

УДК 543.422+547.972.3

## **2,6-БИС(5-ФЕНИЛ-1,3-ОКСАЗОЛ-2-ИЛ)ПИРИДИН КАК ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ СЕНСОР НА ИОНЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

© 2009 И. Ю. Севрюков, В. В. Щербань, Л. Л. Лукацкая, З. А. Сизова, А. О. Дорошенко

Синтезировано новое бис-оксазольное производное на базе 2,6-дипиколиновой кислоты, 2,6-бис(5-фенил-1,3-оксазол-2-ил)пиридин, изучены его спектрально-флуоресцентные свойства, протолитические взаимодействия и комплексообразование с ионами цинка, кадмия и ртути. Показана перспективность соединений этого класса как флуоресцентных хемосенсоров на ионы тяжелых металлов.

**Ключевые слова:** 2,6-бис(5-фенил-1,3-оксазол-2-ил)пиридин, квантово-химическое моделирование, спектрально-флуоресцентные свойства, протолитические взаимодействия, комплексообразование с ионами цинка, кадмия и ртути.

Загрязнение окружающей среды ионами тяжелых металлов стало в последние десятилетия проблемой глобального масштаба [1]. Из ряда тяжелых металлов наиболее серьезную опасность для здоровья человека представляют соединения ртути, поэтому проблема их мониторинга в объектах окружающей среды и продуктах, непосредственно потребляемых человеком, является весьма актуальной [2-4]. Неорганические соединения ртути из различных естественных (лесные пожары, вулканическая деятельность) и антропогенных источников (горнодобывающая промышленность, сжигание моторных топлив, переработка электротехнических изделий, выбросы химических производств и т.д.) попадают в атмосферу в виде паров Hg(0), в природные воды – преимущественно в виде солей Hg(II) [5]. Ртуть легко образует разнообразные органические соединения, проникновение которых в организм значительно облегчено [6]. Стоит отметить лишь легкость преодоления органическими соединениями ртути гематоэнцефалического барьера [7], который является фактором естественной защиты центральной нервной системы человека. Еще одной из опасных особенностей ртути и ее соединений является возможность их накопления в организме. Различные формы соединений ртути в окружающей среде легко переходят одна в другую, что существенно повышает их мобильность и опасность как загрязнителей. Из-за высокой токсичности и опасности соединений ртути Национальное агентство защиты окружающей среды США (United States Environmental Protection Agency, EPA) установило предельно допустимую концентрацию ее ионов в питьевой воде на уровне  $10^{-8}$  моль/л [8].

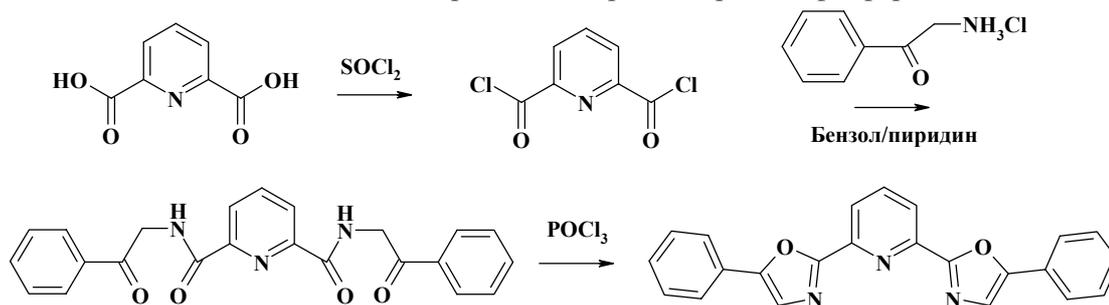
В этой связи возникает настоятельная потребность в разработке новых методов анализа ионов Hg<sup>2+</sup>, одним из перспективных разновидностей которых является флуоресцентная комплексометрическая детекция. В целом, флуоресцентная спектроскопия характеризуется высокой чувствительностью и может быть привлечена к решению задачи обнаружения сверхмалых концентраций ионов ртути при условии наличия эффективных комплексообразующих реагентов – флуоресцентных хемосенсорных соединений с высоким сродством к ионам тяжелых металлов вообще и ртути в частности. Флуоресцентный хемосенсор должен объединять в одной молекуле фрагмент эффективного флуорофора и комплексообразующие группы, наиболее эффективными из которых являются полидентатные группировки, захватывающие анализируемый ион в хелатную полость.

Целью данной работы является синтез и проверка способности к образованию комплексов с ионами металлов одной подгруппы (побочная подгруппа II группы Периодической системы элементов), цинка, кадмия и ртути, нового потенциально хемосенсорного оксазольного производного на основе дипиколиновой кислоты, 2,6-бис(5-фенил-1,3-оксазол-2-ил)пиридина (I), в молекуле которого имеются два флуорофорных диариллоксазольных фрагмента, а хелатную комплексообразующую группировку формируют пиридиновый атом азота и два атома азота присоединенных по его положениям 2 и 6 оксазольных циклов.

