

УДК 543.422+547.972.3

## 2,6-БИС(5-ФЕНИЛ-1,3-ТИАЗОЛ-2-ИЛ)ПИРИДИН, 2,6-БИС(1,3-БЕНЗТИАЗОЛ-2-ИЛ)ПИРИДИН И 2,6-БИС(БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)ПИРИДИН КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ НА ИОНЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

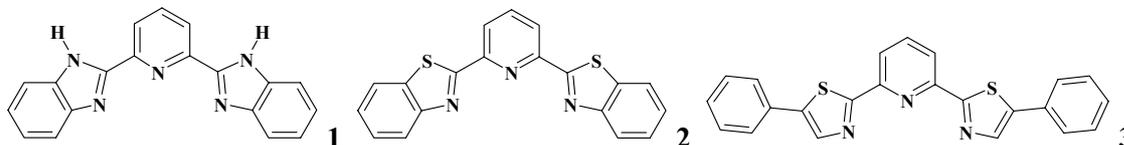
© 2010 И. Ю. Севрюков, Е. А. Коваленко, А. В. Невский,  
А. В. Григорович, А. О. Дорошенко

Проведен синтез, исследованы спектрально-флуоресцентные свойства и комплексообразование с ионами поливалентных металлов нового тиазольного производного 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты - 2,6-бис(5-фенил-1,3-тиазол-2-ил)пиридина, а также его бензтиазольного и имидазольного аналогов. Показана перспективность азотсодержащих гетарильных соединений на основе 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты как флуоресцентных хемосенсоров на ионы тяжелых металлов.

**Ключевые слова:** 2,6-бис(5-фенил-1,3-тиазол-2-ил)пиридин, 2,6-бис(1,3-бензтиазол-2-ил)пиридин, 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридин, квантово-химическое моделирование, спектрально-флуоресцентные свойства, комплексообразование.

В последнее время широкий интерес исследователей в области физической органической химии привлекает проблема создания новых хемосенсорных материалов, в свою очередь, требующая разработки чувствительных и селективных флуороионофоров [1] – соединений, объединяющих в своих молекулах сигнальный (флуорофорный) и ион-чувствительный фрагменты. Область возможного практического применения подобных материалов охватывает химию, экологию, биологию, медицину (клиническую биохимию). Чаще всего усилия разработчиков хемосенсорных материалов направлены на улучшение детекции катионов металлов, участвующих в биологических процессах (натрия, калия, кальция, магния и цинка), а также неорганических ионов – токсикантов природных и технологических вод (меди, алюминия, свинца, ртути и кадмия). В группу наиболее эффективных комплексообразователей входят гетероциклические азот- и серусодержащие соединения, в молекулах которых сформированы хелатные полости, размер и пространственная геометрия которых благоприятны для координирования ионов металлов [2, 3].

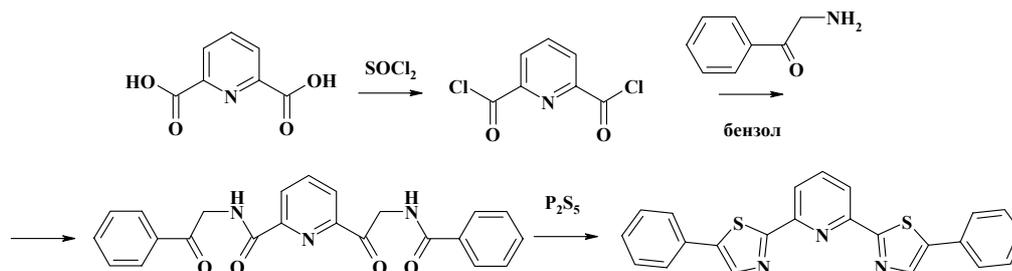
Подобные гетероциклические системы могут быть сконструированы на основе 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты [4]. В их молекулах хелатная комплексообразующая группировка включает пиридиновый цикл и два азотсодержащих гетероциклических фрагмента в его положениях 2 и 6, предоставляющие неподеленные электронные пары атомов азота для формирования координационных связей с детектируемыми катионами. Одной из перспективных характеристик рассматриваемых полигетероциклических систем является их высокая флуоресцентная способность, позволяющая использовать изменение цвета и интенсивности излучаемого ими света в качестве аналитического сигнала.



В рамках данной работы нами были изучены спектрально-флуоресцентные свойства и комплексообразование трех гетероциклических производных на основе 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты с ионами поливалентных металлов в растворах и гетерогенных системах.

### Экспериментальная часть

Синтез 2,6-бис(5-фенил-1,3-тиазол-2-ил)пиридина (3) был осуществлен нами по следующей схеме:



**2,6-бис(5-фенил-1,3-тиазол-2-ил)пиридин (3):** 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 создания слабощелочной среды ( $\sim 10$  мл), затем интенсивно перемешивали в течение 1 часа. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили. Образование и замыкание тиазольных циклов проводили сплавлением полученного диамида с пентасульфидом фосфора. После охлаждения реакционную массу растирали в ступке, экстрагировали бензолом и очищали методом горячей хроматографии бензолом на силикагеле. Выпавший после упаривания в вакууме бензольного экстракта бледно-желтый осадок перекристалizовывали из метанола.

Выход: 4,1 г, 58%. Тпл.=191-195°C.

Структура соединения (3) была подтверждена данными  $^1\text{H}$  ЯМР в  $\text{DMSO-d}_6$ : 8.13-8.31 м 3H (3,4,5-Н, пиридиновый цикл), 7.97 с 2H (тиазольный цикл), 7.88 д 4H, 7.54 т 4H, 7.42 т 2H (о,м и п-протоны боковых бензольных колец).

