



## استفاده از روش محاسباتی DFT برای مطالعه تأثیر عوامل فیزیکی بر روی گستره pH تغییر رنگ شناساگرهای آزو: متیل رد و متیل اورانژ

مهديه صادق پور\*، فرزانه زنجانچی

گروه شیمی، واحد تاکستان، دانشگاه آزاد اسلامی، تاکستان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۲/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۴/۱۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۵/۰۶

### چکیده

رنگ‌های آزو دسته مهمی از ترکیبات هستند که به عنوان شناساگر pH بکار می‌روند و در ساختار سنسورهای جدید نیز می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. در این پژوهش، مطالعه نظری در مورد نقش فاکتورهای فیزیکی بر روی رفتار رنگ‌های آزو هالوکرومیک صورت گرفته است. رنگ‌های آزو مورد مطالعه در این پژوهش، متیل رد و متیل اورانژ هستند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که تغییرات آنتالپی در شرایط مختلف برای این دو شناساگر مثبت است و با افزایش دما در شرایط فشار ثابت مقدار تغییرات آنتالپی افزایش می‌یابد. در این مقاله، تنها رابطه تعادل اسید و باز شناساگرهای فرم آزو مورد بررسی قرار می‌گیرند. بررسی‌ها نشان می‌دهند که دمای بالا و فشار پایین برای انجام این واکنش مناسب است. در این پژوهش گستره تغییر رنگ pH شناساگرها و تغییرات pH آنها و تأثیر فاکتورهای فیزیکی بر روی تعادل اسید و باز شناساگرها مورد بررسی قرار خواهند گرفت. بررسی‌ها نشان می‌دهند که افزایش دما سبب کاهش گستره pH تغییر رنگ شناساگرها می‌شود. تأثیر فشار روی تغییرات pH با افزایش فشار، کاهش خواهد یافت و نوع شناساگر تأثیری روی نتیجه ندارد. همچنین بررسی‌ها نشان می‌دهد که با افزایش قطبیت حلال، گستره تغییرات pH کاهش خواهد یافت و استفاده از ایزوتوپ اتم‌ها نیز سبب کاهش گستره pH تغییر رنگ شناساگرها می‌شود. اما تغییرات pH به نوع اتم و نوع شناساگر بستگی دارد. این بررسی‌ها می‌تواند به طراحی سنسورهای حساس به pH کمک نماید.

واژه‌های کلیدی: رنگ آزو، هالوکرومیک، دما، فشار، نظریه تابعی چگالی (DFT)، pH شناساگر

### ۱. مقدمه

رنگدانه‌ها ترکیبات بسیار پرکاربردی هستند. این ترکیبات علاوه بر نقش اصلی خود به عنوان رنگ، در ساختار سل‌های فتوولتائیک، سوپ‌های نوری و دیویدهای ساطع کننده نور نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. برخی از رنگ‌ها خواص هالوکرومیک از

\*عهده دار مکاتبات: مهديه صادق پور

نشانی: گروه شیمی، واحد تاکستان، دانشگاه آزاد اسلامی، تاکستان، ایران

پست الکترونیک: E-mail:m.sadeghpur@tiau.ac.ir

تلفن: ۰۹۱۲۲۸۱۴۰۴۷

خود نشان می دهند. به این معنی که رنگ آنها تحت تأثیر عوامل خارجی مانند نور و گرما تغییر می کند. [۱-۶] مواد هالوکرومیک موادی هستند که رنگ آنها با تغییر  $pH$  تغییر می کند. شناساگرهای  $pH$  نیز دارای خواص هالوکرومیک هستند. امروزه رفتار هالوکرومیک در بسیاری از رنگ‌های آزو، رنگ‌های سولفونفتالین، فنولفتالین، فنولات و رنگ‌های کوئینولون به صورت تئوری و تجربی مورد بررسی قرار گرفته است. [۷-۱۲] بررسی‌ها نشان می دهد تأثیر عوامل فیزیکی بر روی گستره  $pH$  تغییر رنگ رنگ-های آزو به صورت تئوری مورد بررسی قرار نگرفته است. در این پژوهش، دو رنگدانه آزو متیل‌رد و متیل‌اورانژ مورد بررسی قرار می گیرند. رنگ‌های آزو به عنوان شناساگر  $pH$  در محیط‌های اسیدی و بازی بسیار مورد استفاده قرار می گیرند. این ترکیبات، بسیار پرکاربرد هستند و می توانند به عنوان مخزن ذخیره سازی نوری، سوئیچ نوری، اپتیک غیر خطی و سنسور نوری  $pH$  مورد استفاده قرار گیرند. [۱۰ و ۱۲-۱۸]

در این پژوهش، مطالعه تئوری و محاسباتی بر روی گستره  $pH$  تغییر رنگ این دو شناساگر صورت گرفته است. بر این اساس تأثیر تغییرات دما، فشار، قدرت یونی حلال، گروه‌های استخلافی و اثرات ایزوتوبی اتم‌ها بر روی گستره  $pH$  تغییر رنگ این دو شناساگر مورد بررسی قرار می گیرند. نتایج این تحقیق می تواند در طراحی شناساگرهای دارای ویژگی‌های مطلوب مورد استفاده قرار گیرد و زمینه را برای سنتز پلیمرهای حساس به  $pH$  و مواد حسگر فراهم نماید.

## ۲. روش‌های محاسباتی

هدف از این پژوهش، مطالعه نظری و محاسباتی تغییر گستره  $pH$  تغییر رنگ شناساگرها با دما، فشار، قدرت یونی حلال و گروه‌های استخلافی می باشد. نتایج این تحقیق می تواند در طراحی شناساگرهای مطلوب و شرایط مناسب و قابل پیش‌بینی برای انجام کار و سنتز پلیمرهای حساس به  $pH$  و منسوجات سنسوری استفاده شود.

