,8	2,27	9,93	--	38,0	--	--
13	Етилацетат/ Ethyl acetate	EA	9,3	17,1	1,88	6,02	--	38,1	--	40,4
14	Диетиламін/ Diethylamin	DEA	9,4	50,0	1,16	3,78	--	35,4	--	--
15	Три- <i>n</i> -бутилфос- фат/ Tri- <i>n</i> -butylphosphate	TBuP	9,9	23,7	3,06	8,05	--	38,9	--	--
16	Диметоксіетан Dimethoxyethane /	dMetO-Et	10,1	20,0	1,72	7,20	--	38,2	--	--
17	Гексаметилфосфор- триамід/ Hexam- ethylphosphoric tri- amide	HMPTA	10,6	38,8	5,54	30,00	40,9	40,9	35,6	36,7
18	Діоксан/Dioxane	Dox	10,8	14,8	0,45	2,21	36,0	36,0	40,0	--
19	Ацетон/Acetone	AC	12,5	17,0	2,7	20,70	42,2	42,2	38,6	37,7
20	<i>N</i> -метил-2-пірро- лідон/ N-methyl-2-pyrro- lidon	N-Me- Pyrrolidone	13,3	27,2	4,1	32,00	--	42,2	--	--
21	Диетилацетамід/ Diethylacetamid	DEAA	13,6	32,1	3,69	30,40	--	41,4	--	--
22	Диметилацетамід/ Dimethylacetamid	DMAA	13,6	27,8	3,72	37,78	43,7	42,9	38,0	37,7
23	Піридин/ Pyridin	Pyr	14,2	33,1	2,30	12,35	--	40,5	--	--
24	Нітробензен/ Nitrobenzene	NB	14,8	4,4	4,22	34,82	--	41,9	--	--
25	Диметилкарбонат/ Dimethyl carbonate	DMC	12,5	15,8	--	0,73	--	38,2	--	--
26	Бензонітрил/ Benzonitrile	PhCN	15,5	11,9	4,05	25,20	--	41,5	--	--
27	Диметилформамід/ Dimethylformamid	DMFA	16,0	26,6	3,8	36,70	43,9	43,2	38,7	37,7
28	Триметилфосфат/ Trimethylphosphate	TMP	16,3	23,0	3,02	22,3	--	43,6	--	--
29	1,2-дихлоретан/ 1,2-dichloroethane	1,2-EDC	16,7	0,0	1,86	10,36	41,9	41,3	39,9	39,9
30	Пропіленкарбонат/ Propilencarbonat	PC	18,3	15,1	4,98	66,10	46,2	46,1	40,1	--
31	Тетраметилсилан/ Tetramethylsilan	TMS	19,2	--	--	--	--	44,0	--	--
31	Сульфолан/ Sulfolane	Sulfolane	19,2	14,8	4,81	43,3	--	44,0	--	--
33	Ацетонітрил/ Acetonitrile	ACN	19,1	14,1	3,44	36,02	46,0	46,1	41,0	41,0
34	Диметил- сульфоксид/ Dimethyl sulfoxide	DMSO	19,3	29,6	3,96	46,68	45,1	45,1	38,8	44,1
35	Дихлорметан/ Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	20,4	1,0	1,55	8,93	--	40,7	--	--
36	Нітрометан/ Nitromethan	NM	20,5	2,7	3,56	37,78	--	46,3	--	--
37	Етилендіамин/ Ethylenediamine	EDA	20,9	55,0	1,99	12,90	42,1	42,1	35,5	--
38	Хлороформ/ Chloroform	CHCl ₃	23,1	4,0	1,15	4,72	--	39,1	--	41,5
39	Втор-бутанол/ Sec-butanol	<i>i</i> -BuOH	26,3	37,0	1,55	16,60	--	47,1	--	43,7
40	Трет-бутанол/ Tert-butanol	<i>t</i> -BuOH	27,1	38,0	1,66	12,47	43,9	43,3	42,6	40,9

41	2-феніл-етанол/ 2-phenyl-ethanol	2-Ph-EtOH	33,3	22,8	--	--	--	49,5	--	--
42	2-метоксіетанол/ 2-methoxyethanol	2-MetO- EtOH	31,2	--	2,04	16,93	--	52,0	--	--
43	Метилформамід/ Methylformamide	N-MFA	32,1	49,0	3,86	182,4	54,1	54,1	46,8	--
44	Ізо-пропанол/ Iso-propanol	i-PrOH	33,5	36,0	1,66	18,30	48,6	48,4	43,7	43,7
45	Етаноламін/ Ethanolamine	ETA	33,7	35	2,27	37,7	51,7	51,8	44,7	--
46	Бензиловий спирт/ Benzyl alcohol	BenzOH	36,8	23,0	1,66	13,10	--	50,4	--	45,6
47	Бутанол/ Butanol	BuOH	36,8	29,0	1,68	17,10	47,1	49,7	44,1	44,1
48	Пропанол/ Propanol	n-PrOH	37,3	33,8	1,66	20,10	50,2	50,7	46,0	46,0
49	Етанол/ Ethanol	EtOH	37,5	34,0	1,68	24,55	50,7	51,9	46,5	46,5
50	Формамід/ Formamide	FA	39,8	36,0	3,37	111,0	56,0	55,8	48,4	--
51	2-хлоретанол/ 2-chloroethanol	2-Cl-EtOH	39,9	--	1,88	25,80	--	55,1	--	--
52	Метанол/ Methanol	MeOH	41,4	30,2	1,7	32,63	51,9	51,4	49,9	49,9
53	2-ціаноетанол/ 2-cyanoethanol	2-CN-EtOH	41,7	--	--	--	--	59,6	--	--
54	Етиленгліколь/ Ethylene glycol	EG	44,9	19,6	2,30	38,2	56,3	56,3	50,7	49,1
55	Гліцерин/ Glycerol	Gly	48,0	19,0	2,6	42,50	57,4	57,0	49,0	--
56	Оцтова кислота/ Acetic acid	HAc	52,9	20,0	1,73	6,15	--	51,7	--	--
57	2,2,2-трифторо- етанол/ 2,2,2-trifluoro- ethanol	TFE	53,5	--	2,52	26,67	--	59,8	--	--
58	Вода/Water	H ₂ O	54,8	33,0	1,83	78,30	63,1	63,1	38,1	38,1
59	Диетиленгліколь/ Diethylene glycol	DEG	31,2	20	2,5	30,2	54,3	53,8	47,9	--
60	Триетиленгліколь/ Triethylene glycol	TEG	--	--	2,99	23,3	53,4	52,8	39,8	--
61	Тетраетиленгліколь Tetraethylene glycol	tetraEG	--	--	3,25	20,44	--	52,2	--	--
62	Поліетиленгліколь- 200/ Polyethylene glycol- 200	PEG-200	--	--	--	--	--	51,1	--	--
63	Поліетиленгліколь- 400/ Polyethylene glycol- 400	PEG-400	--	--	--	--	--	48,8	--	--
64	Поліетиленгліколь- 600/ Polyethylene glycol- 600	PEG-600	--	--	--	--	--	47,5	--	--
65	Поліетиленгліколь- 1500/ Polyethylene glycol- 1500	PEG-1500	--	--	--	--	--	44,3	--	--
66	Метилацетамід/ Methylacetamide	MAA	--	--	4,11	178,2	52,0	52,0	--	--
67	1,1,2-трихлоретан/ 1,1,2-trichloroethane	ETC	--	--	0,94	7,29	--	40,3	--	--
68	Октанол/ Octanol	OctOH	--	32,0	1,76	9,85	--	48,1	--	43,7
69	Деканол/ Decanol	DecOH	--	31,0	--	8,1	--	47,7	--	44,1
70	1,2-пропандіол/ 1,2-propanediol	1,2-PG	--	--	2,25	32,0	--	54,1	--	--
71	1,3-пропандіол/ 1,3-propanediol	1,3-PG	--	--	2,5	35,0	--	54,9	--	--
72	1,4-бутандіол/ 1,4-butanediol	1,4-BG	--	--	3,74	31,7	--	53,5	--	--

