

Solvatokromizam Brookerovog merocijanina u binarnim smjesama otapala

David Šestak

4.r

Graditeljska, prirodoslovna i rudarska škola, Varaždin

Mentori: Ranko Klaneček dipl. ing., izv. prof. dr. sc. Tomislav Portada

Ključni pojmovi: *Brookerov merocijanin, solvatokromizam, binarne smjese otapala, preferencijalna solvatacija*

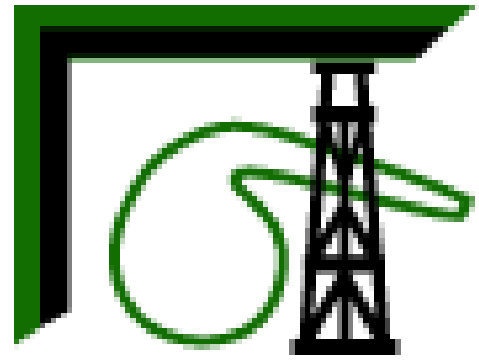
Sažetak

U ovom radu istražen je utjecaj sastava binarne smjese otapala na solvatokromno ponašanje Brookerovog merocijanina (BM), poznatog solvatokromnog indikatora osjetljivog na promjene polarnosti i sposobnosti otapala za stvaranje vodikovih veza. Cilj istraživanja bio je ispitati kako promjene u omjerima otapala u sustavima H₂O/i-PrOH i i-PrOH/CHCl₃ utječu na položaj i intenzitet apsorpcijskih maksimuma u UV-VIS spektrima BM-a te na relativne omjere apsorbancija pojedinih maksimuma.

Brookerov merocijanin sintetiziran je modificiranim literaturnim postupkom, a njegova čistoća potvrđena je određivanjem temperature taljenja. Pripremljene su razrijeđene otopine BM-a (masene koncentracije 4,0 mg dm⁻³), iz kojih su pripravljene smjese u različitim omjerima. UV-VIS apsorpcijski spektri snimani su spektrofotometrom. Budući da ti spektri otopina BM-a pokazuju tri apsorpcijska maksimuma, analizirane su vrijednosti valnih duljina apsorpcijskih maksimuma ($\lambda_{\max}$) te omjeri apsorbancija A₂/A₁ i A₃/A₁ (apsorbancija apsorpcijskih maksimuma snimljenih u otopinama). U svrhu analize apsorpcijskih spektara izrađen je računalni program koji na temelju prve derivacije funkcije ovisnosti apsorbancije o $\lambda_{\max}$ određuje položaj i iznos apsorpcijskog maksimuma.

U sustavu H₂O/i-PrOH povećanjem udjela vode vrijednosti $\lambda_{\max}$ za prva dva maksimuma smanjuju se. Uočeno je linearno smanjivanje vrijednosti $\lambda_{\max 3}$ s porastom udjela vode. Ti su nalazi suprotni očekivanoj nelinearnosti, što se dalje razmatra u raspravi. Nadalje, treći se apsorpcijski maksimum pojavljuje samo pri malim udjelima vode ($\leq 10\%$). U tom sustavu A₂/A₁ pada, no taj pad nije opisan nijednom matematičkom funkcijom, dok A₃/A₁ eksponencijalno pada. U sustavu i-PrOH/CHCl₃ zabilježen je linearni pad $\lambda_{\max}$ vrijednosti trećeg maksimuma, dok su $\lambda_{\max}$ vrijednosti ostalih konstanti te linearni porast A₂/A₁ i A₃/A₁ s porastom udjela izopropanola, u skladu s teorijskim očekivanjima.

Dobiveni rezultati doprinose razumijevanju solvatokromizma u miješanim otapalima te imaju potencijalnu primjenu u razvoju DSSC sustava i kemijskih senzora.



