

УДК 543.422.3

Жукова Ю.П., асп.; Студеняк Я.І., к.х.н., доц.

СОЛЬВАТОХРОМНІ ТА ПРОТОНОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ 4-ГІДРОКСИСТИРИЛОВИХ БАРВНИКІВ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м.Ужгород, вул. Підгірна,46;
e-mail: yulyazhukova@i.ua

Завдяки значним сольватохромним ефектам мероціанінові барвники вже не одне десятиліття привертають значну увагу дослідників [1-7]. До числа найбільш відомих барвників відносять барвник Рейхарда [8] та мероціанін Брукера [9-10]. Значно менше уваги приділяється іншим гідроксистириловим барвникам (ГСБ), застосування яких у хімічному аналізі мало чисельне. Наприклад, деякі ГСБ – похідні 7-гідроксикумарину використано для визначення води в ДМСО, метанолі, ацетонітрилі, ацетоні, тетрагідрофурані [11], інші [12-13] – в якості хімічних сенсорів, а деякі внаслідок здатності змінювати колір залежно від природи розчинника – для створення емпіричних шкал полярності [14]. Раніше встановлено, що ГСБ можуть проявляти, як позитивну, так і негативну сольватохромію, тобто при переході від неполярних розчинників до полярних можуть спостерігатись, як батохромні, так і гіпсохромні зміщення максимумів поглинання їх мероціанінових

(дієнових) форм [15]. Проте, недостатньо вивченими залишились їх інші властивості та інші представники. В зв'язку з цим, нами синтезовано та досліджено поведінку у водних та органічних розчинах деяких 4-гідроксистирилових барвників – похідних 1,3,3-триметил-3Н-індолю, 1-метил- і 1,5,6-триметилбензтіазолію, 4-(N-етил)піридинію та 2- і 4-(N-етил)хінолінію. Протолітичні перетворення більшості із них були описані раніше [16].

Експериментальна частина

4-гідроксистирилові барвники синтезували шляхом взаємодії еквівалентних кількостей відповідних солей гетероциклічних метиленових основ із 4-гідроксисальдегідами при нагріванні в ацетонітрилі у присутності каталітичних кількостей триетиламіну. Структурні формули отриманих препаратів приведено на рис. 1.

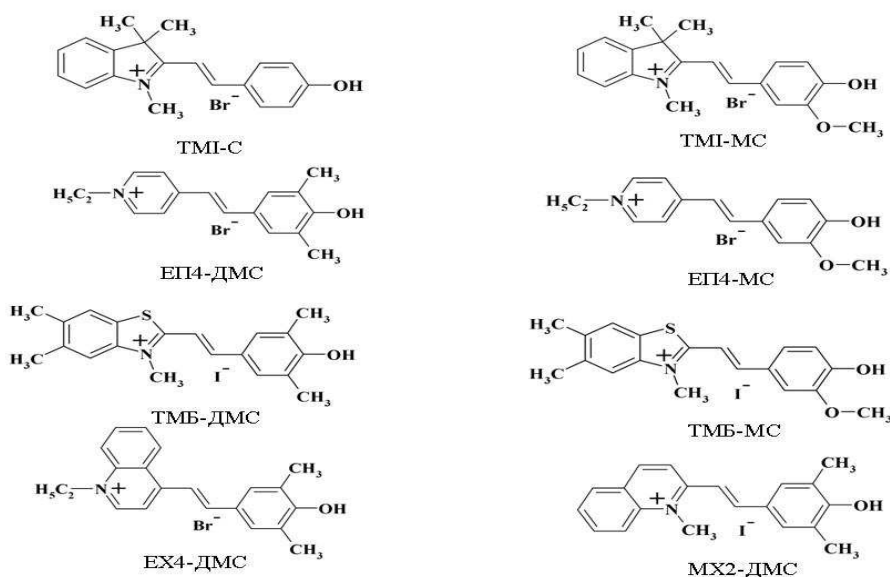


Рис. 1. Формули та скорочені найменування досліджених 4-гідроксистирилових барвників.

