

УДК 544.35

**РАСТВОРИМОСТЬ, СОЛЬВАТАЦИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА О-РОРОР В СИСТЕМАХ ВОДА-АЦЕТОН И ВОДА-ЭТАНОЛ**© 2011 О. Н. Лукавенко<sup>1</sup>, С. В. Ельцов<sup>1</sup>, И. Л. Марченко<sup>2</sup>

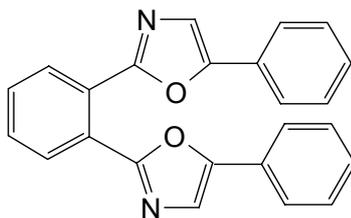
Определены растворимость и спектральные свойства (время жизни возбужденного состояния, максимумы полос поглощения и испускания, Стоксов сдвиг флуоресценции) люминофора 1,2-бис(5-фенилоксазолил-2) бензола (о-РОРОР) в системах смешанных растворителей вода-этанол и вода-ацетон при 298.15 К. Проведен многопараметрический корреляционный анализ зависимости исследованных свойств о-РОРОР от параметров полярности среды в смешанных растворителях. Найдены уравнения, описывающие зависимость растворимости и спектральных свойств люминофора от свойств растворителя. Установлено, что изменение растворимости люминофора при изменении состава смешанного растворителя определяется энергией образования полости, а изменение времени жизни возбужденного состояния, положение максимумов полос флуоресценции и Стоксов сдвиг флуоресценции люминофора при изменении состава смешанного растворителя описывается уравнением, учитывающим параметр Гильдебранда и нормализованный параметр Райхардта.

**Ключевые слова:** растворимость, Стоксов сдвиг, спектры поглощения, спектры флуоресценции, время жизни возбужденного состояния, параметры полярности.

**Введение**

Изучение свойств растворов чувствительных к эффектам сольватации дает возможность судить о взаимодействиях растворенное вещество – растворитель. Энергия взаимодействия растворенного вещества с растворителем может быть оценена различными экспериментальными методами. Одним из таких методов является изучение растворимости веществ в различных растворителях с последующим рассмотрением ее как функции свойств растворителя. Другими свойствами чувствительными к изменению энергии сольватации растворенных молекул являются спектральные свойства (время жизни возбужденного состояния [1], положение максимумов полос поглощения и флуоресценции, Стоксовы сдвиги флуоресценции) [2-8]. Интерес представляет сопоставление данных об энергиях сольватации, полученных различными методами.

Настоящая работа является продолжением работ, опубликованным нами ранее [9-11], и посвящена изучению растворимости, спектральных свойств о-РОРОР (1,2-бис(5-фенилоксазолил-2) бензола) и времён жизни молекул о-РОРОР в возбужденном состоянии в системах вода-этанол и вода-ацетон. Формула исследованного соединения приведена на рис.1.



**Рис. 1.** Формула 1,2-бис(5-фенилоксазолил-2) бензола (о-РОРОР)

Соединение о-РОРОР относится к органическим люминофорам с аномально большим Стоксовым сдвигом флуоресценции. Такое спектральное поведение связано прежде всего со значительным различием геометрии его молекулы в основном и возбужденном состояниях [12]. В отличие от своего планарного пара-изомера (р-РОРОР) молекула орто-РОРОР в основном состоянии является неплоской и в ней могут быть выделены два квази-планарных фрагмента, сопряжение между которыми нарушено вследствие стерических затруднений. Однако в возбужденном состоянии о-РОРОР наблюдается уплощение его молекулы, которое приводит к вос-

<sup>1</sup> Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна.

<sup>2</sup> Донбасська державна академія машинобудівництва, г. Краматорськ.

становлению сопряжения, нарушенного в основном состоянии, и как следствие, – к значительному снижению энергии структурно-релаксированного флуоресцентного состояния, а также к увеличению Стоксова сдвига флуоресценции [12].

### Экспериментальная часть

Орто-РОРОР был синтезирован и очищен в институте Монокристаллов НАНУ. Этот реактив мы использовали без последующей очистки.