Ранее известные бензольные производные [5-7] были получены по приведенным ниже модифицированным методикам, их основные физико-химические параметры соответствовали литературным данным.

**2,6-бис(1,3-бензтиазол-2-ил)пиридин (2):** В круглодонную колбу помещали 3 г 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты и 4,7 г *o*-аминотиофенола. Смесь нагревали в полифосфорной кислоте в течение 4 часов при температуре 230°C. Полученную окрашенную массу выливали в холодную воду, выпавший бледно-зеленый осадок фильтровали на воронке Бюхнера и промывали 10% раствором карбоната натрия, сушили на воздухе и кристаллизовали из этилового спирта.

Выход: 3,3 г, 53%. Тпл.= 300-306°C

**2,6-бис-(2-бензимидазол-2-ил)пиридин (1):**

В круглодонную колбу помещали 3,3 г (0,020 моль) 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты, 40 мл полифосфорной кислоты и 4,7 г (0,044 моль) *o*-фенилендиамина. Нагревали на песчаной бане при температуре 230°C в течение 4 часов. Полученную массу выливали на лёд, нейтрализовывали раствором карбоната натрия ( $\sim 300$ мл), осадок фильтровали, сушили на воздухе и кристаллизовали из этанола.

Выход: 3,9 г, 53%. Тпл.>310°C.

Спектры протонного магнитного резонанса были измерены на спектрометре Varian 500 Mercury VX (Гданьский университет Польша).

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 М водном растворе серной кислоты [8].

При исследовании образования комплексов с ионами металлов для улучшения растворимости органических лигандов **1-3** в водные растворы добавляли этанол в концентрации не более 40%, который предварительно очищали по методике [9]. Остальные растворители были очищены по стандартным методикам [10]. Для экспериментов по комплексообразованию использовались следующие безводные соли:  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , которые были получены прокаливанием исходных гидратов при различных температуре и дав-

лении в соответствии с методиками [9]. Контроль pH исследуемых растворов проводили с использованием pH-метра-милливольтметра «рН-121», откалиброванного по стандартным водным буферным растворам. С целью корректировки значений pH для водно-спиртовой среды учитывали поправку, предложенную в работе [11].

Для изготовления полистирольных пленок с добавками исследуемых веществ готовили растворы полистирола массой 3 мг и вещества массой 1 мг в 5 мл хлороформа, которые затем выливали на плоскую стеклянную подложку с краями, не дающими раствору растечься. Пленку сушили на стеклянной подложке при комнатной температуре до исчезновения запаха растворителя, затем осторожно отделяли от стеклянной поверхности под током воды. Необходимые измерения проводили в стандартной спектрофотометрической кювете, где пленка находилась в растворе, содержащем перечисленные выше соли.

Квантово-химические расчеты производили в рамках полуэмпирического метода PM6 [12], реализованного в пакете MORAC-2009 [13].

### Обсуждение результатов

В молекулах исследуемых соединений центральный пиридиновый фрагмент с боковыми заместителями связан ординарной связью, что позволяет существовать им в нескольких граничных конформациях (рис. 1). Только в некоторых из них в исследуемых молекулах формируется хелатная полость с тремя атомами азота как центрами координации катионов, наиболее благоприятная для эффективного связывания ионов металлов. Поэтому конформационный анализ соединений **1-3** был одной из важных задач настоящей работы, решенной в рамках квантово-механического моделирования с использованием полуэмпирического метода PM6.