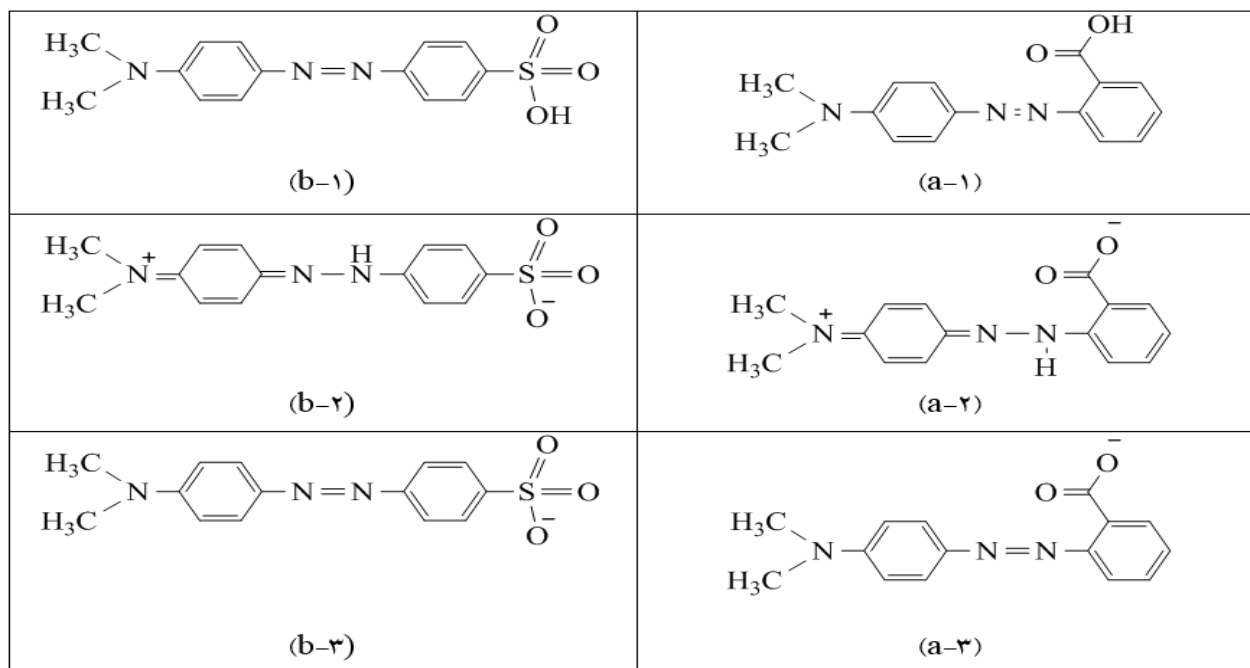
در این مطالعه ابتدا ساختار دو شناساگر متیل‌رد و متیل‌اورانژ در ساختارهای آزو و هیدرازون در فرم اسیدی و بازی با استفاده از برنامه Chem office (جدول ۱) و گوس ویو (جدول ۲) رسم شد. سپس این ساختارها با استفاده از برنامه گوسین ۰۳ در سطح B3LYP/6-31++G\*\* بهینه شدند. [۱۹] جهت اطمینان از پایداری ساختارها و محاسبه کمیت‌های ترمودینامیکی، محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی روی ساختارهای بهینه شده انجام شد. در حالت اسیدی، استخلاف کربوکسیل در متیل‌رد و سولفونیل هیدروکسید در متیل‌اورانژ پروتون‌دار شده و در حالت بازی این گروه‌ها پروتون‌زدایی می شوند. در محیط اسیدی فرم هیدرازول به عنوان توتومر فرم آزو تشکیل می شود. ساختار مولکولی بهینه شده شناساگرها در فرم‌های مختلف در شکل ۱ و شکل ۲ نشان داده شده است.

نتایج حاصل از محاسبات فرکانس ارتعاشی نشان می دهد که تمام ساختارهای مورد مطالعه دارای فرکانس‌های ارتعاشی واقعی و تعدادی فرکانس خیالی منفی صفر<sup>۱</sup> هستند. هدف از این پژوهش بررسی اثرات فاکتورهای فیزیکی بر روی گستره  $pH$  تغییر رنگ

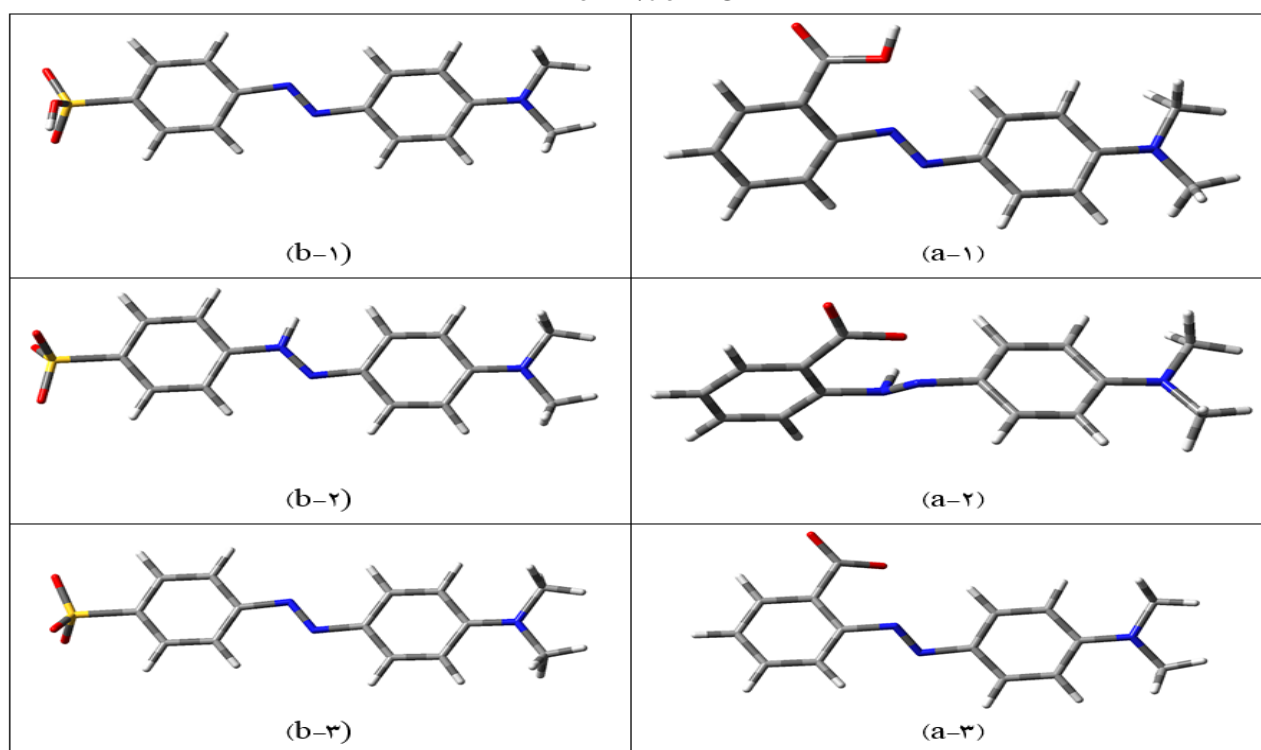
<sup>۱</sup>.zero negative imaginary frequency (NIMAG).

شناساگرها است. مطالعات ترمودینامیکی در دماها و فشارهای مختلف انجام شده است. همچنین از حلال‌های مختلف در این مطالعه استفاده شده است تا تأثیر قطبیت حلال‌ها بر روی گستره  $pH$  تغییر رنگ شناساگرها مورد بررسی قرار گیرد.

جدول ۱. ساختار مولکولی (a) شناساگر متیل‌رد (b) شناساگر متیل‌اورانژ (حالات آزو (۲) حالت هیدرازون (۳) حالت بازی



جدول ۲. ساختار مولکولی بهینه شده (a) شناساگر متیل‌رد (b) شناساگر متیل‌اورانژ (حالات آزو (۲) حالت هیدرازون (۳) حالت بازی بر اساس سطح B3LYP/6-31++G\*\*



در ادامه، بررسی اثرات ایزوتوپی بر روی اتم‌های کربن، اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن موجود در ساختار شناساگرها انجام شده است. در بررسی اثرات ایزوتوپی از کربن ۱۳ به جای کربن ۱۲، از اکسیژن ۱۸ به جای اکسیژن ۱۶، از دوتریوم به جای هیدروژن و از نیتروژن ۱۵ به جای نیتروژن ۱۴ استفاده شده است. به منظور ارزیابی پایداری نسبی حالات مختلف اسیدی شناساگرها، ابتدا تعادل توتومری زیر یعنی تعادل توتومری فرم آزو و هیدرازون مورد بررسی قرار گیرد.

