

© Баб'юк Д.П., Скіп Б.В., 2015

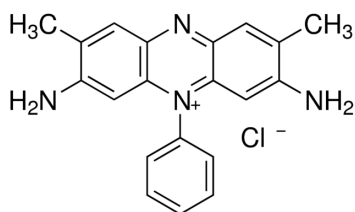
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Україна

**КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ
САФРАНІНУ Т**

Методом DFT/B3LYP у базисі 6-31+G(d,p) розраховано геометричні та електронні параметри катіону сафраніну у газовій фазі та водному середовищі. Отримано вертикальні електронні переходи для шести станів і змодельовано на їх основі УФ-видимий спектр досліджуваної сполуки. Батохромний зсув при переході у водне середовище складає $\Delta\lambda=24.19$ нм.

Ключові слова: сафранін Т, B3LYP, TDDFT, кратність зв'язку, УФ-видимий спектр.

Сафранінами називають азонієві сполуки симетричних 2,8-диметил-3,7-діаміно-феназинів. Одним з таких є сафранін Т або сафранін О ($C_{20}H_{19}ClN_4$; 3,7-діаміно-2,8-диметил-5-феніл-феназино-5-іум хлорид)



У водних розчинах він добре дисоціює на катіон і хлорид аніон і при цьому створює лужне середовище. Сафранін Т знайшов своє практичне застосування у гістології та цитології для забарвлення ядер клітин. Крім того, він служить як фотосенсибілізатор у реакціях з перенесенням заряду та енергії [1], а також у фотополімеризації при видимому світлі [2].

Розрахунок структури сафраніну Т проводився у [3] методом теорії функціоналу густини з використанням функціоналу B3LYP з базисом 6-311+G(d,p). Проте основна увага приділялася вивченню основного електронного стану цієї сполуки, її ІЧ та КР-спектрів, але нехтувалося впливом розчинника.

Мета цієї роботи полягає у детальному вивченні просторової структури катіона сафраніну Т у газовій фазі та водному середовищі та моделюванні його УФ-видимого спектра.

Розрахункова частина

Усі розрахунки проводилися з використанням спеціалізованого програмного забезпечення Gaussian09 [4] на комп'ютерному ресурсі PGrid [5]. Методика розрахунку базувалась на основі теорії функціоналу густини (DFT) з B3LYP в базисному наборі

6-31G++(p,d). Щоб пришвидшити процес, первинна структура сафраніну Т формувалася методами молекулярної механіки, а потім проводилася оптимізація методом DFT/B3LYP у мінімальному базисі STO-3G. Лише після цього був задіяний базис 6-31G++(p,d). Оптимізована у такий спосіб конфігурація сполуки відповідає її рівноважному розташуванню ядер при відсутності будь-якого зовнішнього впливу, тобто наближено це реалізуватиметься для газового стану сафраніну Т. Якщо молекула потрапляє у рідке середовище, то тут обов'язково потрібно враховувати вплив її взаємодії з молекулами розчинника. Одним зі способів є використання моделі поляризаційного континуума (PCM) [6]. Роль розчинника зводиться до створення неперервного електричного поля, що діє на перерозподіл електронної густини досліджуваної молекули. Єдиний параметр, що характеризує розчинник є діелектрична проникність. У нашому випадку вибиралася вода зі стандартним у Gaussian09 значенням $\epsilon=78.355$.

Досліджувана структура містить 43 атоми, тобто загальне число ступенів вільності складатиме 123. Проте, як свідчать попередні розрахунки в базисі STO-3G, оптимізована структура катіона сафраніну Т володіє високим ступенем симетрії. Феназинова та фенільна частини по окремої належать до точкової групи симетрії C_{2v} . Ці два фрагменти розташовуються один до одного під прямим кутом, а отже, і вся структура катіону сафраніну Т належить також до точкової групи C_{2v} . Урахування симетрії зменшує кількість ступенів вільності до 41, що значно прискорює розрахунок.

Для рівноважної конфігурації сафраніну Т розраховувалися вертикальні електронні переходи методом TDDFT/B3LYP в тому ж

базисі 6-31G++(p,d). Маючи енергії збуджених електронних рівнів і силу осцилятора для певних наборів переходів, моделювався УФ-видимий спектр.

