

А. Е. Обухов, Л. И. Беленький

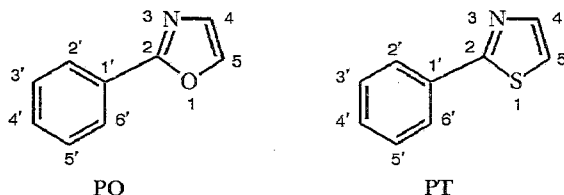
**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ  
ОСНОВНОГО И ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ОКСАЗОЛА,  
2-ФЕНИЛОКСАЗОЛА И 2-ФЕНИЛТИАЗОЛА**

Рассмотрена взаимосвязь электронного строения оксазола, 2-фенилоксазола и 2-фенилтиазола и свойств возбужденных электронных состояний и переходов. Измерены и рассчитаны квантово-химическими методами PPP/S ( $\pi$ -приближение) и INDO/S (*sp*-базис) спектральные характеристики указанных систем в свободном состоянии (воздействие внешних возмущений отсутствует) и в комплексах с протонными и апротонными кислотами. Проанализированы особенности электронного возбуждения атомов и электронно-колебательного взаимодействия групп связей в синглетных и триплетных состояниях при изменении различных структурных признаков азолов, определяющих их спектрально-флуоресцентные характеристики и реакционную способность. Обсуждены возможности управления направленностью реакций и оптимизации методов синтеза новых соединений с заданными свойствами на основе изучения характеристик основного и возбужденных состояний.

Широкое исследование физических и химических свойств органических люминофоров с целью решения научных и прикладных проблем (в частности, создания активных элементов в лазерах на красителях, систем информатики, нанотехнологий, задач фотодинамической терапии злокачественных опухолей, фармакологии, криминалистики и т. п.) связано с выяснением особенностей строения многоатомных квантовых систем и их возбужденных электронных состояний (в данном контексте молекулы рассматриваются как преобразователи энергии от разных типов источников накачки в световую) [1—6]. В настоящее время создан большой банк данных по органическим люминофорам [2], но ведется непрерывный синтез новых соединений, обладающих разнообразными фотофизическими характеристиками. При оценке таких соединений и целесообразных направлений их модификации существенную роль играют методы квантовой химии [7].

Данные о строении органического вещества в кристаллическом состоянии могут быть получены методом рентгеноструктурного анализа [8], но синтез новых органических молекул чаще всего проводят в растворах при различных температурах и pH среды [9—14], т. е. в условиях, когда рефракционные методы спектроскопии не дают требуемой информации о таких параметрах молекулы, как валентные углы и длины связей. Тем не менее, направленный синтез соединений с полезными свойствами приходится осуществлять даже при наличии ограниченного числа спектральных характеристик. Поэтому для выяснения зависимости между строением сложных молекул и характеристиками возбужденных электронных состояний и переходов полезно применять квантово-химические полуэмпирические методы Паризера—Парра—Поппа (PPP/S,  $\pi$ -приближение) и частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (INDO/S, *sp*-базис) [9, 15—19]. Эти методы позволяют интерпретировать экспериментальные данные о таких спектрально-люминесцентных характеристиках, как квантовый выход и время жизни флуоресценции, длины волн максимумов в спектрах флуоресценции, УФ поглощения, генерации излучения и электронного 0—0-перехода, энергии синглетного и триплетного уровней, дипольные моменты, силы осцилляторов электронных переходов и другие параметры [18], а также о реакционной способности молекул различного электронного и пространственного строения и в разном окружении [9—14].

Настоящая статья является продолжением нашей работы [19], предметом которой были закономерности изменения направленности электрофильного замещения и локализации электронного возбуждения в 2-арил- и 2-гетарилоксазолах в зависимости от природы заместителя в положении 2 (фенил, 2-тиенил и 2-фурил) оксазольного цикла. В данной работе при постоянном заместителе рассматриваются эффекты замены «пиррольного» гетероатома. В соответствии с этим ее основными объектами являются 2-фенилоксазол (РО) и 2-фенилтиазол (РТ), а также их комплексы с протонными и апротонными кислотами.



Весьма существенно, что в изучаемом ряду закономерно изменяются структурные признаки молекул и их оптические и магнитные характеристики: 1) осуществляется закономерный переход от моно- к бициклическим пятичленным N,O- и N,S-гетероароматическим соединениям — азолам, 2) в соединениях с равным числом как циклов, так и валентных атомных и молекулярных орбиталей осуществляется последовательная замена гетероатома с меньшим на атом с большим порядковым номером в периодической системе Д. И. Менделеева. Характер электронно-колебательного взаимодействия групп атомов в молекулах при отсутствии межмолекулярных столкновений и при изменяющемся рН среды может быть исследован экспериментально и методами квантовой химии. Более широко постановка задачи представлена в работе [5].

