

УДК 535.33/.34+541.151.11

ТИАЗОЛЬНЫЙ АНАЛОГ ОРТО-РОРОР: СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2011 Р. Ю. Ильяшенко, О. О. Бородин, А. О. Дорошенко

Синтезирован тиазольный орто-аналог 1,4-бис(5-фенилоксазолил-2)бензола (РОРОР) – 1,2-бис(5-фенилтиазолил-2)бензол (орто-РТРТР), изучены его спектральные свойства, проведено кислотно-основное и комплексометрическое титрование, полученные физико-химические характеристики сопоставлены с данными синтезированного ранее оксазольного производного. Выявлена чувствительность спектров поглощения и флуоресценции исследуемых соединений к катионам меди (II), никеля (II) и ртути (II), при том, что с катионами алюминия, серебра, железа (II, III), марганца (II), кобальта (II), цинка, кадмия, свинца (II), тория (IV) и щелочноземельных металлов даже в концентрированных растворах никаких признаков образования комплексов не наблюдается. Оценены константы протонирования и комплексообразования исследуемых соединений с ионами меди (II), никеля (II) и ртути (II).

Ключевые слова: оксазол, тиазол, стоксов сдвиг, спектры поглощения, спектры флуоресценции, возбужденное состояние, внутримолекулярное перераспределение зарядов, кислотно-основное взаимодействие, комплексообразование.

Введение

Фотометрические и флуоресцентные методы прочно вошли в арсенал исследователей со второй половины 20 века и в настоящее время находят широкое применение в химии, биологии, медицине, различных областях техники. Они характеризуются высокой чувствительностью и предоставляют уникальные возможности изучения основных и электронно-возбужденных состояний органических молекул, их фотохимических превращений, динамики быстрых межмолекулярных и внутримолекулярных химических процессов, структуры и свойств сложных химических и биологических объектов [1,2].

Неординарными, и, вместе с тем, перспективными объектами исследования физико-органической химии полиядерных гетероароматических соединений являются *орто*-аналоги 1,4-бис(5-фенилоксазолил-2)бензола (РОРОР),- эффективного органического люминофора, широко применяемого на практике в качестве люминесцентной добавки в жидких и пластмассовых сцинтилляторах.

Орто-аналоги РОРОР известны как люминофоры с аномально высоким Стоксовым сдвигом флуоресценции, который достигает уже у незамещенного представителя этого класса соединений $9000-10000\text{ см}^{-1}$. Особенностью строения молекул *орто*-РОРОР является существенная непланарность в основном электронном состоянии за счет стерических затруднений, вызванных отталкиванием оксазольных циклов, введенных в *орто*-положения одного и того же бензольного кольца, и уплощение в электронно-возбужденном состоянии [3-5], являющееся главной причиной экспериментально регистрируемых аномальных люминесцентных характеристик.

Вместе с тем, на протяжении более чем двух десятилетий исследования *орто*-аналогов РОРОР оставались неизученными физико-химические характеристики этого класса, также определяющиеся теми же особенностями строения их молекул, что и уникальные флуоресцентные свойства. Благодаря расположению азольных циклов в *орто*-положении друг относительно друга и общей непланарности молекулы в ней формируется хелатная полость, размер которой может изменяться при вращении гетероциклов вокруг ординарных связей, соединяющих их с центральным бензольным кольцом. Наличие подобной хелатной полости создает принципиальную возможность образовывания молекулами *орто*-аналогов РОРОР комплексов с ионами поливалентных металлов различного размера (рис.1).

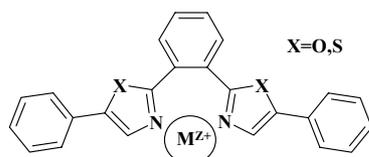


Рис. 1. Возможное строение хелатного комплекса молекул 1,2-бис(5-фенилазолил-2)-бензола (X= S – тиазол, соединение **I**; O – оксазол, соединение **II**) с ионом поливалентного металла.

Экспериментальная часть

Объектами исследования настоящей работы выступают 1,2-бис(5-фенилтиазолил-2)-бензол (**I**), синтез которого был осуществлен по приведенной ниже методике, и 1,2-бис(5-фенилоксазолил-2)-бензол (**II**) [6]. Необходимые полупродукты были получены по опубликованным ранее методикам: ω -бромацетофенон [7], гидрохлорид ω -аминоацетофенона [7], дихлорангидрид фталевой кислоты [8], бис- β -оксоалкиламид фталевой кислоты [9].

1,2-бис-(5-фенилтиазолил-2)-бензол (I): Суспензию 0,5 г (0,00125 моль) бис- β -оксоалкиламида фталевой кислоты с 1 г (0,0045 моль) P_2S_5 в 25 мл сухого диоксана постепенно нагревали до 70-80°C и выдерживали при этой температуре до полного растворения осадка (~8-9 часов). Затем реакционную смесь выливали в 200 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре и высушивали. Продукт очищали колоночной хроматографией (толуол/силикагель). Выход: 0,32 г (0,00082 моль), 65%, лимонно-желтые игольчатые кристаллы, $T_{пл}=129-131^\circ C$. $C_{24}H_{16}N_2S_2$, ММ 396. 1H ЯМР, DMSO- d_6 : 8.27 (s, 2H); 7.86 (dd, J = 5.7, 3.4 Hz, 2H); 7.67 (dd, J = 5.8, 3.4 Hz, 2H); 7.63 (d, J = 7.2 Hz, 2H); 7.42 (t, J = 7.4 Hz, 4H); 7.35 (t, J = 7.3 Hz, 4H). Масс-спектр (ESI, положительно заряженные ионы): 815.0 ($2M \cdot Na^+$), 419.2 ($M \cdot Na^+$), 397.2 ($M \cdot H^+$).