Обговорення результатів

Для аналізу особливостей молекулярної структури будемо користуватися трьома параметрами: довжина зв'язку, кратність зв'язку та надлишковий заряд на атомах. Два останні параметри розраховувались на основі аналізу натуральних зв'язкових орбіталей (NBO). На рис. 1 показано нумерацію атомів в катіоні сафраніну Т, що фігурувала у розрахунках. Його структурні та розраховані деякі електронні характеристики наведено в табл. 1-3.

Фенільний фрагмент сафраніну Т майже не відрізняється за параметрами від молекули

бензену. Проведений нами окремий розрахунок молекули бензену тим же методом B3LYP/6-31++G(d,p) для газової фази дає довжини зв'язків $R_{C-C}=1.398 \text{ \AA}$, $R_{C-H}=1.086 \text{ \AA}$. Кратність для них відповідно складає 1.4375 та 0.915. Однак, як впливає з даних табл.3, фенільний фрагмент катіона сафраніну Т із зарядом +1 концентрує на собі +0.2783 сумарного заряду, що становить лише 27,8%.

Остов феназинового фрагменту лежить у площині, однак ароматичність крайніх циклів послаблюється внаслідок великої кількості різноманітних замісників. Зокрема, зв'язок 1C-2C має кратність усього 1.169. А сусідній з ним 2C-3C збільшує свою кратність до 1.589. Тож для зв'язку меншої кратності зростає відстань між атомами (див. табл.1-2).