### **Экспериментальная часть**

Синтез исследуемого в данной работе соединения - 2,6-бис(5-фенил-1,3-оксазол-2-ил)пиридина (I) был осуществлен по схеме, традиционной для получения диариллоксазольных систем. На первой стадии из коммерчески доступной дипиколиновой кислоты был получен

дихлорангидрид, которым впоследствии был проацилирован  $\omega$ -аминоацетофенон, после чего замыкание оксазольных циклов было проведено в среде хлорокси фосфора:



**2,6-бис(5-фенил-1,3-оксазол-2-ил)пиридин (I):** В круглодонную колбу помещали 3 г (0.018 моль) 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты, приливали 60 мл  $\text{SOCl}_2$  и нагревали до прекращения выделения  $\text{HCl}$ , после чего избыток хлористого тионила отгоняли под вакуумом. Полученный дихлорангидрид заливали 40 мл бензола с добавкой 0.5 мл пиридина. В отдельной колбе готовили концентрированный водный раствор  $\omega$ -аминоацетофенона гидрохлорида, который затем по стенке приливали к бензольному раствору дихлорангидрида пиридиндикарбоновой кислоты. Далее пипеткой по стенке колбы добавляли концентрированный водный раствор карбоната натрия до слабощелочной среды ( $\sim 10$  мл), затем интенсивно перемешивали в течение 1 часа, выпавший осадок отфильтровывали, сушили. Замыкание оксазольных циклов проводили при кипячении в 50 мл  $\text{POCl}_3$  до прекращения выделения  $\text{HCl}$  (1.5 часа). После этого реакционную смесь выливали на лед, нейтрализовывали конц. раствором  $\text{NaOH}$  до pH 7-8. Выпавший бледно-желтый мелкокристаллический осадок отфильтровывали, высушивали и перекристаллизовывали из этанола.

Выход: 4.3 г, 65%. Тпл.=182-183 °С.

Структура соединения **I** была подтверждена данными спектра  $^1\text{H}$  ЯМР в  $\text{DMSO-d}_6$  (спектрометр Varian 200 Mercury VX, НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины): 8.13-8.31 м 3H (3,4,5-Н, пиридиновый цикл), 7.97 с 2H (оксазольный цикл), 7.88 d 4H, 7.54 t 4H, 7.42 t 2H (о,м и п-протоны боковых бензольных колец).

Электронные спектры поглощения были измерены на спектрофотометре Hitachi U-3210, спектры и квантовые выходы флуоресценции – на спектрофлуориметре Hitachi F-4010. Эталонном для определения квантового выхода флуоресценции служил раствор бисульфата хинина в 0.5 моль/л водном растворе серной кислоты [9]. Разделение спектров поглощения на индивидуальные составляющие было произведено с использованием специальной программы, реализующей алгоритм Флетчера-Пауэлла с аппроксимацией формы индивидуальной полосы асимметричной лог-нормальной функцией Сиано и Метцлера [10].

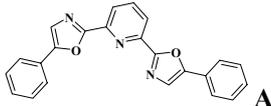
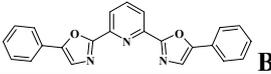
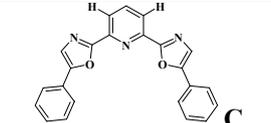
Комплексообразование соединения **I** с ионами  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$  изучалось в среде метанола, кислотно-основные характеристики - в смеси этанол-вода (50% об.). Для кислотно-основного титрования использовали буферные растворы на основе соляной, уксусной, малоновой кислот, хлорида аммония, тетрабората и гидроксида натрия. Хлорид натрия вводили для поддержания постоянной ионной силы 0.05 моль/л. Измерение pH исследуемых растворов проводили со стеклянным и хлорсеребряным вспомогательным электродами с использованием pH-метра милливольтметра «pH-121», откалиброванного по стандартным водным буферным растворам. С целью корректировки значений pH для водно-спиртовой среды вводили поправку [11]. Концентрационную константу кислотно-основных взаимодействий пересчитывали в термодинамическую с учетом коэффициентов активности, оцененных по уравнению Дебая – Хюккеля для ионной силы 0.05 моль/л [12].

Квантово-химические расчеты производили с использованием полуэмпирических методов *AMI* [13], *PM3* [14] и *PM6* [15], программа MOPAC-2009 [16], а также в рамках теории DFT (*b3lyp* [17]) в базисе *cc-PVDZ* [18], программа Gaussian-03 [19]. Электронные спектры рассчитывали в неэмпирической схеме *TD/b3lyp/cc-PVDZ*, программа NWChem version 5.1 [20]. Анализ природы электронных возбуждений проводили в рамках подхода ESSA [21], предполагающего расчет специальных квантово-химических индексов - чисел локализации электронного возбуждения и чисел переноса заряда [22].

## Обсуждение результатов

Молекула соединения **I** может существовать в нескольких конформациях, различающихся относительным пространственным расположением центрального пиридинового и двух оксазольных циклов. Оценка конформационного состава исследуемого соединения была проведена различными расчетными методами (табл. 1).

**Таблица 1.** Результаты конформационного анализа соединения **I** в основном состоянии по данным квантово-химического моделирования

Конформация	Метод <i>AMI</i>		Метод <i>PM3</i>		Метод <i>PM6</i>		Метод <i>b3lyp/ccPVDZ</i>	
	$\Delta H$ , ккал/моль	Состав равновесной смеси	$\Delta H$ , ккал/моль	Состав равновесной смеси	$\Delta H$ , ккал/моль	Состав равновесной смеси	$\Delta H$ , ккал/моль	Состав равновесной смеси
 <b>A</b>	0.87	18%	1.87	4%	2.01	3%	2.35	2%
 <b>B</b>	2.22	2%	4.41	0%	4.94	0%	5.46	0%
 <b>C</b>	0	80%	0	96%	0	97%	0	98%

Как видно из представленных результатов, все использованные методы свидетельствуют, что наиболее энергетически выгодной для исследуемого соединения является конформация **C** с анти-ориентацией друг относительно друга его потенциальных центров комплексообразования - атомов азота пиридинового и обоих оксазольных циклов. Причиной ее аномально высокой стабильности может быть взаимодействие атомов водорода в положениях 3 и 5 пиридинового цикла с неподеленными электронными парами атомов азота оксазольных циклов, которое может рассматриваться как преимущественно электростатическое. Таким образом, пространственная форма молекулы **I**, в которой три ее атома азота формируют хелатную полость для координации иона металла, достаточно неожиданно для нас оказалась наименее вероятной.