Спектр протонного магнитного резонанса синтезированного тиазольного аналога *орто*-РОРО был измерен в диметилсульфоксиде- d_6 на ЯМР-спектрометре Varian Mercury VX-500, масс-спектры измерены на спектрометре НСТ ultra (Гданьский университет, г. Гданьск, Польша).

Спектры поглощения исследуемых соединений были измерены на спектрофотометре НТАСНІ U3210, спектры и квантовые выходы флуоресценции - на спектрофлуориметре НТАСНІ F4010. В качестве эталона для измерения квантовых выходов был использован бисульфат хинина в 0,5 М водном растворе серной кислоты ($\phi_f = 0.546$) [10]. Оптическая плотность исследуемых растворов при определении квантового выхода флуоресценции варьировалась в пределах 0.2-0.25, при титровании в смеси метанол-вода (1:1) - в пределах 0.6-0.7.

Квантово-химические расчеты были проведены в приближениях DFT и TD-DFT (функционал b3lyp [11], базис cc-pvdz [12]) для основного и электронно-возбужденного состояний соответственно с использованием программных пакетов Gaussian-03 Rev. E.01 [13] и NWChem V.5.1 [14], дополненного процедурой анализа электронных возбуждений ESSA [15].

Обсуждение результатов

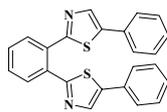
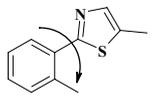
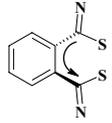
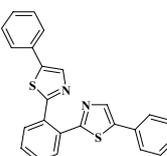
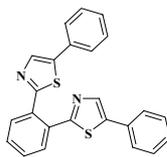
Согласно результатам проведенного нами квантово-химического моделирования, молекула соединения **I**, как и у изученного нами ранее родоначальника этого класса, *орто*-РОРО [3-6], в значительной степени непланарна. Это и не удивительно, поскольку эффективный объем тиазольного цикла превышает таковой для оксазольного цикла. Таким образом, можно ожидать, что стерические затруднения в молекуле **I**, являющиеся причиной неплоского строения *орто*-аналогов РОРО, будут только возрастать при замене атома кислорода на серу.

Молекула тиазольного производного **I** может существовать в виде смеси трех неплоских конформаций, незначительно отличающихся по энергии (табл. 1). Степень непланарности всех трех конформеров тиазольного *орто*-РОРО приблизительно одинакова: углы между плоскостями центрального бензольного кольца и плоскостями тиазольных циклов близки к 40°, при этом имеет место небольшое искажение геометрии центрального бензольного кольца, тем не менее, не нарушающее его ароматичности: двугранный угол, образованный двумя ординарными связями фенил-тиазолил составляет около 10°. Таким образом, можно предположить ослабление сопряжения двух гетероциклов соответственно с центральным бензольным кольцом и

друг с другом, в результате чего спектры поглощения тиазольного, как, впрочем, и всех остальных *орто*-аналогов **РОРОР**, расположены в более коротковолновом диапазоне по сравнению с их планарными *пара*-изомерами.

В равновесной смеси будут присутствовать молекулы всех трех типов с небольшим преобладанием *син-син* конформации. Атомы азота и серы в них будут являться потенциальными центрами координации ионов поливалентных металлов, а предполагаемая легкость взаимных переходов одной конформации в другую будет облегчать формирование комплексов такого типа, в которых относительное пространственное расположение неподеленных электронных пар атомов азота и серы тиазольного цикла будет в большей степени отвечать природе того или иного связываемого катиона.

Таблица 1. Наиболее вероятные конформации молекулы 1,2-бис(5-фенилтиазолил-2)-бензола (**I**) по данным квантово-химического моделирования (b3lyp/cc-pvdz).

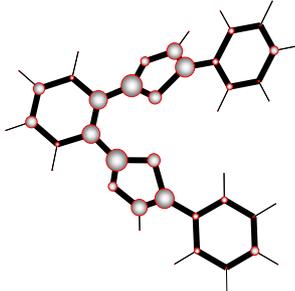
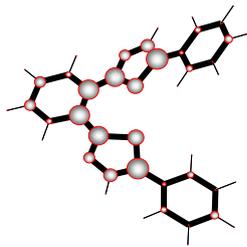
Конформация	Углы между плоскостями циклов фенилен-оксазолил	Торсионный угол оксазолил-фенилен-оксазолил	Относительная энергия, ΔH (ккал/моль)	Состав равновесной смеси, $\frac{\exp(\frac{\Delta H_i}{RT})}{\sum \exp(\frac{\Delta H_i}{RT})}$ (%)
 син-син	 43°/43°	 10°	0	52 %
 анти-анти	44°/44°	9°	0.61	18 %
 син-анти	39°/34°	10°	0.34	29 %

Поскольку квантово-химические расчеты, связанные с оптимизацией геометрии возбужденных состояний достаточно ресурсоемки, для моделирования спектров поглощения и флуоресценции нами была выбрана наиболее предпочтительная конформация *син-син* типа. Как показал проведенный нами анализ природы электронных возбуждений в рамках подхода ESSA, длинноволновый переход в электронном спектре поглощения *син-син*-**I** локализован, главным образом, на центральном бензольном кольце и двух соседних гетероциклах (табл. 2). По-видимому, именно это обстоятельство обуславливает характерное для всего класса *орто*-аналогов **РОРОР** уплощение их молекул в электронно-возбужденном состоянии [3-5]. Аналогичный расчет, проведенный для молекулярной геометрии *син-син*-**I**, предварительно оптимизированной в ее нижнем синглетном возбужденном состоянии, который фактически моделирует спектр флуоресценции, показал, что при этом характер локализации электронного перехода изменяется не слишком существенно, сохраняя высокий вклад центральной части молекулы и относительно небольшой – терминальных бензольных колец.