### Azo $\leftrightarrow$ Hydrazone

در این بررسی، کمیت‌های ترمودینامیکی مانند تغییرات آنتالپی ( $\Delta H_T$ )، تغییرات آنتروپی یا بی‌نظمی ( $\Delta S_T$ )، تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G_T$ ) و ثابت تعادل توتومری ( $K_T$ ) مورد محاسبه قرار می‌گیرند. همانطور که بیان شد،  $H$  نماد آنتالپی،  $S$  نماد آنتروپی یا بی‌نظمی و  $G$  انرژی آزاد گیبس برای هر ساختار است.

### ۳. نتایج و بحث

تمام کمیت‌های ترمودینامیکی در دماهای ۲۷۳/۱۵، ۲۹۸/۱۵ و ۳۲۳/۱۵ کلون و فشار یک، پنج و ۱۰ اتمسفر اندازه‌گیری می‌شوند و حلال‌های مورد استفاده نیز شامل آب، اتانول و بنزن هستند. نتایج محاسبات کمیت‌های ترمودینامیکی  $\Delta H_T$ ،  $\Delta S_T$ ،  $\Delta G_T$ ، ثابت تعادل و تغییرات گستره pH تغییر رنگ شناساگر در فاز گازی و محلول در دماها و فشارهای مختلف و همچنین تغییر ایزوتوپی اتم‌های تشکیل‌دهنده ساختار شناساگرها در جدول‌های ۱ تا ۹ گزارش شده‌اند.

جدول ۳. کمیت‌های ترمودینامیکی  $\Delta H_T$ ،  $\Delta S_T$  و  $\Delta G_T$  بر حسب kcal/mol، ثابت‌های تعادل برای فرم‌های توتومری آزو-هیدرازون برای شناساگرهای متیل‌رد و متیل‌اورانژ  $K_T$ ، در فاز گازی و دماها (کلون) و فشارهای (اتمسفر) مختلف در سطح محاسباتی B3LYP/6-31++G\*\*

متیل‌رد					متیل‌اورانژ				
$P$	$T$	$\Delta H_T$	$T\Delta S_T$	$\Delta G_T$	$K_T$	$\Delta H_T$	$T\Delta S_T$	$\Delta G_T$	$K_T$
۱	۲۷۳/۱۵	۳۲/۴۹۷	-۲/۴۰۸	۳۴/۹۰۵	$1/175 \times 10^{-28}$	۲۸/۵۵۷	۰/۵۰۵	۲۸/۰۵۲	$3/577 \times 10^{-23}$
۵	۲۷۳/۱۵	۳۲/۴۹۷	-۲/۴۰۴	۳۴/۹۰۱	$1/183 \times 10^{-28}$	۲۸/۵۵۷	۰/۴۱۱	۲۸/۴۱۶	$3/008 \times 10^{-23}$
۱۰	۲۷۳/۱۵	۳۲/۴۹۷	-۲/۴۰۴	۳۴/۹۰۲	$1/183 \times 10^{-28}$	۲۸/۵۵۷	۰/۴۱۲	۲۸/۱۴۵	$3/021 \times 10^{-23}$
۱	۲۹۸/۱۵	۳۲/۴۵۹	-۲/۶۶۸	۳۵/۱۲۷	$1/177 \times 10^{-26}$	۲۸/۵۲۵	۰/۴۲۹	۲۸/۰۹۷	$2/527 \times 10^{-21}$
۵	۲۹۸/۱۵	۳۲/۴۵۸	-۲/۶۶۸	۳۵/۱۲۷	$1/177 \times 10^{-26}$	۲۸/۵۲۵	۰/۳۹۹	۲۸/۱۲۶	$2/407 \times 10^{-21}$
۱۰	۲۹۸/۱۵	۳۲/۴۵۹	-۲/۶۶۸	۳۵/۱۲۷	$1/177 \times 10^{-26}$	۲۸/۵۲۵	۰/۴۱۸	۲۸/۱۰۷	$2/486 \times 10^{-21}$
۱	۳۲۳/۱۵	۳۲/۴۲۴	-۲/۹۳۰	۳۵/۳۵۴	$1/225 \times 10^{-24}$	۲۸/۴۹۳	۰/۴۱۸	۲۸/۰۷۵	$1/025 \times 10^{-19}$
۵	۳۲۳/۱۵	۳۲/۴۲۳	-۲/۹۲۷	۳۵/۳۵۰	$1/225 \times 10^{-24}$	۲۸/۴۹۳	۰/۴۳۱	۲۸/۰۶۲	$1/047 \times 10^{-19}$
۱۰	۳۲۳/۱۵	۳۲/۴۲۴	-۲/۹۳۰	۳۵/۳۵۴	$1/225 \times 10^{-24}$	۲۸/۴۹۳	۰/۴۵۰	۲۸/۰۴۳	$1/079 \times 10^{-19}$

جدول ۴. کمیت‌های ترمودینامیکی  $\Delta H_T$ ،  $T\Delta S_T$  و  $\Delta G_T$  بر حسب kcal/mol، ثابت‌های تعادل برای فرم‌های توتومری آزو-هیدرازون برای شناساگرهای متیل‌رد و متیل‌اورانژ  $K_T$ ، در حلال‌های مختلف و دماها (کلوین) و فشارهای (اتمسفر) مختلف در سطح محاسباتی B3LYP/6-31++G\*\*

حلال	متیل‌رد				متیل‌اورانژ			
	$\Delta H_T$	$T\Delta S_T$	$\Delta G_T$	$K_T$	$\Delta H_T$	$T\Delta S_T$	$\Delta G_T$	$K_T$
بنزن	۲۲/۷۰۱	-۰/۴۴۷	۲۳/۱۴۸	$1/0.73 \times 10^{-17}$	۱۱/۶۷۸	۰/۸۹۳	۱۰/۷۸۵	$1/241 \times 10^{-8}$
اتانول	۹/۷۸۵	-۰/۳۸۸	۱۰/۱۷۳	$3/400 \times 10^{-8}$	۵/۶۲۱	۰/۴۴۸	۵/۱۷۳	$1/613 \times 10^{-4}$
آب	۸/۷۰۷	-۰/۳۱۲	۹/۰۱۸	$2/440 \times 10^{-7}$	۴/۹۸۴	۰/۳۲۳	۴/۶۶۱	$1/408 \times 10^{-4}$

جدول ۵. کمیت‌های ترمودینامیکی  $\Delta H_a$ ،  $T\Delta S_a$  و  $\Delta G_a$  بر حسب kcal/mol، ثابت‌های تعادل تفکیک شناساگرهای متیل‌رد و متیل‌اورانژ  $K_a$  در فاز گازی و دماها (کلوین) و فشارهای (اتمسفر) مختلف در سطح محاسباتی B3LYP/6-31++G\*\*