Растворимость определялась методом изотермического насыщения [8, 9]. Для приготовления водно-органических смесей использовали бидистиллированную воду, растворы готовили весовым методом. Этиловый спирт и ацетон очищали по стандартной методике [13]. Чистоту полученных растворителей определяли денсиметрически, она составляла:  $x$  (мольная доля)  $\geq 0.995$ . Спектры поглощения снимали на спектрофотометрах СФ-46 и Hitachi U-3210 в интервале длин волн 250-360 нм.

Для системы вода–ацетон вследствие значительного поглощения растворителя в исследованной области не удалось получить достоверные результаты по растворимости люминофора, а также положения максимумов полос поглощения.

Спектры излучения для определения максимумов полос флуоресценции снимали на флуориметре Hitachi F-4010, в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см, в интервале длин волн 290-600 нм при  $\lambda_{ex}=280$  нм в системе вода-этанол, 340-645 нм при  $\lambda_{ex}=330$  нм в системе вода-ацетон.

Для определения времени жизни возбужденного состояния проводилось измерение затухания флуоресценции на наносекундном импульсном флуориметре [14]. Эксперимент проведен в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см, концентрация люминофора выбрана таким образом, чтобы оптическое поглощение в точках возбуждения (310, 335, 357 нм) не превышало 0.3.

Математическая обработка спектральных данных проводилась по программам, входящим в пакет SDL, разработанный проф. А.О.Дорошенко (ХНУ имени В.Н.Каразина).

Исследование состава твердой фазы, которая находится в равновесии с насыщенными растворами люминофоров, проведено методом термогравиметрии на термоаналитической системе Mettler TA 3000. Оно показало, что в исследуемых системах кристаллосольваты не образуются.

### Результаты и их обсуждение

Значения времени жизни возбужденного состояния ( $\tau$ ), положения максимумов полос поглощения ( $\nu_{max}^a$ ) и флуоресценции ( $\nu_{max}^f$ ), Стоксова сдвига флуоресценции ( $\Delta\nu^{a-f}$ ) о-РОРОР в системе вода-этанол, а также величины  $\nu_{max}^f$  в системе вода-ацетон при 298.15 К приведены в таблице 1. Там же приведены концентрации насыщенных растворов о-РОРОР ( $x$  – шкала мольных долей) в системах вода-этанол при 298.15 К и энергии Гиббса растворения ( $\Delta G_S$ ), рассчитанные по уравнению:

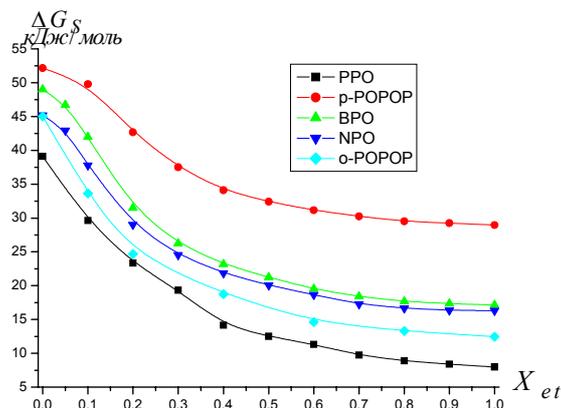
$$\Delta G_S = -RT \ln x, \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $x$  – мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе.

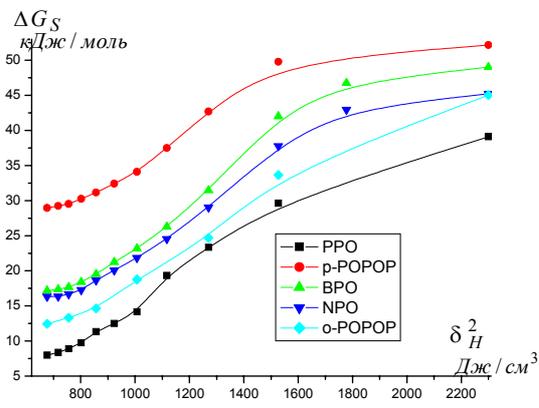
Растворимость люминофора возрастает с увеличением содержания этанола в смешанном растворителе. Сравнение энергий Гиббса растворения о-РОРОР с данными для ВРО, НРО, РРО и р-РОРОР [9-11] показывает, что величины  $\Delta G_S$  о-РОРОР располагаются ближе всего к значениям, полученным для РРО. Это хорошо видно на рис. 2, где представлены зависимости  $\Delta G_S$  люминофоров от мольной доли органического компонента в смешанном растворителе. Также из этого графика видно, что растворимость о-РОРОР значительно выше, чем у его пара-аналога.