Что касается самой геометрии электронно-возбужденной молекулы тиазольного *орто*-аналога **РОРОР**, то для нее так же, как и для оксазольного производного **II**, характерно значительное уплощение, которое является причиной снижения энергии флуоресцентного состояния в результате восстановления сопряжения, нарушенного в обсуждаемой молекуле в ее основном

электронном состоянии. Так, согласно проведенным расчетам, углы между плоскостями центрального бензольного кольца и двух тиазольных циклов электронно-возбужденной молекулы **I** уменьшаются с $\sim 40^\circ$ до 18° , а усиливающееся пространственное отталкивание гетероциклов частично компенсируется увеличением двугранного угла *оксазол-фенилен-оксазол* до $\sim 29-30^\circ$. Обсуждаемое восстановление сопряжения находит свое отражение также и в увеличении силы осциллятора электронного перехода, возрастающей примерно на 20%.

Таблица 2. Рассчитанные энергия и локализация длинноволнового электронного перехода в молекуле 1,2-бис(5-фенилтиазолил-2)-бензола (**I**), полученные для геометрии, оптимизированной в основном и электронно-возбужденном состояниях

Молекулярная геометрия	Энергия длинноволнового перехода	Сила осциллятора	Локализация электронного перехода, метод ESSA
Оптимизирована в S_0 -состоянии	27700 см^{-1} 361 нм	0.26	
Оптимизирована в S_1 -состоянии	18600 см^{-1} 537 нм	0.31	

Разность рассчитанных энергий электронных переходов непланарной и уплощенной молекулярной геометрии соединения **I** составляет около 9000 см^{-1} , что сопоставимо по величине с экспериментально наблюдаемыми для *орто*-аналогов **РОРОР** аномально высокими Стоксовыми сдвигами флуоресценции [3-5].

Спектры поглощения и флуоресценции соединения **I** были измерены нами в четырех растворителях различной природы и в системе метанол-вода (1:1 по объему) (табл. 3).

Таблица 3. Спектральные характеристики 1,2-бис(5-фенилтиазолил-2)-бензола (**I**).

Растворитель	ν_a	λ_a	ν_f	λ_f	$\Delta\nu_{St}$	ϕ_f
Гексан	30040	333	21200	472	8840	0.12
Толуол	29940	334	21080	474	8860	0.18
ДМФА	29860	335	21140	473	8720	0.09
Метанол	29880	335	21060	475	8820	0.11
Метанол-вода (1:1)	29820	335	21080	474	8740	0.10

ν_a , см^{-1} ; λ_a , нм - положение максимума поглощения; ν_f , см^{-1} ; λ_f , нм - положение максимума флуоресценции; $\Delta\nu_{St}$ - Стоксов сдвиг флуоресценции, см^{-1} ; ϕ_f - квантовый выход флуоресценции.

Как и его оксазольный аналог **II** [16], соединение **I** практически не проявляет сольватохромных и сольватофлуорохромных эффектов, что свидетельствует о не очень значительном и симметричном перераспределении электронной плотности в его молекуле при переходе в элек-

тронно-возбужденное состояние. Однако, *орто-РТРТР* имеет заметно более низкие квантовые выходы флуоресценции по сравнению с *орто-РОРОР* (0.55-0.57 в октане, ДМФА и 2-пропаноле [4]). Причиной этого может быть внутренний эффект тяжелого атома (в данном случае серы), приводящий к уменьшению квантового выхода флуоресценции за счет усиления спин-орбитального взаимодействия, обуславливающего увеличение скорости конкурирующего с флуоресценцией процесса интеркомбинационной конверсии [1,2].

В протонодонорной среде (спирты и их смеси с водой) не наблюдается заметного уменьшения квантового выхода флуоресценции **I**. Это говорит об отсутствии специфических механизмов тушения, связанных с образованием комплексов с водородной связью и возможной реакцией межмолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии.

Для подтверждения предположения о природе центра комплексообразования в молекулах исследуемых соединений нами были проведены квантово-химические расчеты энергий образования комплексов молекул *орто-РТРТР* и *орто-РОРОР* с катионами никеля (II) и ртути (II) в рамках полуэмпирического метода PM6 [17], реализованного в программном пакете МОРАС2009 [18]. К сожалению, данные для тяжелых металлов не включены в базис cc-pvdz, поэтому неэмпирические расчеты в рамках теории DFT в выбранной комбинации функционала и базиса для рассматриваемых в данной работе комплексов невозможны. Проведенное полуэмпирическое моделирование показало, что во всех рассмотренных случаях наиболее термодинамически выгодной является координация ионов поливалентных металлов по атомам азота двух гетероциклов (табл. 4).

Таблица 4. Рассчитанные полуэмпирическим методом PM6 энергии образования комплексов исследуемых 1,2-бис(5-фенилазоллил-2)-бензолов с катионами Никеля (II) и Ртути (II).

