

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СОЛЬВАТОХРОМІЇ 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
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Україна

Колесник Ярослав Валентинович,
кандидат хімічних наук, доцент, ykolesnik@karazin.ua
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Україна

Кійко Сергій Михайлович,
кандидат хімічних наук, доцент, s.m.kiyko@karazin.ua
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Україна

Дана робота є частиною запланованих досліджень полярності змішаних розчинників різної природи з використанням барвників Райхардта (далі **Ind I**) [1](рис. 1) та 4-[[[(2,4-динітрофеніл)метилен]іміно-2,6-дифеніл]фенол [2] (далі – **Ind**) (рис. 2).

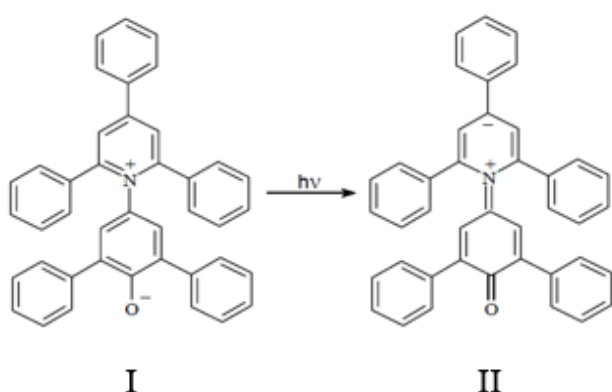


Рис. 1 Основний (I) і збуджений (II) стан **Ind I**

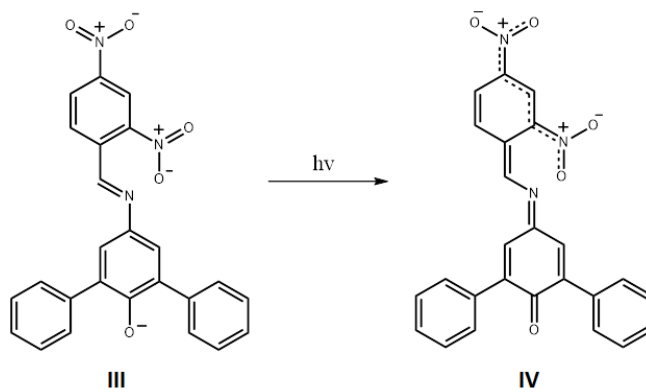


Рис. 2 Основний (III) і збуджений (IV) стан **Ind II**

Було досліджено вплив сольватації молекули барвника **Ind 2** на довжину хвилі поглинання шляхом квантово-хімічних розрахунків. [3] Аналогічне дослідження для **Ind 1** було проведено раніше. [4] Аналіз структури та розподілу зарядів в молекулярному іоні NPh^- барвника **Ind 2** дозволив виділити 3 центра які можуть зазнавати значного впливу розчинника (рис. 3): центр № 1: від'ємно заряджений атом кисню, який має найбільшу спорідненість до протону; центр № 2: атоми кисню динітрофенільного фрагменту; центр № 3: атом азоту, що сполучає дві частини молекули.

Молекули розчинника були розташовані вручну, таким чином щоб утворювалися водневі зв'язки з центрами координації. Потім оптимізували геометрію одержаних молекулярних агрегатів в основному стані. При цьому враховується неспецифічна сольватація з використанням методу РСМ. Результати квантово-хімічних розрахунків наведені в таблиці 1.

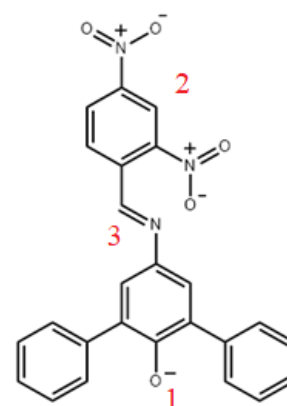


Рис. 3 Бутлерівська формула аніона NPh^- барвника **Ind 2**

Таблиця 1. Порівняння різних варіантів розташування молекул води з експериментальними даними для *Ind 2*

Назва системи	Розрахункові дані, <i>нм</i>	Експериментальні дані, <i>нм</i>	Відмінність результатів	
			%	<i>нм</i>
$NPh^- + 1H_2O$ (1)	599,12	750,42	20,16	151,3
$NPh^- + 1H_2O$ (2)	695,49	750,42	7,32	54,93
$NPh^- + 1H_2O$ (3)	645,63	750,42	13,96	104,79
NPh^-	667,13	648,32 (<i>DMSO</i>)	2,90	18,81
NPh^- без <i>PCM</i>	574,36	621,54 (C_6H_{14}) [2]	7,59	47,18
$NPh^- + 3H_2O$ (1)	606,87	750,42	19,13	143,87
$NPh^- + 2H_2O$ (1,2)	621,53	750,42	17,18	128,53
$NPh^- + 2H_2O$ (1,3)	579,87	750,42	22,73	170,55
$NPh^- + 3H_2O$ (1,2,2)	638,40	750,42	14,93	112,02
$NPh^- + 3H_2O$ (1,2,3)	603,98	750,42	19,51	146,44
$NPh^- + 4H_2O$ (2)	763,80	750,42	1,78	13,38

Для більшої результативності даних розрахунків, спробуємо ввести емпіричні поправки на прикладі експериментально отриманих результатів для гексану та розрахованої системи у вакуумі:

$$\frac{EXP(hexane)}{QCC(vacuum)} = \frac{621,54}{574,36} = 1,082 \quad (1)$$

$$QCC(water) = \frac{750,42}{1,082} = 693,5 \text{ нм} \quad (2)$$

Найближчу величину має конфігурація $NPh^- + 1H_2O(2)$ з *PCM*. Додавання води в перше положення ($NPh^- + 2H_2O$ (1,2)) сильно зменшує довжину хвилі. Додавання 4 молекул води в друге положення ($NPh^- + 4H_2O$ (2)) занадто сильно збільшує довжину хвилі. Тоді можна допустити, що конфігурація $NPh^- + 5H_2O(1,2,2,2,2)$ дасть результати близькі до експериментальних. Для остаточної перевірки нашої гіпотези щодо того, який саме сольватаційний центр *Ind 2* більше схильний до взаємодії з водою було також досліджено дану систему з додаванням одного атому водню в першому та другому положеннях (результати наведені в таблиці 2). Третє положення в даному випадку не досліджувалось.