P	T	متیل‌رد				متیل‌اورانژ			
		$\Delta H_a$	$T\Delta S_a$	$\Delta G_a$	$K_a$	$\Delta H_a$	$T\Delta S_a$	$\Delta G_a$	$K_a$
۱	۲۷۳/۱۵	۳۳۹/۱۴۵	۶/۰۱۳	۳۳۳/۱۳۲	تجربی (-۶۱۳/۷۸۶)	۳۱۶/۰۵۳	۶/۲۲۸	۳۰۹/۸۲۵	تجربی (-۵۷۰/۸۴۴)
۵	۲۷۳/۱۵	۳۳۹/۱۴۵	۵/۱۴۴	۳۳۴/۰۰۱	تجربی (-۶۱۵/۳۸۸)	۳۱۶/۰۵۳	۵/۳۵۵	۳۱۰/۶۹۷	تجربی (-۵۷۲/۴۵۰)
۱۰	۲۷۳/۱۵	۳۳۹/۱۴۵	۴/۷۶۴	۳۳۴/۳۷۹	تجربی (-۶۱۶/۰۸۷)	۳۱۶/۰۵۳	۴/۹۸۰	۳۱۱/۰۷۳	تجربی (-۵۷۳/۱۴۳)
۱	۲۹۸/۱۵	۳۳۹/۲۳۷	۶/۶۶۲	۳۳۲/۵۷۶	تجربی (-۵۶۱/۳۸۱)	۳۱۶/۱۱۵	۶/۸۶۴	۳۰۹/۲۵۰	تجربی (-۵۲۲/۰۰۹)
۵	۲۹۸/۱۵	۳۳۹/۲۳۷	۵/۷۰۷	۳۳۳/۵۳۱	تجربی (-۵۶۲/۹۹۰)	۳۱۶/۱۱۵	۵/۹۱۱	۳۱۰/۲۰۴	تجربی (-۵۲۳/۶۱۸)
۱۰	۲۹۸/۱۵	۳۳۹/۲۳۷	۵/۲۹۷	۳۳۳/۹۴۰	تجربی (-۵۶۳/۶۸۷)	۳۱۶/۱۱۵	۵/۵۰۰	۳۱۰/۶۱۵	تجربی (-۵۲۴/۳۱۲)
۱	۳۲۳/۱۵	۳۳۹/۲۳۷	۷/۳۱۲	۳۳۲/۰۱۶	تجربی (-۵۱۷/۰۷۸)	۳۱۶/۱۷۵	۷/۵۰۳	۳۰۸/۶۷۳	تجربی (-۴۸۰/۷۲۵)
۵	۳۲۳/۱۵	۳۳۹/۲۳۷	۶/۲۷۹	۳۳۳/۰۴۹	تجربی (-۵۱۸/۶۸۶)	۳۱۶/۱۷۵	۶/۴۶۹	۳۰۹/۷۰۷	تجربی (-۴۸۲/۳۵۵)
۱۰	۳۲۳/۱۵	۳۳۹/۲۳۷	۵/۸۳۵	۳۳۳/۴۹۳	تجربی (-۵۱۹/۳۷۷)	۳۱۶/۱۷۵	۶/۰۲۴	۳۱۰/۱۵۰	تجربی (-۴۸۳/۰۰۳)

جدول ۶. کمیت‌های ترمودینامیکی  $\Delta H_a$ ،  $T\Delta S_a$  و  $\Delta G_a$  بر حسب kcal/mol، ثابت‌های تعادل تفکیک شناساگرهای متیل‌رد و متیل‌اورانژ  $K_a$  در حلال‌های مختلف و دماها (کلوین) و فشارهای (اتمسفر) مختلف در سطح محاسباتی B3LYP/6-31++G\*\*

حلال	متیل‌رد				متیل‌اورانژ			
	$\Delta H_a$	$T\Delta S_a$	$\Delta G_a$	$K_a$	$\Delta H_a$	$T\Delta S_a$	$\Delta G_a$	$K_a$
بنزن	۲۵۰/۰۹۵	۷/۴۵۹	۲۴۲/۶۳۵	تجربی (-۴۰۹/۸۶۲)	۲۳۰/۲۷۵	۷/۳۰۰	۲۲۲/۹۷۲	تجربی (-۳۷۶/۳۷۸)
اتانول	۱۸۳/۰۹۵	۸/۶۲۷	۱۷۴/۵۷۷	تجربی (-۲۹۴/۶۸۲)	۱۶۶/۲۶۷	۸/۸۴۵	۱۵۷/۴۲۲	تجربی (-۲۶۵/۷۲۶)
آب	۱۷۸/۴۴۹	۸/۴۸۹	۱۶۹/۹۵۹	تجربی (-۲۸۶/۸۸۹)	۱۶۱/۷۶۰	۸/۷۵۸	۱۵۲/۹۹۹	تجربی (-۲۵۸/۲۶۰)

جدول ۷. کمیت‌های ترمودینامیکی  $\Delta H_a$ ،  $T\Delta S_a$  و  $\Delta G_a$  بر حسب kcal/mol، ثابت‌های تعادل تفکیک شناساگرهای متیل‌رد و متیل‌اورانژ  $K_a$  در حلال‌های مختلف در سطح محاسباتی B3LYP/6-31++G\*\*

ایزوتوپ	متیل‌رد				متیل‌اورانژ			
	$\Delta H_a$	$T\Delta S_a$	$\Delta G_a$	$K_a$	$\Delta H_a$	$T\Delta S_a$	$\Delta G_a$	$K_a$
$^{13}\text{C}$	۳۳۹/۲۵۹	۶/۶۶۴	۳۳۲/۵۹۵	تجربی (-۵۶۱/۴۱۴)	۳۱۷/۹۰۸	۶/۴۱۳	۳۱۱/۴۹۴	تجربی (-۵۲۵/۷۹۶)
$^{18}\text{O}$	۳۳۹/۲۵۴	۶/۶۵۸	۳۳۲/۵۹۵	تجربی (-۵۶۱/۴۱۴)	۳۱۶/۴۹۳	۶/۶۰۹	۳۰۹/۸۸۴	تجربی (-۵۲۳/۰۷۸)
$^2\text{H}$	۳۴۱/۴۴۷	۷/۰۷۵	۳۳۴/۳۷۳	تجربی (-۵۶۴/۴۱۵)	۳۱۸/۴۳۸	۷/۱۷۴	۳۱۱/۲۶۴	تجربی (-۵۲۵/۴۰۷)
$^{15}\text{N}$	۳۳۹/۲۳۸	۶/۶۶۰	۳۳۲/۵۷۸	تجربی (-۵۷۲/۶۲۷)	۳۱۶/۲۴۵	۶/۸۳۴	۳۰۹/۴۱۰	تجربی (-۵۲۲/۲۷۸)

جدول ۸. تغییرات گستره  $pH$  تغییر رنگ شناساگر در فاز گازی با تغییرات فشار در دماهای مختلف در سطح محاسباتی B3LYP/6-31++G\*\*

$\Delta pH$	متیل‌رد			متیل‌اورانژ		
	۲۷۳/۱۵ K	۲۹۸/۱۵ K	۳۲۳/۱۵ K	۲۷۳/۱۵ K	۲۹۸/۱۵ K	۳۲۳/۱۵ K
۱ atm $\rightarrow$ ۵ atm	۰/۶۹۶	۰/۶۹۸	۰/۶۹۸	۰/۶۹۸	۰/۶۹۹	۰/۶۹۹
۵ atm $\rightarrow$ ۱۰ atm	۰/۳۰۳	۰/۳۰۰	۰/۳۰۰	۰/۳۰۱	۰/۳۰۱	۰/۳۰۱