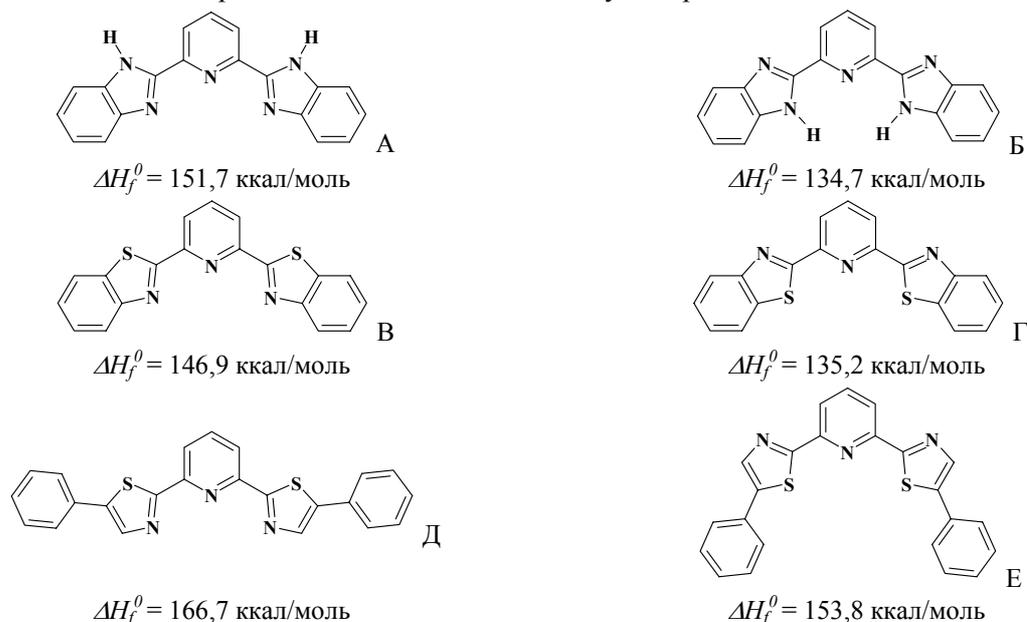


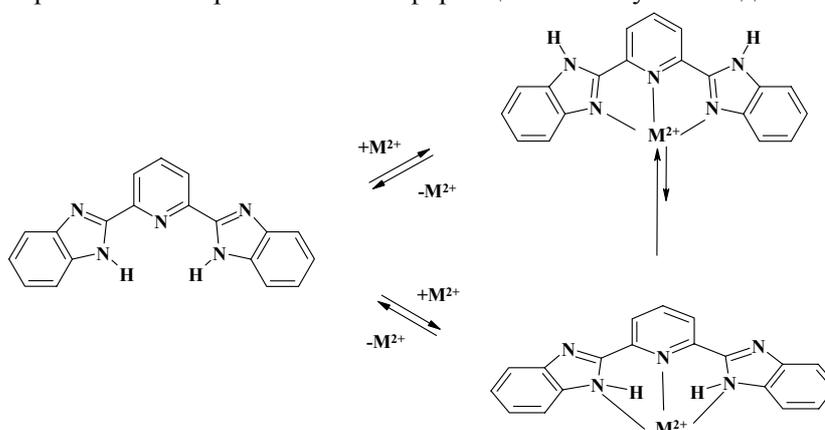
Рисунок 1. Возможные конформации соединений **1-3**.

Для соединения **1** в одной конформации, обозначенной нами как NN (рис. 1а), атомы азота пиридинового типа формируют полость с повышенной электронной плотностью благодаря близкому пространственному расположению неподеленных электронных пар атомов азота трех гетероциклов. В другой конформации, обозначенной нами как NH (рис. 1б), пиридиновые атомы азота бензимидазольных фрагментов направлены в другую сторону. Согласно нашим квантово-химическим расчетам, именно эта конформация оказывается наиболее энергетически выгодной: разность в рассчитанных энтальпиях образования составляет почти 17 ккал/моль. Большую устойчивость NH-конформации можно объяснить дополнительным притяжением положительно заряженных атомов водорода NH-групп к атому азота пиридинового фрагмента. Аналогичная ситуация наблюдается и для соединений **2** и **3**. Конформации этих соединений, в которых хелатную полость образуют атом азота пиридинового фрагмента и атомы серы тиазольных фрагментов, обозначенные как NS (рис. 1г, рис. 1е), оказались до 10 ккал/моль более выгодны по сравнению с NN-конформациями за счет стерического отталкивания объемных

атомов тиазольных серы и атомов водорода в положениях 3 и 5 пиридинового цикла. Таким образом, проведенное моделирование показало, что все соединения исследуемой группы преимущественно существуют в конформациях, не предполагающих наличия хелатной полости, необходимой для координации поливалентных ионов. Вместе с тем, нельзя исключать изменения конформации молекул **1-3** в процессе образования ими комплексов с ионами металлов [14].

Синтезированные нами соединения **1-3** показали себя достаточно эффективными органическими лигандами, спектральные свойства которых существенно зависят от координации ионов металлов. Равновесия комплексообразования были изучены в водно-органических растворах с ионной силой не более 0,1 моль/л при pH~4, что позволило нам исключить возможность образование гидроксокомплексов ионами изученных металлов. В то же время, по полученным нами ранее данным [14], при таких значениях pH не наблюдается протонирования атомов азота исследуемых соединений.

В присутствии ионов металлов в растворе исследуемых соединений происходят спектральные изменения, которые однозначно можно связать с процессами комплексообразования. Так, в спектрах соединения **1** с увеличением концентрации ионов  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  наблюдается появление длинноволновой полосы, а в интервале высоких концентраций добавленных солей – коротковолновой полосы поглощения (рис. 2а). Это можно связать с образованием двух типов комплексов, которые отвечают различным конформациям молекул лиганда:



Взаимодействие иона металла с молекулой **1** в NH-конформации, при которой формируются координационные связи с атомом азота пиридинового фрагмента и атомами азота NH-групп бензимидазольных фрагментов, приводит к ослаблению донорных свойств последних и «выключению» их неподеленных электронных пар из общей  $\pi$ -сопряженной системы молекулы, что должно приводить к гипсохромному сдвигу полос поглощения. Образованию такого типа комплексов также может способствовать достаточно большой радиус исследованных ионов (порядка 0.1 нм).

Вместе с тем, как наиболее вероятную следует рассматривать координацию ионов металлов с лигандом **1** в NN-конформации, так как при этом происходит связывание иона металла с тремя атомами азота, несущими значительный отрицательный заряд. Образование такого типа комплексов не только не препятствует, но даже несколько усиливает перенос заряда с боковых бензимидазольных фрагментов на центральный пиридиновый цикл. Это должно привести к небольшому bathochromic сдвигу полосы поглощения (рис. 2а). И действительно, согласно результатам проведенных нами квантово-химических расчетов, энергетически более выгодными оказались комплексы, в которых координирование ионов металлов происходит с молекулами в NN-конформации (табл.1).