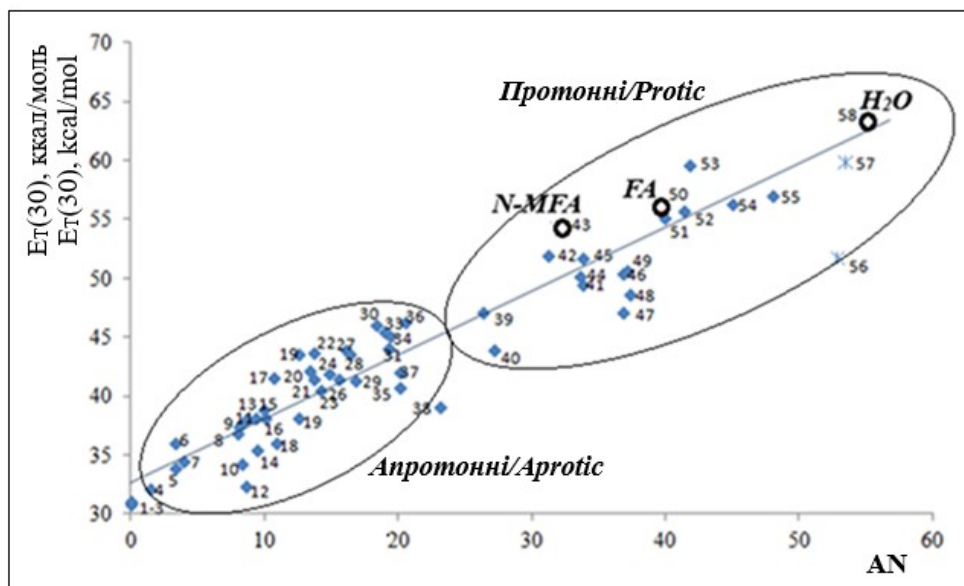


Рис.3 Залежність параметра $E_T(30)$ для Ind 1 від AN чистих розчинників.

* Тут і далі нумерація розчинників відповідає їх нумерації в Таблиці 1.

Fig. 3 Dependence of the $E_T(30)$ parameter for Ind 1 on AN of pure solvents.

* Hereinafter the numbers of solvents correspond to their numbers in Table 1.

Спостерігається лінійна залежність $E_T(30)$ від AN чистих розчинників, незалежно від їх природи, з одночасним чітким поділом всіх розчинників на протонні і апротонні за їх сольватуючою здатністю по відношенню до цвіттер-іонів Ind 1. На залежності $E_T(30)$ від ϵ чистих розчинників спостерігається дві параболічні криві: одна для протонних, а друга для апротонних розчинників. Таким чином, діелектрична проникність в різній мірі впливає на сольватуючу здатність цих груп розчинників.

Причина цього, враховуючи, що сольватується переважно від'ємно заряджений фенолятний атом кисню, полягає в різному механізмі сольватації Ind 1.

В протонних розчинниках сольватація відбувається переважно за рахунок утворення Н-зв'язку з частковим переносом заряду, на що діелектрична проникність починає впливати лише при $\epsilon \geq 80$, що і спостерігається для FA і N-MFA.

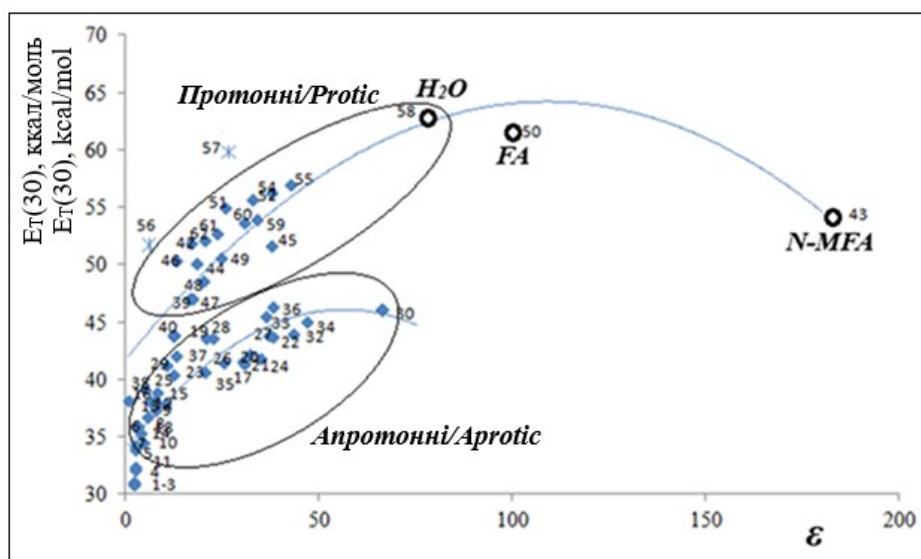


Рис.4 Залежність параметра $E_T(30)$ для Ind 1 від ϵ чистих розчинників.

Fig. 4 Dependence of the $E_T(30)$ parameter for Ind 1 on ϵ of pure solvents.

В апротонних розчинниках сольватація відбувається за рахунок іон-дипольної взаємодії, яка пропорційна $1/\epsilon$, що проявляється в суттєво менших для них значеннях $E_T(30)$ в порівнянні з протонними розчинниками при однакових значеннях ϵ .

На початку ХХІ ст. розпочалися інтенсивні пошуки сольватохромних індикаторів з двома сольватаційними центрами, які б могли конкурувати один з одним в основному і збудженому стані і при цьому проявляли сольватохромні ефекти в широкому інтервалі довжин хвиль, як для Ind 1. Першим такий індикатор (Ind 2), стійкий до гідролізу, був синтезований в 2012 р. [2]

Як і Ind 1, Ind 2 проявляє сольватохромні ефекти в депротонованому стані, але не у вигляді цвіттер-іона, а у вигляді аніона, як в основному, так і збудженому стані. Його спектральна область прояву сольватохромії від 913 нм у гексану до 564 нм у етеленгліколю охоплює ближню область ІЧ і всю область видимого спектра.

В основному стані Ind 2 від'ємний заряд локалізований на фенолятному атомі кисню, як і в Ind 1, в той час як в збудженому стані він рівномірно розподілений по двох відкритих нітрогрупах. Такий розподіл зарядів в основному і збудженому стані призводить до того, що за певних умов може відбуватися стабілізація як основного, так і збудженого стану Ind 2.

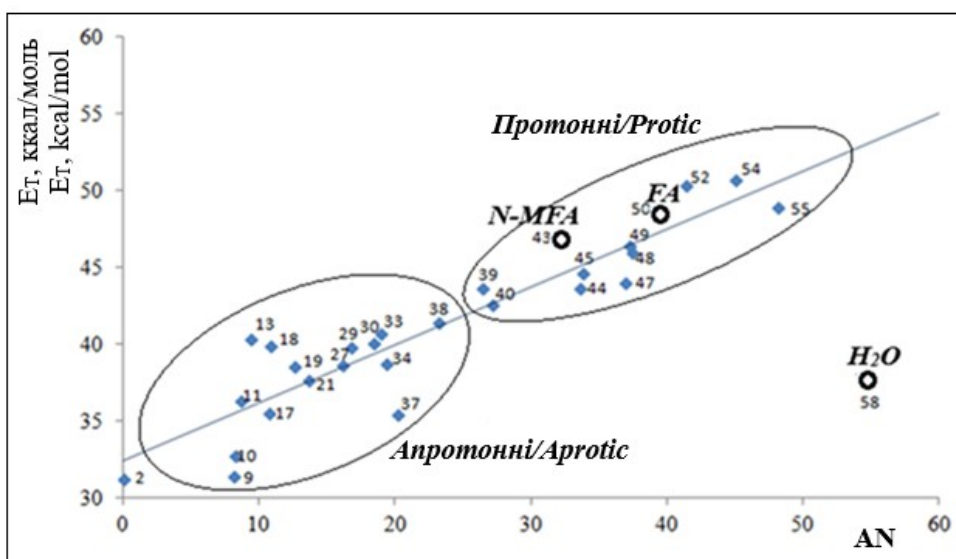


Рис. 5 Залежність параметра E_T для Ind 2 від AN чистих розчинників
 Fig. 5. Dependence of the E_T parameter for Ind 2 on AN of pure solvents