SOLVATOKROMIZAM BROOKEROVOG MEROCIJANINA U BINARNIM SMJESAMA OTAPALA

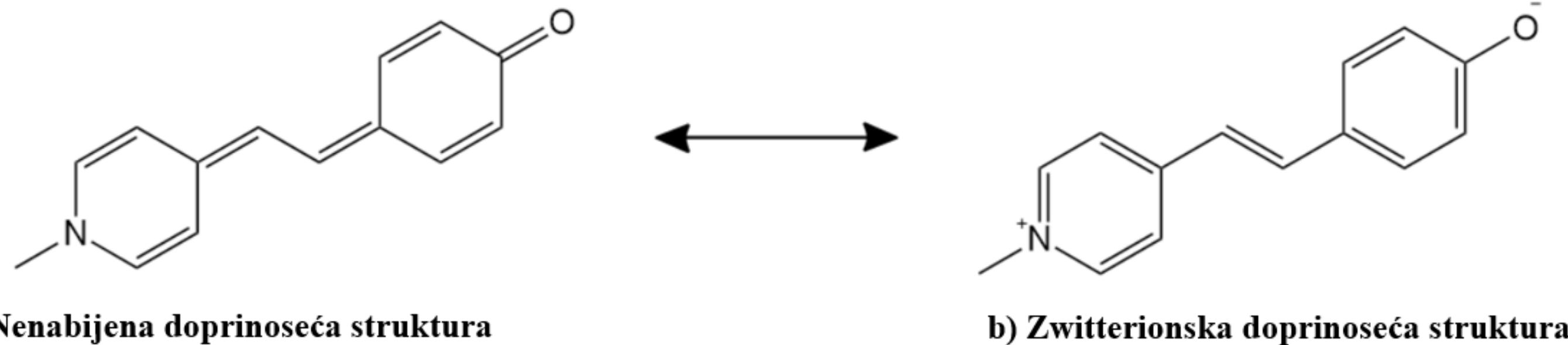
Učenik: **David Šestak**¹ Mentori: **Ranko Klaneček**¹, **Tomislav Portada**²

