

# ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ БАРВНИКІВ РАЙХАРДТА ТА 4-[[2,4- ДИНІТРОФЕНІЛ)МЕТИЛЕН]ІМІНО-2,6-ДИФЕНІЛ]ФЕНОЛА

Сергєєва Євгенія Олександрівна,  
аспірант 4-го року навчання, [y.o.serhieieva@karazin.ua](mailto:y.o.serhieieva@karazin.ua)  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Україна

Захаров Антон Борисович,  
кандидат хімічних наук, доцент, [abzakharov@karazin.ua](mailto:abzakharov@karazin.ua)  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Україна

Кійко Сергій Михайлович,  
Кандидат хімічних наук, доцент, [s.m.kiyko@karazin.ua](mailto:s.m.kiyko@karazin.ua)  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Україна

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**) (рис. 1) або його похідним. [1] 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 зміною дипольного моменту молекули індикатора на 22 **D**, що дозволяє навіть візуально спостерігати ці ефекти у видимій області спектра. [2] Але у зв'язку з тим, що **Ind 1** не є інформативним у питанні міжмолекулярної взаємодії, були здійснені спроби синтезу нових сольватохромних індикаторів з двома різними сольватаційними центрами в основному та збудженому стані з приблизно тією ж областю прояву сольватохромії, як і у **Ind 1**.

Такий індикатор був синтезований у 2012 р. групою бразильських вчених [3](4-[[2,4-динітрофеніл)метилен]іміно-2,6-дифеніл]фенол – 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 **УФ** спектра (від 563 до 913 **нм**) при переході із основного в збуджений стан (рис. 2).

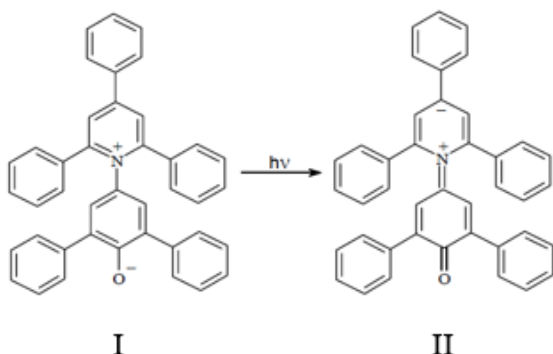


Рис. 1 Основний (I) і збуджений (II) стан **Ind 1** [1]

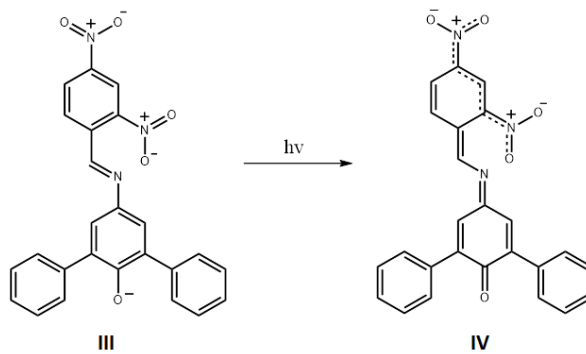


Рис. 2 Основний (III) і збуджений (IV) стан **Ind II** [3]

Задачею даної роботи було дослідження молекулярних орбіталей **Ind 1** та **Ind 2**. Для цього були досліджені **HOMO** та **LUMO** орбіталі обох барвників за допомогою **DFT** розрахунків [4]. Результати наведені на рис. 3 – 4.