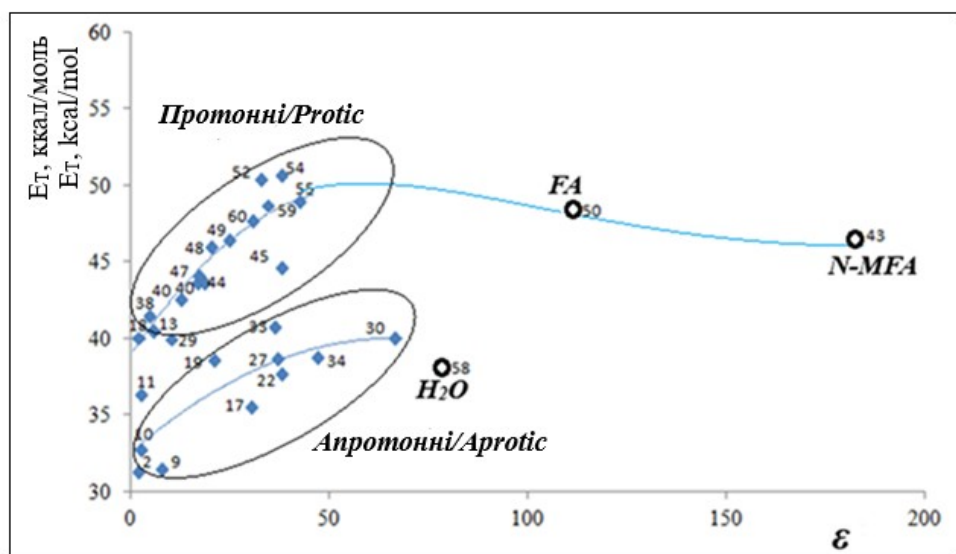


Рис.6 Залежність параметра E_T для Ind 2 від ϵ чистих розчинників
 Fig. 6. Dependence of the E_T parameter for Ind 2 on ϵ of pure solvents

Якщо це припущення правильне, то воно повинне знайти хоча б одне підтвердження серед великої кількості індивідуальних розчинників. На (Рис.5) представлена залежність параметра E_T для Ind 2 від AN, а на (Рис.6) від діелектричної проникності ϵ чистих розчинників. Ці залежності за формою кривих майже повністю співпадають з аналогічними для Ind 1, за винятком положення H_2O – вона явно випадає із загальної закономірності.

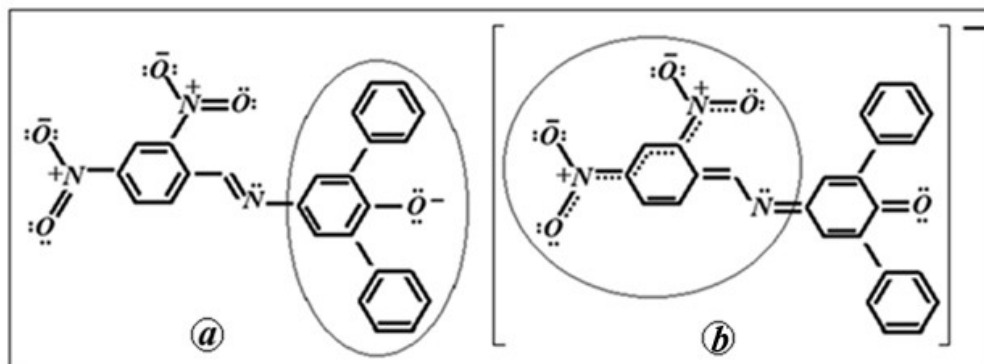


Рис. 7 Граничний розподіл від'ємного заряду та неподілених електронних пар в аніоні Ind 2 в основному (a) та збудженому (b) стані [2, 34]

Fig. 7 Limit distribution of negative charge and lone electron pairs in Ind 2 anion in the ground (a) and excited (b) state [2, 34]

Цей феномен автори [2] пояснили наступним чином. Теплота змішування, наприклад нітрометану з водою, є ендотермічна величина, тобто нітрогрупи в органічних сполуках майже не гідратуються. У зв'язку з цим в основному стані Ind 2 буде гідратуватися переважно по фенолятному атому кисню з координаційним числом гіпотетично не більшим 3 [35] (рис. 7a), утворюючи доволі стійкі Н-зв'язки. В той же час в збудженому стані нітро-фрагмент Ind 2 може гіпотетично приєднати до 11 молекул води (рис. 7б) з меншою енергією Н-зв'язків, але в сумі вони дають більший енергетичний ефект, що і пояснює аномально низький сольватохромний ефект для води. Таким чином, перехід із основного стану Ind 2 в збуджений у воді потребує менших енергетичних затрат, що зміщує сольватохромний ефект в довгохвильову область спектра і, відповідно, приводить до різкого зниження числового значення параметра $E_T(H_2O) = 38,1$.

На нашу думку, до вище сказаного слід також відзначити і той факт, що молекули води, маючи найменші лінійні розміри, в порівнянні з молекулами інших розчинників, не будуть створювати значних стеричних перешкод одна одній при максимальній гідратації компактного нітро-фрагмента Ind 2 в збудженому стані.

Вже при переході до розчинників, таких як MeOH, FA і N-MFA, лінійні розміри молекул яких дещо більші в порівнянні з H_2O , як видно з рис. 6 і 7, ніяких відхилень від загальних закономірностей не спостерігається. Це може бути пов'язано як зі зниженням їх електроноакцепторної здатності в порівнянні з H_2O приблизно на 20 % (зменшення AN), що призводить до послаблення Н-зв'язків при сольватації нітро-фрагмента Ind 2, так і зі зменшенням їх числа за рахунок можливих стеричних перешкод, які однозначно повинні виникати при зростанні лінійних розмірів молекул розчинників.

Сольватохромні ефекти Ind 1 і Ind 2 в змішаних водно-органічних розчинниках

Виявивши аномальний сольватохромний ефект Ind 2 у воді, автори [2] запропонували використати його для проведення дослідження сольватуючої здатності сумішей H_2O з MeOH, EtOH і n-PrOH в порівнянні з Ind 1.

Оскільки в ході проведення цих експериментів були отримані несподівані результати, ми їх повністю повторили в даній роботі. Це було зроблено з метою підтвердження наявності самого ефекту, з одного боку, і перевірки надійності методики наших досліджень, з другого. Отримані нами дані повністю і якісно і кількісно збіглися з даними [2], що наглядно видно з рис. 8.

Суміші води з одноатомними аліфатичними спиртами

Очікувано Ind 1 показав плавний характер зміни сольватуючої здатності сумішей зі зміною їх складів від одного чистого компонента до другого, оскільки сольватаційний центр тільки один – фенолятний атом кисню. Вплив властивостей органічного компонента на сольватуючу здатність водно-спиртових сумішей проявляється тільки в різному ступені увігнутості кривої $E_T(30)$ – склад по відношенню до осі абсцис та зростанні її нахилу в області складів багатих водою в ряду MeOH – t-BuOH.

Більш складними і мало очікуваними за формою, як для водно-спиртових, так і для інших досліджених нами бінарних сумішей (рис. 9-11), виявилися залежності E_T – склад. В досить широкій області складів, з великим вмістом органічного компонента, спостерігається плавне зростання E_T зі зростанням вмісту води в системі практично симбатно до зміни $E_T(30)$. Для нерозгалужених аліфатичних спиртів з вмістом води в системах до 50 мол. % E_T бінарної суміші змінюється всього на 1-2%, в порівнянні з E_T в чистих спиртах, що вказує на сольватацію Ind 2 в цій області складів виключно молекулами спиртів. Молекули H_2O в цій області складів ймовірно знаходяться в сольватах різного складу, що автоматично виключає їх гідроксильні групи із сольватаційного процесу Ind 2.

При деякому складі, характерному для кожної бінарної системи, незначні добавки води призводять до стрибкоподібного падіння E_T до значення, характерного для чистої води, яке при подальшому зростанні вмісту води залишається незмінним. Складається враження, що в бінарній системі з'являється “водоподібна” область, в якій вода за своїми структурними і сольватуючими характеристиками наближається до стану, характерного для чистої води.

В області складів від 50 мол. % води в бінарній системі і до складу, який відповідає стрибкоподібній зміні E_T , спостерігається його суттєве зростання в порівнянні зі значеннями для чистих спиртів.

Причина цього полягає в тому, що в цій області складів утворюються переважно гідрати спиртів різного складу, для утворення яких вода витрачає тільки одну OH-групу, в той час як на протоні іншої, за рахунок перерозподілу електронної густини, зростає додатний заряд, в порівнянні з вільною молекулою H_2O . Цей ефект напряму зв'язаний з електроно-донорними властивостями молекул спиртів, які в першу чергу визначаються індуктивним ефектом їх вуглеводневих радикалів. Поява додаткового додатного заряду на протоні вільної OH-групи молекули води підвищує її електроно-акцепторні властивості, що сприяє сольватації від'ємно зарядженого фенолятного атома кисню Ind 2, а отже і зростанню E_T .

Найменшим цей ефект повинен бути у сумішах H_2O з MeOH, оскільки його DN менше, ніж у води, більшим, і приблизно однаковим, у випадку з EtOH і n-PrOH, і ще більшим у випадку з i-PrOH і t-BuOH, що наглядно підтверджує рис.8.