<i>орто-РТРТР, I</i>			
Комплексообразующие центры	N,N	N,S	S,S
Энергия образования комплекса с Ni*, ккал/моль	0	26.3	60.1
Энергия образования комплекса с Hg*, ккал/моль	0	33.9	36.1
<i>орто-РОРОР, II</i>			
Комплексообразующие центры	N,N	N,O	O,O
Энергия образования комплекса с Ni*, ккал/моль	0	21.5	40.1
Энергия образования комплекса с Hg*, ккал/моль	0	11.4	28.0

*За нуль принят наиболее термодинамически выгодный комплекс.

При комплексообразовании с ионами поливалентных металлов в спектрах поглощения *орто-РОРОР* и его тиазольного аналога наблюдается увеличение интенсивности длинноволновой полосы поглощения, что может свидетельствовать о некотором уплощении молекулы в основном состоянии при связывании катиона хелатной полостью (рис. 2,3). В случае тиазольного производного этот эффект выражен слабее, по-видимому, из-за объема атома серы, который препятствует уплощению в большей степени, нежели более компактный атом кислорода.

В спектрах флуоресценции, наоборот, наблюдается заметный гипсохромный сдвиг, что указывает на меньшую степень уплощения основного флуорофорного фрагмента исследуемых молекул, образующих комплекс с ионом поливалентного металла. Этот факт косвенно подтверждает нашу гипотезу об участии в комплексообразовании обоих гетероциклов исследуемых соединений с формированием хелатной полости с участием их атомов азота (рис. 4).

Также комплексообразование соединений **I** и **II** с ионами тяжелых металлов сопровождается частичным тушением флуоресценции за счет эффекта тяжелого атома. Особенно это заметно при координации с исследуемыми соединениями ионов ртути (II) (рис. 5).

При протонировании атома азота одного из гетероциклов происходит батохромный сдвиг спектров поглощения и в заметно большей степени – спектров флуоресценции, что можно объяснить увеличением перераспределения электронной плотности в направлении протонированного гетероцикла, электроноакцепторные свойства которого резко возрастают (рис. 6,7). Можно также рассматривать формирование внутримолекулярной водородной связи между протонированным и непротонированным гетероциклами в электронно-возбужденной монокатионной форме, в результате чего молекула протонированного *орто*-аналога **РОРОР** должна будет до-

полнительно упроститься. В целом, для протонированных форм обоих рассматриваемых соединений зафиксированы наиболее высокие значения Стоксова сдвига флуоресценции.

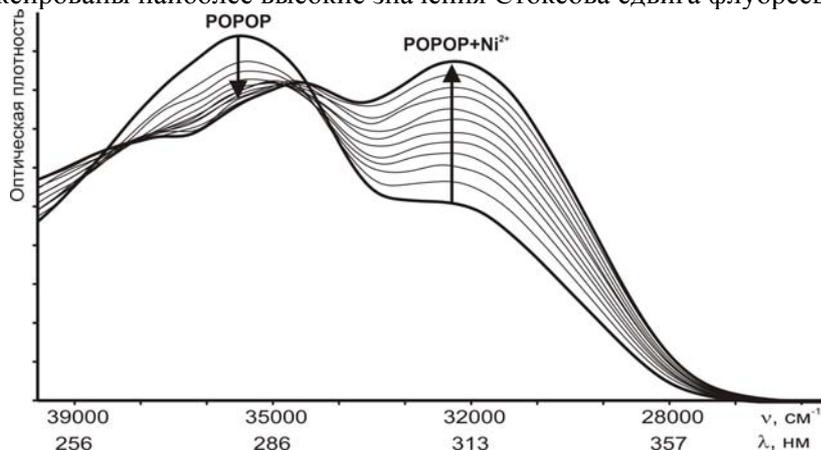


Рис. 2. Изменение спектра поглощения орто-РОРО, I, при добавлении в его водно-метанольный раствор хлорида никеля (II), $0 \div 4.5 \cdot 10^{-3}$ М.

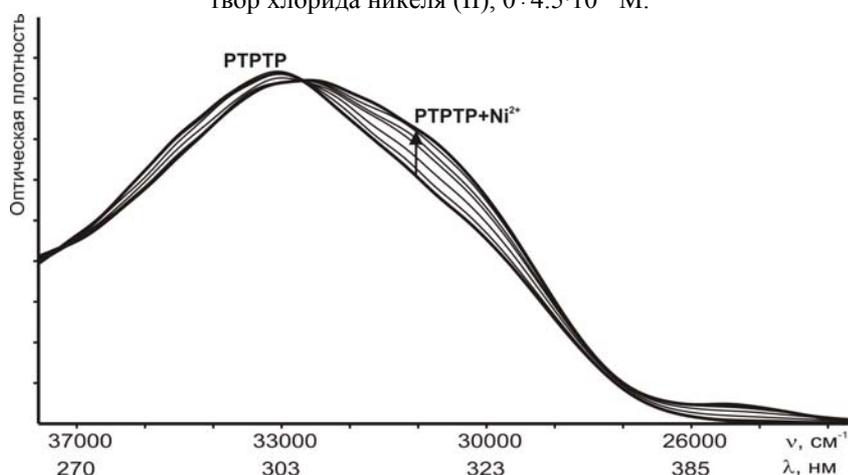


Рис. 3. Изменение спектра поглощения орто-РТРТ, I, при добавлении в его водно-метанольный раствор хлорида никеля (II), $0 \div 4.4 \cdot 10^{-3}$ М.