## 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ И РАСЧЕТОВ

### 1.1. Спектральные измерения

Спектры УФ поглощения измерены на спектрометре Spexord M-40. Ошибка в определении положений максимумов пиков поглощения не более  $30\text{--}100\text{ см}^{-1}$ . Электронные спектры УФ поглощения записывались в виде линейной зависимости десятичного молярного коэффициента поглощения  $\epsilon_{abs}^{\nu}$  (М/л) от частоты, что вытекает из закона Бугера—Ламберта—Бера [22]:  $\epsilon_{abs}^{\nu} = D/Cml$ , где  $C_m$  — молярная концентрация,  $l$  — толщина поглощающего слоя (см),  $D$  — оптическая плотность раствора.

Спектры возбуждения и флуоресценции молекул измерены на спектрофлуориметре SLM-4800S. По измеренным величинам квантового выхода  $\gamma$  и времени жизни флуоресценции  $\tau$  молекул в различных растворителях (относительно раствора антрацена в этаноле,  $\gamma = 0,22$  [15—18]) рассчитаны: баланс скоростей излучательного распада и интерконверсии ( $k_{fl}$  и  $k_{ST}$ ), сечения поглощения ( $\sigma_{13}^{max,abs}$ ) и вынужденного испускания ( $\sigma_{31}^{osc}$  или  $\sigma_{31}^{osc}$ ) для трехуровневой модели баланса населенностей органической молекулы [18]. Контур полосы предельного усиления  $\chi_{31}(\nu_{osc}^{max})$  найден из экспериментального спектра флуоресценции —  $\chi_{31}(\nu) \approx w_{fl}(\nu)/\nu^3$  [21]. Частоты  $\nu_{abs}^{max}$  и  $\nu_{fl}^{max}$  в спектрах свободных молекул определялись относительно рассчитанной методами PPP/S-CI или INDO/S-CI частоты чисто электронного 0—0-перехода. Как показано в работах [16—18], стоксовы сдвиги для гетероароматических систем в свободном состоянии и в растворе мало отличаются, т. е. считаются известными из экспериментов с растворами, а в статистическом ансамбле

возбужденных свободных сложных молекул до акта испускания света успевает установиться равновесное распределение энергии возбуждения по колебательным степеням свободы [22].

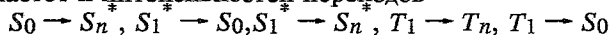
Константа скорости излучательного распада и квантовый выход флуоресценции рассчитывались по формулам [18]:

$$\begin{aligned} k_{fl} &= \gamma / \tau, & (1) \\ k_{ST} &\approx (1 - \gamma) / \tau, & (2) \end{aligned}$$

где  $\gamma$  ( $\gamma_{fl}$ ) и  $\tau$  ( $\tau_{fl}$ ) — измеренные квантовый выход и время жизни флуоресценции молекулы.

## 1.2. Схема квантово-химических расчетов

Полуэмпирические квантово-химические расчеты методами PPP/S и INDO/S проведены для всех возможных планарных конфигурационных изомеров молекул с использованием спектральных параметров [23]. При этом в варианте PPP/S учитывалось не менее 100 конфигураций (матрица  $10 \times 10$ ), а в схеме INDO/S — не менее 625 ( $25 \times 25$ ), что обеспечивало необходимую точность вычисления спектральных параметров. С целью вычисления частот и интенсивностей переходов



в спектрах УФ поглощения и флуоресценции, а также 0—0-перехода сила осциллятора рассчитана по формуле [18]:

$$f_e = 1,085 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta E_{i \rightarrow j}^* \sum_{A \in \mu, A} \sum |\hat{M}_{\mu}^*| \Delta \rho_{\mu\nu}^*, \quad (3)$$

где  $\Delta E_{i \rightarrow j}^*$  — энергия электронного перехода  $S_0 \rightarrow S_n^*$ ,  $T_1 \rightarrow S_0$  ( $\text{см}^{-1}$ );  $M_{\mu}$  — дипольный момент перехода ( $\hat{M}_{\mu}^* \equiv e r_{\mu}$ ,  $r_{\mu}$  — радиус-вектор  $\mu$ -го электрона  $A$ -го атома в молекуле);  $\Delta \rho_{\mu\nu}^*$  — разность матриц электронной плотности взаимодействующих электронных состояний.