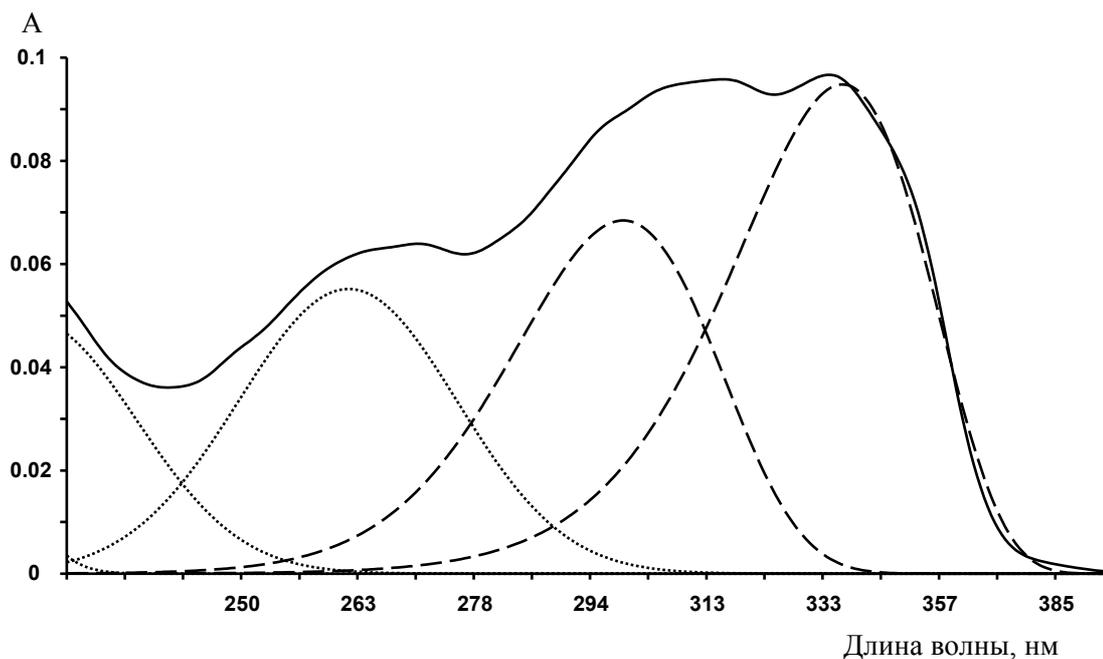
Экспериментальная проверка заключения, сделанного на основании квантово-химических расчетов, была проведена с привлечением теории Киприанова [23], описывающей проявление в электронных спектрах слабого взаимодействия хромофорных фрагментов. Оксазольные циклы в молекуле **I** введены в *meta*-положения пиридинового кольца, следовательно, они не находятся в сопряжении друг с другом, а значит, подход Киприанова вполне может быть к ним применен. По Киприанову, при объединении двух слабо взаимодействующих хромофорных фрагментов в одну молекулу происходит расщепление длинноволновой полосы в дублет, положение и относительная интенсивность отдельных компонент которого зависят от взаимной пространственной ориентации хромофоров. Соотношение интенсивностей длинноволновой

$\varepsilon_{RED}$  и коротковолновой  $\varepsilon_{VIOLET}$  компонент дублета дается формулой  $tg^2 \frac{\alpha}{2} = \frac{\varepsilon_{RED}}{\varepsilon_{VIOLET}}$ , в которой

$\alpha$  представляет собой угол между векторами моментов электронных переходов в обсуждаемых хромофорных фрагментах, в большинстве случаев ориентированных вдоль их главной оси.

Для применения теории Киприанова спектр поглощения соединения **I** в ацетонитриле был разделен на составляющие полосы с использованием процедуры деконволюции, кратко описанной в экспериментальной части (рис. 1).

Соотношение интегральных интенсивностей двух выделенных длинноволновых полос (рис. 1, табл. 2), которые могут рассматриваться как компоненты дублета, возникшего в результате Киприановского расщепления, составляет ~1.3. Это соответствует значению  $\alpha$  между векторами момента электронных переходов в хромофорных фрагментах ~99°.



**Рис. 1.** Разделение спектра поглощения соединения **I** в ацетонитриле на составляющие его полосы (сплошной линией показан экспериментальный спектр поглощения, пунктирными линиями – контуры выделенных полос).