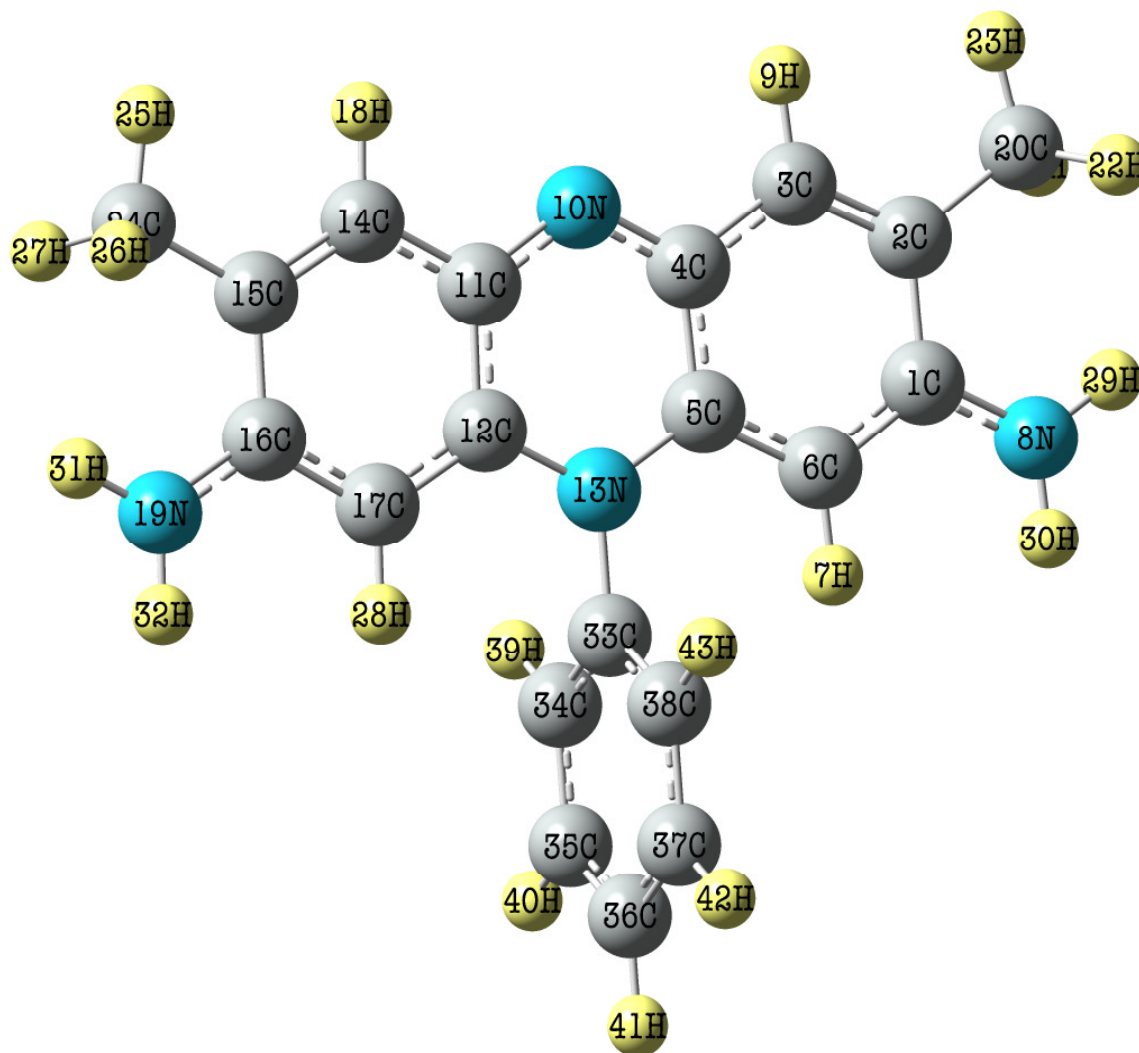


Рис.1. Просторова конфігурація катіона сафраніну Т у газовій фазі

Таблиця 1

Геометричні параметри для рівноважної конфігурації катіону сафраніну Т у газовій фазі (Рис.1) та водному середовищі, розрахованих методом DFT/B3LYP у базисі 6-31++G(d,p)

Е л е м е н т	А т о м <i>i</i>	А т о м <i>j</i>	Відстань R між атомами <i>i</i> та <i>j</i> , Å		А т о м <i>k</i>	Кут α між атомами <i>i</i> , <i>j</i> та <i>k</i>		А т о м <i>n</i>	Дігедральний кут D між площиною атомів <i>i</i> , <i>j</i> , <i>k</i> та атомом <i>n</i>	
			газова фаза	водне середовище		газова фаза	водне середовище		газова фаза	водне середовище
C	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	2	1	1.44787	1.44960	-	-	-	-	-	-
C	3	2	1.36916	1.36898	1	117.93702	118.02050	-	-	-
C	4	3	1.42759	1.42794	2	122.61009	122.67426	1	0.02562	0.02562
C	5	4	1.44065	1.44138	3	118.40614	118.25025	2	0.02562	0.02562
C	6	5	1.39422	1.39308	4	119.77603	119.89199	3	0.02562	0.02562
H	7	6	1.08316	1.08267	5	120.38532	120.50610	4	179.97438	179.97438
N	8	1	1.35689	1.35324	2	119.14517	119.29114	3	179.97438	179.97438
H	9	3	1.08517	1.08539	2	120.86347	120.51464	1	179.97438	179.97438
N	10	4	1.33640	1.33731	3	118.97026	119.18975	2	179.97438	179.97438
C	11	10	1.33640	1.33731	4	119.01960	119.02871	3	179.97438	179.97438
C	12	11	1.44065	1.44138	10	122.62360	122.56000	4	0.02562	0.02562
N	13	5	1.38430	1.38285	4	117.33351	117.33879	3	179.97438	179.97438
C	14	11	1.42759	1.42794	10	118.97026	119.18975	4	179.97438	179.97438
C	15	14	1.36916	1.36898	11	122.61009	122.67426	10	179.97438	179.97438
C	16	15	1.44787	1.44960	14	117.93702	118.02050	11	0.02562	0.02562
C	17	12	1.39422	1.39308	11	119.77603	119.89199	10	179.97438	179.97438
H	18	14	1.08517	1.08539	11	116.52644	116.81110	10	0.02562	0.02562
N	19	16	1.35689	1.35324	15	119.14517	119.29114	14	179.97438	179.97438
C	20	2	1.50642	1.50585	1	120.22001	120.16561	3	179.97438	179.97438
H	21	20	1.09756	1.09713	2	111.71997	111.59596	1	60.43224	60.13315
H	22	20	1.09756	1.09713	2	111.71997	111.59596	1	299.56776	299.86685
H	23	20	1.09153	1.09174	2	110.65580	110.53026	1	179.97438	179.97438
C	24	15	1.50642	1.50585	14	121.84297	121.81389	11	179.97438	179.97438
H	25	24	1.09153	1.09174	15	110.65580	110.53026	14	0.02562	0.02562
H	26	24	1.09756	1.09713	15	111.71997	111.59596	14	240.43224	240.13315
H	27	24	1.09756	1.09713	15	111.71997	111.59596	14	119.56776	119.86685
H	28	17	1.08316	1.08267	12	120.38532	120.50610	11	179.97438	179.97438
H	29	8	1.00691	1.00736	1	121.69839	121.90054	2	0.02562	0.02562
H	30	8	1.00819	1.00905	1	121.12916	121.03461	2	179.97438	179.97438
H	31	19	1.00691	1.00736	16	121.69839	121.90054	15	0.02562	0.02562
H	32	19	1.00819	1.00905	16	121.12916	121.03461	15	179.97438	179.97438
C	33	13	1.45175	1.45118	5	119.46691	119.41315	4	179.97438	179.97438
C	34	33	1.39642	1.39610	13	119.31213	119.26580	5	270.00000	270.00000
C	35	34	1.39737	1.39741	33	119.08399	119.03681	13	179.97438	179.97438
C	36	35	1.39829	1.39866	34	120.13709	120.14281	33	0.02562	0.02562
C	37	36	1.39829	1.39866	35	120.18209	120.17238	34	0.02562	0.02562
C	38	33	1.39642	1.39610	13	119.31213	119.26580	5	90.00000	90.00000
H	39	34	1.08570	1.08526	33	120.03341	120.00605	13	0.02562	0.02562
H	40	35	1.08537	1.08533	34	119.65196	119.60066	33	179.97438	179.97438
H	41	36	1.08543	1.08555	35	119.90896	119.91381	34	179.97438	179.97438
H	42	37	1.08537	1.08533	36	120.21095	120.25653	35	179.97438	179.97438
H	43	38	1.08570	1.08526	33	120.03341	120.00605	13	0.02562	0.02562