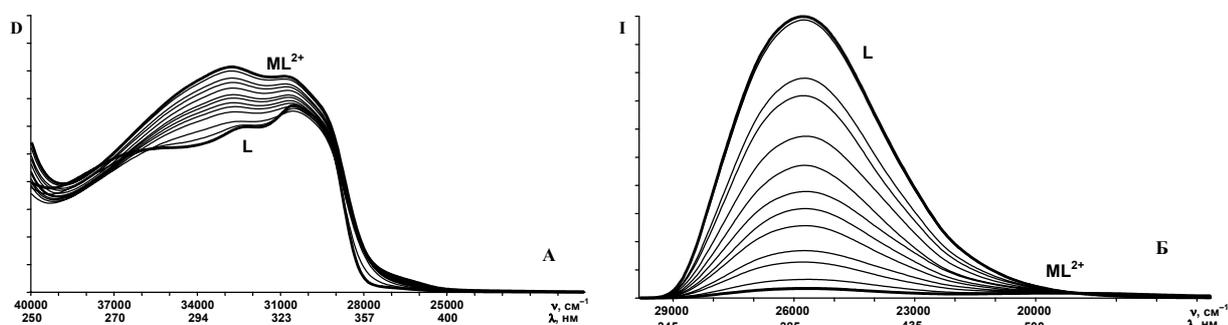
Изменения в спектрах поглощения и флуоресценции соединения **1** при взаимодействии с ионами свинца показано на рисунке 2.

По-видимому, размеры иона  $Pb^{2+}$  не позволяют образовываться комплексу NN- типа в достаточном количестве, о чем свидетельствует небольшой вклад длинноволновой полосы поглощения. В спектрах флуоресценции при этом наблюдается существенное уменьшение интенсивности, возможно, связанное с эффектом тяжелого атома, усиливающим спин-орбитальное взаимодействие в образовавшемся комплексе. Сделать обоснованное отнесение образовавшегося комплекса к одному из обсуждаемых типов на основании характера изменений в спектрах

флуоресценции не представляется возможным, однако значительный батохромный сдвиг полосы испускания (рис. 2б) является косвенным указанием на образование определенного количества комплексов NN- типа.

**Таблица 1.** Энтальпии образования комплексов с ионами тяжелых металлов соединений **1-3** в различных конформациях (по результатам расчетов методом РМ6)

Соединение	Ион	$\Delta H_f^0$ , ккал/моль	
		NN-конформация	NH(NS)-конформация
<b>1</b>	Ni <sup>2+</sup>	476.4	531.8
	Hg <sup>2+</sup>	521.7	593.9
	Cu <sup>2+</sup>	544.7	570.0
	Cd <sup>2+</sup>	486.6	540.2
	Pb <sup>2+</sup>	499.0	545.8
	Zn <sup>2+</sup>	483.7	545.4
<b>2</b>	Ni <sup>2+</sup>	483.1	525.7
	Hg <sup>2+</sup>	510.9	544.4
	Cu <sup>2+</sup>	568.1	490.5
	Cd <sup>2+</sup>	491.8	511.2
	Pb <sup>2+</sup>	505.7	521.0
	Zn <sup>2+</sup>	493.3	513.0
<b>3</b>	Ni <sup>2+</sup>	491.7	552.1
	Hg <sup>2+</sup>	521.3	566.0
	Cu <sup>2+</sup>	568.7	511.2
	Cd <sup>2+</sup>	507.4	523.2
	Pb <sup>2+</sup>	518.3	546.4
	Zn <sup>2+</sup>	506.0	540.7

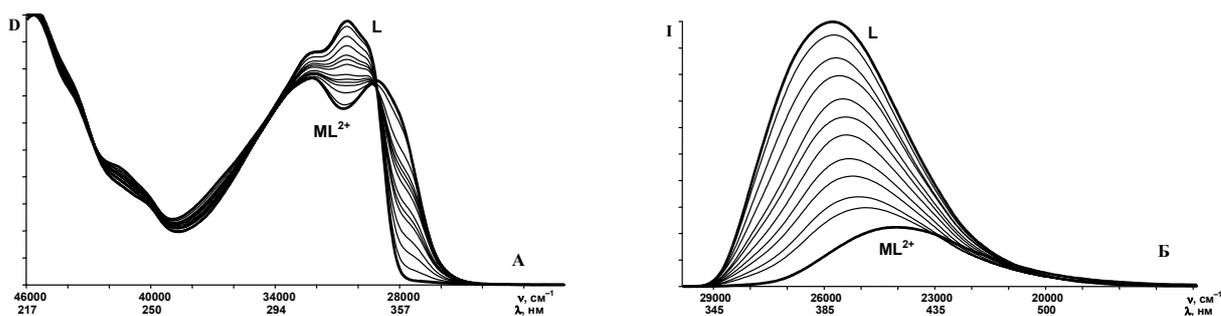


**Рисунок 2** Изменение спектров поглощения (А) и флуоресценции (Б) соединения **1** в присутствии ионов Pb<sup>2+</sup>.

В присутствии ионов Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>, которые по размерам заметно меньше рассмотренного ранее Pb<sup>2+</sup>, в спектрах поглощения и флуоресценции проявляется батохромный сдвиг (рис. 3а). По-видимому, для этих ионов термодинамически более выгодным оказывается образование комплекса с лигандом в NN-конформации, так как они лучше соответствуют размерам его хелатной полости, образованной атомами азота трех гетероциклов. Обсуждаемые металлы расположены в периодической системе элементов существенно выше рассмотренного ранее свинца. По-видимому, это обстоятельство определяет меньшую степень усиления спин-орбитального взаимодействия в образуемых комплексах, а следовательно, обуславливает более высокие квантовые выходы флуоресценции последних. Таким образом, для ионов металлов, находящихся в середине периодической системы, становится возможным более перспективный метод

рациометрической детекции флуоресценции [15,16] при проведении анализа с использованием исследуемых лигандов.