¹*Graditeljska, prirodoslovna i rudarska škola, Hallerova aleja 3, Varaždin*

²*Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb*

§1. Uvod

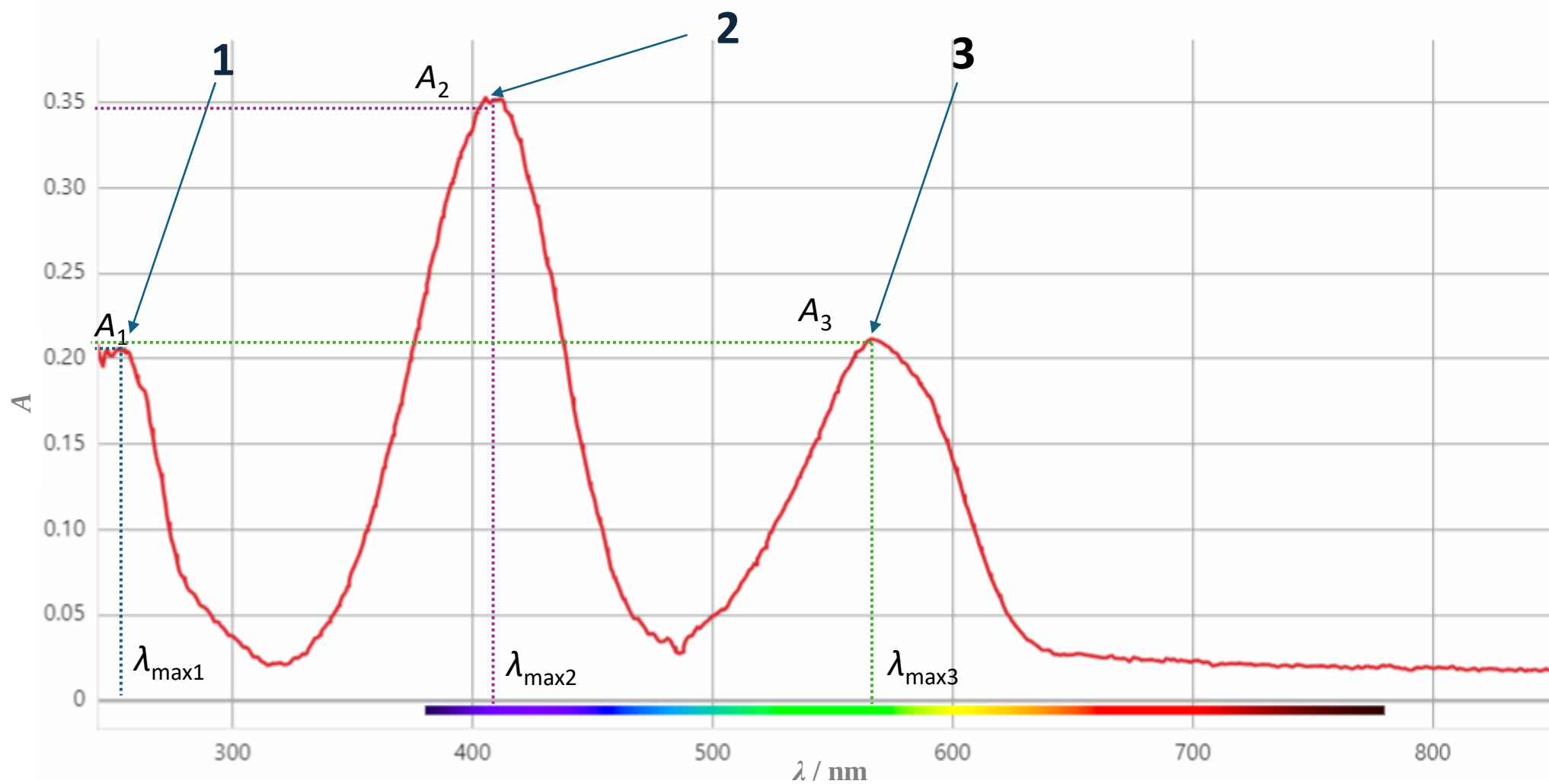
Istražen je utjecaj sastava binarne smjese otapala na solvatokromno ponašanje Brookerovog merocijanina (**BM**), solvatokromnog indikatora osjetljivog na promjene polarnosti otapala. U otopinama postoji u dvije doprinoseće strukture: nenabijenoj i zwitterionskoj. Nenabijena je zastupljenija u nepolarnim, a zwitterionska u polarnim otapalima.