جدول ۹. تغییرات گستره  $pH$  تغییر رنگ شناساگر در فاز گازی با تغییر دما در فشارهای مختلف در سطح محاسباتی B3LYP/6-31++G\*\*

$\Delta pH$	متیل‌رد			متیل‌اورانژ		
	۱ atm	۵ atm	۱۰ atm	۱ atm	۵ atm	۱۰ atm
۲۷۳/۱۵ K $\rightarrow$ ۲۹۸/۱۵ K	-۲۲/۷۵۹	-۲۲/۷۵۶	-۲۲/۷۶۰	-۲۱/۲۰۹	-۲۱/۲۰۷	-۲۱/۲۰۷
۲۹۸/۱۵ K $\rightarrow$ ۳۲۳/۱۵ K	-۱۹/۲۴۱	-۱۹/۲۴۱	-۱۹/۲۴۲	-۱۷/۹۲۹	-۱۷/۹۰۷	-۱۷/۹۲۸

جدول ۱۰. تغییرات گستره  $pH$  تغییر رنگ شناساگر در فاز محلول با استفاده از حلال‌های مختلف در سطح محاسباتی B3LYP/6-31++G\*\*

$\Delta pH$	متیل‌رد	متیل‌اورانژ
اتانول $\rightarrow$ بنزن	۴۹/۸۹۳	۴۸/۰۵۶
آب $\rightarrow$ اتانول	۳/۳۸۳	۳/۲۴۲

جدول ۱۱. تغییرات گستره pH تغییر رنگ شناساگرها در فاز گازی بر اساس تغییر ایزوتوپی اتم‌های تشکیل دهنده ساختار شناساگرها در سطح محاسباتی B3LYP/6-31++G\*\*

$\Delta pH$	متیل‌رد	متیل‌اورانژ
$^{12}C \rightarrow ^{13}C$	-۰/۰۳۳	-۳/۷۸۷
$^{16}O \rightarrow ^{18}O$	-۰/۰۳۳	-۱/۰۱۶
$^1H \rightarrow ^2H$	-۳/۰۳۴	-۳/۳۹۸
$^{14}N \rightarrow ^{15}N$	-۰/۲۷۰	-۰/۰۰۴

تغییرات آنتالپی ( $\Delta H_T$ ) برای هر دو شناساگر متیل‌رد و متیل‌اورانژ در شرایط مختلف دمایی و فشارهای مختلف در فاز گازی مثبت است. البته مقادیر تغییرات آنتالپی برای متیل‌اورانژ بزرگتر از متیل‌رد است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دما تغییرات آنتالپی کاهش می‌یابد و این امر نشان می‌دهد که این فرایند گرماگیر است. اما تغییرات آنتالپی به فشار وابستگی ندارد. تغییرات آنتالپی در فاز حلال برای شناساگرها به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد.

تغییرات آنتروپی برای متیل‌رد منفی و برای متیل‌اورانژ مثبت است. همچنین بررسی‌ها نشان می‌دهد که تغییرات آنتروپی متیل‌رد به فشار بستگی ندارد. همانطور که در واکنش‌های درون‌مولکولی انتظار می‌رود، تغییرات آنتروپی برای تعادلات توتومری بسیار کوچک است و این امر با نتایج تجزی بدست آمده توسط گیلت<sup>۱</sup> و همکاران تطابق دارد. [۲۰]

همچنین نتایج نشان می‌دهد که در تمام موارد، فرم آزوی شناساگرهای متیل‌رد و متیل‌اورانژ پایدارتر از فرم هیدرازون آنها است. تفاوت پایداری بین فرم آزو و هیدرازون در متیل‌اورانژ بیشتر از متیل‌رد است. زیرا ثابت تعادل توتومری متیل‌اورانژ بزرگتر از متیل‌رد است.

بررسی‌ها نشان می‌دهد که در تمام موارد با افزایش دما، تغییرات انرژی آزاد گیبس افزایش یافته و ثابت تعادل توتومری کاهش می‌یابد.

این تغییرات کاملاً منطقی و درست است. برای هر شناساگر، به ازای ۲۵ کلوین افزایش دما، ثابت تعادل توتومری ۱۰۰ برابر افزایش می‌یابد. ثابت تعادل توتومری در شرایط فشار ثابت یا تغییرات کم فشار، تغییر نمی‌کند. از مدل پیوستار قطبیده<sup>۲</sup> برای بررسی اثر هدایت حلال استفاده می‌شود. این روش از مدل پیوسته اونساگر<sup>۳</sup> گرفته شده و توسط توماسیت<sup>۴</sup> و همکاران فرموله شده است. در این مدل، حلال به عنوان یک محیط پیوسته با ثابت دی‌الکتریک بدون تغییر در نظر گرفته

<sup>۱</sup>. Gilliet

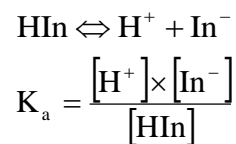
<sup>۲</sup>. Polarizable Continuum Model (CPCM)

<sup>۳</sup>. Onsager Continuum Model

<sup>۴</sup>. Tomasiet

می شود که داخل آن حل شونده به صورت حفره کروی باقی می ماند. قطبیت مولکولی می تواند سبب ایجاد دوقطبی در محیط شود و میدان الکتریکی حاصل از قطبیت حلال می تواند با دوقطبی مولکول های حل شونده برهمکنش ایجاد نماید و این برهمکنش سبب ثبات سیستم می شود. [۲۱-۲۲]

نتایج حاصل از محاسبات در حلال های مختلف نشان می دهد که با افزایش قطبیت حلال و افزایش ثابت دی الکتریک آن، ثابت تعادل ( $K_T$ ) افزایش می یابد. به عنوان مثال ثابت تعادل توتومری متیل رد در آب ده برابر ثابت تعادل توتومری در اتانول است. به طور کلی، همانطور که از نتایج جدول ۳ و جدول ۴ مشخص است، بررسی ساختار شناساگرها نشان می دهد که فرم آزوی این شناساگرها پایدارتر از فرم هیدرازون آنها است. بنابراین مطالعه تعادل فرم اسیدی و بازی شناساگرها نشان می دهد که در حالت اسیدی تنها فرم آزو شناساگرها قابل مشاهده است. رابطه بین ثابت تعادل اسیدی ( $K_a$ ) و تغییرات انرژی آزاد گیبس را می توان از معادله زیر بدست آورد.



$$\Delta G_a = -RT \ln(K_a)$$

تغییرات آنتالپی ( $\Delta H_a$ )، تغییرات آنروپی ( $\Delta S_a$ )، تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G_a$ ) و ثابت تعادل مرحله یونیزه شدن شناساگر ( $K_a$ ) را می توان با استفاده روابط قسمت قبل در شرایط مختلف محاسبه نمود. نتایج این محاسبات در جدول های ۵ و ۶ آورده شده است.