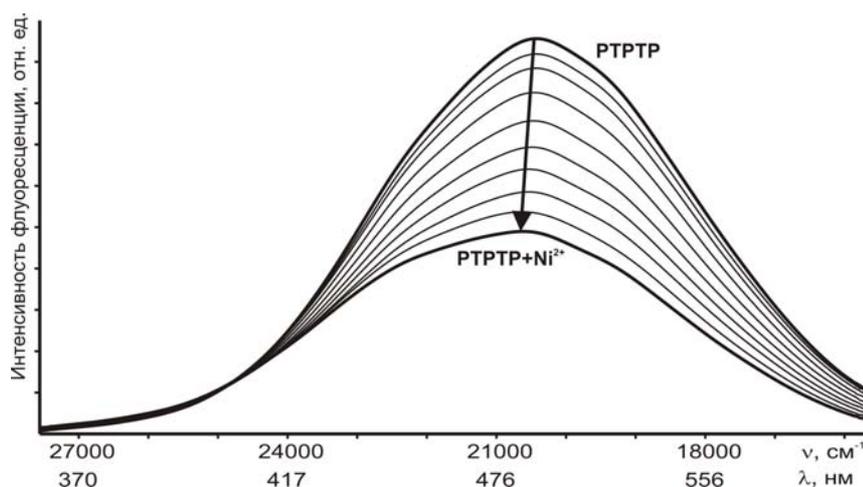


Рис. 4. Изменение спектра флуоресценции орто-РТРТ, I, при добавлении в его водно-метанольный раствор хлорида никеля (II), $0 \div 4.4 \cdot 10^{-3}$ М.

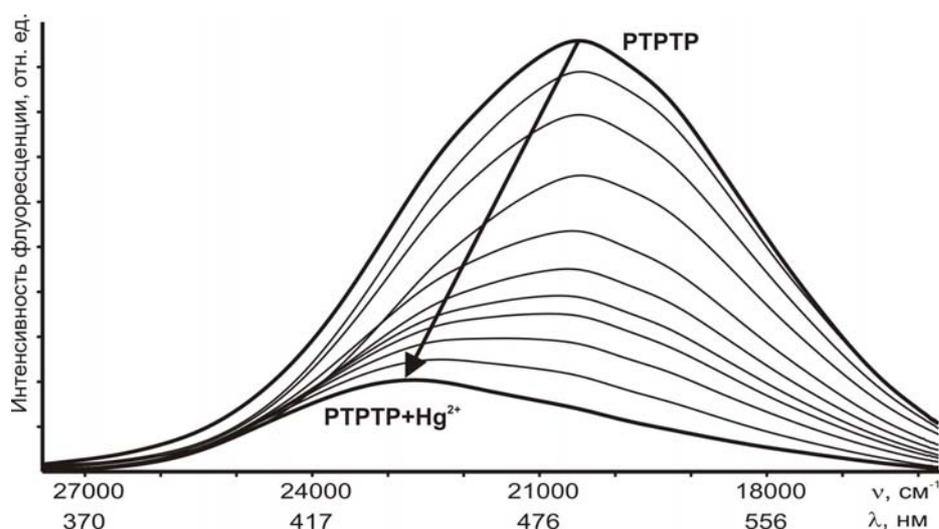


Рис. 5. Изменение спектра флуоресценции *орто*-PTPTP, I, при добавлении в его водно-метанольный раствор ацетата ртути (II), $0 \div 2.2 \cdot 10^{-4}$ М.

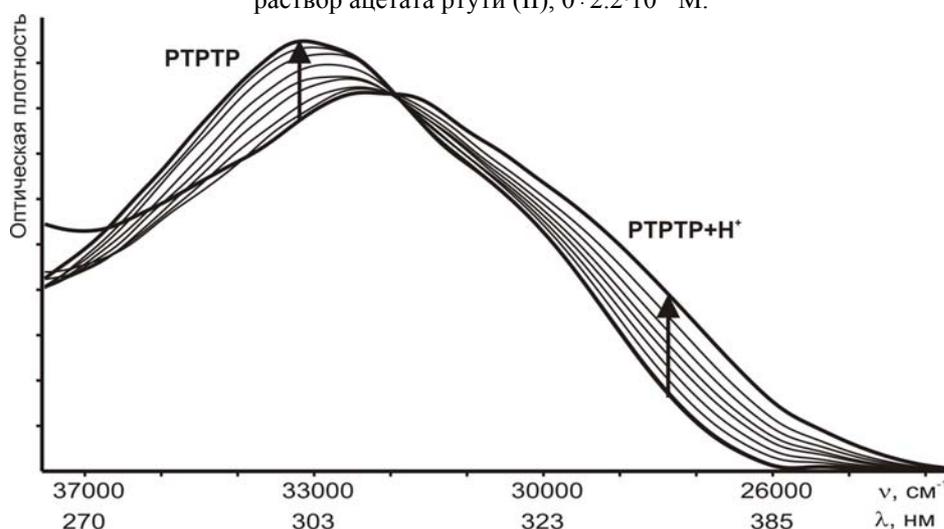


Рис. 6. Изменение спектров поглощения *орто*-PTPTP, I, при добавлении серной кислоты в его водно-метанольный раствор, pH 5.51 \div 0.19.