Методика експерименту

В градуйовані пробірки з притертими пробками вносили певну кількість барвника, зазвичай, 0,1 мл 1×10^{-3} М розчину, 5 мл розчинника та 0,1 мл 10^{-2} М спиртового розчину КОН або 1 краплю ТЕА чи 5 мл буферного розчину (при дослідженні кислотно-основних рівноваг у водних середовищах) і перемішували. Отримані розчини поміщали в кварцову кювету спектрометра і реєстрували спектри світлопоглинання при $l = 0,5$ чи 1 см на спектрофотометрах СФ-10 та СФ-46.

Результати та їх обговорення

Спектрофотометричним графічним та розрахунковим методами встановлені значення pK_a раніш не описаних барвників (ТМБ-МС, ЕП4-МС), встановлені області рН домінування їх інтенсивно забарвлених мероціанінових форм (табл. 1).

Таблиця 1. Максимуми поглинання катіонних та МЦ форм 4-ГСБ у водних розчинах та значення pK_a

Барвник	$\lambda(R^+)$, нм	$\lambda(R^0)$, нм	$\Delta\lambda_{(R^0 - R^+)}$, нм	pK_a
ТМІ-С	416	516	100	7,18*
ТМІ-МС	428	540	112	6,87*
ЕП4-ДМС	380	471	91	8,93*
ЕП4-МС	385	467	82	8,54
ТМБ-ДМС	412	534	122	7,85*
ТМБ-МС	416	512	96	7,78
МХ2-ДМС	410	526	116	8,26*
ЕХ4-ДМС	413	550	137	9,04*

Примітка.* Знайдено в роботі [16].

З'ясовано, що більшість досліджених ГСБ залежно від кислотності середовища можуть знаходитись не менш, як у трьох формах, причому дві з яких є лабільними (катіонна та мероціанінова), а в сильно лужних середовищах ($pH > 12$) утворюється безбарвна гідроксильована форма, зворотній перехід якої у забарвлену форму не відбувається, що свідчить про руйнування системи спряження барвника. Результати обробки відповідних залежностей свідчать, що депротонування катіонних форм барвників супроводжується відщепленням

одного протона та характеризується зсувом максимуму світлопоглинання на 80-137 нм. Первинний процес гідроксильовання барвників (ТМІ-С, ТМІ-МС, МХ2-ДМС, ТМБ-МС) протікає теж за участю однієї гідроксильної групи і супроводжується гіпсохромним зсувом в межах 150-200 нм. Молярні коефіцієнти світлопоглинання мероціанінових форм ГСБ зазвичай значно вищі за відповідні значення катіонних форм (в 1,5-3 рази).

Дослідження спектрів світлопоглинання ГСБ у різних розчинниках засвідчило, що для всіх барвників спостерігаються, як певні зміни форми спектру, так і батохромне зміщення максимуму поглинання порівняно із водними розчинами. Як приклад, на рис. 2-3 наведено спектри світлопоглинання барвників ТМБ-МС та ЕП4-ДМС у деяких розчинниках.

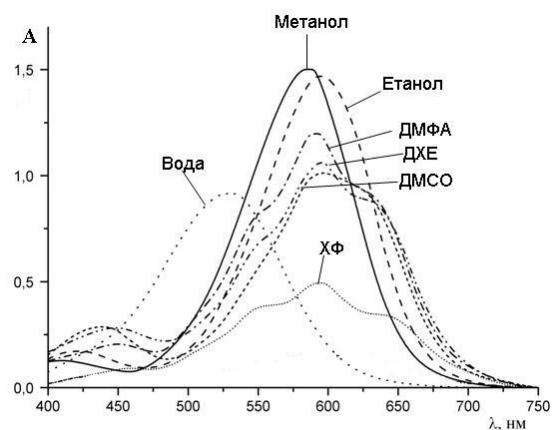


Рис. 2. Спектри світлопоглинання розчинів барвника МХ2-ДМС в деяких розчинниках.