Slika 1. Doprinoseće strukture BM

§3. Rezultati i rasprava

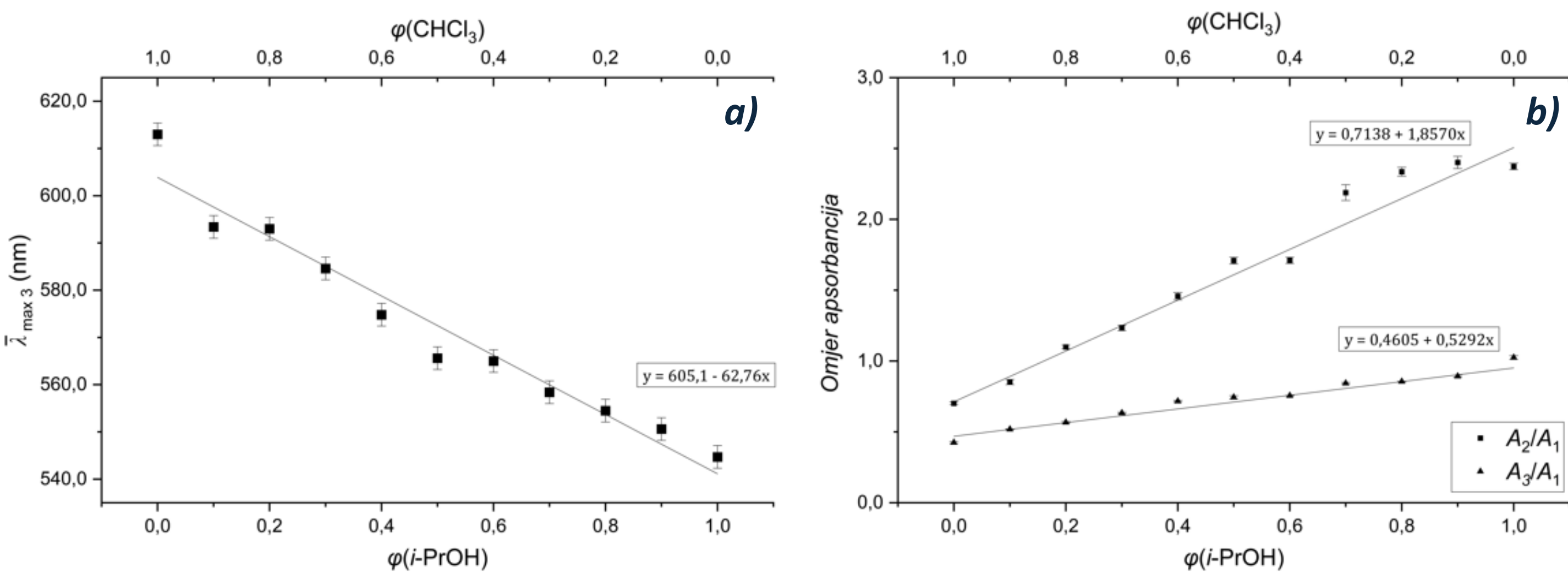
UV-VIS spektri otopina BM-a u sustavima H₂O/*i*-PrOH te *i*-PrOH/CHCl₃ sadrže tri apsorpcijska maksimuma označeni brojkama od 1 do 3.



Slika 3. Apсорpcijski spektar otopine BM-a u binarnoj smjesi otapala CHCl₃ i *i*-PrOH pri $\varphi(\text{CHCl}_3) = 0,50$

Sustav *i*-PrOH/CHCl₃

$\lambda_{\text{max}1}$ i $\lambda_{\text{max}2}$ su konstantne (statistički neznačajne promjene, $p > 0,05$) dok se $\lambda_{\text{max}3}$ linearno smanjuje s porastom $\varphi(i\text{-PrOH})$, a A_2/A_1 i A_3/A_1 rastu linearno.



Slika 4. Ovisnosti svojstva apsorpcijskog spektra o $\varphi(i\text{-PrOH})$ u sustavu *i*-PrOH/CHCl₃:
a) $\lambda_{\text{max}3}$ b) A_2/A_1 i A_3/A_1

Cilj rada je pobliže analizirati interakcije između kemijskih jedinki solvatokromne otopljene tvari i binarnog otapala te kako one utječu na svojstva UV-VIS apsorpcijskih spektra tih otopina.

H₁ – Sustav H₂O/*i*-PrOH

Vrijednosti svih λ_{max} smanjivat će se nelinearno s porastom $\varphi(\text{H}_2\text{O})$.

H₂ – Sustav *i*-PrOH/CHCl₃

Vrijednosti svih λ_{max} mijenjat će se linearno s porastom $\varphi(i\text{-PrOH})$.