Таблиця 2
Кратність зв'язку за Вайбергом для деяких пар сусідніх атомів

Номери сусідніх атомів	Кратність зв'язку	
	газова фаза	водне середовище
1-2	1.1691	1.1627
2-3	1.5885	1.5913
3-4	1.2036	1.2035
4-5	1.1544	1.1507
5-6	1.3869	1.3914
6-1	1.3482	1.3425
1-8	1.2540	1.2710
6-7	0.8998	0.8958
3-9	0.8975	0.8995
2-20	1.0349	1.0357
4-10	1.3931	1.3870
5-13	1.1410	1.1410
8-30	0.7964	0.7869
20-22	0.9118	0.9106
13-33	0.9180	0.9180
33-38	1.4047	1.4055
38-37	1.4314	1.4312
37-36	1.4377	1.4382
38-43	0.9035	0.9006

Нетиповою для розрахованого катіона сафраніну Т є конфігурація аміногруп, які лежать у площині феназинового фрагмента. Як відомо, аміногрупа в молекулі аніліну відхиляється від площини ароматичного кільця [7] внаслідок неподіленої пари електронів. У випадку сафраніну Т ці два електрони задіюються на зв'язок з електронно-дефіцитним атомом 1С, кратність якого становить аж 1,254. Для порівняння, кратність такого ж зв'язку N-C в *o*-толуїдині лише 1,117. Отже, делокалізація електронної пари аміногрупи внаслідок контактування зі збідненим електронною густиною атомом 1С призводить до формування площинної конфігурації атомів 1С-8N-29N-30N. Крім того, такий перерозподіл електронної густини веде до послаблення зв'язку N-H у сафраніні Т (кратність 0,796) порівняно з *o*-толуїдином (кратність 0,823). Це свідчить про те, що аміногрупа сафраніну Т проявлятиме вищу реакційну здатність порівняно з подібними до неї сполуками. Дещо меншою, але все-таки хорошою реакційною здатністю будуть володіти атоми гідрогену феназинового фрагмента 7Н, 9Н, 18Н та 28Н. Кратність зв'язку для них із сусідніми атомами карбону знаходиться в діапазоні 0,894÷0,898. Для *o*-