Из данных таблицы 1 видно, что максимумы поглощения  $\nu^a$  о-РОРОР в системе вода-этанол остаются практически неизменными во всем диапазоне состава растворителя. В то же время

максимумы флуоресценции и Стоксовы сдвиги флуоресценции в значительной мере зависят от растворителя.



**Рис. 2.** Зависимость энергии Гиббса растворения люминофоров от мольной доли этанола в смешанном растворителе вода-этанол.



**Рис. 3.** Зависимость энергии Гиббса растворения люминофоров от квадрата параметра растворимости Гильдебранда смешанного растворителя вода-этанол.

**Таблица 1.** Концентрация, энергия Гиббса растворения, время жизни возбужденного состояния и спектральные свойства о-РОРОП в системах вода-этанол и вода-ацетон при 298.15 К.

Мольная доля органического растворителя	Вода-этанол						Вода-ацетон	
	$X$	$\Delta G_S$ , кДж/моль	$\nu_{max}^a$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{max}^f$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta \nu^{a-f}$ , см <sup>-1</sup>	$\tau$ , нс	$\nu_{max}^f$ , см <sup>-1</sup>	$\tau$ , нс
0.0**	$1.3 \cdot 10^{-8}$	45.01	—	22440	—	—	22440	—
0.05	—	—	32240	22470	9770	—	22440	—
0.1	$1.28 \cdot 10^{-6}$	33.64	32340	22580	9760	5.17	22540	5.22
0.2	$4.74 \cdot 10^{-5}$	24.68	32380	22680	9700	5.14	22640	4.97
0.3	—	—	32380	22720	9660	4.9	22680	4.65
0.4	$5.16 \cdot 10^{-4}$	18.76	32440	22780	9660	4.59	22760	4.39
0.5	—	—	32380	22780	9600	4.66	22780	4.17
0.6	$2.75 \cdot 10^{-3}$	14.62	32300	22800	9500	4.53	22840	3.92
0.7	—	—	32280	22800	9480	4.33	22860	3.79
0.8	$4.63 \cdot 10^{-3}$	13.32	32200	22820	9380	4.12	22900	3.62
0.9	—	—	32220	22840	9380	4.25	22960	3.44
1.0	$6.6 \cdot 10^{-3}$	12.45	32240	22880	9360	4.15	23040	3.27

\* — достоверных результатов  $\nu_{max}^a$  и  $\tau$  в воде не удалось получить, из-за очень низкой растворимости в ней о-РОРОП.

Факторами, определяющими величину и направление сольватохромного сдвига, являются дипольный момент молекулы растворенного вещества, изменение способности вещества к донорно-акцепторным и дисперсионным взаимодействиям с молекулами растворителя при возбуждении. Влияние растворителя на спектры испускания флуорофоров зависит от химических и физических свойств растворителей. При упрощенном подходе влияние растворителей на спектры флуоресценции делится на общее и специфическое. Специфическое влияние растворителя связывается с химическими взаимодействиями между флуорофором и молекулами растворителя (образование водородных связей и комплексов). Как общее, так и специфическое влияние растворителя может приводить к значительным спектральным сдвигам.

Изменение энергии сольватации растворенного вещества также влияет и на константу скорости процесса перехода его молекул из возбужденного состояния в основное. Так как время жизни возбужденного состояния обратно пропорционально константе скорости, то в качестве величины, зависящей от свойств растворителя используют значение  $\ln(1/\tau)$  [11].

Для учета эффектов растворителя на спектры испускания и Стоксовы сдвиги, а также растворимость используют уравнение Камлета–Тафта или уравнение Коппеля–Пальма [2-6]. Эти уравнения основаны на принципе линейности свободных энергий сольватации [15-16]. В общей форме эту концепцию можно представить следующим уравнением:

$$Y = Y_0 + A_1\delta_H^2 + A_2E + A_3\frac{n^2-1}{n^2+2} + A_4\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + A_5B, \quad (2)$$

где  $Y$  – значение исследуемого свойства, зависящее от растворителя ( $\Delta G_S$ , величина  $\ln(1/\tau)$ ,  $\nu_{max}^f$  и  $\Delta\nu^{a-f}$ );  $Y_0$  – значение исследуемого свойства в инертном растворителе;  $\delta_H^2$  – квадрат параметра растворимости Гильдебранда;  $E$  – параметр электрофильности растворителя;  $n$  и  $\varepsilon$  – показатель преломления и диэлектрическая проницаемость растворителя, соответственно;  $B$  – параметр, характеризующий нуклеофильность растворителя;  $A_1...A_5$  – коэффициенты пропорциональности.