H₃ – Sustav H₂O/*i*-PrOH

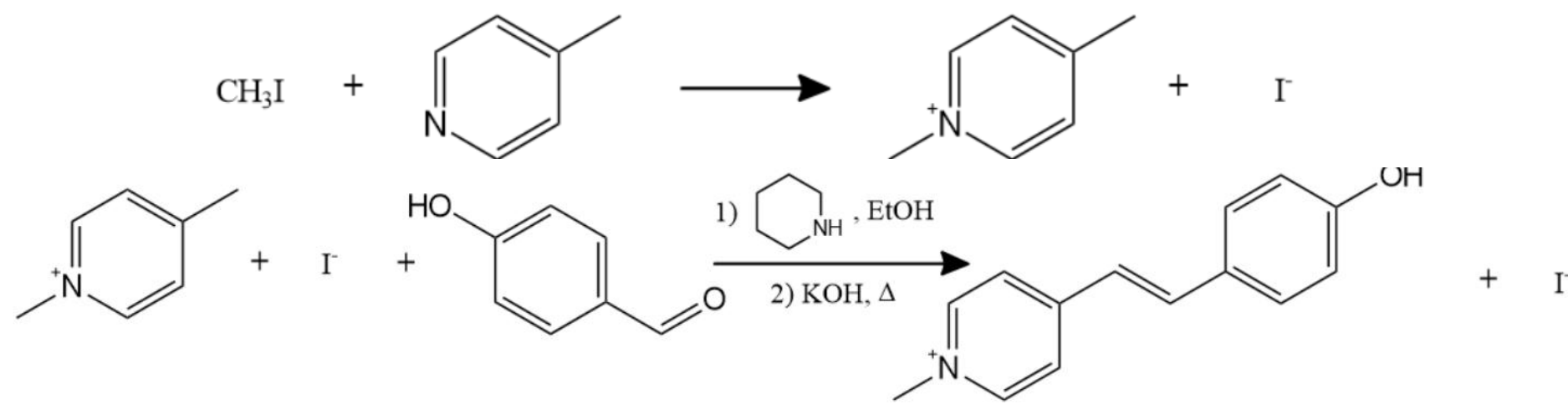
Omjeri A_2/A_1 i A_3/A_1 smanjivat će se nelinearno s porastom $\varphi(\text{H}_2\text{O})$.

H₄ – Sustav *i*-PrOH/CHCl₃

Omjeri A_2/A_1 i A_3/A_1 rast će linearno s porastom $\varphi(i\text{-PrOH})$.

§2. Materijali i metode

BM sintetiziran je modificiranim literaturnim postupkom (Minch i Shah, 1977) te je čistoća potvrđena određivanjem tališta.