Анализ констант комплексообразования (табл.3) также показывает существенное различие в свойствах комплексов двух обсуждаемых типов. Поскольку комплексы с лигандами в NN-конформации являются более устойчивыми за счет более эффективного связывания в хелате, они характеризуются большими значениями констант ( $pK$  больше 5), характерных для всех рассмотренных ионов металлов. Комплексы с лигандами в NH-конформации являются энергетически менее выгодными, что подтверждают более низкие значения констант комплексообразования ( $pK$  меньше 5), которые характерны прежде всего для металлов с большим ионным радиусом.



**Рисунок 3** Изменение в спектрах поглощения (А) и флуоресценции (Б) соединения **1** при увеличении концентрации ионов  $Cd^{2+}$ .

**Таблица 2.** Спектрально-флуоресцентные характеристики соединения **1** и его комплексов с ионами поливалентных металлов

Ион	Тип комплекса	Поглощение		Флуоресценция				$pK$
		$\lambda$ , нм	$\nu_{abs}$ , $cm^{-1}$	$\lambda$ , нм	$\nu_{fl}$ , $cm^{-1}$	$\Delta\nu_{st}$ , $cm^{-1}$	$\Phi_f$	
-	-	327	30520	388	25760	4760	0.13	-
$Ni^{2+}$	NN	355	28140	415	24100	4040	0.004	$5.38 \pm 0.05$
$Hg^{2+}$	NH	303	33040	-	-	-	-	$4.29 \pm 0.05$
	NN	350	28571	428	23380	5191	0.002	$5.74 \pm 0.06$
$Cu^{2+}$	NH	252	39760	-	-	-	-	$3.41 \pm 0.06$
	NN	356	28090	404	24760	3330	0.0003	$5.19 \pm 0.06$
$Cd^{2+}$	NN	360	27778	416	24040	3738	0.04	$5.25 \pm 0.04$
$Pb^{2+}$	NH	304	32895	-	-	-	-	$4.81 \pm 0.06$
	NN	370	27027	523	19120	7907	0.006	$5.44 \pm 0.05$
$Zn^{2+}$	NN	357	28011	410	24420	3591	0.05	$4.43 \pm 0.05$

Изучение комплексообразования соединения **2** показало появление как длинноволнового, так и коротковолнового поглощения (рис.4). Соединение **2** отличается от соединения **1** отсутствием NH-групп и дополнительными стерическими затруднениями, связанными с большим радиусом атома серы, в результате чего в свободном состоянии эта молекула существует в конформации NS-типа. Известно, что многие тяжелые металлы из рассматриваемой группы образуют малорастворимые сульфиды, следовательно, имеют достаточно высокое сродство к сере. Таким образом, можно ожидать участия атомов серы тиазольных циклов соединений **2** и **3** в координации соответствующих ионов.

Исходя из характера изменения электронных спектров соединения **2**, по аналогии с ранее рассмотренным соединением **1** и в соответствии с данными квантово-химических расчетов (табл.1), для обсуждаемой молекулы также нельзя исключать возможность образования двух типов комплексов: с лигандом в NN-конформации (с этим мы связываем появление длинноволновой полосы поглощения) и в NS-конформации (которому отвечает коротковолновая полоса поглощения).

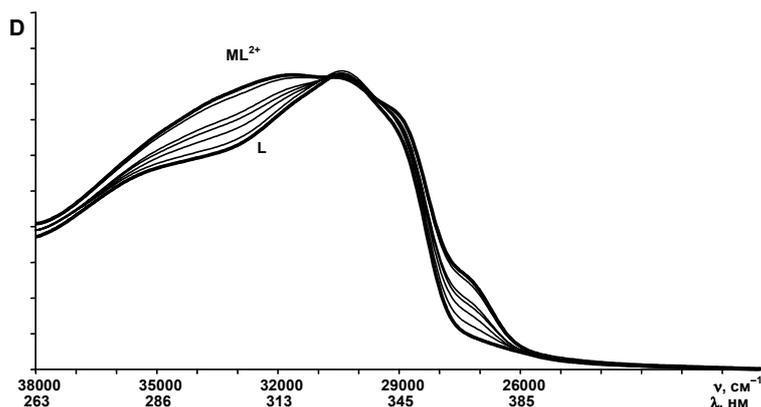


Рисунок 4. Изменения в спектре поглощения соединения **2** при взаимодействии с ионами  $\text{Cd}^{2+}$ .

Таблица. 3 Спектрально-флуоресцентные характеристики соединения **2** и его комплексов с ионами металлов

Ион	Тип комплекса	Поглощение		Флуоресценция				pK
		$\lambda$ , нм	$\nu_{\text{abs}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda$ , нм	$\nu_{\text{fl}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{st}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\phi_f$	
-	-	328	30500	393	25460	5040	0.07	-
$\text{Ni}^{2+}$	NS	304	32860	-	-	-	-	$1.47 \pm 0.06$
	NN	369	27100	-	-	-	-	$3.28 \pm 0.03$
$\text{Hg}^{2+}$	NS	299	33500	-	-	-	-	$2.13 \pm 0.03$
	NN	360	27800	-	-	-	-	$3.95 \pm 0.05$
$\text{Cu}^{2+}$	NS	304	32900	-	-	-	-	$2.24 \pm 0.07$
	NN	370	27000	-	-	-	-	$5.83 \pm 0.08$
$\text{Cd}^{2+}$	NS	309	32340	-	-	-	-	$1.53 \pm 0.06$
	NN	364	27640	-	-	-	-	$3.38 \pm 0.05$
$\text{Pb}^{2+}$	NS	313	32000	-	-	-	-	$1.57 \pm 0.05$
	NN	370	26980	-	-	-	-	$3.56 \pm 0.03$
$\text{Zn}^{2+}$	NS	305	32840	-	-	-	-	$1.22 \pm 0.06$
	NN	367	27248	-	-	-	-	$3.43 \pm 0.03$