**Таблица 2.** Положение и интенсивность двух длинноволновых электронных переходов в рассчитанных (*TD/b3lyp/cc-PVDZ*) и экспериментальном спектрах поглощения соединения **I** и оцененные на их основании углы между моментами электронных переходов

	Конформация	Электронный переход	Интенсивность	$\alpha$
<b>A</b>		357 нм	0.3995	85°
		342 нм	0.4745	
<b>B</b>		351 нм	0.4660	156°
		342 нм	0.0213	
<b>C</b>		361 нм	0.3228	102°
		341 нм	0.2115	
Экспериментальный спектр, (рисунок 1)		337 нм ( $\lambda_{\max}$ )	~0.3875	99°
		299 нм ( $\lambda_{\max}$ )	~0.2871	

Аналогичные оценки были проделаны и для рассчитанных спектров (табл. 2). Причиной кажущегося несовпадения положения полос поглощения является тот факт, что расчет дает энергию чисто электронного 0-0 перехода, когда как для экспериментального спектра приведены положения максимумов выделенных полос.

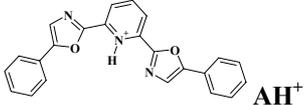
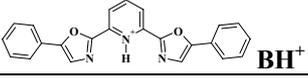
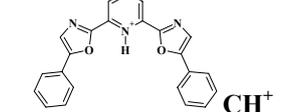
Как следует из данных таблицы 2, наиболее близкое соответствие эксперименту демонстрирует геометрический параметр  $\alpha$  конформации **C**, что подтверждает сделанное нами ранее на основании данных квантово-химических расчетов заключение о ее большей энергетической выгодности.

Положительно ответить на вопрос, формируется ли в молекуле **I** хелатная полость для координации ионов металла, позволило квантово-химическое моделирование продуктов его взаимодействия с простейшим положительно заряженным ионом – протоном (табл. 3).

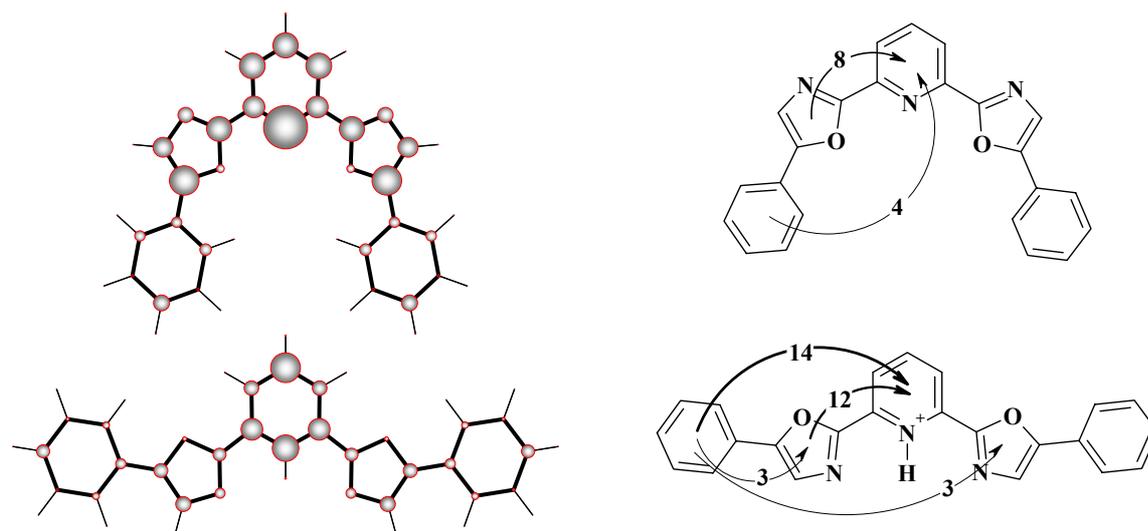
При этом нами рассматривались случаи присоединения протона только по атому азота пиридинового цикла, который является наиболее сильным основным центром в изучаемой молекуле. Монокатионы с протонированным оксазольным циклом по данным всех применяемых в данной работе расчетных методов оказываются существенно более высокими по энергии.

Как видно из данных табл. 3, наиболее энергетически выгодной конформацией продукта присоединения протона к молекуле **I** является **BH<sup>+</sup>**, в которой катион находится в хелатной полости, сформированной тремя атомами азота. Ионы большего размера должны в ней удерживаться более прочно. В соответствии с принципом ЖМКО Пирсона можно также предположить дополнительное усиление связывания для таких мягких кислот Льюиса, как ион  $Hg^{2+}$ , поскольку сам органический лиганд **I** относится к классу мягких оснований. Таким образом, комплексообразование соединения **I** с ионами металлов должно сопровождаться изменением конформации органического лиганда, а движущей силой этого процесса будет выступать общий выигрыш в энергии при образовании хелатного комплекса.

**Таблица 3.** Конформации монопротонированных катионных форм соединения **I** в основном состоянии по данным квантово-химического моделирования

Конформация	Метод <i>AM1</i>		Метод <i>PM3</i>		Метод <i>PM6</i>		Метод <i>b3lyp/ccPVDZ</i>	
	$\Delta H$ , ккал/моль	Состав равновесной смеси	$\Delta H$ , ккал/моль	Состав равновесной смеси	$\Delta H$ , ккал/моль	Состав равновесной смеси	$\Delta H$ , ккал/моль	Состав равновесной смеси
 <b>AH<sup>+</sup></b>	0.55	27%	1.74	5%	1.07	14%	1.72	5%
 <b>BH<sup>+</sup></b>	0	70%	0	95%	0	86%	0	95%
 <b>CH<sup>+</sup></b>	1.78	3%	4.21	0%	3.33	0%	4.87	0%

Теоретический анализ локализации электронного перехода, формирующего нижнее возбужденное состояние молекулы **I** и ее монокатиона, был проведен с применением ESS-подхода в рамках *TD/b3lyp/cc-PVDZ* расчета, проведенного для наиболее вероятных конформаций исследуемой молекулы (рис. 2).