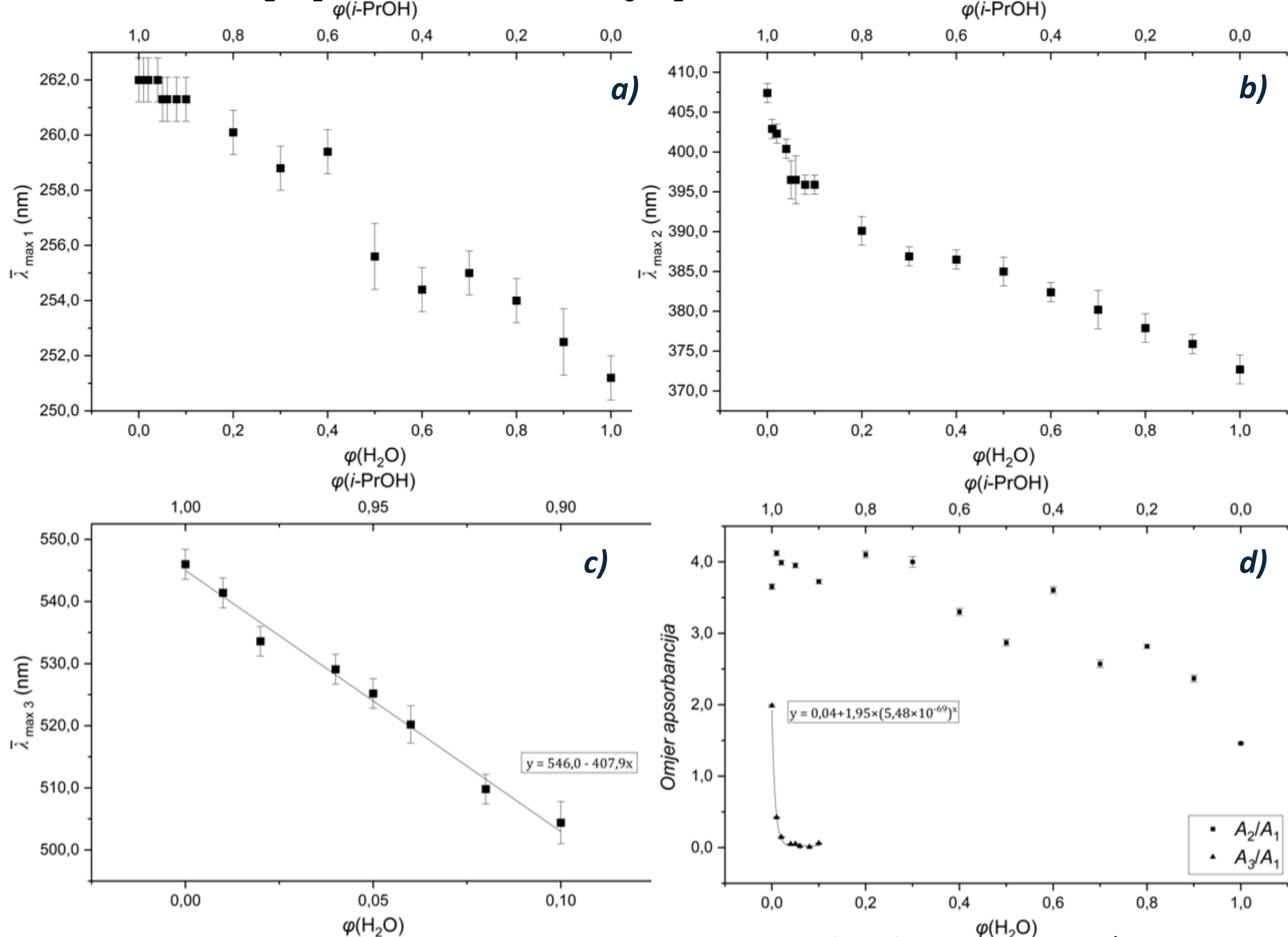


Slika 2. Sinteza BM

Suh BM otopljen je u vodi, propan-2-olu (*i*-PrOH) i kloroformu ($\gamma = 4,0 \text{ mg dm}^{-3}$) te su dobivene otopine miješane u različitim omjerima u kiveti u kojoj je i njihov UV-VIS spektar sniman spektrofotometrom.

Sustav H₂O/*i*-PrOH

$\lambda_{\text{max}1}$ i $\lambda_{\text{max}2}$ nelinearno padaju s porastom $\varphi(\text{H}_2\text{O})$. $\lambda_{\text{max}3}$ linearno pada, i postoji samo pri $\varphi(\text{H}_2\text{O}) \leq 0,10$. A_2/A_1 nepravilno pada a A_3/A_1 eksponencijalno pada.



Slika 5. Ovisnosti svojstva apsorpcijskog spektra o $\varphi(\text{H}_2\text{O})$ u sustavu H₂O/*i*-PrOH:
a) $\lambda_{\text{max}1}$ b) $\lambda_{\text{max}2}$ c) $\lambda_{\text{max}3}$ d) A_2/A_1 i A_3/A_1

§4. Zaključak

- Rezultati su djelomično u skladu s hipotezama **H₁**, **H₂** i **H₃**, a u potpunosti u skladu s hipotezom **H₄**
- Rezultati ukazuju na potrebu daljnjih istraživanja koja bi primijenila druge spektroskopske tehnike (npr. NMR ili IR spektroskopije) za detaljniju karakterizaciju strukture solvacijskih oblika BM-a
- Dobiveni rezultati imaju potencijalnu primjenu u razvoju bojom senzibiliziranih solarnih ćelija (DSSC sustava) i kemijskih senzora.

