

ХІМІЧНІ НАУКИ

Волканова А.А.

студент;

Кийко С.М.

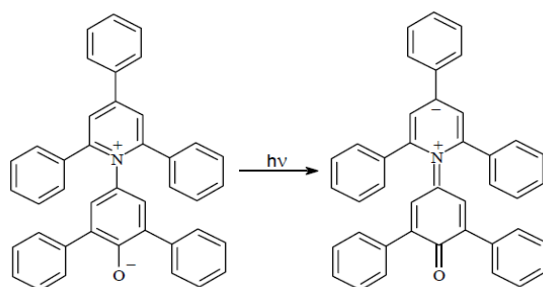
кандидат химических наук, доцент,

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

СОЛЬВАТОХРОМНЫЕ ЭФФЕКТЫ 4-[[2,4-ДИНИТРОФЕНИЛ)МЕТИЛЕН]ИМИНО-2,6-ДИФЕНИЛ]ФЕНОЛА И КРАСИТЕЛЯ РАЙХАРДТА В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ ДЭГ

Одним из мощнейших средств, влияющих на протекание химических реакций, является растворитель, если научиться подбирать его с определенными наперед заданными свойствами.

Для исследования свойств растворителей, в частности их полярности, уже много лет успешно используют бетаиновый краситель Райхардта (*Ind 1*) (рис. 1) [1].

Рис. 1. Основное и возбужденное состояние *Ind 1*

Менее 10 лет назад Л. Нанди и др. был синтезирован другой сольватохромный краситель 4-[[2,4-динитрофенил)метилен]имино-2,6-дифенил]фенол (*Ind 2*) (рис. 2) [2]. Несмотря на существенные различия в строении этих красителей, их сольватохромные эффекты в чистых растворителях различной природы имеют сопоставимые величины. Это наглядно демонстрируют зависимости эмпирических параметров полярности $E_T(30)$ для *Ind 1* (рис. 3, 4) и E_T для *Ind 2* (рис. 5, 6) от AN и ϵ чистых растворителей.