نتایج بدست آمده در جدول ۵، جدول ۶ و جدول ۷ نشان می دهد که تغییرات آنتالپی ( $\Delta H_a$ ) در تمام شرایط مثبت است. بنابراین مرحله یونیزه شدن شناساگرها فرایندی گرماگیر است. هنگامی که دما افزایش می یابد و فشار ثابت نگه داشته می شود، تغییرات آنتالپی افزایش می یابد. اما هنگامی که فشار افزایش می یابد و دما ثابت نگه داشته می شود، تغییراتی در مقدار آنتالپی مشاهده نمی شود و نشان می دهد که تغییرات آنتالپی به فشار وابسته نیست. مراحل یونیزه شدن شناساگرها در حالت محلول و در حلال های آب، اتانول و بنزن به گرمای کمتری نسبت به فاز گازی نیاز دارد و مقادیر تغییرات آنتالپی کوچکتر است. از طرف دیگر با افزایش قطبیت حلال، تغییرات آنتالپی کاهش می یابد. مقدار تغییرات آنتالپی در حلال آب کمتر از اتانول و در اتانول کمتر از بنزن است. بررسی اثرات ایزوتوپی نیز نشان می دهد که با جایگزینی اتم ها در تمام موارد، مقدار تغییرات آنتالپی افزایش می یابد.



در تمام شرایط مورد مطالعه، مقدار حاصل ضرب دما و تغییرات آنتروپی ( $T\Delta S_a$ ) مثبت است. با توجه به این که تعداد اجزای فرآیند در محصولات بیشتر از مواد اولیه است، نتیجه گیری منطقی و صحیح است. مقدار  $T\Delta S_a$  در دماهای بالا و در شرایط فشار ثابت افزایش می‌یابد و با افزایش فشار در دمای ثابت این مقدار کاهش می‌یابد.

تغییرات انرژی آزاد گیبس در تمام شرایط مثبت است و این امر نشان می‌دهد که مراحل یونیزاسیون شناساگرها به صورت خودبخود انجام نمی‌شود. نتایج نشان می‌دهد که تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G_a$ )، با افزایش دما در فشار ثابت کاهش می‌یابد و با افزایش فشار در دمای ثابت افزایش می‌یابد. بنابراین مشخص می‌شود که دمای بالا و فشار پایین برای واکنش مناسب است و این موضوع منطبق بر اصل لوشاتلیه<sup>۱</sup> است. مقایسه مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس با تغییرات آنتالپی و حاصل ضرب دما در تغییرات آنتروپی نشان می‌دهد که یونیزاسیون اسیدی شناساگرها به وسیله تغییرات آنتالپی و آنتروپی مراحل انجام واکنش کنترل می‌شود و مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس در فاز حلال بسیار کمتر از فاز گازی است و به نظر می‌رسد که در شرایط واقعی و تجربی مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس کوچکتری بدست می‌آید. در مجموع، به دلیل قطبیت بیشتر حلال اتانول نسبت به بنزن، مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس اتانول کمتر از بنزن است. در واقع افزایش قطبیت حلال به فرایند یونیزاسیون شناساگر کمک می‌کند. مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس نیز با تغییر ایزوتوپی اتم‌های تشکیل دهنده شناساگر افزایش می‌یابد.

به دلیل پایداری بیشتر فاز اسیدی در مقایسه با فاز بازی، مقادیر ثابت یونیزاسیون اسیدی ( $K_a$ ) بسیار کوچک است. نتایج نشان می‌دهد که مقدار ثابت تعادل یونیزاسیون در فاز محلول مخصوصاً در حلال‌های قطبی و در دمای بالا و فشار پایین، بالاترین مقدار را دارد. اما استفاده از اثرات ایزوتوپی سبب کاهش مقدار ثابت تعادل یونیزاسیون می‌شود.

در ادامه بررسی گستره  $pH$  تغییر رنگ شناساگرها در شرایط فیزیکی مختلف مانند بررسی اثر دما، فشار، حلال و اثر ایزوتوپی، به طور فرضی نسبت غلظت  $\frac{[In^-]}{[HIn]}$  ثابت نگهداشته می‌شود و غلظت پروتون  $[H^+]$  در شرایط مختلف متناسب با ثابت تعادل یونیزاسیون ( $K_a$ ) تغییر می‌کند. با توجه به رابطه بین مقدار  $pH$  و غلظت پروتون و با توجه به گستره  $pH$  تغییر رنگ و تغییرات  $pH$  می‌توان مقدار ثابت تعادل یونیزاسیون را از روابط زیر محاسبه نمود.

$$K_{a1} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

<sup>۱</sup>. Le Chatelier's principle

$$K_{a2} = \frac{[H^+]_2 [In^-]}{[HIn]}$$

$$\frac{[H^+]_2}{[H^+]_1} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$$

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1$$

$$pH_2 = -\log[H^+]_2$$

$$\text{and } pH_1 = -\log[H^+]_1$$

$$\Delta pH = -\log \left[ \frac{[H^+]_2}{[H^+]_1} \right] = -\log \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$$

نتایج جدول ۸ نشان می‌دهد که با افزایش فشار از یک اتمسفر به ۵ اتمسفر برای هر دو شناساگر در دماهای مختلف، مقدار گستره  $pH$  تغییر رنگ را به اندازه ۰/۷ افزایش می‌دهد و با افزایش فشار از ۵ اتمسفر به ۱۰ اتمسفر گستره  $pH$  تغییر رنگ به اندازه ۰/۳۵ اتمسفر افزایش می‌یابد و نشان می‌دهد که تأثیر تغییرات فشار روی تغییرات آنتالپی در فشارهای بالا اندک است و به نوع شناساگر وابسته نیست.

نتایج جدول ۹ نشان می‌دهد که افزایش دما سبب کاهش گستره  $pH$  تغییر رنگ شناساگرها می‌شود. کاهش  $pH$  تقریباً در فشارهای مختلف یکسان است. برای شناساگرهای متیل‌رد و متیل‌اورانژ با تغییر دما از ۲۷۳/۱۵ به ۲۹۸/۱۵ کلوین، تغییرات  $pH$  به ترتیب برابر ۲۲/۸- و ۲۱/۲- خواهد بود و اگر دما از ۲۹۸/۱۵ به ۳۲۳/۱۵ افزایش یابد، تغییرات  $pH$  به ترتیب برابر ۱۹/۲- و ۱۷/۹- خواهد بود.

بررسی رفتار شناساگرها در حلال‌های مختلف نشان می‌دهد که نتایج محاسباتی بدست آمده با نمونه‌های تجربی سازگاری بیشتری دارد. نتایج جدول ۱۰ نشان می‌دهد که با تغییر حلال و استفاده از آب به جای اتانول، گستره  $pH$  تغییر رنگ شناساگرها به اندازه ۳/۴ برای متیل‌رد و ۳/۲ برای متیل‌اورانژ تغییر می‌کند و با تغییر حلال و استفاده از اتانول به بنزن  $pH$  تغییر رنگ شناساگرها به ۵۰ برای متیل‌رد و ۴۸ برای متیل‌اورانژ افزایش می‌یابد.

نتایج جدول ۱۱ نشان می‌دهد که استفاده از ایزوتوپ‌ها سبب کاهش گستره  $pH$  تغییر رنگ شناساگرها می‌شود و میزان کاهش  $pH$  به نوع اتم و نوع شناساگر بستگی دارد.