В таблице 3 представлены спектрально-флуоресцентные характеристики соединения **2** и образуемых им комплексов. Как и следовало ожидать, комплексы с лигандом в NS-конформации характеризуется меньшей устойчивостью по сравнению с комплексами с лигандом в NN-конформации. Из отмеченной закономерности несколько выпадает комплекс с ионами меди, характеризующийся наибольшей устойчивостью по сравнению с остальными рассмотренными металлами ( $\text{pK} = 5.83$ , табл. 3.3). Согласно проведенным нами квантово-химическим расчетам, более стабильным является комплекс меди с лигандом **2** в NS-конформации. Вместе с тем, для комплексов такого типа характерен не длинноволновый, а коротковолновый сдвиг. Возможно, в данном случае происходит образование комплекса с лигандом **2** в асимметричной конформации, предоставляющей для координации иона металла неподделенные электронные пары двух атомов азота и атома серы.

В спектрах испускания соединения **2** при увеличении концентрации ионов металлов наблюдается тушение флуоресценции без изменения положения полосы.

При комплексообразовании соединения **3** с ионами тяжелых металлов в спектрах поглощения наблюдается рост только коротковолновой полосы поглощения (рис. 5). Кроме того, следует отметить, что устойчивость комплексов соединения **3** существенно меньше по сравнению с соединением **2** (табл. 4), что свидетельствует скорее в пользу образования комплексов NS-типа. Следует отметить, что по данным проведенных расчетов, термодинамически более выгодными должны быть комплексы с лигандом **3** в NN-конформации.

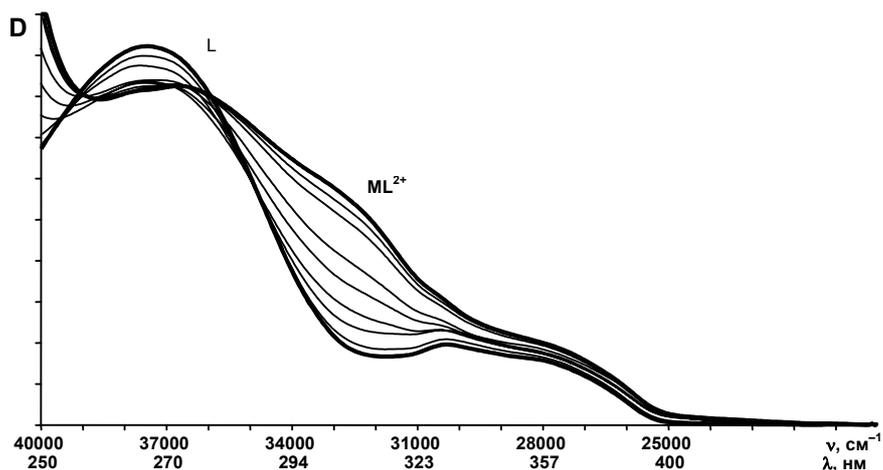


Рисунок 5. Изменение спектра поглощения соединения 3 в присутствии ионов  $Zn^{2+}$ .

Таблица 4. Спектрально-флуоресцентные характеристики соединения 3 и его комплексов с ионами металлов.

Ион	Поглощение		Флуоресценция				pK
	$\lambda$ , нм	$\nu_{abs}$ , $cm^{-1}$	$\lambda$ , нм	$\nu_{fl}$ , $cm^{-1}$	$\Delta\nu_{st}$ , $cm^{-1}$	$\Phi_f$	
-	330	30300	423	23640	6660	0.9	-
$Ni^{2+}$	270	37055	-	-	-	-	$2.11 \pm 0.05$
$Hg^{2+}$	280	34577	-	-	-	-	$2.31 \pm 0.06$
$Cu^{2+}$	386	25720	-	-	-	-	$1.85 \pm 0.03$
$Cd^{2+}$	285	35102	-	-	-	-	$2.24 \pm 0.04$
$Pb^{2+}$	300	33300	-	-	-	-	$2.47 \pm 0.04$
$Zn^{2+}$	273	36680	-	-	-	-	$2.38 \pm 0.05$

В случае комплексообразования с ионами  $Cu^{2+}$  наблюдается появление также и длинноволновой полосы поглощения (рис. 6). Причем константа устойчивости в этом случае оказывается заметно сниженной по сравнению с остальными металлами. В то же время, по результатам расчетов, ионы меди должны образовывать более устойчивый комплекс с лигандом 3 в NS-конформации, так же, как и в случае соединения 2.