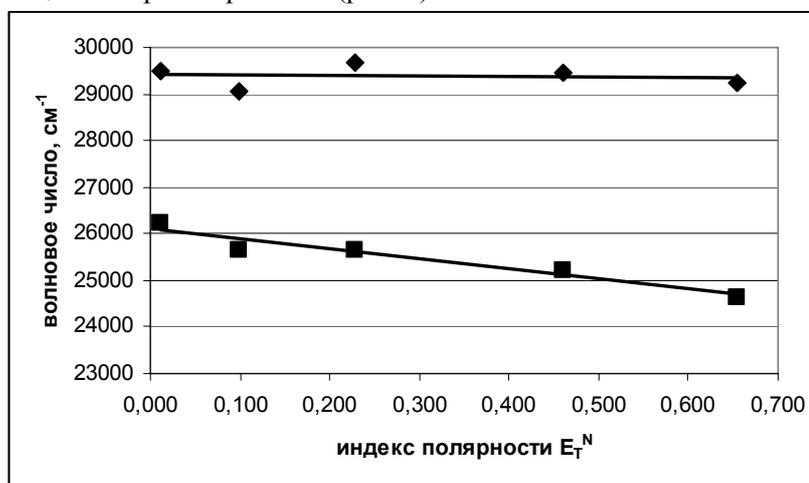


**Рис. 2.** Локализация электронного перехода  $S_0$ - $S_1$  (слева) и перераспределение электронной плотности при возбуждении (справа) в молекуле **I** (вверху) и ее монокатионной форме (внизу). Радиусы окружностей пропорциональны числам локализации. Вследствие симметричности приведенных молекул направления и числа переноса заряда показаны только для одного фрагмента.

Как видно из представленных данных, электронное возбуждение как в нейтральной молекуле **I**, так и в ее монокатионе, локализовано преимущественно на пиридиновом и двух оксазольных циклах, вклад терминальных бензольных колец существенно снижен. Поскольку электроакцепторные свойства пиридинового цикла превышают таковые для оксазольного цикла, перемещение электронной плотности происходит с периферии к центру молекулы. Протонирование существенно повышает электроакцепторность центрального гетероцикла, приводя к заметному усилению перемещения электронной плотности при возбуждении монокатиона по сравнению с нейтральной молекулой.

Таким образом, в возбужденном состоянии исследуемой молекулы будет возрастать нуклеофильность атома азота пиридинового цикла, облегчая координацию катионов с его участием. Можно также предположить реализацию не только статического, но и динамического механизма взаимодействия соединения **I** с протоном и ионами металлов.

Спектральные характеристики соединения **I** были изучены экспериментально в пяти растворителях различной полярности (табл. 4). В качестве меры полярности растворителя для построения сольватохромных зависимостей был выбран нормированный индекс Райхардта  $E_T^N$  [24], отражающий как универсальные, так и специфические межмолекулярные взаимодействия растворенного вещества с растворителем (рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость положения максимумов в спектрах поглощения (♦) и флуоресценции (■) соединения **I** от индекса полярности растворителя  $E_T^N$ .

**Таблица 4.** Спектрально-флуоресцентные характеристики соединения **I** в растворителях различной полярности

Растворитель	$E_T^N$	$\nu_a, \text{см}^{-1}$	$\lambda_a, \text{нм}$	$\nu_f, \text{см}^{-1}$	$\lambda_f, \text{нм}$	$\Delta\nu_{ST}, \text{см}^{-1}$	$\phi$
Октан	0.012	29508	339	26220	381	3290	0.61
Толуол	0.099	29073	344	25660	390	3410	0.57
Этилацетат	0.228	29663	337	25660	390	4000	0.63
Ацетонитрил	0.460	29442	340	25200	397	4240	0.67
Этанол	0.654	29245	342	24640	406	4610	0.72

Здесь  $\nu_a, \lambda_a$  – положение длинноволновых полос в спектре поглощения,  $\nu_f, \lambda_f$  – в спектре флуоресценции,  $\Delta\nu_{ST}$  – Стоксов сдвиг,  $\phi$  – квантовый выход флуоресценции.

Как уже было отмечено ранее, степень переноса заряда в молекуле **I** при возбуждении очень высока. Этим мы можем объяснить наблюдаемую для нее весьма умеренную сольватохромию (рис. 3). Вместе с тем, спектры флуоресценции оказались более чувствительными к полярности растворителя, что, на наш взгляд, отражает усиление донорно-акцепторного взаимодействия в молекуле **I** в возбужденном состоянии.

Полярность растворителя несущественно влияет на квантовый выход флуоресценции, который изменяется в пределах 0.6-0.7. Высокая флуоресцентная способность характерна для производных оксазола, и введение электроноакцепторного пиридинового цикла практически не ухудшает ожидаемые для соединения **I** флуоресцентные характеристики.

Поскольку исследуемое бис-оксазольное производное пиридина предполагается использовать как флуоресцентное металлосенсорное соединение, нами было проведено тестирование его чувствительности к связыванию с положительно заряженными ионами. Для этого была выбрана метанольная среда, поскольку в водных и водно-этанольных растворах соли выбранных для исследования металлов подвергались гидролизу.