در این پژوهش در ابتدا ساختار متیل‌رد و متیل‌اورانژ از خانواده شناساگرهای آزو در محیط اسیدی و بازی در فرم ساختاری آزو و هیدرازون با استفاده از برنامه گوسین ۰۳ در سطح محاسباتی B3LYP/6-31++G\*\* بهینه شد. محاسبات فرکانس

ارتعاشی برای بهینه سازی ساختارها و اطمینان از پایداری ساختارها و محاسبه مقادیر ترمودینامیکی انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که تمام ساختارهای مورد مطالعه دارای فرکانس ارتعاش واقعی هستند.

نتایج مطالعات محاسباتی بر روی تعادل توتومری فرم آزو و هیدرازون شناساگرها نشان می‌دهد که تغییرات آنتالپی ( $\Delta H_T$ ) در فاز گازی برای شناساگرها در شرایط مختلف فشار و دما مثبت است. مقادیر تغییرات آنتالپی ( $\Delta H_T$ ) برای متیل‌رد بزرگتر از مقدار تغییرات آنتالپی ( $\Delta H_T$ ) متیل‌اورانژ است. با افزایش دما، میزان تغییرات آنتالپی ( $\Delta H_T$ ) کاهش می‌یابد. اما این مقدار به تغییرات فشار وابسته نیست. مقدار تغییرات آنتروپی ( $\Delta S_T$ ) برای متیل‌رد منفی و برای متیل‌اورانژ مثبت است. مقدار تغییرات آنتروپی ( $\Delta S_T$ ) به فشار وابستگی ندارد. در تمام موارد، با افزایش دما تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G_T$ ) افزایش و مقدار ثابت تعادل ( $K_T$ ) کاهش می‌یابد و برعکس با افزایش قطبیت و ثابت دی‌الکتریک حلال، مقدار تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G_T$ ) کاهش یافته و مقدار ثابت تعادل ( $K_T$ ) افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که در تمام موارد، فرم آزوی شناساگرها پایدارتر از فرم هیدرازون آنهاست. این تفاوت پایداری در مورد متیل‌اورانژ در مقایسه با متیل‌رد بیشتر است. بنابراین مطالعه و بررسی محاسباتی بر روی تعادل اسید-باز شناساگرها نشان می‌دهد که تنها فرم آزو شناساگرها قابل مشاهده است. در تمام موارد مقدار تغییرات آنتالپی ( $\Delta H_a$ ) مثبت است و با افزایش دما و در فشار ثابت، تغییرات آنتالپی ( $\Delta H_a$ ) افزایش می‌یابد. در دمای ثابت و با افزایش فشار، تغییرات آنتالپی ( $\Delta H_a$ ) ثابت می‌ماند و این امر نشان می‌دهد که تغییرات آنتالپی ( $\Delta H_a$ ) به فشار وابسته نیست. اما تغییرات آنتالپی ( $\Delta H_a$ ) با افزایش قطبیت حلال کاهش می‌یابد و این تغییرات برای آب کمتر از اتانول و برای اتانول کمتر از بنزن است.

تغییرات آنتالپی ( $\Delta H_a$ ) با تغییر ایزوتوپی اتم‌های تشکیل‌دهنده شناساگرها افزایش می‌یابد. مقادیر حاصل ضرب دما در تغییرات آنتروپی ( $T\Delta S_a$ ) در تمام شرایط مورد مطالعه مثبت است و با افزایش دما در فشار ثابت افزایش می‌یابد و با افزایش فشار در دمای ثابت، این مقدار کاهش می‌یابد. مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G_a$ ) در تمام موارد مثبت است و نتایج نشان می‌دهد که تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G_a$ ) با افزایش دما در فشار ثابت کاهش می‌یابد و برعکس با افزایش فشار در دمای ثابت افزایش می‌یابد. بنابراین مشخص می‌شود که افزایش دما و کاهش فشار برای واکنش مناسب است. اثرات ایزوتوپی مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G_a$ ) را افزایش می‌دهد. به دلیل پایداری بیشتر فرم اسیدی در مقایسه با فرم بازی، مقادیر ثابت تعادل ( $K_a$ ) بسیار کوچک هستند و این موضوع نشان می‌دهد که ثابت تعادل یونیزاسیون با افزایش دما، کاهش فشار و استفاده از حلال قطبی بدون استفاده از ایزوتوپ‌های اتم‌های تشکیل‌دهنده ساختار افزایش می‌یابد.

افزایش دما سبب کاهش گستره pH تغییر رنگ شناساگر می‌شود. این کاهش در گستره pH تغییر رنگ شناساگرها در فشارهای مختلف برای متیل‌رد و متیل‌اورانژ رخ می‌دهد. با تغییر دما از ۲۷۳/۱۵ کلوین به ۲۹۸/۱۵ مقدار گستره pH تغییر رنگ از ۲۲/۸- به ۲۱/۲- می‌رسد و با افزایش دما از ۲۹۸/۱۵ به ۳۲۳/۱۵، مقدار گستره pH تغییر رنگ از ۱۹/۲- به ۱۷/۹- می‌رسد. با افزایش فشار از یک اتمسفر به پنج اتمسفر در دماهای مختلف برای هر دو شناساگر، مقدار گستره pH تغییر رنگ به ۰/۷ می‌رسد و با افزایش فشار از پنج اتمسفر به ۱۰ اتمسفر در دماهای مختلف برای هر دو شناساگر، مقدار گستره pH تغییر رنگ به ۰/۳ می‌رسد و نشان می‌دهد که تأثیر فشار بر روی تغییرات pH با افزایش فشار کاهش می‌یابد و به نوع شناساگر وابستگی ندارد. با تغییر حلال از آب به اتانول مقدار گستره pH تغییر رنگ متفاوت است و برای متیل‌رد ۳/۴ و برای متیل‌اورانژ ۳/۲ است و با تغییر حلال از اتانول به بنزن مقدار گستره pH تغییر رنگ افزایش یافته و برای متیل‌رد ۵۰ و برای متیل‌اورانژ ۴۸ می‌شود. با استفاده از اثرات ایزوتوپی، کاهش در گستره pH تغییر رنگ شناساگرها مشاهده می‌شود و مقدار این تغییر به نوع اتم و نوع شناساگر بستگی دارد.

#### ۴. نتیجه گیری

نتایج پژوهش انجام شده می‌تواند به شناسایی شناساگرهای مناسب کمک کند و می‌توان گستره pH تغییر رنگ شناساگرها را در شرایط مختلف پیش‌بینی نمود. نتایج این بررسی می‌تواند به تحقیقات بعدی در مورد برهمکنش مولکول‌های رنگدانه‌ها و پلیمرها مورد استفاده در ساختار پارچه‌ها کمک کند. برای مثال با استفاده از خواص هالوکرومیک در رنگ مورد استفاده در پلیمرها و پارچه‌ها می‌توان مواد دارای خاصیت سنسوری را تولید نمود. از سنسورهای پارچه‌ای می‌توان برای پانسمان زخم‌ها استفاده نمود. این پارچه‌های سنسوردار تمام ویژگی‌های بافت را حفظ می‌کنند، انعطاف‌پذیر هستند و می‌توانند در سطوح بزرگ مورد استفاده قرار گیرند و می‌توانند پیام‌های هشداردهنده را با تغییر رنگ در یک نقطه خاص ارسال کنند.