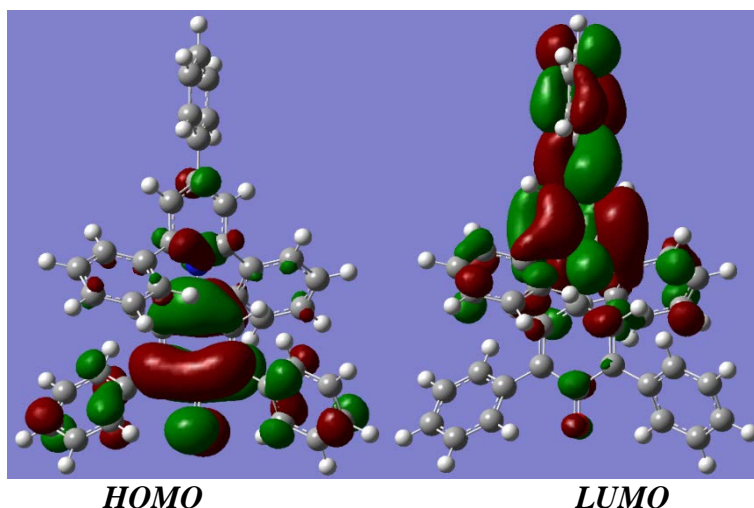


Рис. 3 Структури *HOMO* та *LUMO* орбіталей *Ind 1*

Виходячи з результатів *DFT* розрахунків [4] для основного стану *Ind 1* (структури *HOMO* та *LUMO* орбіталей запропоновані на рис. 3) можна прийти до висновку, що орбіталі, які знаходяться поблизу щілини, локалізовані принципово на різних фрагментах (*HOMO* переважно локалізована на «донорному» фенолятному фрагменті, в той час як *LUMO* в більшій мірі розташована на «акцепторній» частині барвника). Розмір щілини *HOMO-LUMO* складає 3.7 eV. Згідно з результатами *TD-DFT* розрахунків, перехід у збуджений стан є одноелектронним, при цьому домінуючою конфігурацією хвильової функції збудженого стану відповідає переходу між верхньою заповненою та нижньою вакантною *MO*. 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.

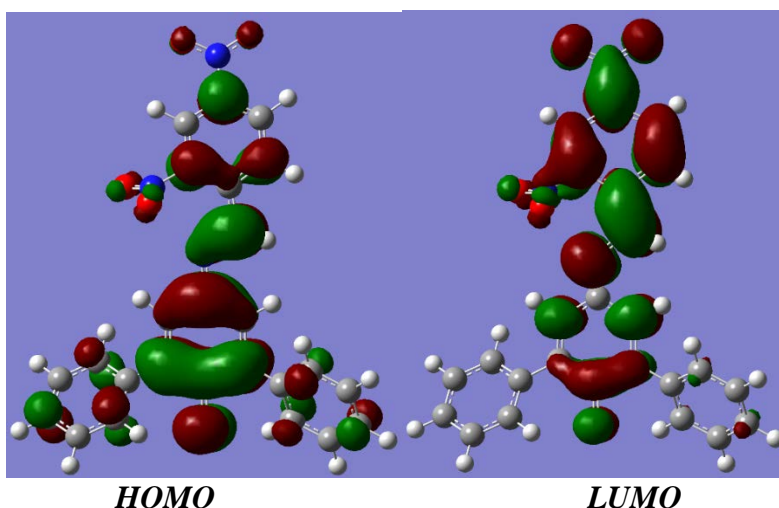


Рис. 4 Структури *HOMO* та *LUMO* орбіталей *Ind 2*

На рис. 4, аналогічно випадку з *Ind 1*, запропоновані структури *HOMO* та *LUMO* для *Ind 2* [4]. На відміну від випадку, що спостерігається для *Ind 1* аналіз хвильової функції 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 є одноелектронним й домінуюча конфігурація відповідає переходу між **HOMO** та **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 фенолятний та нітрогенвмістний фрагменти є взаємозамінними в процесі сольватації – тобто два центри по черзі взаємодіють з молекулами розчинника в залежності від умов.

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

На основі цього можна зробити припущення, що стабілізація основного стану цих індикаторів буде змінюватися симбатно при переході від одного індивідуального розчинника до іншого.

1. Karl Dimrot, Christia Rneichard, Theodor Sripemann und Ferdinand Bohlmann. Uber pyridinium-n-phenol-betaine und ihre verwendung zur charakterisierung der polaritat von losungsmitteln. Annalen der chemie band 661. 1963.

2. Cr. Reihardt Solvatochromic behavior of 1-(p-dimethylaminophenil)-2-nitroethylen in solvent mixtures composed of amides and hidoxilic solvents. Jornal of molecular liquids 2003, 150, 141-167.

3. L. Nandi, F. Facin, V. Marini [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.

4. Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks [et all] Wallingford CT, 2010.