Соединение **I** содержит три центра потенциальной координации катионов – атомы азота пиридинового и оксазольных циклов. При любом из возможных способов образования комплекса с участием одного, двух или всех трех центров одновременно, связывание катиона должно приводить к существенному изменению спектральных характеристик по сравнению со свободным лигандом. При этом именно наиболее простой катион,  $H^+$ , будет оказывать существенное влияние на характер аналитического сигнала сенсорного соединения, в ряде случаев искажая или даже делая невозможным анализ катионов тяжелых металлов. Поэтому мы начали исследование комплексообразующей способности соединения **I** именно с протолитических взаимодействий.

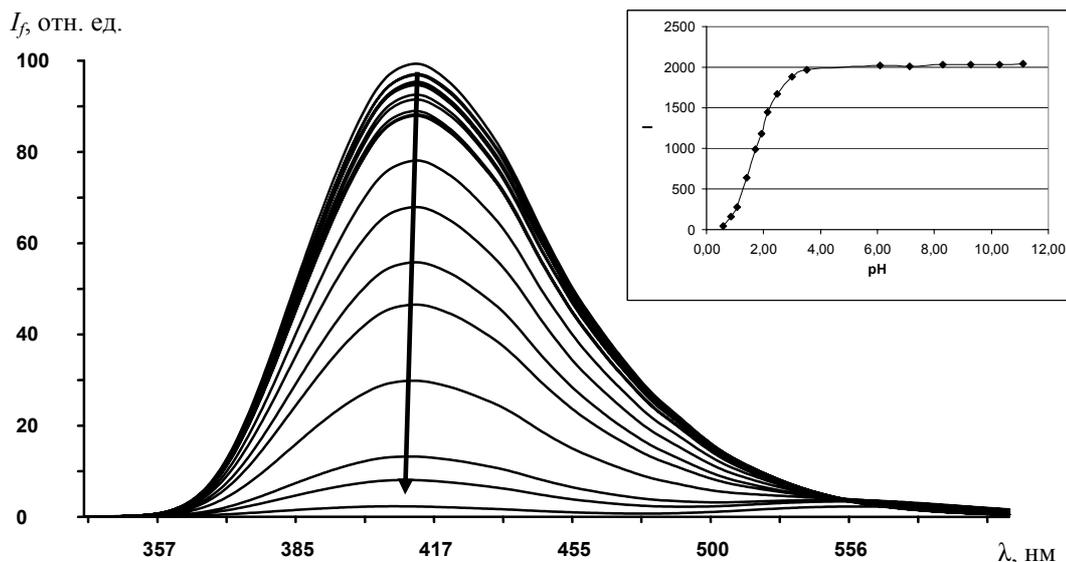
Атомы азота пиридинового и оксазольных циклов являются мягкими основными центрами, поэтому мы не рассчитывали на эффективное взаимодействие соединения **I** с такой жесткой кислотой Льюиса, как ион  $H^+$ . Действительно, в достаточно широком интервале от щелочной до слабокислой области (рН 3-4) практически никаких изменений спектров соединения **I** не наблюдалось. При дальнейшем подкислении растворов в спектрах поглощения фиксировался небольшой bathochromный сдвиг, сопровождающийся заметным тушением флуоресценции (рис. 4). Рассчитанное по результатам флуориметрического титрования термодинамическое значение  $pK$  (с учетом необходимых поправок на ионную силу раствора и состав неводного растворителя) составило  $1.49 \pm 0.04$ .

Возможной причиной столь низкой основности соединения **I** является стерическое экранирование атома азота пиридинового цикла гетероциклическими заместителями в положениях 2 и 6, образующими водородные связи с протонодонорными молекулами спирта и воды. Таким образом, исследуемое в данной работе производное 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты оказалось на порядок менее основным по сравнению с изученными нами ранее аналогами дистрил-пиридина [25]. Тем не менее, низкое сродство к протону соединения **I** позволяют проводить анализ катионов металлов в области так называемых «физиологических» значений рН (6-8), что является необходимым требованием к флуоресцентным сенсорам для биологических систем.

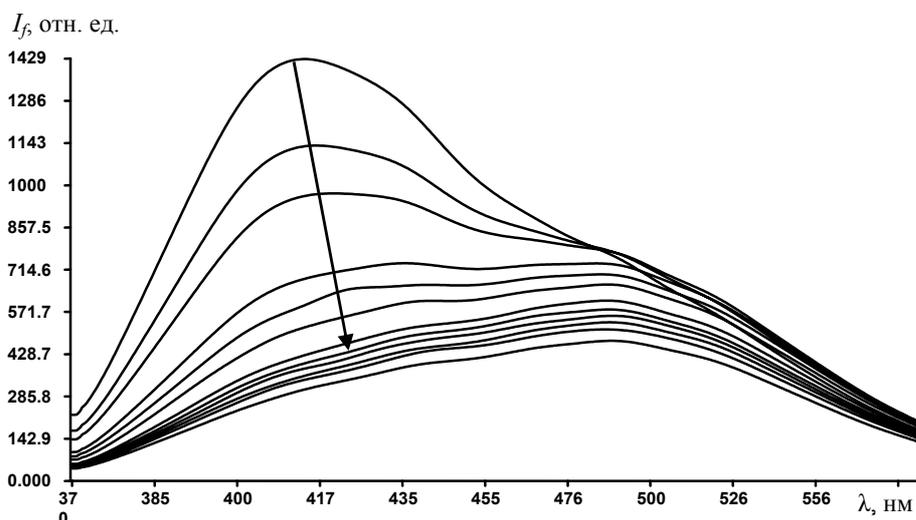
Изучение взаимодействия соединения **I** с ионами цинка, кадмия и ртути было проведено в метанольной среде с целью минимизации влияния гидролиза их солей на результаты проводимых измерений.