Согласно одноэлектронному приближению, электронные переходы между высшей занятой (HOMO) и низшей свободной (LUMO) молекулярными орбиталями (МО) в молекулах сопровождаются внутримолекулярным переносом заряда (ICT) с одной подсистемы (subsystem) на другую. Величина и направление ICT определяются по изменению электронных заселенностей  $\Delta \rho_{\mu\mu}^{i \rightarrow j}$  на атомах подсистем [24]:

$$ICT_{subsys}^{i \rightarrow j} = \sum_{\mu \in subsys} \Delta \rho_{\mu\mu}^{i \rightarrow j}. \quad (4)$$

В многоатомных молекулах с неоднородным распределением электронной плотности на атомах вклад каждого структурного фрагмента в общемолекулярное перераспределение возбуждения при одноэлектронном переходе определяется числом локализации возбуждения в виде отношения суммы модулей изменений зарядов на атомах фрагмента к соответствующей сумме по всем атомам молекулы или отношения суммы модулей изменений порядков валентных химических связей какого-либо фрагмента к соответствующей сумме по всем связям молекулы [24]:

$$L_{\mu}(L_{subsys}^{i \rightarrow j}(\Delta \rho_{\mu\nu})) = \sum_{\mu \in subsys} |\Delta \rho_{\mu\mu}^{i \rightarrow j}| / \sum_{\mu \in molec} |\Delta \rho_{\mu\mu}^{i \rightarrow j}|. \quad (5)$$

Нормированные числа локализации возбуждения на атомах ( $0 \leq L_{\mu} \leq 1$ ) и фрагментах ( $\sum_{\mu} L_{\mu}$ , %) молекулы оценивались по формуле

$$L_{\mu} = \sum_{\nu=1}^m [D_{\mu\nu}^0]^2 = \sum_{\nu=1}^m \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i=1}^n \sum_{p=n+1}^m d_{pi} (C_{\mu p} \cdot C_{\nu i} + C_{\nu p} \cdot C_{\mu i}) \right]^2, \quad (6)$$

где бесспиновая переходная матрица плотности  $[D_{\mu\nu}^0]$  формируется в базе атомных орбиталей (АО) молекулярной системы ( $n$  — число занятых МО;  $m$  — число АО);  $d_{pi}$  — конфигурационные коэффициенты матрицы КВ,  $C_{\mu i}$  — коэффициенты при АО в МО, полученные, например, методами PPP/S-CI или INDO/S-CI.

Двухцентровые двухэлектронные интегралы  $\gamma_{\mu\nu}$  рассчитывались по формуле (7) Матага—Нишимото [25]:

$$\gamma_{\mu\nu} = 1/2 \{ (\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu}) / [ (1 + 0,06944) \cdot 1/2 \cdot r_{\mu\nu} (\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu}) ] \}, \quad (7)$$

где  $r_{\mu\nu}$  — длина связи. Значения одноцентровых интегралов  $\gamma_{\mu\mu}$  (формула (8) [26]) обычно берутся равными разности между потенциалами ионизации и сродством к электрону (для 1s-АО атома H и 2p-АО гетероатомов):

$$\gamma_{\mu\mu}(\gamma_{AA}) = I_p^A - I_p^B. \quad (8)$$

Величины потенциалов ионизации и сродства к электрону взяты из работы [27].

Резонансные интегралы  $\beta_{\mu\nu}$  между АО  $\varphi_{\mu}$  (атом A) и  $\varphi_{\nu}$  (атом B) имеют вид:

$$\beta_{\mu\nu} = 1/2 (\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{\mu\nu}, \quad (9)$$

где  $S_{\mu\nu}$  — интеграл перекрывания,  $\beta_A^0$  и  $\beta_B^0$  — эмпирические параметры, характерные для каждого атома. Величины  $\beta_{\mu\nu}$  для связей C—C, C—N, C—O, C—S варьировались в ходе итерационной процедуры в соответствии с их зависимостью от порядков связей ( $r_{\mu\nu}$ ) [28]:

$$\beta_{\mu\nu} = A_{\mu\nu} + B_{\mu\nu} \cdot r_{\mu\nu}, \quad (10)$$

В методе INDO/S-CI при вычислении интеграла перекрывания выполнялось его разложение на  $\sigma$ - и  $\pi$ -компоненты, которые рассчитывались обычным способом для слейтеровых АО (для элементов 1—3-го периодов Периодической системы Менделеева использован подгоночный коэффициент 0,585) [26, 29]. С учетом этого выражение (9) приобретает вид:

$$\beta_{\mu\nu} = 1/2 (\beta_A^0 + \beta_B^0) (S_{\mu\nu}^{\sigma} + 0,585 S_{\mu\nu}^{\pi}). \quad (11)$$

Одноцентровые интегралы кинетической энергии электронов рассчитывались по формуле [26]:

$$E_{kk} = 1/2 (I_p^A + I_p^B) + (Z_A - 1/2) \gamma_{AA}. \quad (12)$$

Длины связей ароматических или гетероароматических циклов, принятые в расчетах методом INDO/S, взяты из работы [30]. В методе PPP/S-CI для бензольного цикла валентные углы задавались равными  $120^\circ$ , а для пятичленного цикла (фурановый, тиофеновый, оксазольный) —  $108^\circ$ .