В рамках запропонованого підходу до сольватохромних ефектів Ind 2 в водно-спиртових системах потрібно також дати пояснення щодо не монотонної зміни концентраційного інтервалу існування “водоподібної” області в бінарних сумішах води зі спиртами в ряду MeOH – t-BuOH.

Якщо ідеалізувати процес утворення гідратів спиртів за рахунок виключно донорно-акцепторної взаємодії при доволі високій їх стійкості, то можна прийти до висновку, що, за умови утворення ймовірно найскладнішого за складом гідрату $ROH \cdot (H_2O)_3$, при вмісті води в бінарній системі більше 75 мол. %, в ній повинні існувати вільні молекули води, які не входять в ці гідрати. Такі молекули води можуть взаємодіяти з гідратами або через молекули води в них, або за рахунок слабких ван-дер-ваальсових диполь-дипольних взаємодій. Враховуючи високі електроно-акцепторні і електро-донорні властивості молекул води, існує і третій процес – самоасоціація не зв'язаних молекул води в її агломерати.

Дійсно, в сумішах H_2O з MeOH нижча межа цієї області приходиться приблизно на 80 мол. % H_2O , а в сумішах з EtOH і n-PrOH приблизно на 95 мол. % H_2O , що зумовлено зростанням їх основності, в порівнянні з MeOH, і як наслідок виникнення додаткового диполь-дипольного зв'язування молекул води.

В сумішах води з i-PrOH і t-BuOH концентраційний інтервал існування “водоподібної” області збільшується, в порівнянні з сумішами води з n-PrOH, і його нижня межа становить приблизно 80 і 85 мол. % H_2O , відповідно. Причина цього, на нашу думку, обумовлена значним зростанням гідрофобного ефекту вуглеводневих радикалів цих спиртів, який нівелює вплив

зростання їх основності, за рахунок виштовхування молекул води із ближнього оточення цих радикалів. Це призводить до появи вільних молекул води, які можуть об'єднуватися в самоасоціати, при меншій її концентрації в сумішах.

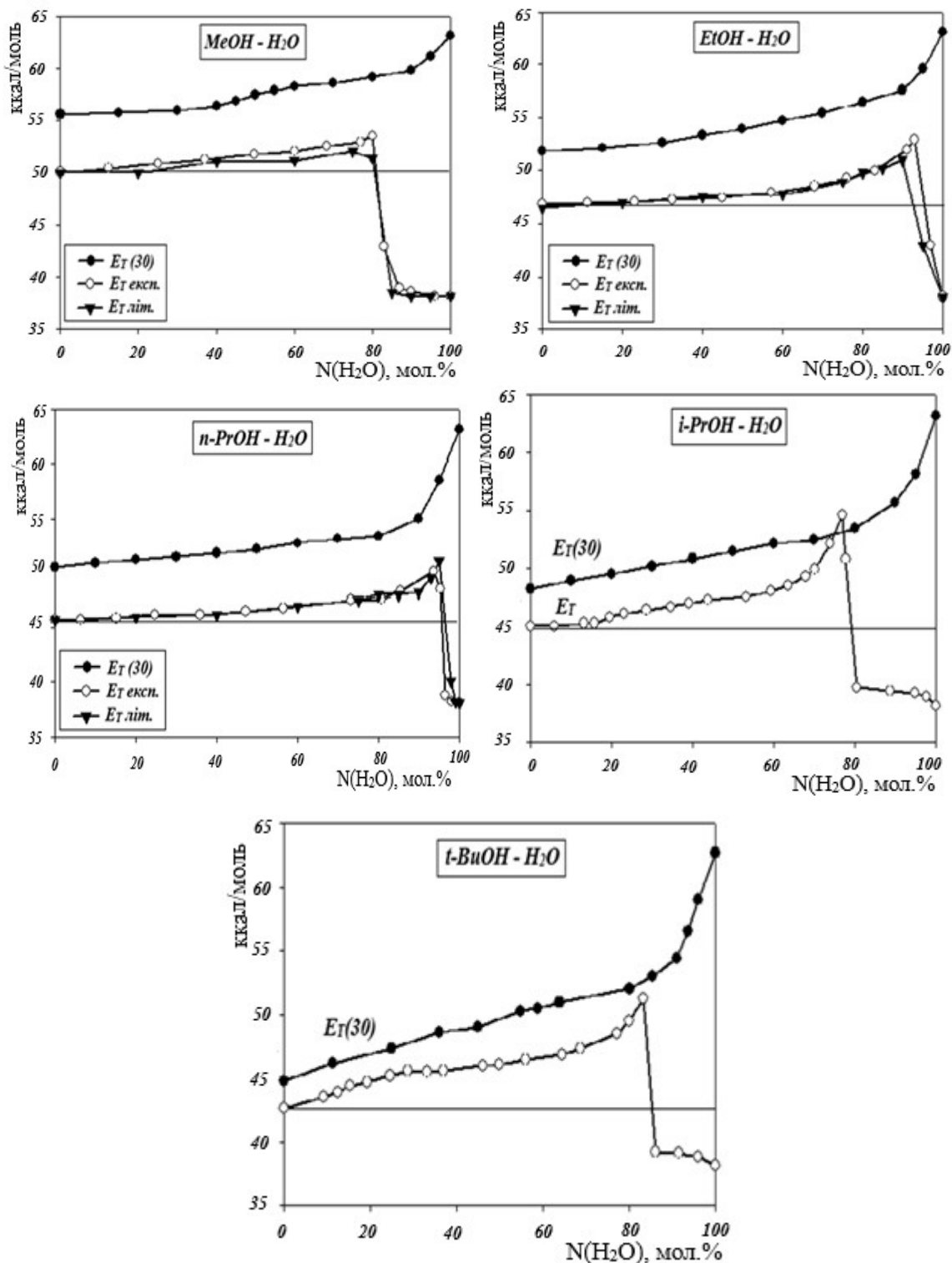


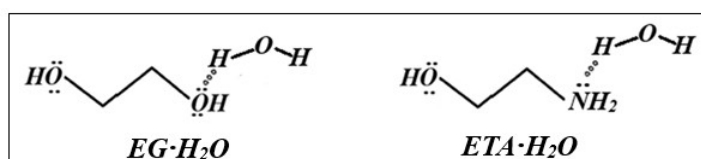
Рис. 8 Залежність параметра $E_T(30)$ для Ind 1 і E_T для для Ind 2 від складу сумішей H₂O з необмежено розчинними в ній аліфатичними спиртами. (E_T літ. взяті з [2])

Fig. 8. Dependence of the $E_T(30)$ parameter for Ind 1 and E_T for Ind 2 on the composition of H₂O mixtures with aliphatic alcohols unlimitedly soluble in it (E_T lit. taken from [2])

Суміші води з розчинниками з двома і трьома полярними функціональними групами

Сольватохромні ефекти для Ind 2 в бінарних сумішах води з органічними розчинниками з двома (EG, ETA) і трьома (Gly, DEG) функціональними групами (рис. 9) виявилися дуже схожими з аналогічними ефектами для систем з аліфатичними спиртами (рис. 8). Залежності E_T – склад для розчинників з двома функціональними групами за формою дуже схожі з такими ж для розгалужених аліфатичних спиртів, а з трьома – для нерозгалужених аліфатичних спиртів. В останньому випадку на залежностях E_T – склад в інтервалі складів від нуля до 50 мол. % H_2O параметр E_T має в межах похибки постійне значення, яке співпадає з його значенням в чистому органічному компоненті, в той час як для розчинників з двома функціональними групами він плавно зростає.

Таким чином, в системах з EG і ETA вже при незначних добавках H_2O з'являються сольватуючі агенти, які краще сольватує Ind 2, в порівнянні з чистим органічним компонентом. Можна припустити, що в якості таких агентів можуть виступати лінійні асоціати $H_2O \cdot L$, утворені за рахунок міжмолекулярного Н-зв'язку, в яких одна гідроксильна група молекули води вільна і за рахунок перерозподілу електронної густини проявляє кращу сольватуючу здатність.