#### ۵. مراجع

- [1] De Meyer, T., Hemelsoet, K., Van Speybroeck, V., & De Clerck, K. (2014). Substituent effects on absorption spectra of pH indicators: An experimental and computational study of sulfonphthaleine dyes. *Dyes and Pigments*, 102, 241-250.
- [2] Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons.
- [3] Kim, S. H. (Ed.). (2006). *Functional dyes*. Elsevier.
- [4] Bamfield, P. (2010). *Chromic phenomena: technological applications of colour chemistry*. Royal Society of Chemistry.

- [5] Kulinich, A. V., & Ishchenko, A. A. (2019). Structures and Fluorescence Spectra of Merocyanine Dyes in Polymer Films. *Journal of Applied Spectroscopy*, 86(1).
- [6] Kulinich, A. V., Ishchenko, A. A., Bondarev, S. L., & Sukhodola, A. A. (2018). Effect of temperature on the spectral fluorescent properties of positively solvatochromic merocyanines. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 54(5), 331-338.
- [7] Van der Schueren, L., Hemelsoet, K., Van Speybroeck, V., & De Clerck, K. (2012). The influence of a polyamide matrix on the halochromic behaviour of the pH-sensitive azo dye Nitrazine Yellow. *Dyes and Pigments*, 94(3), 443-451.
- [8] De Meyer, T., Steyaert, I., Hemelsoet, K., Hoogenboom, R., Van Speybroeck, V., & De Clerck, K. (2016). Halochromic properties of sulfonphthaleine dyes in a textile environment: The influence of substituents. *Dyes and Pigments*, 124, 249-257.
- [9] Zhang, L., Li, Z., Chang, R., Chen, Y., & Zhang, W. (2009). Synthesis and characterization of novel phenolphthalein immobilized halochromic fiber. *Reactive and Functional Polymers*, 69(4), 234-239.
- [10] Hosseini, M., Heydari, R., & Alimoradi, M. (2014). A novel pH optical sensor using methyl orange based on triacetylcellulose membranes as support. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128, 864-867.
- [11] Hermosilla, L., Rezende, M. C., Machado, V. G., & Stock, R. I. (2017). Thermohalochromism of phenolate dyes conjugated with nitro-substituted aryl groups. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 173, 556-561.
- [12] Gilani, A. G., Taghvaei, V., Rufchahi, E. M., & Mirzaei, M. (2017). Photo-physical and structural studies of some synthesized arylazoquinoline dyes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 185, 111-124.
- [13] Plutino, M. R., Guido, E., Colleoni, C., & Rosace, G. (2017). Effect of GPTMS functionalization on the improvement of the pH-sensitive methyl red photostability. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238, 281-291.
- [14] Griffiths, J., & Cox, R. (2000). Colour and halochromic properties of azo dyes derived from 10-methyl-9-methylene-9, 10-dihydroacridine as coupling component. *Dyes and pigments*, 47(1-2), 65-71.
- [15] Zilberman, Y., Ameri, S. K., & Sonkusale, S. R. (2014). Microfluidic optoelectronic sensor based on a composite halochromic material for dissolved carbon dioxide detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 194, 404-409.
- [16] Golchoubian, H., Mehrbanian, D., Rezaee, E., & Xu, Z. X. (2019). Structural and chromotropism properties of copper (II) complexes with 3, 3'-((pyridin-2-ylmethyl) azanediyl) dipropanamide ligand. *Transition Metal Chemistry*, 44(7), 671-680.
- [17] Matějčec, V., Barton, I., Pospisilova, M., & Traplova, L. (2019). Extrinsic fiber-optic sensor for detection of saliva pH. *Chemistry Africa*, 2(2), 301-307.
- [18] Mineo, P. G., Vento, F., Abbadessa, A., Scamporrino, E., & Nicosia, A. (2019). An optical sensor of acidity in fuels based on a porphyrin derivative. *Dyes and Pigments*, 161, 147-154.
- [19] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Pople, J. A. (2004). Gaussian 03, Revision C. 02. Wallingford, CT: Gaussian. Inc. [Google Scholar].
- [20] Gilli, P., Bertolasi, V., Pretto, L., Antonov, L., & Gilli, G. (2005). Variable-Temperature X-ray Crystallographic and DFT Computational Study of the NH $\rightleftharpoons$ O/N $\rightleftharpoons$ HO Tautomeric Competition in 1-(Arylazo)-2-naphthols. Outline of a Transition-State Hydrogen-Bond Theory. *Journal of the American Chemical Society*, 127(13), 4943-4953.
- [21] Tomasi, J., & Persico, M. (1994). Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent. *Chemical Reviews*, 94(7), 2027-2094.

## The use of DFT computational method to study the effect of physical factors on the pH range of color change of Azo indicator: Methyl red and Methyl Orange

Mahdieh Sadeghpour\*<sup>1</sup>, Farzaneh Zanjanchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Chemistry Department, Takestan Branch, Islamic Azad University, Takestan, Iran

Submitted: 15 May 2021, Revised: 04 July 2021, Accepted: 28 July 2021

### Abstract

Azo dyes are an important group of compounds that are used as pH sensors and can also be used in the structure of new sensors. In this research, a theoretical study has been conducted on the role of physical factors on the behavior of azo-halochromic dyes. The azo dyes studied in this study are methyl red and methyl orange. Studies show that enthalpy changes in different conditions are positive for these two indicators and with increasing temperature at constant pressure, the amount of enthalpy changes increases. However, at constant temperature, the amount of enthalpy changes does not change with increasing pressure and shows that the enthalpy changes do not depend on pressure. Studies also show that increasing the polarity of the solvent reduces enthalpy changes. As the temperature increases, the Gibbs free energy increases and the equilibrium constant decreases. Increasing the polarity of the solvent also causes a constant increase in equilibrium. Studies show that entropy changes are negative for methyl red and positive for methyl orange. The values obtained for the tautomeric equilibrium constant also show that the azo form of these indicators is more stable than their hydrazone form. Therefore, in this paper, only the relationship between acid balance and azo form receptors is investigated. Studies show that high temperature and low pressure are suitable for this reaction. In this study, the range of color change of pH indicators and their pH changes and the effect of physical factors on the acid balance and re-detectors will be investigated. Studies show that increasing the temperature reduces the pH range of the color change of the detectors. The effect of pressure on pH changes will decrease with increasing pressure, and the type of indicator has no effect on the result. Studies also show that with increasing polarity of the solvent, the range of pH changes will decrease and the use of isotopes of atoms will reduce the pH range of color change of the indicators. But pH changes depend on the type of atom and the type of indicator. These studies can help design pH-sensitive sensors.

**Keywords:** Azo color, density functional theory (DFT), Halochromic, Indicators, pH, Pressure, Temperature

\*Corresponding author: Mahdieh Sadeghpour

Address: Department of Chemistry, Takestan Branch, Islamic Azad University, Takestan, Iran

Tel: 09122814047

E-mail: m.sadeghpur@tiau.ac.ir