Комплексообразование 2,6-бис-(5-фенил-оксазол-2-ил)-пиридина с цинком (вносимым в систему в виде хлорида) приводит к уменьшению интенсивности полосы флуоресценции лиганда при 410-415 нм (рис. 5), при этом в длинноволновом диапазоне (~ 490 нм) появляется полоса флуоресценции комплекса.

Таким образом, в процессе связывания ионов цинка в спектрах флуоресценции соединения **I** проявляются две полосы испускания, следовательно, оно может рассматриваться как ратиометрический флуоресцентный сенсор на данный металл. В этом случае в качестве дополнительного аналитического сигнала будет выступать отношение интенсивностей флуоресценции при 410 и 490 нм. Константа комплексообразования соединения **I** с цинком была определена нами спектрофотометрически,  $\lg \beta = 2.40 \pm 0.05$ .



**Рис. 4.** Тушение флуоресценции соединения **I** при увеличении кислотности в водно-этанольной среде (в интервале pH 11 - 1). На вкладке показана кривая флуориметрического титрования, построенная на основе приведенных спектров

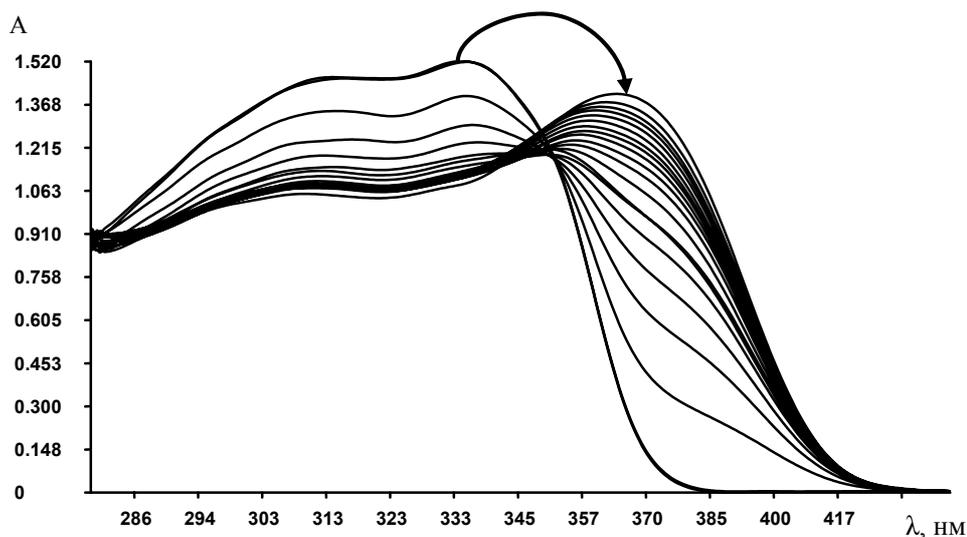


**Рис. 5.** Изменение спектра флуоресценции соединения **I** при увеличении концентрации хлорида цинка в метаноле.

Взаимодействие с ионом большего размера –  $\text{Cd}^{2+}$  - сопровождается тушением флуоресценции лиганда и небольшим длинноволновым сдвигом полосы испускания. К сожалению, для кадмия принцип ратиометрической детекции флуоресценции не применим, однако в этом случае может быть реализована возможность использования положения максимума в спектре в качестве аналитического сигнала. Отметим, что мы не ожидаем от данного подхода большей точности, чем та, которую обеспечит интенсометрическая детекция, поскольку упоминаемое выше смещение не превышает 10-15 нм.

Флуориметрическая детекция ионов  $\text{Hg}^{2+}$  с помощью соединения **I** оказалась возможной только в рамках простого интенсометрического подхода: при увеличении концентрации этого металла имело место только эффективное тушение флуоресценции без изменения формы и положения спектра. По-видимому, это связано с более выраженным проявлением в этом случае «эффекта тяжелого атома» - индуцированного ионом  $\text{Hg}^{2+}$  усиления спин-орбитального взаимодействия в образовавшемся комплексе  $\text{I-Hg}^{2+}$ , приводящего к существенному возрастанию скорости интеркомбинационной конверсии, конкурирующей с испусканием флуоресценции.

Константа комплексообразования в этом случае была оценена спектрофотометрически и составила  $\lg \beta = 3.62 \pm 0.05$ .



**Рис. 6.** Изменение спектра поглощения соединения **I** при увеличении концентрации ацетата ртути в метаноле.

Увеличение сродства к иону металла в ряду Zn – Cd – Hg может быть объяснено большим соответствием хелатной полости соединения **I** радиусу иона ртути, отличающимся от такового для цинка в 1.5 раза, а также увеличению мягкости иона металла как кислоты Льюиса в этом ряду в соответствии с принципом ЖКМО Пирсона.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что синтезированное нами соединение **I** является перспективным флуороионофором для ионов поливалентных металлов, обладает высокой флуоресцентной способностью и хелатной полостью для эффективного связывания катионов с возможностью образования до трех координационных связей.

Данное исследование проводилось при финансовой поддержке МОН Украины (проект М-83/2009).