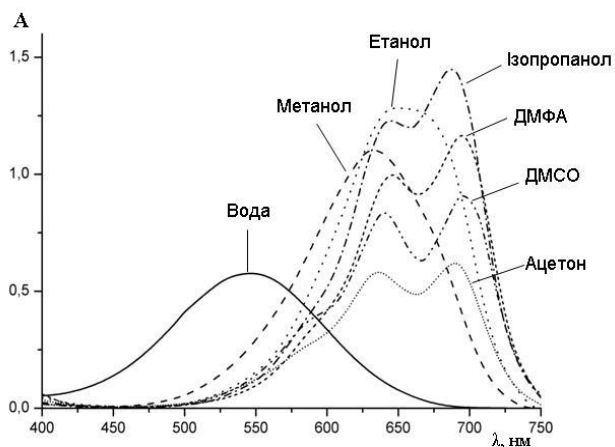


Рис. 3. Спектри світлопоглинання розчинів барвника ЕХ4-ДМС в деяких розчинниках.

Як можна побачити із рис. 2-3, у деяких розчинниках (ДМСО, ДМФА, ізопропанол, ацетон) наявне розщеплення спектру *o*-заміщених барвників на декілька складових, що може свідчити про стабілізацію, за рахунок сольватації, певних конформаційних форм.

Молярні коефіцієнти світлопоглинання МЦ-форм ГСБ в органічних розчинниках є майже завжди вищими за значення, отримані для водних розчинів, і лежать в межах $(4-8) \times 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

Таблиця 2. Максимуми поглинання мероціанінових форм барвників в різних розчинниках

Барвник	Максимуми світлопоглинання та значення сольватохромних зміщень мероціанінових форм барвників у деяких розчинниках, $\lambda(R^0)$, нм									
	Метанол	Етанол	Бутанол-1	ДМСО	ДМФА	ДХЕ	Вода	$\Delta\lambda_{\text{H}_2\text{O-ДМСО}}$	$\Delta\lambda_{\text{H}_2\text{O-СНЗОН}}$	$\Delta\lambda_{\text{СНЗОН-ДМСО}}$
ТМІ-С	537	541	546	549	541	546	516	33	21	12
ТМІ-МС	553	560	560	555	541	557	540	15	13	2
ЕП4-ДМС	532	562	584	611	563	677	471	140	61	79
ЕП4-МС	513	534	556	575	595	588	467	108	46	62
ЕХ4-ДМС	634	661	688	692	696	700	550	142	84	58
МХ2-ДМС	585	596	600	596	591	594	526	70	59	11
ТМБ-ДМС	563	571	574	580	575	575	534	46	29	17
ТМБ-МС	557	568	573	580	575	575	512	68	45	23
МП2-С [17]	469	-	508	540	-	-	426	114	43	71
МП4-С [18]	484	515	-	573	580	-	442	131	42	89
БутП2-С[19]	381	386	395	381	380	-	362	19	19	0

На величину сольватохромних зміщень впливає природа розчинника, причому, для різних барвників відповідні значення дещо відрізняються (табл. 2).

Найкраща кореляція (для обмеженої вибірки розчинників) між максимумом поглинання барвника та природою розчинника отримана при використанні параметра δ_H Хансена [20], який відповідає міжмолекулярній взаємодії за рахунок утворення водневого зв'язку (табл. 3).

Таблиця 3. Зв'язок значень λ_{max} ГСБ у різних розчинниках із параметром Хансена (δ_H):

$$\lambda_{\text{max}} = \lambda_0 + k\delta_H$$

Барвник	λ_0	k	R^2
ТМІ-С	557,7	-0,9575	0,9231
ТМІ-МС	558,4	-0,3421	0,2017
ЕП4-ДМС	631,8	-3,8568	0,8822
ЕП4-МС	615,0	-3,721	0,9040
ЕХ4-ДМС	748,0	-4,6954	0,9763
МХ2-ДМС	627,4	-2,228	0,8716
ТМБ-ДМС	594,6	-1,4057	0,9776
ТМБ-МС	603,6	-2,1159	0,9784

Так, для індоленінових (ТМІ-С, ТМІ-МС) та бензтіазолових (ТМБ-ДМС, ТМБ-МС) барвників при переході від води до ДМСО $\Delta\lambda$ є мінімальними (15-68 нм), а для 4-хінолінових та 4-піридинієвих представників $\Delta\lambda$ -зміщення зростають до значень 108-142 нм відповідно. Як можна побачити з табл. 2 барвники ЕХ4-ДМС і ЕП4-ДМС проявляють дещо більші сольватохромні зміщення, порівняно з мероціаніном Брукера (МП4-С), проте для них характерне і збільшення $\Delta\lambda$ при переході від води до метанолу, що звужує їх чутливість до диференціації органічних розчинників, проте дозволяє використовувати такі представники для оцінки вмісту води в органічних розчинниках.