§5. Popis literature

- Atkins, P.; de Paula, J. Physical Chemistry, 10th ed., Oxford University Press, 2014.
- Banwell, C. N.; McCash, E. M. Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 4th ed., McGraw-Hill, 1994.
- Cavalli, V., Da Silva, D. C., Machado, C., Machado, V. G., & Soldi, V. (2006). The fluorosolvatochromism of Brooker's merocyanine in pure and in mixed solvents. Journal of Fluorescence, 16(1), 77–86.
- Cha, S., Choi, M. G., Jeon, H. R., & Chang, S. K. (2011). Negative solvatochromism of merocyanine dyes: Application as water content probes for organic solvents. Sensors and Actuators B: Chemical, 157(1), 14–18.
- da Silva, D. C., Ricken, I., Silva, M. A. D. R., & Machado, V. G. (2002). Solute–solvent and solvent–solvent interactions in the preferential solvation of Brooker's merocyanine in binary solvent mixtures. Journal of Physical Organic Chemistry, 15(7), 420–427.
- El Seoud, O. A. (2007). Solvation in pure and mixed solvents: some recent developments. Pure and applied chemistry, 79(6), 1135.
- Filipović S. & Lipanović I. (1982). Opća i anorganska kemija. Školska knjiga. Zagreb.
- Greenwood N. N. & Earnshaw A. (1997) Chemistry of the Elements, Second edition. Elsevier. Amsterdam.
- Harris, D. C. Quantitative Chemical Analysis, 9th ed., W. H. Freeman, 2016.
- Kebede, Z., & Lindquist, S. E. (1999). Donor–acceptor interaction between non-aqueous solvents and I₂ to generate I³⁻, and its implication in dye sensitized solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 57(3), 259–275.
- Kronja O. & Borčić S. (2004) Praktikum preparativne organske kemije. Školska knjiga. Zagreb.
- Kulinich, A. V., & Ishchenko, A. A. (2009). Merocyanine dyes: synthesis, structure, properties and applications. Russian Chemical Reviews, 78(2), 141.
- Martins, C. T., Lima, M. S., & El Seoud, O. A. (2006). Thermosolvatochromism of merocyanine polarity indicators in pure and aqueous solvents: relevance of solvent lipophilicity. The Journal of Organic Chemistry, 71(24), 9068–9079.
- Martins, C. T., Lima, M. S., Bastos, E. L., & El Seoud, O. A. (2008). Thermo-Solvatochromism of Merocyanine Polarity Probes—What Are the Consequences of Increasing Probe Lipophilicity through Annellation? European Journal of Organic Chemistry, 2008(7), 1115–1115.
- Minch, M. J., & Shah, S. S. (1977). Merocyanin dye preparation for the introductory organic laboratory. Journal of Chemical Education, 54(11), 709.
- Morley, J. O., Morley, R. M., Docherty, R., & Charlton, M. H. (1997). Fundamental Studies on Brooker's Merocyanine. Journal of the American Chemical Society, 119(42), 10192–10202
- Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. A. Introduction to Spectroscopy, 5th ed., Cengage Learning, 2015.
- Reichardt C., Welton T. (2010) Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 4th ed., Wiley-VCH. Weinheim.
- Spange, S. (2024). Polarity of organic solvent/water mixtures measured with Reichardt's B30 and related solvatochromic probes—a critical review. Liquids, 4(1), 191–230.
- Testoni, F. M., Ribeiro, E. A., Giusti, L. A., & Machado, V. G. (2009). Merocyanine solvatochromic dyes in the study of synergistic effects in mixtures of chloroform with hydrogen-bond accepting solvents. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 71(5), 1704–1711.
- Wang, X. M., Wang, P., Fan, R. Q., Xu, M. Y., Qiang, L. S., Wei, L. G. & Wang, Y. L. (2015). Solvatochromic and application in dye-sensitized solar cells of sandwich-like Cd (ii) complexes: supramolecular architectures based on N1,N3-bis[(6-methoxyppyridin-2-yl)methylene]benzene-1,3-diamine. Dalton Transactions, 44(11), 5179–5190.