Таблиця 2. Порівняння основних варіантів розташування атома водню для *Ind 2*

Назва системи	Розрахункові дані, <i>нм</i>
$NPh^- + 1H$ (1)	385,70
$NPh^- + 1H$ (2)	655,41

У результаті отриманих даних можна помітити, що найбільше впливу на сольватацію барвника *Ind 2* впливає приєднання води в другому положенні – це добре видно в системах, де приєднання відбувалося лише по даному положенню, та в тих, де бодай частково присутні молекули води по цьому положенню. Тобто можемо спостерігати специфічну сольватацію за рахунок наявності нітрогенвмісного фрагмента. Особливо сильно її можна спостерігати на результатах з атомом водню, адже якщо їх порівняти з системою NPh^- з $\lambda = 667,13 \text{ нм}$, то ми помітимо відмінність лише у 1,77 %, тобто система не зазнала великих змін, наприклад, як у випадку з першим положенням, у якого відмінність з системою без води сягає 42,19 %.

У даній роботі також були проведені дослідження сольватних оболонок для виявлення специфічних взаємодій, а саме водневих зв'язків, між молекулами обох барвників та водою шляхом молекулярного моделювання. [5] У ході роботи були розроблені й валідовані повноатомні нежорсткі моделі молекули *Ind 2*, що здатні відтворювати основні конформації

даної молекули. Для порівняння був використаний *Ind 1* (його моделі були запозичені [6]).

Для розв'язання даної задачі було проведено моделювання сольватної оболонки барвників. Максимальна відстань між координаційними числами барвника до води була взята з першого мінімуму на функції Φ_{PP} . Було проведено по два розрахунки на кожену модель, кожен був продубльований двічі для перевірки місцезнаходження молекул води в системах: 1) у молекулі води координаційним центром були атоми *H*, а в молекулі барвника координаційним центром були всі важкі атоми (*C, O, N*); 2) у молекулі води координаційним центром був атом кисню, а в молекулі барвника координаційним центром були всі атоми водню.

Результати моделювання приведені в таблиці 4 – у третій та п'ятій колонках наведені миттєві конфігурації поблизу першого положення та другого положення, а в четвертій та шостій наведенні середні кількості молекул води за певний проміжок часу (50 ps).

Таблиця 4. Розрахована кількість молекул води в сольватних оболонках *Ind 1* та *Ind 2*

Модель	<i>r</i> , нм	Кількість молекул води з координаційним центром води <i>H</i>		Середня кількість молекул води з координаційним центром води <i>H</i>	Кількість молекул води з координаційним центром води <i>O</i>		Середня кількість молекул води з координаційним центром води <i>O</i>
		<i>1</i>	<i>2</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	
<i>RD</i>	0,24	3/4	0/0	4/4	0/1	0/0	2/2
<i>RDH</i>	0,24	2/2	0/0	2/3	3/3	4/2	8/6
<i>NPh</i>	0,24	5/6	6/4	10/9	0/0	0/0	0/0
<i>NPhH</i>	0,24	2/2	5/4	6/6	1/0	0/0	1/1

З результатів моделювання можна зазначити, що обидві моделі *Ind 2* притягують в свою сольватну оболонку більше молекул води, ніж аналогічні моделі *Ind 1*. За результатами даного дослідження були знайдені наступні водневі зв'язки: 1) між молекулами води з координаційними центрами *H* та атомами *O* *Ind 1* та *Ind 2*; 2) між молекулами води з координаційними центрами *H* та π -системами *Ind 1* та *Ind 2*; 3) між молекулами води з координаційними центрами *O* та атомами *H* *Ind 1* та *Ind 2*. Також був знайдений один специфічний водневий зв'язок – між молекулою води та атомом *N* (у третьому положенні) моделі *NPhH*, якого немає у барвника Райхардта. З іншого боку даний зв'язок не може впливати на сольватацію, оскільки дані барвники «працюють» лише в депротонованому стані, а в депротонованих моделях аналогічних зв'язків не було знайдено. Тобто можна зазначити, що положення 3 для *Ind 2* не гідратується, імовірно, це пов'язано з близьким до нуля ефективним зарядом на атомі азоту.

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

2. L. Nandi, F. Facin, V. Marini [et all] 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.

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

4. Thibaud Etienne, Catherine Michaux , [et all]. Theoretical Computation of Betain B30 Solvatochromism using a polarizable Continuum Model. Dyes and Pigments.-2013.

5. Калугин О. Н., Волобуев М. Н., Колесник Я. В. MDNAES: программный комплекс для компьютерного моделирования ион-молекулярных систем методом молекулярной динамики // Вест. Харьк. ун-та. Химия. 1999. № 454. Вып. 4 (27). С. 58-79.

6. Farafonov, V. S.; Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Solvatochromic Reichardt's dye in micelles of sodium cetyl sulfate: MD modeling of location character and hydration. Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія» 2017, 28 (51), 5-11.