### Литература

1. Nolan E.M., Lippard S.J. Tools and Tactics for the Optical Detection of Mercuric Ion // *Chem. Rev.*- 2008.- V. 108.- P. 3443–3480.
2. Czarnik A.W. Chemical Communication in Water Using Fluorescent Chemosensors // *Acc. Chem. Res.*- 1994.- V. 27.- P.302-308
3. de Silva A.P., Gunarante H.Q.N., Gunnlaughson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.T., Rice T.E. Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches // *Chem. Rev.*- 1997.- V.97.- P.1515-1566
4. Prodi L., Bolletta F., Montalti M., Zaccheroni N. Luminescent chemosensors for transition metal ions // *Coord. Chem. Rev.*- 2000.- V. 205.- P. 59–83.
5. Malm O. Gold Mining as a Source of Mercury Exposure in the Brazilian Amazon // *Environ. Res.*- 1998.- V. 77.- P.73-78.
6. Clarkson T.W., Magos L. The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds // *Critical Reviews in Toxicology.*- 2006.- V. 36.- P.609-662
7. Clarkson T.W., Magos L., Myers G. J. The Toxicology of Mercury – Current Exposures and Clinical Manifestations // *New Engl. J. Med.*- 2003.- V. 349.- P.1731-1737.
8. Mercury Update: Impact of Fish Advisories. EPA Fact Sheet EPA-823-F-01-011; EPA, Office of Water: Washington, DC, 2001.
9. Melhuish W. H. Absolute spectrofluorometry // *J. Res. Nat. Bur. Stand. USA.*- 1972.- V. 76A, № 6.- P. 547-560

10. Siano D. B., Metzler D. E. Band shapes of the electronic spectra of complex molecules // J. Chem. Phys.- 1969.- V. 51, № 5.- P. 1856-1861.
11. Александров В. В. Кислотность неводных растворов. – Х.: Вища школа, 1981. – 152 с.
12. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. – Л.: Химия, 1972.- 400 с.
13. Dewar M.J.S., Zoebich E.G., Healy E.F. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model // J. Amer. Chem. Soc.- 1985.- V.107.- P.3902-3908
14. Stewart J.J.P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. I. Method // J. Comp. Chem.- 1989.- V.10.- P.209-220.
15. Stewart J.J.P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements // J. Mol. Mod. – 2007. – V. 13. – P. 1173-1213.
16. Stewart J.J.P., МОРАС 2009, Stewart Computational Chemistry, Version 9.131W. <http://OpenMOPAC.net>
17. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys.- 1993.- V. 98.- P.5648-5652.
18. Woon D.E., Dunning T.H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon // J. Chem. Phys.- 1993.- V. 98.- P.1358-1371.
19. 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 C., 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.
20. Bylaska E.J., de Jong W.A., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., Valiev M., Wang D., Apra E., Windus T.L., Hammond J., 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
21. 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.- 2009, *accepted*. DOI : 10.1002/qua.22041
22. Luzanov A.V. The Structure of the Electronic Excitation of Molecules in Quantum-chemical Models // Russ. Chem. Rev.- 1980.- V. 49.- P.1033-1048
23. Киприанов А. И., Дядюша Г. Г. Спектры поглощения органических красителей, содержащих в молекуле два сопряженных хромофора // Укр. Хим. Журн. – 1969. – Т. 35, № 6. – С. 608-615.
24. Reichardt C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators // Chem. Rev.– 1994.– V. 94.– P. 2319-2358.
25. Валюк В.Ф., Пивоваренко В.Г., Григорович А.В., Дорошенко А.О. Спектральные и кислотно-основные свойства арилиденовых производных дициклопента-

но[b,c]пиридинов – флуоресцентных рН-индикаторов // Теор. exper. химия. – 2004. – Т. 40, № 4. – С. 256-261.

*Поступила в редакцию 15 августа 2009 г.*

І. Ю. Севрюков, В. В. Щербань, Л. Л. Лукацька, З. А. Сизова, А. О. Дорошенко. 2,6-біс(5-феніл-1,3-оксазол-2-іл)піридин як флуоресцентний сенсор на іони важких металів.

Синтезовано нове біс-оксазолне похідне на основі 2,6-дипіколінової кислоти, 2,6-біс(5-феніл-1,3-оксазол-2-іл)піридин, вивчені його спектрально-флуоресцентні властивості, протолітичні взаємодії і комплексоутворення з іонами цинку, кадмію і ртуті. Показана перспективність сполук цього класу як флуоресцентних хемосенсорів на іони важких металів.

**Ключові слова:** 2,6-біс(5-феніл-1,3-оксазол-2-іл)піридин, квантово-хімічне моделювання, спектрально-флуоресцентні властивості, протолітичні взаємодії, комплексоутворення з іонами цинку, кадмію і ртуті.

I. Yu. Sevrukov, V. V. Scherban, L. L. Lukatskaya, Z. A. Syzova, A. O. Doroshenko. 2,6-bis(5-phenyl-1,3-oxazol-2-yl)pyridine as fluorescent sensor for the heavy metals cations.

The new bis-oxazolic derivative on the base of 2,6-pyridinedicarboxylic acid was synthesized, its spectral properties, protolytic interactions and complex formation with zinc, cadmium and mercury cations were studied. Derivatives of this class were shown to be highly promising as fluorescent chemosensors for the heavy metal cations.

**Keywords:** 2,6-bis(5-phenyl-1,3-oxazol-2-yl)pyridine, quantum-chemical modeling, spectral-fluorescent properties, protolytic interactions, complex formation with zinc, cadmium and mercury ions.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).