толуїдину вона 0,917÷0,918. Отже, атоми гідрогену в аміногрупах та зв'язані з карбонами ароматичних циклів повинні володіти доброю реакційною здатністю. Це підтверджується в реакціях електрохімічної полімеризації сафраніну Т, яка проходить саме по цих реакційних центрах [8-9]. Висока реакційна здатність гідрогенів аміногруп при анодній електрополімеризації підтверджується високим позитивним зарядом на них, а саме: +0,433÷0,436 (табл.3).

Зазначимо, аналізуючи табл.3, що заряди на атомах іона розподіляються не так, як прийнято зображати структурну формулу сафраніну Т за Льюїсом. Атом 13N, згідно з квантово-хімічними розрахунками, ніяк не несе позитивного заряду, зате він має надлишковий негативний заряд -0,352. Усі інші нітрогени - також з негативним зарядом. Особливо високі заряди нітрогенів аміногруп -0,785. Позитивний заряд катіону сафраніну Т концентрується на всіх атомах гідрогену та тих атомах карбону, що мають сусідство з атомами нітрогену. Оскільки, як зазначалось вище, фенільний фрагмент несе на собі +0.2783, то решта сумарного заряду величиною в +0.7217 (72,2%) припадає на феназиновий. Дипольний момент становить 2.327 Д для газової фази та 3.507 Д для водного середовища, і спрямований від центру зарядів, що приблизно збігається з атомом 13N, у напрямку осі фенільного фрагмента на атомах 33С-36С.

Якщо порівнювати структурні та електронні характеристики у газовій фазі та водному середовищі, то на перший погляд вони мало змінюються. Проте енергія основного електронного стану катіона у водному середовищі порівняно з газовою фазою менша на 37,986 ккал/моль. Також змінюється якісно і кількісно УФ-видимий спектр сполуки.

УФ-видимий спектр

На рис. 2 представлено розподіл молекулярних орбіта лей (МО) за енергією (енергія вказана в атомних одиницях). Найвища заселена МО основного стану (НОМО) належить до A_2 симетрії, найнижча вільна МО (LUMO) - до B_1 симетрії. Відстань між ними зменшується при переході від газової фази до водного середовища. Це повинно призвести до батохромного зсуву в УФ-видимому спектрі.

Надлишковий заряд на атомах катіона сафраніну Т

Елемент	Номер атома	Надлишковий заряд на атомі		Порядок зв'язку окремого атома	
		газова фаза	водне середовище	газова фаза	водне середовище
C	1	0.23707	0.23598	3.9666	3.9683
C	2	-0.05681	-0.05383	4.0006	4.0008
C	3	-0.15707	-0.17570	3.9346	3.9375
C	4	0.11666	0.13184	3.9902	3.9849
C	5	0.20803	0.20487	3.9518	3.9518
C	6	-0.32001	-0.32008	3.9145	3.9121
H	7	0.25782	0.26569	0.9357	0.9315
N	8	-0.78527	-0.78180	3.0815	3.0916
H	9	0.26728	0.26293	0.9302	0.9327
N	10	-0.33246	-0.36519	3.1179	3.1080
C	11	0.13029	0.11812	3.9854	3.9898
C	12	0.20158	0.21135	3.9517	3.9519
N	13	-0.35168	-0.34806	3.5205	3.5245
C	14	-0.16091	-0.17182	3.9345	3.9375
C	15	-0.05662	-0.05404	4.0002	4.0013
C	16	0.23702	0.23602	3.9667	3.9681
C	17	-0.31994	-0.32014	3.9142	3.9124
H	18	0.26724	0.26297	0.9303	0.9326
N	19	-0.78527	-0.78180	3.0815	3.0916
C	20	-0.69073	-0.69136	3.8257	3.8261
H	21	0.24643	0.24847	0.9411	0.9401
H	22	0.24643	0.24847	0.9411	0.9401
H	23	0.26135	0.25676	0.9328	0.9352
C	24	-0.69074	-0.69135	3.8257	3.8261
H	25	0.26136	0.25676	0.9328	0.9352
H	26	0.24643	0.24848	0.9411	0.9401
H	27	0.24643	0.24848	0.9411	0.9401
H	28	0.25782	0.26569	0.9357	0.9315
H	29	0.43643	0.44287	0.8112	0.8055
H	30	0.43362	0.44468	0.8137	0.8039
H	31	0.43642	0.44288	0.8112	0.8055
H	32	0.43362	0.44469	0.8137	0.8039
C	33	0.11433	0.11896	3.9472	3.9486
C	34	-0.23662	-0.23204	3.9412	3.9385
C	35	-0.21949	-0.22659	3.9431	3.9436
C	36	-0.21393	-0.22359	3.9425	3.9438
C	37	-0.21949	-0.22659	3.9431	3.9436
C	38	-0.23662	-0.23204	3.9412	3.9385
H	39	0.25890	0.26454	0.9345	0.9315
H	40	0.25763	0.25736	0.9350	0.9352
H	41	0.25703	0.25531	0.9354	0.9363
H	42	0.25763	0.25736	0.9350	0.9352
H	43	0.25890	0.26454	0.9345	0.9315