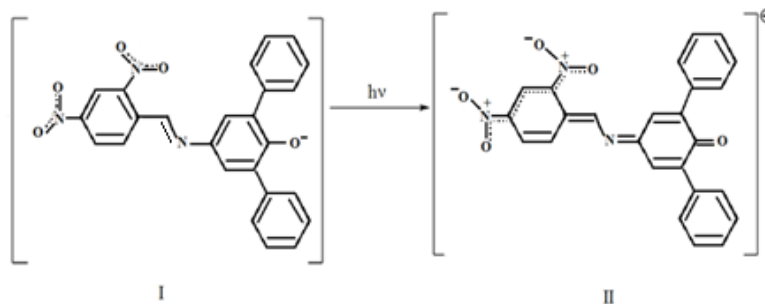


Рис. 2. Основное и возбужденное состояние *Ind 2*

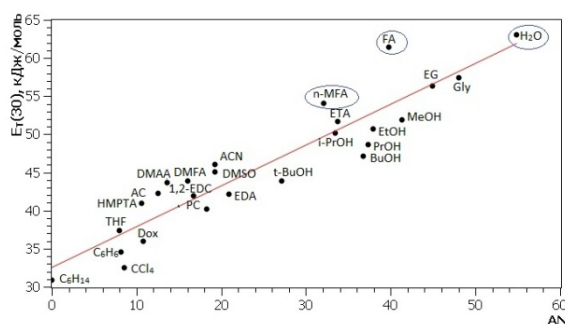


Рис. 3. Зависимость $E_T(30)$ для *Ind 1*

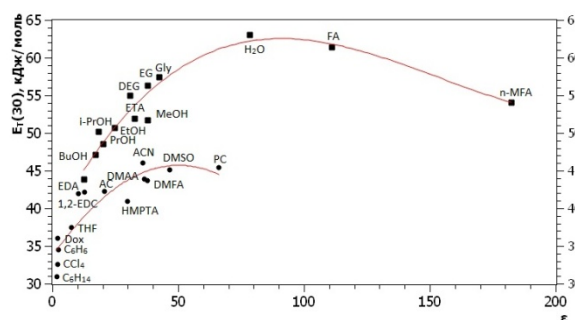


Рис. 4. Зависимость $E_T(30)$ от ϵ от AN для *Ind 1*

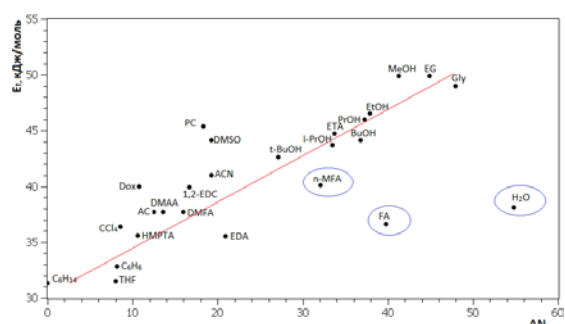


Рис. 5. Зависимость E_T от *Ind 2*

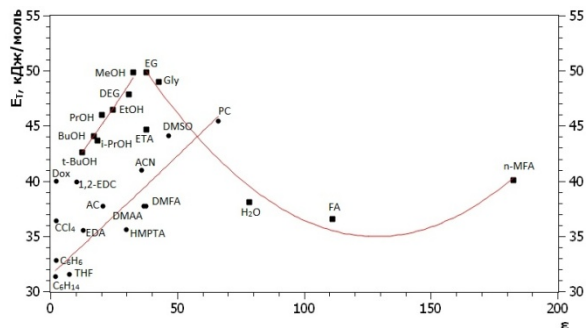


Рис. 6. Зависимость E_T от ϵ для AN для *Ind 2*

Помимо этого, из этих зависимостей также следует, что из общих закономерностей выпадают данные для *Ind 2* в H_2O , формамиде (*FA*) и N-метилформамиде (*n-MFA*) – растворителях характеризующихся большими значениями AN , ϵ и, одновременно с этим, относительно не большими линейными размерами молекул.

По мнению авторов [2], которое мы подтвердили собственными экспериментальными данными, причина этого обусловлена тем, что *Ind 2* в некоторых чистых растворителях может преимущественно сольватироваться не по фенолятному атому кислорода, как *Ind 1* в основном состоянии, а по нитро содержащему фрагменту в возбужденном состоянии и только этими компонентами смешанного растворителя.

Если это утверждение справедливо, то в бинарных смешанных растворителях, одним из компонентов которых будет H_2O , FA или $n-MFA$, для *Ind 2* должен наблюдаться скачкообразный характер зависимости E_T от состава раствора при их высоких содержаниях. При этом следует ожидать, что аналогичная зависимость $E_T(30)$ – состав будет плавной. Это предположение полностью подтверждается соответствующими зависимостями, полученными нами, которые представлены на рис. 7, 8, для смесей H_2O с *EG* и *DEG*, соответственно.

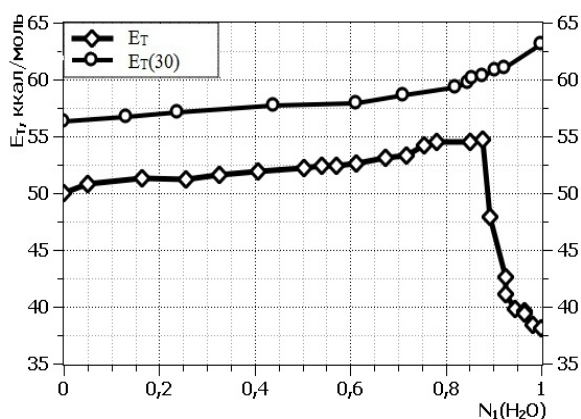


Рис. 7. Зависимость E_T и $E_T(30)$ от состава смеси *EG*-вода

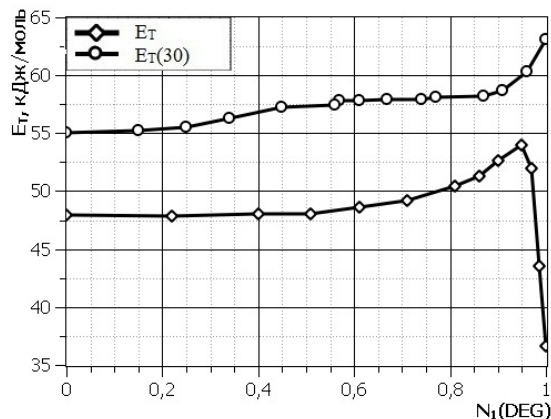


Рис. 8. Зависимость E_T и $E_T(30)$ от состава смеси *DEG*-вода

Этот факт можно также трактовать, как прямое доказательство проявления избирательной сольватации растворенного вещества в водно-органических смешанных растворителях.

Таким образом, становится понятна причина появления резкого излома на зависимости E_T от ϵ для чистых растворителей в области значений E_T для *Gly*, *EG* и его низкомолекулярных олигомеров. Между этими веществами и водой, больше всего, происходит изменение механизма сольватации *Ind 2*: при малых значениях ϵ сольватируется фенолятный атом кислорода в основном состоянии, а при больших – нитро содержащий фрагмент в возбужденном состоянии.

В данной работе мы провели экспериментальное исследование сольватохромных эффектов в смесях *DEG* с апротонными органическими растворителями для выяснения вопроса о механизме сольватации *Ind1* и *Ind2* в них.

Были исследованы бинарные смеси ацетона (*AC*), ацетонитрила (*ACN*), пропиленкарбоната (*PC*) и диметилформаида (*DMFA*) с *ДЭГ* (рис. 9-12). Растворители были очищены согласно методикам [3].