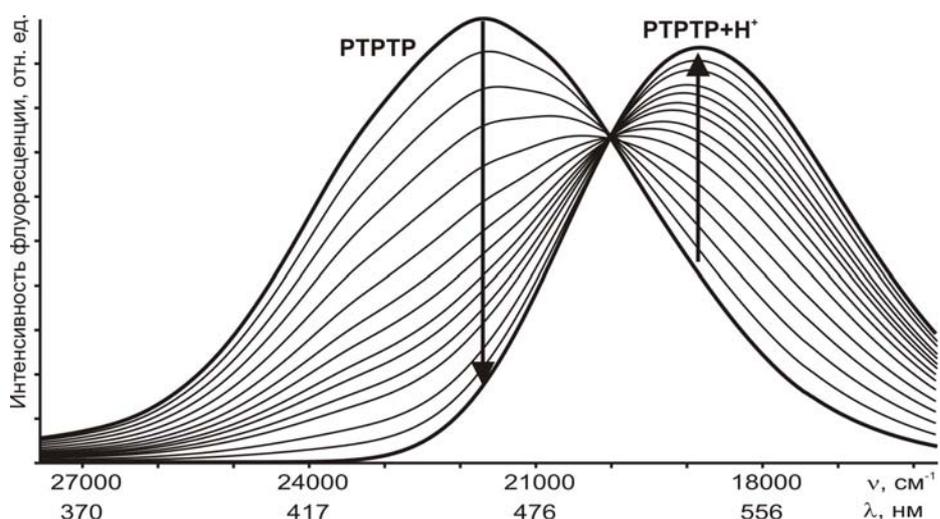


Рис. 7. Изменение спектра флуоресценции *орто*-PTPTP, I, при добавлении серной кислоты в его водно-метанольный раствор, pH 5.51 \div 0.19.

Во всех случаях квантовые выходы флуоресценции протонированных форм и комплексов с ионами поливалентных металлов *орто*-РОРОР, II, являются значительно более высокими по сравнению с его тиазольным аналогом.

Спектральные характеристики комплексов исследуемых соединений с катионами, вызывающими существенное изменение их оптических свойств, представлены в таблице 6.

Таблица 6. Спектральные характеристики протонированных форм и комплексов 1,2-бис(5-фенилтиазолил-2)-бензола (I) и 1,2-бис(5-фенилоксазолил-2)-бензола (II) с ионами поливалентных металлов в смесях метанола с водой.

Катионы	ν_a	λ_a	ν_f	λ_f	$\Delta\nu_{St}$	Φ_f
<i>орто</i> -РТРТР, I						
Ni ²⁺	30240	331	21120	473	9120	0.04
Cu ²⁺	30320	330	21220	471	9100	0.03
Hg ²⁺	30480	328	23140	432	7340	0.03
H ⁺	29040	344	18220	549	10820	0.07
<i>орто</i> -РОРОР, II						
Ni ²⁺	32040	312	22320	448	9720	0.062
Cu ²⁺	32020	312	22380	447	9640	0.082
Hg ²⁺	31960	313	22620	442	9340	<0.001
H ⁺	30540	327	19420	515	11120	0.42

Результаты обработки данных спектрофотометрического и флуориметрического кислотно-основного и комплексометрического титрования исследуемых соединений приведены в табл. 7.

Таблица 7. Константы взаимодействия *орто*-РТРТР (I) и *орто*-РОРОР (II) с некоторыми катионами: протонами и ионами поливалентных металлов в смесях метанола с водой

X	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	H ⁺
O	$pK_{abs}=2.76\pm 0.02$	$pK_{abs}=3.05\pm 0.02$	$pK_{abs}=3.08\pm 0.05$	$pK_{abs}=0.24\pm 0.02$
	$pK_{fl}=2.90\pm 0.01$	-	$pK_{fl}=3.27\pm 0.03$	$pK_{fl}=1.94\pm 0.03$
S	$pK_{abs}=2.29\pm 0.04$	$pK_{abs}=3.54\pm 0.05$	$pK_{abs}=4.29\pm 0.04$	$pK_{abs}=0.67\pm 0.02$
	-	$pK_{fl}=3.65\pm 0.04$	$pK_{fl}=4.47\pm 0.01$	$pK_{fl}=2.17\pm 0.03$

Для всех включенных в данное исследование катионов поливалентных металлов константы, рассчитанные по данным спектров поглощения (pK_{abs}) и флуоресценции (pK_{fl}) оказываются достаточно близкими друг к другу (разность не превышает 0.2 единиц рК). Это обстоятельство позволяет предположить статический механизм образования обсуждаемых металлокомплексов, заключающийся во взаимодействии невозбужденной органической молекулы с катионом в основном состоянии. Напротив, протонирование исследуемых соединений, скорее всего, происходит как в основном, так и в возбужденном состояниях (реализуется смешанный статико-динамический механизм). Об этом говорит разность констант спектрофотометрического и флуориметрического титрования, достигающая 1.5-1.7 единиц рК.

Как следует из полученных данных, константы комплексообразования и протонирования при переходе от оксазольного к тиазольному производному увеличиваются не очень существенно. С учетом более высокого сродства к ионам тяжелых металлов атома серы по сравнению с атомом кислорода, этот факт косвенно подтверждает сделанное на основании полуэмпирических квантово-химических расчетов предположение об участии в координации рассмотренных катионов именно атомов азота двух гетероциклов, входящих в состав исследуемых молекул.

Выводы

Наличие хелатной полости, образованной атомами азота гетероциклов в молекулах *орто*-РОРОР и ее тиазольного аналога обеспечивает возможность образованию комплексов с катионами поливалентных металлов: меди (II), никеля (II) и ртути (II).

При комплексообразовании наблюдается увеличение интенсивности длинноволновой полосы поглощения, что указывает на частичное уплощение молекулы при образовании комплекса в основном состоянии, и гипсохромный сдвиг полосы флуоресценции за счет уменьшения степени уплощения в возбужденном состоянии.