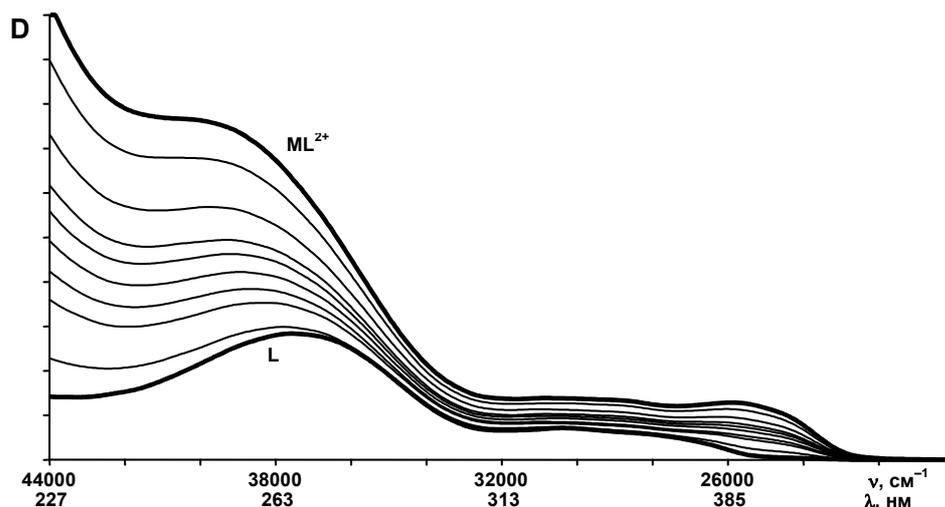


Рисунок 6. Изменение спектра поглощения соединения 3 при взаимодействии с ионами  $Cu^{2+}$ .

Применение изучаемых в данной работе комплексообразующих реагентов было бы намного более технологичным при проведении анализа не в жидких гомогенных растворах, содержащих анализируемые металлы, а при их использовании в составе твердых или пластичных сенсорных материалов, дающих флуоресцентный отклик на присутствие анализируемых металлов и до-

пускающих быструю регенерацию после проведения измерений. Одним из видов подобных материалов могут быть полимерные пленки с иммобилизованными комплексообразующими агентами. В этом случае для проведения анализа их следует погрузить в анализируемый раствор, провести измерение аналитического сигнала, после чего – промыть пленку, возможно – просушить, после чего она будет готова к дальнейшему использованию.

Для проверки возможности реализации описанной выше технологии на примере исследуемых в данной работе комплексообразующих реагентов **1-3**, нами были изготовлены и протестированы полистирольные пленки, содержащие концентрации синтезированных металлочувствительных соединений, достаточные для обеспечения надежного измерения спектров поглощения и флуоресценции в тонком слое полимера, не превышающем 0.5-1 мм.

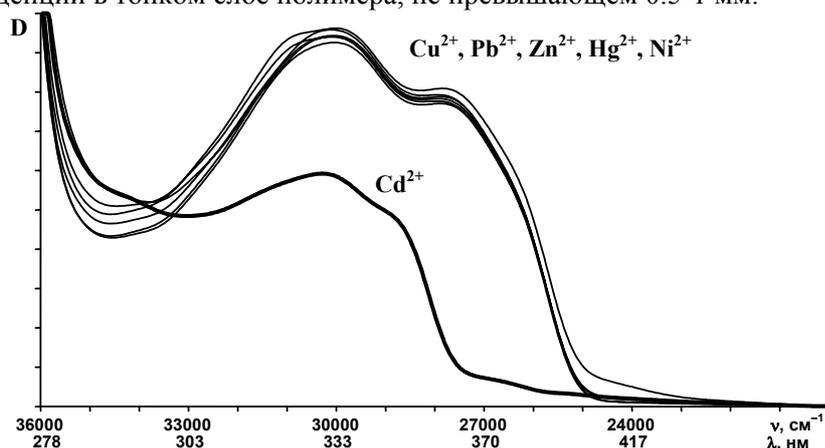


Рисунок 7. Спектры поглощения соединения **1** в полистирольных пленках в присутствии ионов металлов.

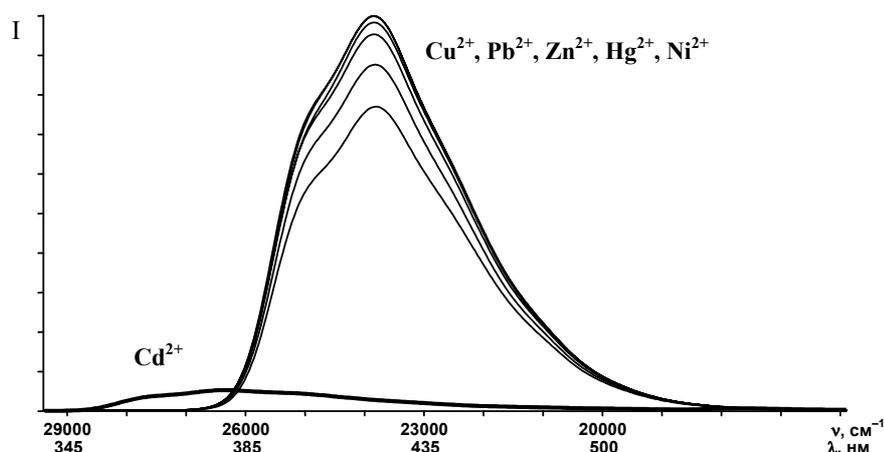


Рисунок 8. Спектры флуоресценции соединения **1** в полистирольных пленках в присутствии ионов металлов.

Результаты тестирования соединений **1-3**, иммобилизованных в полистирольные пленки, как потенциальных гетерогенных сенсорных материалов, показывает, что в подобных условиях их спектральные характеристики очень мало зависят от присутствия ионов металлов в водном растворе, в который они помещались. Вместе с тем, несколько неожиданным исключением из общей закономерности оказались ионы кадмия, для которых нами было зафиксировано селективное изменение спектров поглощения и флуоресценции (рис.7,8) при концентрации  $\text{Cd}^{2+}$  более  $10^{-4}$  моль/л. Отмеченный эффект может быть использован для разработки гетерогенных флуоресцентных сенсоров на ионы кадмия на основе соединений **1-3**.