За зростанням значень максимальних сольватохромних зсувів λ_{max} барвники можна розділити в ряд: ЕХ4-ДМС > ЕП4-ДМС > МП4-С > МП2-С > ЕП4-МС > ТМБ-МС > МХ2-ДМС > ТМБ-ДМС > ТМІ-С > ТМІ-МС. Найменш чутливими до мікрооточення виявились індоленінові барвники, для яких максимальні зміщення складають тільки 15 і 33 нм (ТМІ-МС і ТМІ-С відповідно).

Отже, на значення максимальних сольватохромних зміщень вирішальний вплив справляє природа гетероциклічного фрагменту, зростаючи в рядку: індоленін – бензтіазол – 2-хінолін – 4-піридин – 4-хінолін, і змінюючись при цьому в межах від 13 до 142 нм. Вплив стирилового замісника в основному узгоджується із кислотністю фенольного фрагменту, причому орто-заміщення призводить до відчутних батохромних зсувів λ_{\max} у водних середовищах. У сильно лужних середовищах мероціанінові форми барвників досить швидко знебарвлюються у випадку ТМІ-С, ТМІ-МС, і відносно слабше для більш високо основних ТМБ-ДМС, ТМБ-МС, МХ2-ДМС.

Висновки

Значення сольватохромних зміщень 4-гідроксистирилових барвників в основному визначаються природою гетероциклічного фрагменту, змінюючись від 13 до 140 нм при переході від індоленінових до 4-хінолінових представників. Орто-заміщення у фенольному фрагменті ГСБ призводить до батохромних зсувів λ_{\max} поглинання у воді та до розщеплення смуг поглинання на складові у деяких органічних розчинниках.

Для обмеженої вибірки розчинників знайдена задовільна кореляція між λ_{\max} і δ_{H} параметром розчинності Хансена. Значні зміщення λ барвників залежно від природи розчинника та при депротонуванні, можуть знайти використання при розробці візуальних та інструментальних методів хімічного аналізу.

Список використаних джерел

1. Brooker L.G.S., Keyrs G.H., Heseltine D.W. Color and Constitution. XI. Anhydronium Bases of p-Hydroxystyryl Dyes as Solvent Polarity Indicators. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73(11), 5350-5356.
2. Han W.G., Liu T., Himo F., Touthkine A., Bashford D., Hahn K.M., Noodleman L.A. Theoretical Study of the UV/Visible Absorption and Emission Solvatochromic Properties of Solvent-Sensitive Dyes. *ChemPhysChem.* 2003, 4(10), 1084-1094.
3. Nigam S., Ratan S. C. Principles and applications of solvatochromism. *Applied Spectroscopy.* 2001, 55(11), 362A-370A.