Так как оксазолы не являются акцепторами электронной пары при образовании координационных связей с молекулами растворителя, то параметр нуклеофильности растворителя в корреляционные расчеты не включался. В качестве параметра, характеризующего электрофильность растворителя, нами был использован нормализованный параметр Райхардта ( $E_T^N$ ). Этот параметр учитывает как электрофильную сольватирующую способность растворителя, так и сольватационный вклад полярности/поляризуемости, причем для растворителей, являющихся донорами протона при образовании межмолекулярных водородных связей (в рассматриваемых системах – вода и этанол), первый из указанных вкладов является преобладающим [17]. В соответствии с этим уравнение (2) для зависимости различных свойств о-РОРОР от свойств растворителя можно представить в следующем виде:

$$\Delta G_S = \Delta G_{S_o} + A_1\delta_H^2 + A_2E_T^N + A_3\frac{n^2-1}{n^2+2} + A_4\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}, \quad (3)$$

$$\ln(1/\tau) = \ln(1/\tau_o) + A'_1\delta_H^2 + A'_2E_T^N + A'_3\frac{n^2-1}{n^2+2} + A'_4\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}, \quad (4)$$

$$\nu^f = A''_0 + A''_1\delta_H^2 + A''_2E_T^N + A''_3\frac{n^2-1}{n^2+2} + A''_4\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}, \quad (5)$$

$$\Delta\nu^{a-f} = A'''_0 + A'''_1\delta_H^2 + A'''_2E_T^N + A'''_3\frac{n^2-1}{n^2+2} + A'''_4\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}, \quad (6)$$

Уравнения (3)–(6) в ряде частных случаев достаточно хорошо описывают зависимости растворимости веществ в жидкостях, времена жизни возбужденного состояния, максимумы полос и Стоксовы сдвиги флуоресценции [18-21]. Это также было показано нами в ранее проведен-

ных исследованиях по изучению растворимости различных оксазолов, а также времени жизни их молекул в возбужденном состоянии в смешанных растворителях [9-11].

В данной работе уравнения (3)–(6) были использованы для выявления параметров полярности растворителя, определяющих зависимость свойств о-РОРОР ( $\Delta G_S$ , величина  $\ln(1/\tau)$ ,  $v_{max}^f$  и  $\Delta v^{a-f}$ ) от состава смешанного растворителя. В ходе расчетов по каждому из уравнений проводилось изменение числа параметров полярности растворителя, используемых для описания зависимости выбранного свойства. Это достигалось приравнением одного или нескольких коэффициентов пропорциональности ( $A_1 - A_4$ ) нулю, что приводило к исключению из рассмотрения вклада в изменение исследуемой величины соответствующего свойства растворителя. Физико-химические параметры смесей вода-этанол при  $T=298.15$  К, необходимые для проведения корреляционного анализа, взяты из работы [11].

**Таблица 2.** Результаты расчетов по корреляционному уравнению (3) для описания зависимости энергии Гиббса растворения о-РОРОР в системе вода-этанол.

$\Delta G_{S_o}$	$A_1 \cdot 10^2$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$R^*$
$-2.2 \pm 1.7$	$2.12 \pm 0.13$	0	0	0	0.9813
$-53 \pm 2$	0	$99 \pm 3$	0	0	0.9956
$-64 \pm 16$	$-0.5 \pm 0.7$	$119 \pm 31$	0	0	0.9961
$-22 \pm 67$	0	$78 \pm 26$	$-307 \pm 404$	$107 \pm 134$	0.9965
$44 \pm 82$	$0.9 \pm 0.7$	0	$-791 \pm 475$	$291 \pm 158$	0.9917
$-35 \pm 80$	$0.4 \pm 0.9$	$98 \pm 58$	$-247 \pm 495$	$85 \pm 175$	0.9966

\*  $R$  – коэффициент корреляции.