Табл.4-5 демонструють розраховані спектральні характеристики методом TDDFT B3LYP/6-34++G(d,p) для шести електронних станів. Для газової фази вони добре узгоджуються з даними [3]. Наявність розчинника призводить не лише до

кількісних, але і до якісних відмінностей. Для молекули у газовій фазі найменшим за енергією буде синглетний стан A_1 , тоді як при додаванні розчинника таким стає синглетний стан B_2 .

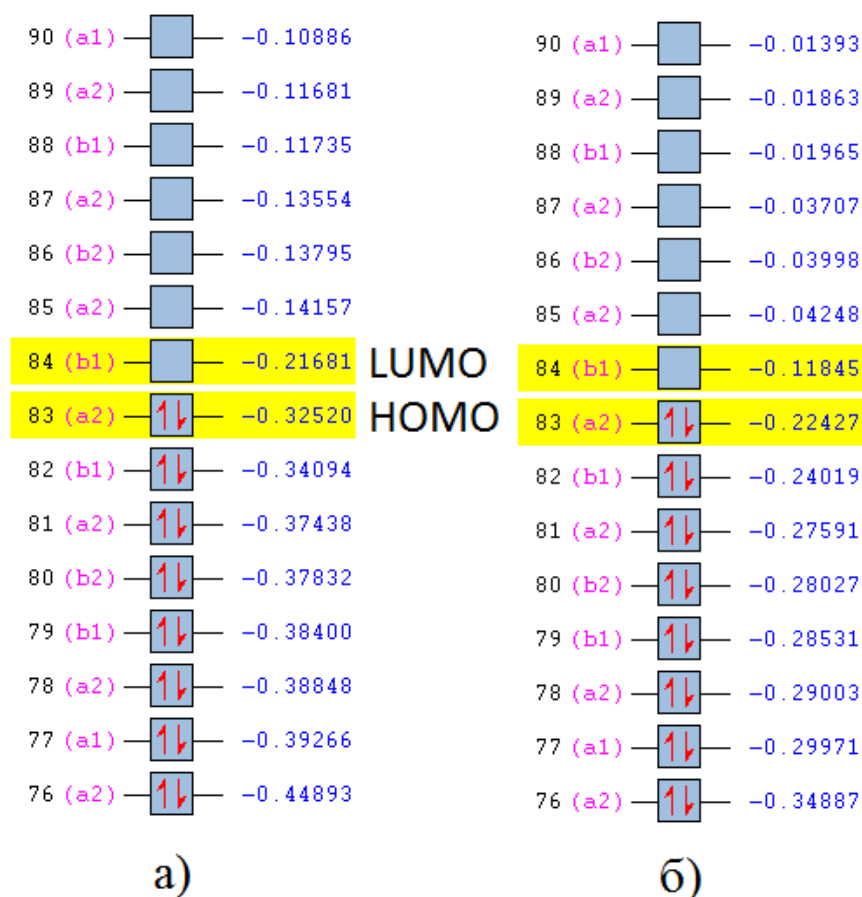


Рис.2. Розподіл електронів по МО катіона сафраніну Т у газовій фазі (а) та водному середовищі (б) (величини енергії у еВ)