Образование комплекса с катионами тяжелых металлов приводит к полному (в случае *орто-РОРОР*) или частичному (в случае *орто-РТРТР*) тушению флуоресценции.

Квантово-химическое моделирование комплексов молекулы *орто-РОРОР* и его тиазольного аналога с катионами никеля и ртути указывает на преимущественную координацию последних по атомам азота обоих гетероциклов исследованных соединений.

Литература

1. Паркер С. Фотолюминесценция растворов.- М.: Мир, 1972.- 510 с.
2. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии.- М.: Мир, 1986.- 496 с.
3. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. Spectral properties and dynamics of the excited state structural relaxation of the ortho analogues of POPOP - effective abnormally large Stokes shift luminophores // J. Photochem. Photobiol., A: Chem.- 1996.- V.94.- P.15-26
4. Doroshenko A.O., Kyrychenko A.V., Baumer V.N., Verezubova A.A., Ptyagina L.M. Molecular structure, fluorescent properties and dynamics of excited state structural relaxation of the oxadiazolis ortho-analog of POPOP with the additional sterical hindrance // J. Mol. Struct.- 2000.- V.524.- P.289-296.
5. Doroshenko A.O., Kyrychenko A.V., Waluk J. Low temperature spectra of the ortho-POPOP molecule: additional arguments of its flattening in the excited state // J. Fluorescence.- 2000.- V.10, № 1.- P.41-48.
6. Doroshenko A.O., Patsenker L.D., Baumer V.N., Chepeleva L.V., Van'kevich A.V., Kirichenko A.V., Yarmolenko S.N., Scherschukov V.M., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. Structure of sterically hindered aryl derivatives of five-membered nitrogen containing heterocycles - ortho-analogs of POPOP // Molec. Engineering.- 1994.- V.3.- P.343-352.
7. Препаративная органическая химия.- М.: ГХИ, 1959.- С.821.
8. Вейганд К., Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии. М., Химия, 1968. С.234.
9. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. Препаративная химия органических люминофоров.- Харьков: Фолио, 1997.- С. 89.
10. Дорошенко А.О. Спин-орбитальное взаимодействие и структурная релаксация молекулы 1,2-бис-(5-фенилоксазолил-2)-бензола в возбужденном состоянии // Журн. физ. химии.- 2000.- Т.74, № 5.- С.877-881.
11. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys.- 1993.- V. 98.- P.5648-5652.
12. Woon D.E., Dunning T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon // J. Chem. Phys.- 1993.- V. 98.- P.1358-1371.
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven J.A., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels, A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision E.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

14. Bylaska E.J., de Jong W.A., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., Valiev M., Wang D., Apra E., Windus T.L., Hammond T.L., Nichols P., Hirata S., Hackler M.T., Zhao Y., Fan P.-D., Harrison R.J., Dupuis M., Smith D.M.A., Nieplocha J., Tipparaju V., Krishnan M., Wu Q., Van Voorhis T., Auer A.A., Nooijen M., Brown E., Cisneros G., Fann G.I., Fruchtl H., Garza J., Hirao K., Kendall R., Nichols J.A., Tsemekhman K., Wolinski K., Anshell J., Bernholdt D., Borowski P., Clark T., Clerc D., Dachsel H., Deegan M., Dyall K., Elwood D., Glendening E., Gutowski M., Hess A., Jaffe J., Johnson B., Ju J., Kobayashi R., Kutteh R., Lin Z., Littlefield R., Long X., Meng B., Nakajima T., Niu S., Pollack L., Rosing M., Sandrone G., Stave M., Taylor H., Thomas G., van Lenthe J., Wong A., Zhang Z. "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.1" (2007), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.
15. Luzanov A.V., Zhikol O.A. Electron invariants and excited state structural analysis for electronic transitions within CIS, RPA and TDDFT models // *Int. J. Quant. Chem.*- 2008.- V. 110.- P. 902-924.
16. Дорошенко А.О. Влияние растворителя на спектральные характеристики и динамику структурной релаксации в возбужденном состоянии двух существенно различных по полярности орто-аналогов ПОПОП // *Химич. физика.*- 1999.- Т.18, № 5.- С.40-44
17. Stewart J.J.P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements // *J. Mol. Modeling.*- 2007.- V.13.- P.1173-1213.
18. Stewart J.J.P. MOPAC2009, Version 11.053W. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. <http://OpenMOPAC.net>

References

1. Parker C. Photoluminescence of solutions.- Elsevier Publ., Amsterdam-London-New York, 1968.
2. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer Science+ Business Media, LLC, 2006.- 954 p.
3. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. Spectral properties and dynamics of the excited state structural relaxation of the ortho analogues of POPOP - effective abnormally large Stokes shift luminophores // *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*- 1996.- V.94.- P.15-26
4. Doroshenko A.O., Kyrychenko A.V., Baumer V.N., Verezubova A.A., Ptyagina L.M. Molecular structure, fluorescent properties and dynamics of excited state structural relaxation of the oxadiazolis ortho-analog of POPOP with the additional sterical hindrance // *J. Mol. Struct.*- 2000.- V.524.- P.289-296.
5. Doroshenko A.O., Kyrychenko A.V., Waluk J. Low temperature spectra of the ortho-POPOP molecule: additional arguments of its flattening in the excited state // *J. Fluorescence.*- 2000.- V.10, № 1.- P.41-48.
6. Doroshenko A.O., Patsenker L.D., Baumer V.N., Chepeleva L.V., Van'kevich A.V., Kirichenko A.V., Yarmolenko S.N., Scherschukov V.M., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. Structure of sterically hindered aryl derivatives of five-membered nitrogen containing heterocycles - ortho-analogues of POPOP // *Molec. Engineering.*- 1994.- V.3.- P.343-352.
7. Preparativnaya organicheskaya himiya.- M.: GHI, 1959.- P.821 [in Russian].
8. Veigand K., Hilgetag G. Experimental methods in the organic chemistry.- Moscow, Khimia, 1968.- P.234.
9. Krasovitsky B.M., Afanasiadi L.M. Preparativnaya himiya organicheskikh lyuminoforov.- Har'kov: Folio, 1997.- S. 89. [in Russian].
10. Doroshenko A.O. Spin-orbit interaction and structural relaxation of the 1,2-bis-(5-phenyloxazolyl-2)-benzene molecule in the excited state // *Russ. J. Phys. Chem. A.*- 2000.- V. 74.- P.773-777.
11. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.*- 1993.- V. 98.- P.5648-5652.