**Таблица 3.** Результаты обработки данных по времени жизни  $\ln(1/\tau)$  о-РОРОР в системе вода-этанол и вода-ацетон по корреляционному уравнению (4)\*.

$\ln(1/\tau_0)$	$A'_1 \cdot 10^4$	$A'_2$	$A'_3$	$A'_4$	$R^{**}$
вода-этанол					
$-1.24 \pm 0.04$	$-3.0 \pm 0.4$	0	0	0	0.8928
$3.5 \pm 0.4$	0	$-10.5 \pm 1.5$	0	0	0.8597
$2.1 \pm 0.4$	$-7 \pm 2$	$-1.7 \pm 0.8$	0	0	0.9320
$3 \pm 2$	0	$-1.2 \pm 0.7$	$-11 \pm 10$	$-4 \pm 4$	0.9090
$2.0 \pm 1.3$	$-3 \pm 1$	0	$-9 \pm 5$	$-2.6 \pm 2.6$	0.9502
$0.1 \pm 1.6$	$-6 \pm 2$	$1.7 \pm 1.1$	$-0.3 \pm 7$	$-5 \pm 3$	0.9670
вода-ацетон					
$-0.97 \pm 0.04$	$-5.1 \pm 0.4$	0	0	0	0.9467
$-0.73 \pm 0.06$	0	$-1.1 \pm 0.1$	0	0	0.9400
$-0.83 \pm 0.05$	$-2.7 \pm 0.7$	$-0.55 \pm 0.16$	0	0	0.9798
$1.1 \pm 2$	0	$-0.8 \pm 0.2$	$4 \pm 5$	$-6 \pm 3$	0.9716
$3 \pm 1$	$-5.1 \pm 0.4$	0	$-15 \pm 2$	$-1.6 \pm 1.4$	0.9957
$-3 \pm 1$	$-6 \pm 1$	$0.1 \pm 0.2$	$-17 \pm 4$	$1 \pm 1$	0.9959
вода-этанол + вода-ацетон					
$-1.07 \pm 0.04$	$-4.9 \pm 0.5$	0	0	0	0.8256
$-0.73 \pm 0.06$	0	$-1.1 \pm 0.1$	0	0	0.9400
$-0.83 \pm 0.05$	$-2.7 \pm 0.7$	$-0.5 \pm 0.2$	0	0	0.9798
$1 \pm 2$	0	$-0.8 \pm 0.2$	$4 \pm 5$	$-6 \pm 3$	0.9716
$3.1 \pm 0.7$	$-5.1 \pm 0.3$	0	$-15 \pm 2$	$-1.6 \pm 1.4$	0.9957
$3 \pm 2$	$-6 \pm 1$	$0.1 \pm 0.2$	$-17 \pm 5$	$-1.4 \pm 1.5$	0.9959

\* – так как достоверных результатов  $\tau$  в воде не удалось получить, из-за очень плохой растворимости в ней о-РОРОР, расчеты проводились без учета точки соответствующей чистой воде.

\*\*  $R$  – коэффициент корреляции.

В таблице 2 приведены результаты обработки данных по растворимости о-РОРОР в системе вода-этанол по корреляционному уравнению (3), с различным числом параметров. При трактовке результатов корреляционного анализа учитывалось, что в зависимостях  $\Delta G_S$  от  $\delta_H^2$

коэффициент  $A_1$  должен быть положительным, в то же время, коэффициент  $A_2$  должен быть отрицательным для растворения веществ, не являющихся акцепторами электронных пар, коэффициенты  $A_3$  и  $A_4$  могут иметь любой знак; противоположные указанным знакам коэффициентов  $A_1$  и  $A_2$  лишают уравнения физического смысла.

Из данных таблицы 2 видно, что растворимость о-РОРОР в системе вода-этанол лучше всего описывается уравнением, содержащим только параметр растворимости Гильдебранда. Уравнения же, учитывающие нормализованный параметр Райхардта, имеют положительный коэффициент  $A_2$ , что лишает их физического смысла. Зависимости величины  $\Delta G_S$  от квадрата параметра растворимости Гильдебранда представлена на рис.3.

**Таблица 4.** Результаты обработки данных максимумов излучения  $\nu^f$  о-РОРОР в системе вода-этанол по корреляционному уравнению (5).