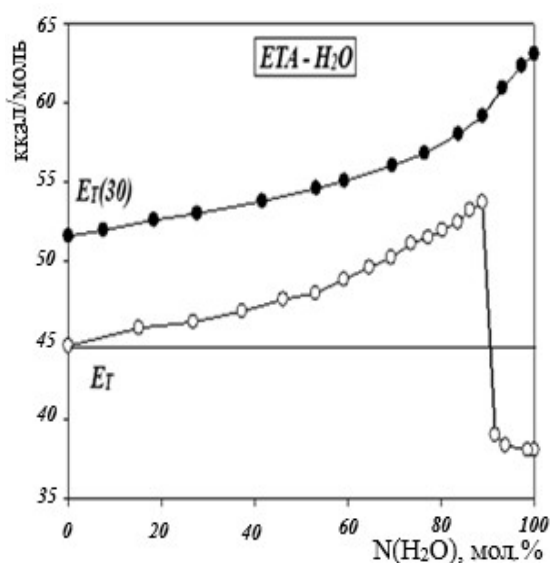
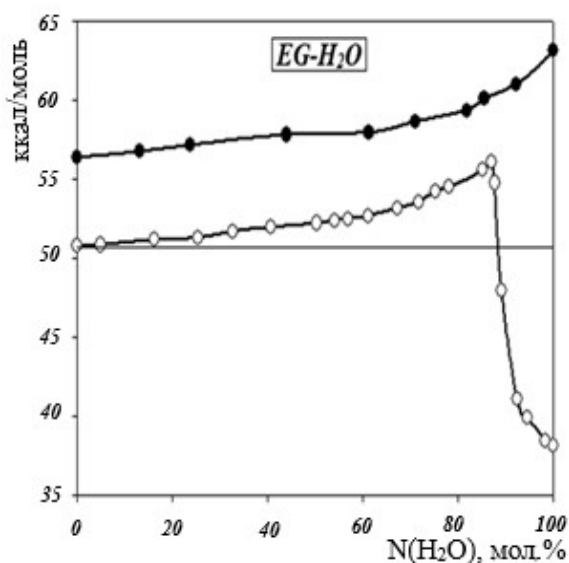


Оскільки міцність зв'язку в амонієвих асоціатах значно більша в порівнянні з оксонієвими, то сольватуюча здатність вільних OH-груп в $ETA \cdot H_2O$ повинна бути вищою ніж в $EG \cdot H_2O$, в порівнянні з чистим органічним компонентом, що і підтверджує експеримент.

В системах з Gly і DEG молекули води до її концентрації в бінарних системах 50 мол. % повністю виключені із процесу сольватації Ind 2, оскільки E_T в цьому інтервалі концентрацій залишається незмінним.

На нашу думку, це може бути наслідком утворення стійких циклічних асоціатів, в яких обидві гідроксильні групи води будуть зв'язані, а третя OH-група в Gly і друга в DEG залишаться такими як і в чистих розчинниках, що ніяким чином не буде впливати на сольватуючу здатність цих сумішей, а отже і E_T буде залишатися незмінним, як в чистих розчинниках.

При концентрації води в цих сумішах більше 50 мол.%, окрім циклічних, можливо будуть утворюватися і ланцюгові асоціати, що призведе до зростання сольватуючої здатності сумішей і, як наслідок, ріст E_T .



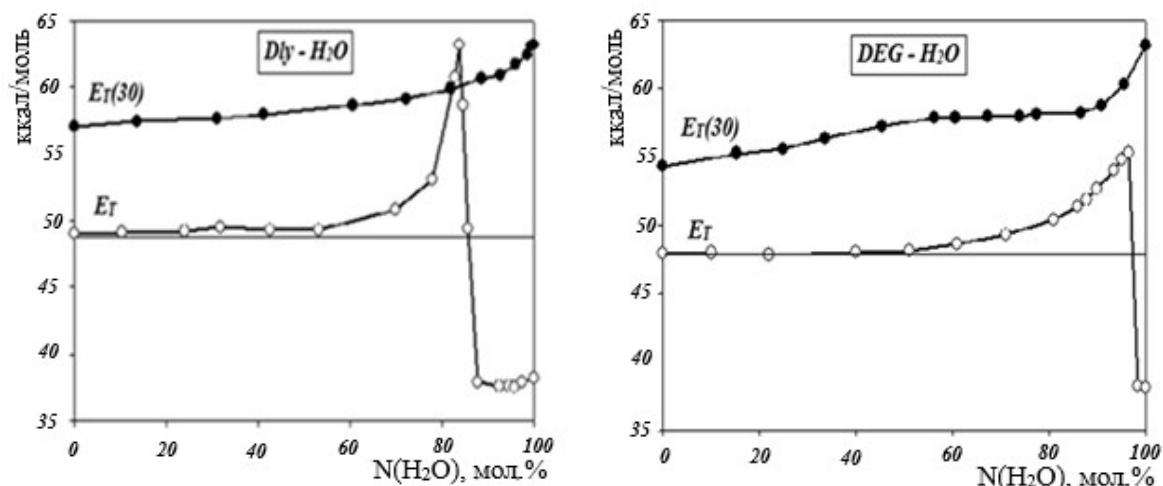


Рис. 9 Залежність параметра $E_T(30)$ для Ind 1 і E_T для Ind 2 від складу сумішей H_2O з органічними розчинниками з двома і трьома полярними функціональними групами

Fig. 9. Dependence of the $E_T(30)$ parameter for Ind 1 and E_T for Ind 2 on the composition of H_2O mixtures with organic solvents with two and three polar functional groups

Суміші води з деякими амідами

На основі сольватохромних ефектів Ind 1 і Ind 2 в чистих амідах (рис. 1-4), FA і MFA слід відносити до групи протонних розчинників, а DMFA, DMAA і HMPTA – до апротонних. В порівнянні з водою всі аміди проявляють більш слабкі електронно-акцепторні властивості, але при цьому являються більш сильними електронно-донорами, що сприяє утворенню міжмолекулярних асоціатів в їх сумішах.

Для утворення асоціатів амід-вода молекули води надають тільки одну ОН-групу, в той час як друга залишається вільною і може більш ефективно сольватувати сольватохромний індикатор, в порівнянні з чистим амідом. Найменше цей ефект повинен проявлятися в сумішах H_2O -FA, оскільки її компоненти характеризуються майже однаковими електронно-акцепторними і електронно-донорними властивостями, і її сольватуєча здатність повинна наближатися до адитивної величини між сольватуєчою здатністю FA і H_2O . Це припущення безпосередньо підтверджує існування майже ідеальної лінійної залежності як для $E_T(30)$, так і E_T від складу сумішей H_2O -FA (рис. 10).

Для сумішей води з N-метил заміченими амідами адитивність їх сольватуєчої здатності вже не виконується навіть у MFA. Причина цього, в першу чергу, полягає в зменшенні електронно-акцепторних властивостей молекул в ряду MFA-DMFA-DMAA-HMPTA, що призводить до значного падіння їх сольватуєчої здатності по відношенню до Ind 2, в порівнянні з FA і H_2O . Також слід відзначити, що в цьому ряді зліва направо зростають лінійні розміри молекул і їх гідрофобність за рахунок збільшення кількості вуглеводневих радикалів. В сукупності ці три фактори призводять до відхилення значень E_T від адитивних величин та розширення концентраційного інтервалу існування “водоподібної” області в змішаному розчиннику.

Суміші води з деякими апротонними розчинниками різної природи

Для дослідження впливу природи апротонних розчинників, а саме природи їх функціональних груп, на сольватохромні ефекти Ind 1 і Ind 2 в сумішах з водою були вибрані Dox, AC, ACN і DMSO. Їх вибір був обумовлений двома факторами:

- молекули цих розчинників мають приблизно однакові електронно-акцепторні і електронно-донорні властивості;
- молекули цих розчинників мають приблизно однакові геометричні розміри і не проявляють значної гідрофобності.

Результати досліджень сольватохромних ефектів в цих чотирьох бінарних системах представлені на рис. 11 у вигляді залежностей $E_T(30)$ і E_T від їх складу. Якщо не звертати увагу на деякі відмінності у формі представлених кривих, то можна констатувати, що сольватохромні

ефекти індикаторів в цих системах однакові, тобто вплив природи функціональних груп апротонних розчинників на них мінімальний.