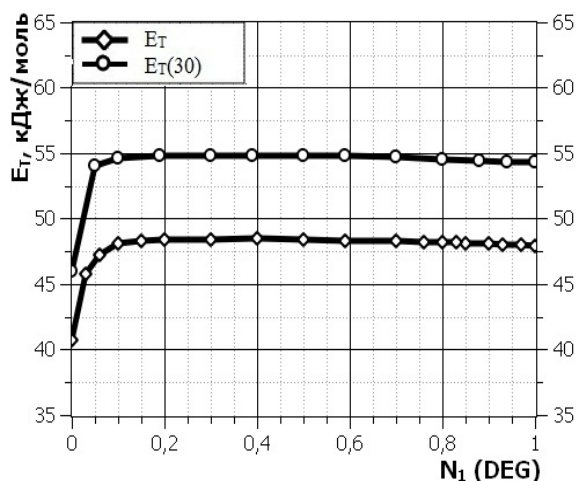


Рис. 9. Зависимость E_T и $E_T(30)$ от состава смеси *ACN-DEG*

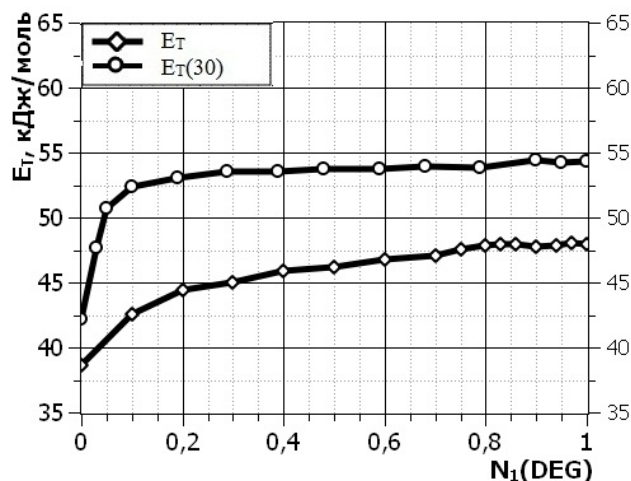


Рис. 10. Зависимость E_T и $E_T(30)$ от состава смеси *AC-DEG*

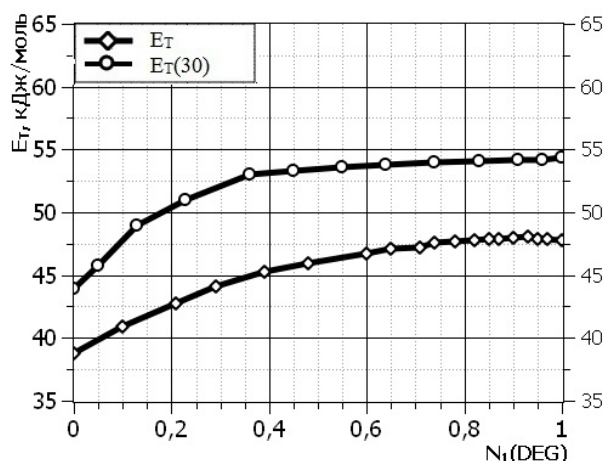


Рис. 11. Зависимость E_T и $E_T(30)$ от состава смеси *DMFA-DEG*

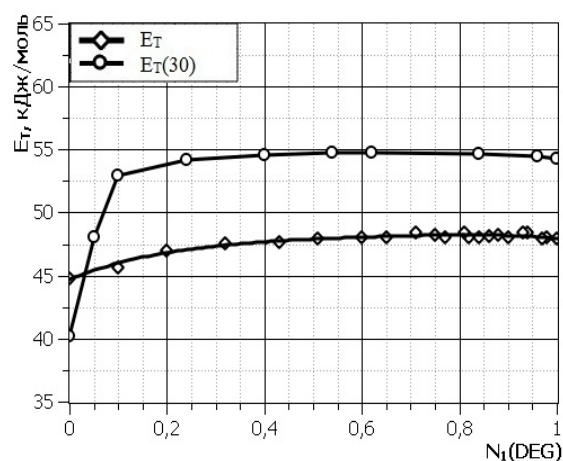


Рис. 12. Зависимость E_T и $E_T(30)$ от состава смеси *DEG-PC*

Из полученных зависимостей видно, что красители преимущественно сольватированы молекулами *DEG*, и только в области высоких содержаний апротонного растворителя *Ind1* и *Ind2* сольватируется последним. Для данных бинарных растворителей не наблюдается скачкообразный характер зависимости E_T и $E_T(30)$ от состава смеси, что говорит о том, что *DEG* не проявляет сольватационные свойства аналогичные воде.

Список использованных источников:

1. Райхардт Кр. Растворители и эффекты среды в органической химии. – Москва, 1991. – 763 с.
2. 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 / L. Nandi, F. Facin, V. Marini [et. al.] // The Journal of Organic Chemistry. – 2012. – № 77. – P. 10668-10679.
3. Вайсберг А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. – Москва, 1958. – 515 с.