4. Catalan J., Mena E., Meutermans W., Elguero J. Solvatochromism of a typical merocyanine: stilbazolium betaine and its 2, 6-di-tert-butyl derivative. *The Journal of Physical Chemistry.* 1992, 96(9), 3615-3621.
5. Kiprianov A.I. «Influence of the solvent on the colour of dyes (solvatochromism)». *Russian Chemical Reviews.* 1960, 29(11), 618-626.
6. Кулинич А.В., Ищенко А.А. Мероцианиновые красители: синтез, строение, свойства, применение. *Успехи химии.* 2009, 78, 151-175.
7. Pilipchuk N.V, Piryatinski Yu.P., Kachkovsky G.O., Slominskii Yu.L., Kachkovsky O.D. Low-temperature fluorescence of oxystyryls and some of their neutral derivatives. *Dyes and Pigments.* 2007, 73, 353-360.
8. Reichardt C., Schäfer G., Milart P. Synthese und UV/VIS-spektroskopische eingenschaften solvatochromer and halochromer methansulfonyl-substituierter pyridinium-N-phenolat – betainfarbstoffe. *Collection of Czechoslovak chemical communications.* 1990, 55(1), 97-118.
9. Brooker L.G.S., Keyrs G.H., Sprague R.H., VanDyke R.H., VanLare E., VanZandt G, White F.L. Studies in the Cyanine Dye Series. XI. The Merocyanines. *Journal of the American Chemical Society.* 1951, 74(11), 5350.
10. Morley J.O., Morley R.M., Fitton A.L. Spectroscopic studies on Brooker's merocyanine. *Journal of the American Chemical Society.* 1998, 120(44), 11479-11488.
11. Cha S., Choi M.G., Jeon H.R., Chang S.K. Negative solvatochromism of merocyanine dyes: Application as water content probes for organic solvents. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2011, 157(1), 14-18.
12. Nandi L.G., Nicoletti C.R., Bellettini I.C., Machado V.G. Optical Chemosensor for the Detection of Cyanide in Water Based On Ethyl (hydroxyethyl) cellulose Functionalized with Brooker's Merocyanine. *Analytical chemistry.* 2014, 86(10), 4653-4656.
13. Chen L., Wu J., Schmuck C., Tian H. A switchable peptide sensor for real-time lysosomal tracking. *Chemical Communications.* 2014, 50(49), 6443-6446.
14. Reichardt C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chem. Rev.* 1994, 94(8), 2319-2358.
15. Silva L., Caroliá Rezende M. On the solvatochromic reversal of merocyanine dyes. Part 1. The UV-VIS spectroscopic behaviour of vinylogous γ -pyridones. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions.* 1995, 2(3), 483-488.
16. Жукова Ю.П., Студеняк Я.І. Протолітичні та спектрофотометричні характеристики 4-гідроксістирилових барвників. *Науковий вісник*

Ужгородського університету. Серія «Хімія». 2014, 2(32), 38-42.

17. Abdel-Halim S.T. Solvatochromism of a typical merocyanine dye. Further investigations. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1993, 89(1), 55-57.

18. Abdel-Halim S.T., Awad M.K. Absorption, fluorescence, and semiempirical ASED-MO studies

on a typical Brooker's merocyanine dye. *Journal of molecular structure*. 2005, 754(1), 16-24.

19. Tripathy S., Guru P.S., Dash S. Solvatochromic behavior of some α -styrylpyridinium dyes. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014, 125, 422-430.

20. Hansen C.M. Solubility Parameters: a user's handbook. *CRC Press Taylor & Francis Group*, 2007. P. 521.

Стаття надійшла до редакції: 01.12.2015.

SOLVATOCHROMIC AND PROTOCHROMIC PROPERTIES OF 4-HYDROXYSTYRYL DYES

Zhukova Yu.P., Studenyak Ya.I.

The solvatochromic and protochromic properties of synthesized 4-hydroxystyryl merocyanine dyes – derivatives of 1,3,3-trimethylindolenine (TMI), 1,5,6 trimethylbenzotiazole (TMB), 4-ethylpyridine (EP-4), 2-(MQ-2) and 4-methylquinoline (EQ-4) have been investigated. Absorption maximums of merocyanine forms in different solvents has been determined by spectrophotometric method. The influence of heterocyclic and styrene fragments on absorption maximums has been studied. The transformation protonated form to merocyanine is accompanied by bathochromic shift more than 100 nm. Absorption maximums of cationic and merocyanine forms and acidity constants (pK_a) such dyes have been determined by spectrophotometric method. Acidity constants (pK_a) of 4-hydroxystyryl dyes are: 7,78 (TMB-MS); 8,54 (EP4-MS). Molar absorption coefficients of merocyanine forms are much higher in organic solvents than aqueous ones and lie within $(4-8) \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Dyes can be divided by increasing of maximums of solvatochromic shifts λ_{max} (water-DMSO) in such range: EQ4-DMS > EP4-DMS > MP4-S > MP2-S > EP4-MS > TMB-MS > MQ2-DMS > TMB-DMS > TMI-S > TMI-MS.