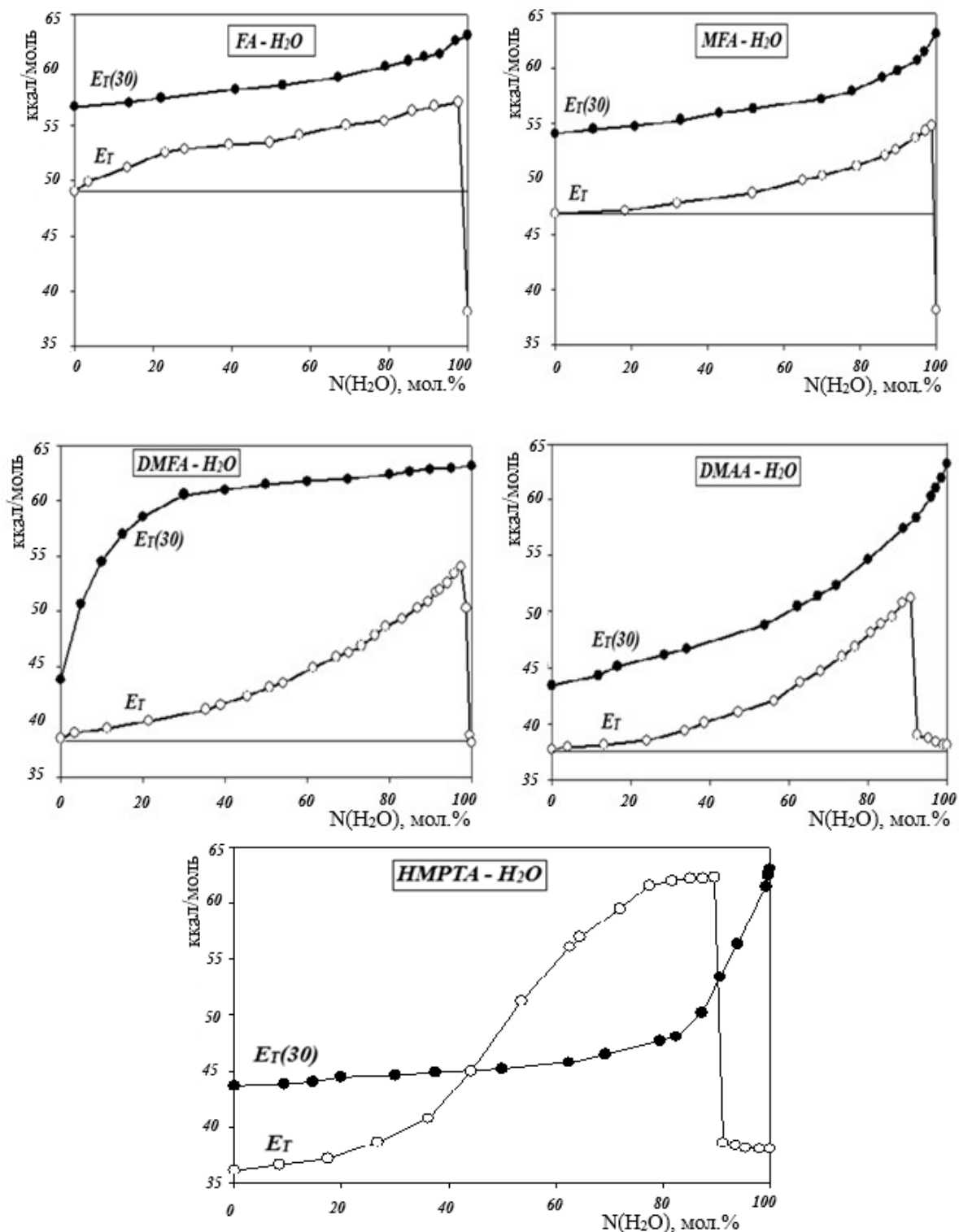


Рис. 10 Залежність параметра E_T(30) для Ind 1 і E_T для для Ind 2 від складу сумішей H₂O з деякими N-метил заміщеними амідами.

Fig. 10. Dependence of the E_T(30) parameter for Ind 1 and E_T for Ind 2 on the composition of H₂O mixtures with some N-methyl substituted amides.

Кількісно цей висновок знаходить підтвердження в тому, що концентраційний інтервал існування “водоподібної” області майже однаковий в цих системах (приблизно від 95 мол. % H_2O), а значення E_T в максимумі складає приблизно 52.

Останнє вказує на те, що в сумішах, які відповідають максимуму на кривих E_T -склад будова сольватної оболонки навколо іона індикатора абсолютно повинна бути однаковою у всіх системах не залежно від природи другого компонента. Така ситуація може реалізуватися тільки в одному випадку, коли сольватна оболонка іона індикатора в максимумі буде складатися виключно із молекул води, так само як і в “водоподібній” області.

Це може свідчити про те, що у аніонів Ind 2 існують дві різні первинні гідратні оболонки, яким притаманні різні сольватохромні ефекти: в точці максимуму на залежності E_T -склад гідратна оболонка формується навколо аніона Ind 2 в основному стані, в той час як у “водоподібній” області – навколо аніона Ind 2 в збудженому стані.

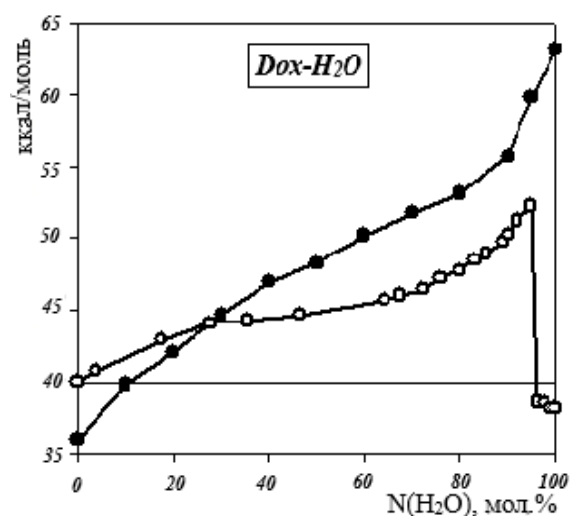
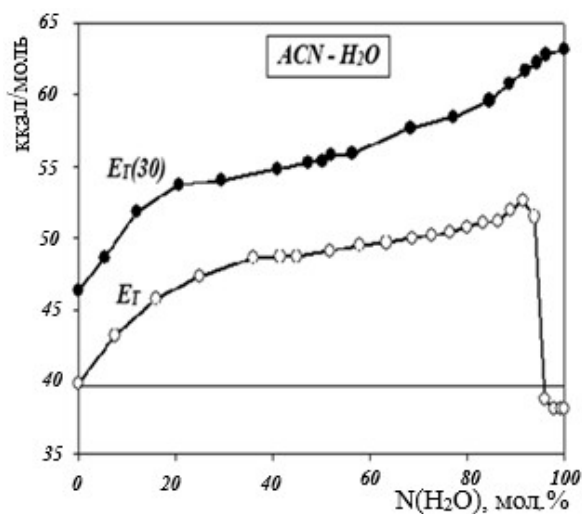
Перехід між цими двома гідратованими формами аніона відбувається при незначній зміні складу змішаного розчинника приблизно в межах 1-2 мол. %. Автори [2], які першими виявили цей ефект для трьох водно-спиртових систем, зазначили, що його можна вважати першим реально реалізованим сольватохромним перемикачем частоти випромінювання розчинами, який працює за рахунок незначної зміни складу водно-органічної суміші.

За їх оцінками, це перемикання відбувається від 750 нм для чистої води до 550, 560 і 560 нм для сумішей води з MeOH, EtOH і *n*-PrOH, відповідно. Отримані нами дані дають оцінку в 534, 539, 572, 524 і 558 нм, відповідно для MeOH, EtOH, *n*-PrOH, *i*-PrOH і *t*-BuOH. Деякі розбіжності для перших трьох представників ряду водорозчинних спиртів, пов'язані в основному з проблемою експериментального визначення положення максимуму на залежності E_T -склад для Ind 2.

Не дивлячись на це, можна стверджувати, що водно-спиртові суміші дають можливість перемикати випромінювання із червоної області видимого спектра (630-780 нм) в зелену (500-570 нм) при додаванні органічного компонента, і навпаки - при додаванні води.

Для сумішей води з органічними компонентами з двома і більшим числом функціональних груп наші дані дають оцінку в перемиканні від 750 нм для чистої води до 510, 517, 532 і 453 нм для EG, DEG, ETA і Gly, відповідно. Таким чином, водні розчини перших трьох речовин цього ряду також дають можливість перемикати випромінювання із червоної області видимого спектра в зелену, а водні розчини Gly - в синю (440-500 нм).

Для сумішей води з деякими амідами різного ступеня заміщення наші дані дають оцінку в перемиканні від 750 нм для чистої води до 501, 522, 530, 559 і 459 нм для FA, MFA, DMFA, DMAA і НМРТА, відповідно. Таким чином, водні розчини FA дають можливість перемикати випромінювання із червоної області видимого спектра в синє-зелену (~500 нм), MFA, DMFA і DMAA – в зелену, а НМРТА – в синю.