12. Woon D.E., Dunning T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon // J. Chem. Phys.- 1993.- V. 98.- P.1358-1371.
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven J.A., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels, A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision E.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
14. Bylaska E.J., de Jong W.A., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., Valiev M., Wang D., Apra E., Windus T.L., Hammond T.L., Nichols P., Hirata S., Hackler M.T., Zhao Y., Fan P.-D., Harrison R.J., Dupuis M., Smith D.M.A., Nieplocha J., Tipparaju V., Krishnan M., Wu Q., Van Voorhis T., Auer A.A., Nooijen M., Brown E., Cisneros G., Fann G.I., Fruchtl H., Garza J., Hirao K., Kendall R., Nichols J.A., Tsemekhman K., Wolinski K., Anshell J., Bernholdt D., Borowski P., Clark T., Clerc D., Dachsel H., Deegan M., Dyall K., Elwood D., Glendening E., Gutowski M., Hess A., Jaffe J., Johnson B., Ju J., Kobayashi R., Kutteh R., Lin Z., Littlefield R., Long X., Meng B., Nakajima T., Niu S., Pollack L., Rosing M., Sandrone G., Stave M., Taylor H., Thomas G., van Lenthe J., Wong A., Zhang Z. "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.1" (2007), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.
15. Luzanov A.V, Zhikol O.A. Electron invariants and excited state structural analysis for electronic transitions within CIS, RPA and TDDFT models // Int. J. Quant. Chem.- 2008.- V. 110.- P. 902-924.
16. Doroshenko A.O. The effect of solvent on the spectral properties and Dynamics of structural relaxation of two excited-state ortho-analogs of POPOP with essentially different polarities // Chem. Phys. Reports.- 1999.- V.18.- P. 873-879.
17. Stewart J.J.P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements // J. Mol. Modeling.- 2007.- V.13.- P.1173-1213.
18. Stewart J.J.P. MOPAC2009, Version 11.053W. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. <http://OpenMOPAC.net>

Поступила в редакцію 25 мая 2011 г.

Р. Ю. Ільяшенко, О. О. Бородин, А. О. Дорошенко. Тіазольний аналог орто-РОПОП: спектральні властивості і комплексоутворення з іонами важких металів.

Синтезовано тіазольний орто-аналог 1,4-біс(5-фенілоксазоліл-2)бензену (РОПОП) – 1,2-біс(5-фенілтiazоліл-2)бензен (орто-РТРТР), досліджені його спектральні властивості, проведено кислотно-основне і комплексометричне титрування, одержані фізико-хімічні характеристики співставлено з даними синтезованого раніше оксазольного похідного. Виявлена чутливість спектрів поглинання і флуоресценції досліджуваних сполук до катіонів Купруму (II), Ніколя (II) й Меркурію (II), при тому, що з катіонами Алюмінію, Срібла, Феруму (II, III), Марганцю (II), Кобальту (II), Цинку, Кадмію, Плюмбуму (II), Торію (IV) та лужноземельних металів навіть у концентрованих розчинах ніяких ознак утворення комплексів не спостерігається. Оцінені константи протонування і комплексоутворення досліджуваних сполук з іонами Купруму (II), Ніколя (II) й Меркурію (II).

Ключові слова: оксазол, тiazол, стоксів зсув, спектри поглинання, спектри флуоресценції, збуджений стан, внутрішньомолекулярний перерозподіл зарядів, кислотно-основна взаємодія, комплексоутворення.

R. Yu. Iliashenko, O. O. Borodin, A. O. Doroshenko. Thiazole analog of the ortho-POPOP: spectral properties and complex formation with the heavy metals cations.

The thiazole ortho-analog of 1,4-cis(5-phenyloxazolyl-2)benzene (POPOP) – 1,2-bis(5-phenylthiazolyl-2)benzene (ortho-PTPTP) was synthesized. Its spectral properties was studied, protolytic and complexation titrations was made. The physico-chemical parameters of the title compound was compared with those for the earlier synthesized oxazolic analog. The sensitivity of the studied compounds to Copper (II), Nickel (II) and Mercury (II) cations was elucidated. In contrary, no interaction with cations of Aluminium, Argentum, Ferric and Ferro ions, Manganese, Cobalt, Zink, Cadmium, Lead, Thorium and alkali-earth metals was detected. The complexation constants were determined for the interaction of the investigated compounds with Copper (II), Nickel (II) and Mercury (II).

Key words: oxazole, thiazole, Stokes shift, electronic absorption spectra, fluorescence spectra, electronically excited state, intramolecular electron density redistribution, protolytic interactions, complex formation.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).