$A_0'' \cdot 10^{-4}$	$A_1''$	$A_2'' \cdot 10^{-3}$	$A_3'' \cdot 10^{-4}$	$A_4'' \cdot 10^{-3}$	$R^*$
вода-этанол					
2.304±0.003	-0.27±0.03	0	0	0	0.9194
2.367±0.007	0	-1.25±0.09	0	0	0.9490
2.42±0.04	0.23±0.18	-2.2±0.8	0	0	0.9564
2.4±0.2	0	-0.8±0.7	0.6±1.1	-3.7±4.0	0.9544
2.3±0.2	-0.06±0.11	0	1.3±0.8	-6±3	0.9498
2.5±0.2	0.19±0.23	-1.9±1.6	0.1±1.2	-2±5	0.9583
вода- ацетон					
2.311±0.005	-0.35±0.04	0	0	0	0.8760
2.345±0.004	0	-1.06±0.06	0	0	0.9693
2.343±0.004	-0.03±0.06	-1.0±0.2	0	0	0.9698
2.5±0.1	0	-0.8±0.1	0.22±0.26	-5±3	0.9796
2.9±0.2	-0.3±0.1	0	-0.9±0.7	-8±4	0.9479
2.5±0.2	0.11±0.14	-1.0±0.2	0.7±0.6	-5±3	0.9813

\*  $R$  – коэффициент корреляции.

**Таблица 5** Результаты обработки данных Стоксовых сдвигов  $\Delta\nu^{a-f}$  о-РОРОР в системе вода-этанол по корреляционному уравнению (6).

$A_0''' \cdot 10^{-3}$	$A_1'''$	$A_2''' \cdot 10^{-3}$	$A_3''' \cdot 10^{-4}$	$A_4''' \cdot 10^{-3}$	$R^*$
9.15±0.06	0.4±0.1	0	0	0	0.8442
8.3±0.2	0	1.6±0.3	0	0	0.8013
10±1	1.1±0.5	-24±2	0	0	0.8717
-2.1±1.7	0	3.6±0.7	-4±1	0.7±4	0.9710
1.6±1.4	0.6±0.1	0	2.8±0.7	2±3	0.9716
-0.4±2	0.4±0.3	1.8±1.6	4±1	0.06±4	0.9765

\*  $R$  – коэффициент корреляции.

Результаты обработки данных по зависимости величины  $\ln(1/\tau)$  о-РОРОР в системах вода-этанол, вода-ацетон, и их совместной обработки по корреляционному уравнению (4) приведены в таблице 3. Из этих результатов видно, что зависимость времени жизни возбужденного состояния лучше всего описывается уравнением, содержащим как параметр растворимости Гильдебранда, так и нормализованный параметр Райхардта (значение  $R$  0.93÷0.98, а величины коэффициентов  $A_1'$  и  $A_2'$  заметно больше их доверительных интервалов).

Результаты обработки данных по максимумам излучения  $\nu^f$  о-РОРОР в системе вода-этанол, вода-ацетон по корреляционному уравнению (5) приведены в таблице 4. Из этих данных видно, что зависимость максимумов излучения от параметров полярности лучше всего описывается уравнением, учитывающим только нормализованный параметр Райхардта. Учет параметра растворимости Гильдебранда незначительно увеличивает значение  $R$ , кроме того доверительный интервал для  $A_1''$  близок к его значению.

Результаты обработки данных по Стоксовым сдвигам  $\Delta\nu^{a-f}$  о-РОРОР в системе вода-этанол по корреляционному уравнению (6) приведены в таблице 5. Из этих данных видно, что зависимость Стоксовых сдвигов от свойств растворителя плохо описывается уравнениями, не учитывающими неспецифические взаимодействия. Уравнения, учитывающие неспецифические взаимодействия растворителя с веществом, имеют высокие значения  $R$ , но и большие доверительные интервалы в сравнении с величинами коэффициентов.

Подводя итог можно сказать, что в системе растворителей вода-этанол растворимость о-РОРОР главным образом зависит от размера полости, а времена жизни возбужденного состояния, максимумы флуоресценции и Стоксовы сдвиги описываются уравнениями, учитывающими параметр растворимости Гильдебранда и нормализованный параметр Райхардта.