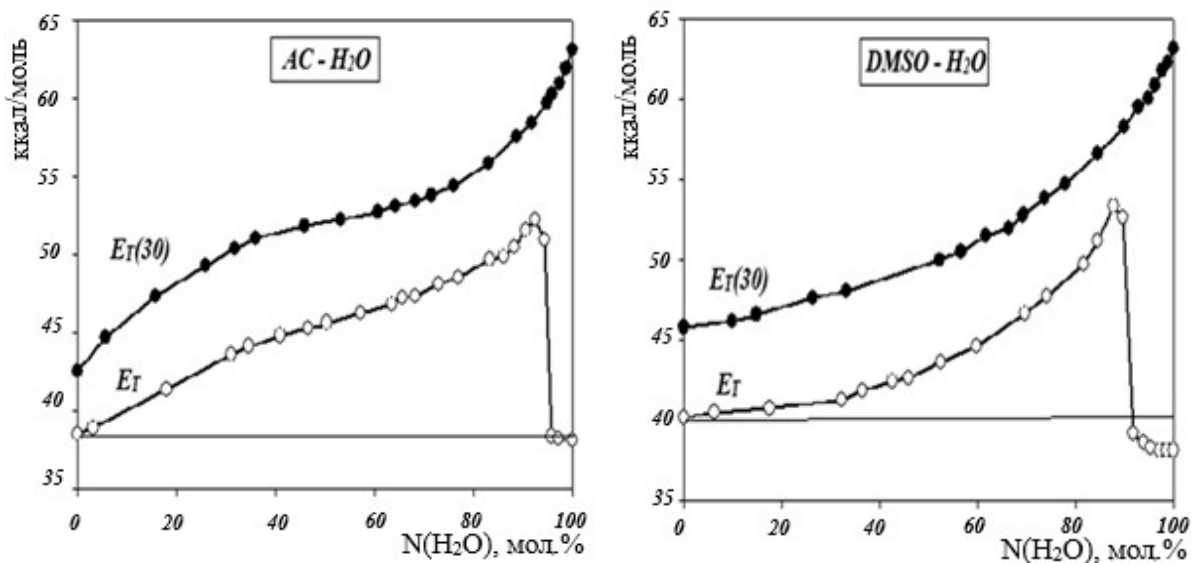


Рис. 11 Залежність параметра $E_T(30)$ для Ind 1 і E_T для Ind 2 від складу сумішей H_2O з деякими апротонними розчинниками різної природи

Fig. 11. Dependence of the $E_T(30)$ parameter for Ind 1 and E_T for Ind 2 on the composition of H_2O mixtures with some aprotic solvents of various nature

Для сумішей води з класичними апротонними розчинниками наші дані дають оцінку в перемиканні від 750 нм для чистої води до 544, 544, 536 і 548 нм для AC, ACN, DMSO і Dox, відповідно. Таким чином, водні розчини цих речовин дають можливість перемикаати випромінювання із червоної області видимого спектра в зелену.

Результати даного дослідження вказують на реальну можливість створення рідких активних середовищ, довжина хвилі випромінювання яких може легко дискретно змінюватися за рахунок незначної зміни складу водно-органічного середовища, а не за рахунок заміни барвника.

Висновки

1. Сольватохромні ефекти Ind 1 і Ind 2 в чистих розчинниках проявляють приблизно однакові закономірності при переході від одного розчинника до іншого, за виключенням H_2O , для якої він аномально малий в термінах E_T : для Ind 2 $E_T = 38,1$, в порівнянні з Ind 1 для якого $E_T(30) = 63,1$. Ця аномалія обумовлена різним механізмом гідратації цих індикаторів: Ind 1 гідратується в основному стані, в той час як Ind 2 - в збудженому, що енергетично значно полегшує відповідний електронний перехід і стабілізує цей стан.

2. Аномальний сольватохромний ефект Ind 2 в чистій воді чітко проявився при дослідженні сольватохромних ефектів в 18 бінарних сумішах води з органічними розчинниками різної природи. У той час як залежність $E_T(30)$ для Ind 1 від складу водно-органічної суміші має вигляд плавної, злегка випуклої до осі складів кривої, залежність E_T -склад для Ind 2 має складний вид з різким, стрибкоподібним падінням значення E_T при певному вмісту води в суміші, різному для кожної системи, до значення 38,1, характерного для чистої води. Склад суміші, при якому відбувається це стрімке падіння значення E_T , складним чином залежить від донорно-акцепторних властивостей, геометричних розмірів та гідрофобності молекул органічного компонента. В водно-органічних сумішах такий перехід можливий тільки у випадку визнання мікрогетерогенної структури сумішей, багатих водою, в яких вода в мікро областях зберігає структуру і гідратуючу здатність, характерну для чистої води. Тільки в цьому випадку різке падіння значення E_T можна пов'язати з перетворенням гідратної оболонки навколо Ind 2 в основному стані в максимумі на залежності E_T - склад, в гідратну оболонку навколо Ind 2 в збудженому стані, характерну для чистої води.

3. Наявність в водно-органічних сумішах складів, при яких відбувається різке падіння значень E_T при незначній зміні їх складу, в майбутньому може знайти практичне застосування при створенні активних рідких середовищ в фотониці, які можна буде легко переналаштувати

на різні довжини хвиль випромінювання простою зміною складу бінарного водно-органічного розчинника без заміни барвника.

Подяки

Автори дякують професору Миколі О. Мчедлову-Петросяну за надану можливість для проведення спектральних досліджень.

Конфлікт інтересів: Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

Внесок авторів: Є. О. Сергеева: Дослідження (13 бінарних систем), візуалізація, написання – оригінальний варіант. А. О. Волканова: Дослідження (5 бінарних систем), візуалізація, аналіз літературних даних, написання – оригінальний варіант. С. М. Кійко: Концептуалізація, візуалізація, написання – рецензування та редагування.

Список літератури

1. Dimrot K., Reichard Chr., Sripmann Th.und Bohlmann F. Über Pyridinium-n-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln. *Annalen der chemie* **1963**, 661(1), 1-37. <https://doi.org/10.1002/JLAC.19636610102>
2. Nandi L., Facin F., Marini V. [et.al.] Nitro-Substituted 4-[(Phenylmethyl)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>
3. Reichardt C. and Harbusch-GoErnert E. Über Pyridinium-N-phenolat-Betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln, X. Erweiterung, Korrektur und Neudefinition der E_T -Lösungsmittelpolaritätsskala mit Hilfe eines lipophilen penta-*tert*-butyl-substituierten Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffes Liebigs *Ann. Chem.* **1983**, 5, 721-743. <https://doi.org/10.1002/jlac.198319830502>
4. Laurence C., Nicolet P., Reichardt C. Classification of organic solvents based on correlation analysis of solvent-dependent properties. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, 1, 125–130. (Статті не присвоєний DOI)
5. Laurence C., Nicolet P., Lucon M., and Reichardt C. Polarité et acidité de solvants: nouvelle échelle de solvatochromie". *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, 6, 1001-1008. (Статті не присвоєний DOI)
6. Reichardt C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 8, 2319-2358. <https://doi.org/10.1021/cr00032a005>
7. Ceryn-Carrasco Jos P., Jacquemina D., Laurencea Chr., Planchata A., Reichardt Chr. and Srandid Kh. Solvent polarity scales: determination of new $E_T(30)$ values for 84 organic solvents, *J. Phys. Org. Chem.* **2014**, 27(6), 512-518. <https://doi.org/10.1002/poc.3293>
8. Dimroth K., Reichardt C. Die colorimetrische Analyse binärer organischer Lösungsmittelgemische mit Hilfe der Solvatochromie von Pyridinium-N-phenolbetainen. *Z. Anal. Chem.* **1966**, 215(5), 344–353. <https://doi.org/10.1007/BF00510433>
9. Maksimović Z. B.; Reichardt C.; Spirić A. Determination of Empirical Parameters of Solvent Polarity E_T in Binary Mixtures by Solvatochromic Pyridinium-N-phenolate Betaine Dyes. *Z. Anal. Chem.* **1974**, 270, 100–104. <https://doi.org/10.1007/BF00434059>.
10. Beaumont T. G. and Davis K. M. C. Charge-transfer complexes. Part VI. Solvent shifts of the charge-transfer bands of complexes involving organic ions as donors and acceptors. *J. Chem. Soc. Part B*, **1968**, 10101014. <https://doi.org/10.1039/J29680001010>
11. Koehler W., Froelich P., and Radeaglia R. Z. Korrelation der chemischen Verschiebung der Wasserprotonen im NMR-Spektrum von Aceton-, 1,4-Dioxan- und Tetrahydrofuran-Wasser-Gemischen mit empirischen Parametern der Lösungsmittelpolarität. *Phys.Chem. (Leipzig)*, **1969**, 242(3/4), 220-222. <https://doi.org/10.1515/zpch-1969-24227>
12. Tamura K., Ogo Y., and Imoto T. The Reaction of Trialkyl Phosphites with High Pressure. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1973**, 46(10), 2988–2993. <https://doi.org/10.1246/bcsj.46.2988>