Однак на реальній спектрограмі така рокировка не проявиться, оскільки стан A_1 має набагато нижчу силу осцилятора, а отже, слабку інтенсивність. Саме смуги, що відповідають переходам НОМО—LUMO, будуть домінувати у спектрі. Як і

передбачалося, спостерігається батохромний зсув при добавлянні водного розчинника (рис. 3). Якщо у газовій фазі довжина хвилі для максимальної смуги буде при $\lambda=430.42$ нм, то з водним розчинником вона стає $\lambda=454.61$ нм.

Таблиця 4

Спектральні характеристики для катіона сафраніну Т у газовій фазі

Номер збудженого стану	Переходи	Мультиплетність і тип симетрії	Довжина хвилі, нм	Сила осцилятора
1	82 → 84	Синглет - A_1	441.96	0.0163
2	82 → 85 83 → 84	Синглет - B_2	430.42	0.6106
3	77 → 84	Синглет - B_1	342.18	0.0007
4	78 → 84 81 → 84	Синглет - B_2	337.78	0.0083
5	80 → 84	Синглет - A_2	329.63	0.0000
6	78 → 84 81 → 84	Синглет - B_2	312.55	0.0036

Спектральні характеристики для катіону сафраніну Т у водному середовищі

Номер збудженого стану	Переходи	Мультиплетність і тип симетрії	Довжина хвилі, нм	Сила осцилятора
1	82 → 85 83 → 84	Синглет - B ₂	454.61	0.7758
2	82 → 84	Синглет - A ₁	453.32	0.0174
3	78 → 84 81 → 84	Синглет - B ₂	338.00	0.0120
4	80 → 84	Синглет - A ₂	328.95	0.0000
5	77 → 84	Синглет - B ₁	328.39	0.0008
6	78 → 84 81 → 84	Синглет - B ₂	312.90	0.0061

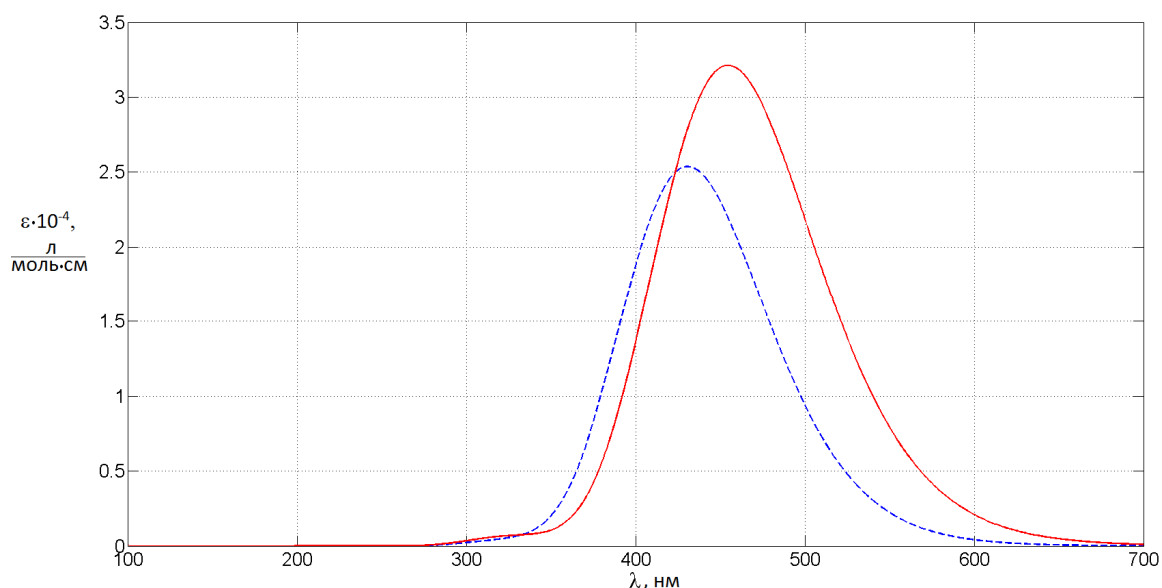


Рис.3. Модельний УФ-видимий спектр сафраніну Т у газовій фазі (пунктирна крива) та водному середовищі (суцільна крива)