### Литература

1. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Журнал общей химии. 1986. Т.56. Вып.3. С.657-665.
2. Beck S.C., Cramb D.T. J. Phys. Chem. 2000. V.104. P.2767-2774.
3. Guzow K., Milewska M., Wiczak W. Spectrochimica Acta Part A. 2005. V.61. P.1135-1140.
4. Бахшиев Н.Г., Гуларян С.К., Добрецов Г.Е., Кириллова А.Ю., Светличный В.Ю. Оптика и Спектроскопия. 2006. Т.100. №5. С.762-770.
5. Gustavsson T., Cassara L., Gulbinas V., Gurzadyan G., Mialocq J.-C., Pommeret S., Sorgius M. J. Phys. Chem. A. 1998. V.102. P.4229-4245.
6. Ren B., Gao F., Tong Z., Yan Y. Chem. Phys. Lett. 1999. V.307. P.55-61.
7. Matel I., Chiorescu I., Ionescu S., Merisor E., Hillebrand M. Rev. Roum. Chim. 2010. V.55. P.1039-1046.
8. Baraldi I., Benassi E., Ciorba S., Šindler-Kulyk M., Škor I., Spalletti A. Chemical Physics. 2009. V.361. P.61-67.
9. Лукавенко О.Н., Ельцов С.В., Паникарская В.Д. Вісник ХНУ. 2007. Хімія. Вип. 15(38). №770. С.285-295.
10. Лукавенко О.Н., Ельцов С.В. Вісник ХНУ. 2008. Хімія. Вип.16(39). №820. С.311-316.
11. Lukavenko O.N., Eltsov S.V., Grigorovich A.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. Molecular Liquids. 2009. V.145. №3. P.167-172.
12. Дорошенко А.О. Вісник ХНУ. 2004. Хімія. Вип.11(34). № 626 С.93-104.
13. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители: физические свойства и методы очистки. / Под ред. А. Вайсбергера. М. 1958. 519 с.
14. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1996. V.94. P.15-26.
15. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 240 с.
16. Katritzky A.R., Fara D.C., Yang H., Tamm K. Chem. Rev. 2004. Vol.104. No.1. P.175-198.
17. Reichardt Chr. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. WILEY-VCH, 2003. 629 p.
18. Kamlet M.J., Doherty R.M., Abboud J.-L.M., Abraham M.H., Taft R.W. Chemtech. 1986. Vol.16. No.9. P.566-576.
19. Acree W.E., Abraham M.H. J. Sol. Chem., 2002. Vol.31, No.4. P.293-303.
20. Charlton A.K., Daniels C.R., Acree W.E., Abraham M.H. J. Sol. Chem. 2003. Vol.32. No.12. P.1087-1102.
21. Hoover K.R., Acree W.E., Abraham M.H. J. Sol. Chem. 2005. Vol.34. No.10. P.1121-1133.

### References

1. Makitra R.G., Pirig Ya.N., Zh. Obshh. Khim. 1986. V.56. №3. P.657-665. [in Russian]
2. Beck S.C., Cramb D.T. J. Phys. Chem. 2000. V.104. P.2767-2774.
3. Guzow K., Milewska M., Wiczak W. Spectrochimica Acta Part A. 2005. V.61. P.1135-1140.
4. Bakhshiev N.G., Gularjan S.K., Dobrecov G.E., Kirillova A.Ju., Svetlichnyj V.Yu. J. Opt. Spektrosk. 2006. V.100. № 5. P.762-770. [in Russian]
5. Gustavsson T., Cassara L., Gulbinas V., Gurzadyan G., Mialocq J.-C., Pommeret S., Sorgius M. J. Phys. Chem. A. 1998. V.102. P.4229-4245.
6. Ren B., Gao F., Tong Z., Yan Y. Chem. Phys. Lett. 1999. V.307. P.55-61.
7. Matel I., Chiorescu I., Ionescu S., Merisor E., Hillebrand M. Rev. Roum. Chim. 2010. V.55. P.1039-1046.