13. Kosower E. M., Dodiuk H., Tanizawa K., Ottolenghi M. and Orbach N. Intramolecular donor-acceptor systems. Radiative and nonradiative processes for the excited states of 2-N-arylamino-6-naphthalenesulfonates. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97(8), 2167-2178. <https://doi.org/10.1021/ja00841a030>
14. Reichardt C.: Empirical Parameters of Solvent Polarity and Chemical Reactivity /C. Reichardt//Molecular Interactions /ed. by H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas. – Chichester : Wiley. **1982**, 3, 241–282.
15. Marcus, Y. Ion Solvation / Y. Marcus. - New York : Wiley-Interscience, **1985**. - 306 p. - Chapter 7, Table 7.3, p. 188.
16. Krygowski T. M., Wrona P. K., Zielkowska U., and Reichardt C., Empirical parameters of lewis acidity and basicity for aqueous binary solvent mixtures. *Tetrahedron* **1985**, 41(20), 4519-4527. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)82346-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)82346-2)
17. De Vijlder M. Alternative Experimental Determination of Empirical Solvent Parameters in Highly Aqueous Water-Alcohol Systems. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1982**, 91(11), 947-948 . <https://doi.org/10.1002/bscb.19820911108>
18. Haak J. R. and Engberts J. B. F. N. Kinetic evidence for a critical hydrophobic interaction concentration. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108(7), 1705–1706. <https://doi.org/10.1021/ja00267a059>
19. Johnson B. P., Khaledi M. G., and Dorsey J. G. J. Solvatochromic solvent polarity measurements and selectivity in reversed-phase liquid chromatography. *Chromatogr.* **1987**, 384(2), 221-230 . [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)94673-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)94673-4)
20. Hammack W. S., Hendrickson D. N., and Drickamer H. G. Pressure-induced solvatochromism of the charge-transfer transitions in pyridinium betaines. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93(9), 3483-3487. <https://doi.org/10.1021/j100346a025>
21. Balakrishnan S. and Easteal A. Empirical polarity parameters for some binary solvent mixtures. *Aust. J. Chem.* **1981**, 34(5), 933-941. <https://doi.org/10.1071/CH9810933>
22. Balakrishnan S. and Easteal A. Intermolecular interactions in water + acetonitrile mixtures : Evidence from the composition variation of solvent polarity parameters. *Ibid.*, 943-947 <https://doi.org/10.1071/CH9810943>
23. Langhals H. Die Beschreibung der Polarität von Alkoholen als Funktion ihres molaren Gehalts an OH-Gruppen. *Nouv. J. Chim.* **1982**, 6, 265-267. <https://doi.org/10.5282/ubm/epub.3711>
24. Langhals H. Beschreibung der Lösungsmittelpolarität von Alkoholen als Funktion ihres Gehalts an OH-Gruppen. *Ibid.* **1981**, 5, 511-514. <https://doi.org/10.5282/ubm/epub.3710>
25. Koppel, I. A.; Koppel, J. B. E_T Parameters of Some Binary-Mixtures of Hydroxylic and Aprotic-Solvents. *Organic Reactivity* **1983**, 20(4), 547–560. (Статті не присвоєний DOI)
26. Elias H., Gumbel G., Neitzel S. and Volz H. Polarität binärer Lösungsmittelgemische: Bestimmung von $E_T(30)$ -Werten und Korrelation mit kinetischen Lösungsmittel-Effekten. *Z. Anal. Chem.* **1981**, 306, 240-244. <https://doi.org/10.1007/BF00635517>
27. Bekárek V., Nevěčná T. A study of the medium effect of mixed solvents; The cyclohexane-acetone system. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1985**, 50(9), 1928–1934. <https://doi.org/10.1135/cccc19851928>
28. Bekárek V., Nevěčná T. A study of the medium effect of mixed solvents; The benzene-acetonitrile system. *Ibid.* **1986**, 51, 2071-2076. <https://doi.org/10.1135/cccc19862071>
29. Bekárek V., Nevěčná T. A study of the medium effect of mixed solvents; The cyclohexane-nitrobenzene system. *Ibid.* **1986**, 51, 1942-1947. <https://doi.org/10.1135/cccc19861942>
30. Hicks J., Vandersall M., Babrogic Z. and Eisenthal K. B. Picosecond laser studies of the dynamics of photoisomerization. *Chemical Physics Letters* **1985**, 116(1), 18-24. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)80117-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)80117-2)
31. Nagy P. and Herzfeld R. Determination of Lewis acidity and basicity parameters E_T^N and B_{KT} in ethanol-cyclohexane and ethanol-benzene mixtures. *Acta Universitatis Szegediensis, Acta Physica et Chimica* **1985**, 31(3-4), 735-742. (Статті не присвоєний DOI)
32. Langhals H. Polarity of liquid mixtures with components of limited miscibility. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27(3), 339-342. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)84012-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)84012-5)
33. H. Langhals: Description of Properties of Binary Solvent Mixtures, in R. I. Zalewski, T. M. Krygowski, and J. Shorter (eds.): *Similarity Models in Organic Chemistry, Biochemistry, and*

- Related Fields, Elsevier, Amsterdam, 1991, Chapter 6, p. 283. <https://epub.ub.uni-muenchen.de/3733/1/3733.pdf>
34. Сергєєва Є. О., Захаров А. Б., Кійко С. М. Особливості сольватохромії 4-[[[(2,4-динітрофеніл)метилєн]іміно-2,6-дифеніл]фєнолу та барвника Райхардта. DFT розрахунки. Вісник Харківського національного університету, серія "Хімія" **2022**, вип. 38 (61), С.23-30 <https://doi.org/10.26565/2220-637X-2022-38-03>
35. Ye. O. Serhieieva, Ya. V. Kolesnik, S.M. Kiyko and M.S. Pomaz. Theoretical Study of Reichardt's Dyes and 4-[[[(2,4-Dinitrophenyl)methylene]imino-2,6-diphenyl]phenol in Aqueous Solution by the Method of Quantum Chemical Calculations and Molecular Dynamics Simulation. Journal of Drug Design and Discovery Research **2024**, 5(2), 190-200. ISSN:2640-6151 (Статті не присвоєний DOI)

Received 31.03.2026

Revised version 07.05.2026

Accepted 15.05.2026

Published 29.05.2026

Ye. O. Serhieieva, A. O. Volkanova, S. M. Kiiko. Solvatochromic effects of Reichardt's dyes and 4-[[[(2,4-dinitrophenyl)methylene]imino-2,6-diphenyl]phenol in individual solvents and aqueous-organic mixtures: structural features of aqueous solvents of non-electrolytes

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

The solvatochromic effects of 2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl) phenolate (Ind 1) and 4-[[[(2,4-dinitrophenyl)methylene]imino-2,6-diphenyl]phenol (Ind 2) were studied in 28 individual solvents and in 16 binary aqueous-organic mixtures.

It was found that in individual solvents, Ind 1 and Ind 2 show approximately the same nature in of the change in the solvatochromic effects when passing from one solvent to another, with the exception of water, in which Ind 2 shows an anomalously small solvatochromic effect, as compared with Ind 1. This anomaly is due to the fact that water can stabilize the excited state of Ind 2 because of hydration, while in Ind 1, only the ground state is stabilized.

It was found that in binary aqueous-organic mixtures, Ind 1 is not very suitable for studying their solvating ability, while Ind 2 shows a specific feature – a sharp drop in E_T at a certain concentration to values characteristic of pure water. It was assumed that the constant value of E_T after a sharp drop is associated with the possible existence of a micro-heterogeneous structure of a binary mixture at these compositions with micro-areas of water, in which both the structural (H-bonds) and hydration properties of pure water are preserved.

The sharp drop of E_T can be explained by the change in the hydration shell around the phenolate oxygen atom in the ground state at the maximum dependence on the hydration shell around the nitro fragment in the excited state, which is characteristic of pure water.

Keywords: solvatochromic indicators, solvatochromic effects, solvating ability, solvatochromic shifters, binary solvents, selective solvation.

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest.

Author's contribution: Ye. O. Serhieieva: Studies (13 binary systems), visualization, writing – original version. A. O. Volkanova: Studies (5 binary systems), visualization, analysis of literature data, writing – original version. S. M. Kiiko: Conceptualization, visualization, writing – reviewing and editing.

Надіслано до редакції 31.03.2026

Надіслано кінцеву версію 07.05.2026

Прийнято до публікації 15.05.2026

Опубліковано 29.05.2026

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 46 (69), 2026