Висновки

Квантово-хімічним методом DFT B3LYP/6-31++G(d,p) отримано оптимізовану конфігурацію катіону сафраніну Т у газовій фазі та водному середовищі. Встановлено, що цей катіон належить до точкової групи симетрії C_{2v} - дві його остовні площини феназинова та фенільна розташовуються у просторі під прямим кутом. За допомогою NBO аналізу отримано розподіл зарядів на атомах і кратності всіх зв'язків. З нього випливає, що найімовірніші реакційні центри для сафраніну Т, розташованими у порядку зменшення реакційної здатності, є гідроген аміногруп, гідроген у положеннях 1,9 та 4,6.

Для оптимізованих структур у двох середовищах методом TDDFT B3LYP/6-31++G(d,p) розраховано вертикальні переходи у збуджені електронні стани. Для водного розчину сафраніну Т виявлено батохромний зсув з $\Delta\lambda=24.19$ нм відносно стану у газовій фазі.

Подяка

Автори вдячні інфраструктурі PL-GRid за наданий доступ до комп'ютерних ресурсів і програмного забезпечення, грант plgdbabyuk2015b.

Список літератури:

1. Saravanan S. Excited singlet state reaction of phenosafranine with electron donors Role of the heavy-atom effect in triplet induction / S. Saravanan, P. Ramamurthy // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1998. – V.94. – P. 1675 – 1679.
2. Photoinitiated vinyl polymerization by safranin T/triethanolamine in aqueous solution/ M.V. Encinas, A.M. Rufs, M.G. Neumann, C.M. Previtali // Polymer. – 1996. – V.37. – P. 1395 – 1398.
3. Safranin-O dye in the ground state. A study by density functional theory, Raman, SERS and infrared spectroscopy / C. Lofrumento, F. Arci, S. Carlesi, M. Ricci, E. Castellucci, M. Becucci // Spectrochimica Acta A. – 2015. – V.37. – P. 677 – 684.
4. Gaussian 09, Revision E.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel and others / Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
5. PL-Grid infrastructure: <http://www.plgrid.pl>
6. Tomasi J. Quantum mechanical continuum solvation models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // Chem. Rev. – 2005. – V. 105. – P. 2999 – 3093.
7. Electronic structures, vibrational spectra, and revised assignment of aniline and its radical cation: Theoretical study / P. M. Wojciechowski, W. Zierkiewicz, D. Michalska, P. Hobza // J. Chem. Phys. – 2003. – V.126. – P. 10900 – 10911.
8. Electrosynthesis and characterisation of poly(safranin T) electroactive polymer films / R. Pauliukaite, A. Selskiene, A. Malinauskas, C. M. A. Brett // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517. – P. 5435 – 5441.
9. Chemical Oxidative Polymerization of Safranines / G. Ciric-Marjanovic, N. V. Blinova, M. Trchova, J. Stejskal // J. Phys. Chem. P. – 2007. – V.111. – P. 2188 – 2199.

Summary

Babyuk D.P., Skip B.V.

**QUANTUM-CHEMICAL STUDY
OF THE STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF SAFRANIN T**

The geometric and electronic parameters of the safranin T cation in the gaseous phase and aqueous environment were computed using DFT B3LYP/6-31+G(d,p) theory level. The vertical transitions for six states are derived and UV-vis spectrum of the studied substance is modeled. The bathochromic shift is $\Delta\lambda=24.19$ nm if the environment change occurs from the gas phase to aqueous medium.

Keywords: safranin T, B3LYP, TDDFT, bond index, UV-Vis spectrum.