8. Baraldi I., Benassi E., Ciorba S., Šindler-Kulyk M., Škor I., Spalletti A. *Chemical Physics*. 2009. V.361. P.61-67.
9. Lukavenko O.N., Eltsov S.V., Panikarskaya V.D. *Visn. Hark. nac. univ.* 2007. Ser. Him. issue 15(38). №770. P.285-295. [in Russian]
10. Lukavenko O.N., Eltsov S.V. *Visn. Hark. nac. univ.* 2008. Ser. Him. issue 16(39). №820. P.311-316. [in Russian]
11. Lukavenko O.N., Eltsov S.V., Grigorovich A.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. *J. Mol. Liq.*, 2009. Vol.145, No.3. P.167-172.
12. Doroshenko A.O. *Visn. Hark. nac. univ.* 2004. Ser. Him. issue 11(34). №626. P.93-104.
13. Weissberger A., Proskawer E., Riddick J., Toops E. *Organic solvents: physical properties and purification methods.* / A. Weissberger, Ed. Moscow. 1958. [in Russian]
14. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 1996. V.94. P.15-26.
15. Fialkov Yu.Ya. *Solvent as a tool for chemical process control*, Khimiya, Leningrad, 1990. 240 p. [in Russian]
16. Katritzky A.R., Fara D.C., Yang H., Tamm K. *Chem. Rev.* 2004. Vol.104. No.1. P.175-198.
17. Reichardt Chr. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.* WILEY-VCH, 2003. 629 p.
18. Kamlet M.J., Doherty R.M., Abboud J-L.M., Abraham M.H., Taft R.W. *Chemtech.* 1986. Vol.16. No.9. P.566-576.
19. Acree W.E., Abraham M.H. *J. Sol. Chem.*, 2002. Vol.31, No.4. P.293-303.
20. Charlton A.K., Daniels C.R., Acree W.E., Abraham M.H. *J. Sol. Chem.* 2003. Vol.32. No.12. P.1087-1102.
21. Hoover K.R., Acree W.E., Abraham M.H. *J. Sol. Chem.* 2005. Vol.34. No.10. P.1121-1133.

*Поступила в редакцію 9 августа 2011 г.*

О. М. Лукавенко, С. В. Ельцов, І. Л. Марченко. Розчинність, сольватация та спектральні властивості о-РОРОР у системах вода-етанол та вода-ацетон.

Визначені розчинність та спектральні властивості (час життя збудженого стану, максимуми поглинання та флуоресценції, Стоксів зсув) люмінофора 1,2-біс(5-фенілоксазоліл-2) бензолу (о-РОРОР) у системах змішаних розчинників вода-етанол та вода-ацетон при 298.15 К. Проведено багатопараметричний кореляційний аналіз залежності вказаних властивостей о-РОРОР від параметрів полярності змішаних розчинників. Знайдено рівняння, які описують залежність розчинності та спектральних властивостей люмінофора від властивостей розчинника. Встановлено, що зміна розчинності люмінофора при зміні складу змішаного розчинника визначається енергією утворення порожнини, а зміна часу життя збудженого стану, максимумів флуоресценції та Стоксового зсуву люмінофора при зміні складу змішаного розчинника визначається параметром Гільдебранда та нормалізованим параметром Райхардта.

**Ключові слова:** розчинність, Стоксів зсув, спектри поглинання, спектри флуоресценції, час життя збудженого стану, сольватация, параметри полярності.

O. N. Lukavenko, S. V. Eltsov, I. L. Marchenko. Solubility, solvation and spectral properties of o-POPOP in mixed water-ethanol and water-acetone solvent systems.

The solubility and spectral properties (lifetime of excited state, absorption and fluorescence spectra, Stokes shift) of luminophore 1,2-bis(5-phenyl-oxazolyl-2)benzene (o-POPOP) have been determined in mixed water-ethanol and water-acetone solvents at 298.15 K. The multipleparameter correlation analysis of investigated properties on the parameters of solvent polarity has been carried out. Equations that well describe the dependence of luminophore solubilities and spectral properties on the parameters of solvent polarity have been found. It is shown that the change in the solubility of the luminophore with the change of the composition of the mixed solvent is determined by the energy of cavity formation. The change in the lifetime of excited state, fluorescence maxima and Stokes shift of the luminophore with the change of the solvent composition is determined by Hildebrand parameter and normalized Reichardt parameter.

**Key words:** solubility, Stokes shift, absorption spectra, fluorescence spectra, lifetime of excited state, solvation, solvent polarity parameters.