*Благодарности.* Данная работа выполнена при финансовой поддержке МОН Украины в рамках Україно-Ізраїльського наукового проекту М-83/2009.

### Литература

1. Callan J.F., de Silva A.P., Magri D.C. Luminescent sensors and switches in the early 21<sup>st</sup> century // *Tetrahedron*.- 2005.- Vol. 61.- P. 8551-8588.
2. Chen H., Wu Y., Cheng Y., Yang H., Li F., Yang P., Huang C. A ratiometric fluorescent sensor for zinc(II) with high selectivity // *Inorg. Chem. Commun.*- 2007.- Vol. 10.- P. 1413-1415.
3. Prodi L., Bolletta F., Montalti M., Zaccheroni N. Luminescent chemosensors for transition metal ions // *Coord. Chem. Rev.*- 2000.- V. 205.- P. 59-83.
4. Banjoko V., Xu Y., Mintz E., Pang Y. Synthesis of terpyridine-functionalized poly(phenylenevinylene)s: The role of meta-phenylene linkage on the Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> chemosensors // *Polymer*.- 2009.- Vol. 50.- P. 2001-2009.
5. Addison A.W., Burke P.J. Synthesis of some imidazole- and pyrazole- derived chelating agents // *J. Heterocycl. Chem.*- 1981.- V. 18.- P. 803-805.
6. Addison A.W., Rao T.N., Wahlgren C.G. Synthesis of some benzimidazole- and benzothiazole-derived ligand systems and their precursory diacids // *J. Heterocycl. Chem.*- 1983.- V. 20.- P.1481-1484.
7. Guerriero P., Bullita E., Vigato P.A., Pelli B., Traldi P. Synthesis, characterization and electron impact mass spectrometry of Schiff bases rearranging to oxazoline, thiazoline and thiazole derivatives // *J. Heterocycl. Chem.*- 1988.- V. 25.- P. 145-154.
8. Melhuish W.A. Quantum efficiencies of fluorescence of organic substances: effect of solvent and concentration of the fluorescence solute // *J. Phys. Chem.*- 1961.- Vol. 65.- P. 229-235.
9. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества.- М.: Химия, 1974.- 408 с.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.- М.: «Мир».- 1976.- 541 с.
11. Александров В.В. Кислотность неводных растворов.- Х.: Вища школа, 1981.- 152 с.
12. 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.
13. Stewart J.J.P. МОРАС 2009. Stewart Computational Chemistry, Version 9.131W. <http://OpenMOPAC.net>.
14. Севрюков И.Ю., Щербань В.В., Лукацкая Л.Л., Сизова З.А., Дорошенко А.О. 2,6-бис(5-фенил-1,3-оксазол-2-ил)пиридин как флуоресцентный зонд на ионы тяжелых металлов // *Вісник Харк. Нац. Ун-ту*. 2009. № 870. Хімія. Вип. 17(40). С.138-148.
15. Demchenko A.P. Optimization of fluorescence response in the design of molecular biosensors // *Anal. Biochem.*- 2005.- V. 343.- P. 1-22.
16. Demchenko A.P. The concept of  $\lambda$ -ratiometry in fluorescence sensing and imaging // *J. Fluoresc.*- 2010.- V. 20.- P. 1099-1128.

*Поступила в редакцию 3 августа 2010 г.*

И. Ю. Севрюков, О. А. Коваленко, О. В. Невський, О. В. Григорович, А. О. Дорошенко. 2,6-бис(5-феніл-1,3-тіазол-2-іл)піридин, 2,6-бис(1,3-бензтіазол-2-іл)піридин і 2,6-бис(бензімідазол-2-іл)піридин як перспективні флуоресцентні сенсори на іони важких металів.

Проведено синтез, досліджені спектрально-флуоресцентні властивості і комплексоутворення з іонами полівалентних металів нового тіазольного похідного 2,6-піридиндикарбонової кислоти - 2,6-бис(5-феніл-1,3-тіазол-2-іл)піридину, а також його бензтіазольного та імідазольного аналогів. Показана перспективність нітрогенвміщуючих гетарильних сполук на основі 2,6-піридиндикарбонової кислоти як флуоресцентних хемосенсорів на іони важких металів.

**Ключові слова:** 2,6-бис(5-феніл-1,3-тіазол-2-іл)піридин, 2,6-бис(1,3-бензтіазол-2-іл)піридин, 2,6-бис(бензімідазол-2-іл)піридин, квантово-хімічне моделювання, спектрально-флуоресцентні властивості, комплексоутворення.

I. Yu. Sevrakov, O. A. Kovalenko, O. V. Nevskii, O. V. Grygorovych, A. O. Doroshenko. 2,6-bis(5-phenyl-1,3-thiazol-2-yl)pyridine, 2,6-bis(1,3-benzthiazol-2-yl)pyridine and 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine as prospective fluorescent sensors for heavy metals ions.

Spectral-fluorescent properties and complex formation with polyvalent metal ions were studied for the newly synthesized thiazole derivative of 2,6-pyridine-dicarboxylic acid. Its benzthiazole and benzimidazole analogs were investigated as well. Good prospects of the nitrogen containing heteroaromatic compounds on the background of 2,6-pyridine-dicarboxylic acid as fluorescent sensors for heavy metal ions were shown.

**Key words:** 2,6-bis(5-phenyl-1,3-thiazol-2-yl)pyridine, 2,6-bis(1,3-benzthiazol-2-yl)pyridine and 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine, quantum-chemical modeling, spectral-fluorescent properties, complex formation.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 932. Chemical Series. Issue 19(42).