Длины связей на каждом итерационном шаге уточнялись в соответствии с их зависимостью от порядков связей [26]:

$$r_{\mu\nu} = L_{\mu\nu} + M_{\mu\nu} P_{\mu\nu}. \quad (13)$$

Для связанных атомов вместе с длинами связей пересчитывались интегралы  $\gamma_{\mu\nu}$  и  $\beta_{\mu\nu}$ . Для несвязанных атомов все  $\beta_{\mu\nu}$  полагались равными нулю, а величины  $\gamma_{\mu\nu}$  оставались неизменными. Метильная группа представлялась в виде эффективного гетероатома. Основные результаты экспериментов и расчетов приведены в табл. 1—6 и на рис. 1—4.

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1. Направленность электрофильного замещения и индексы реакционной способности в основном состоянии

Полученные нами данные показывают, что оксазольное ядро в 2-арил-, гетарилоксазолах ведет себя по отношению к электрофильным агентам подобно активированным пятичленным гетероароматическим системам с одним гетероатомом: бромруется бромом без катализатора, нитруется мягким агентом, каким является тетрафторборат N-нитропиколина, а также формилируется по Вильсмейеру [11, 12].

Изменение направленности электрофильного замещения при переходе от свободного основания PO к протонированной форме или водородносвязанному комплексу PO—протонная кислота (PO—HAp) связано со значительным понижением электронной плотности особенно в положении 5, что несмотря на вынужденное различие в растворителях отчетливо проявляется в спектрах ПМР [12]. Сходные эффекты наблюдаются и при протонировании 2-метилтиазола (2-Me-T) и 2-фенилтиазола (PT) [31]. Комплексообразование с  $AlCl_3$  вызывает качественно тот же эффект, что и протонирование азоциклов.

2-Фенилтиазол в отношении электрофильных агентов ведет себя подобно оксазольному аналогу, но значительно менее активен. Последнее подтверждается при нитровании эквимольной смеси PO и PT тетрафторборатом N-нитропиколина в ацетонитриле, что исключает протонирование [12]. При конкурирующем нитровании эквимольных смесей PO и PT в концентрированной  $H_2SO_4$ , которое направляется в бензольное кольцо, более активным оказался PT. Отметим, что найдены условия, приводящие к высоким выходам как 2-(нитрофенил)тиазолов, так и 2-(нитрофенил)оксазолов. Существенно, что соотношение изомеров, образующихся при нитровании PO и PT в серной кислоте, сильно отличается. Если для PT нитрование направляется в *para*-положение (соотношение *o*-, *m*- и *n*-изомеров 3 : 8 : 89), то PO нитруется преимущественно в *meta*-положение [12]. Таким образом, протонированный по атому азота оксазольный цикл является более сильным электроноакцепторным заместителем, чем протонированный тиазольный цикл.

Данные табл. 1, в которой представлены рассчитанные методом PPP/S-CI индексы свободной валентности (FV) и граничные электронные плотности (FED) для азоциклических молекул, отвечающие трем типам реакций — электрофильного, FED(E), нуклеофильного, FED(N) и радикального замещения, FED(R), указывают на некоторую сходимость результатов при значительном различии роли атомов углерода для отмеченных типов реакций. В случае оксазольного цикла только атомы углерода могут проявлять химическую активность: для атомов C(2), C(4) и C(5) индексы FV равны 0,482, 0,498 и 0,386 соответственно. Для реакций электрофильного замещения наибольший индекс относится к атому

Индексы реакционной способности соединений ряда оксазола и тиазола

Соединение	Индекс*	O(1)	C(2)	N(3)	C(4)	C(5)	C(1')	C(2')	C(3')	C(4')	C(5')	C(6')
Оксазол	FV	0,042	0,482	0,113	0,386	0,498						
	FED(E)	0,016	0,539	0,077	0,518	0,851						
	FED(N)	0,331	0,856	0,226	0,068	0,518						
	FED(R)	0,173	0,698	0,152	0,293	0,684						
2-Метилноксазол	FV	0,123	0,199	0,197	0,532	1,379						
	FED(E)	0,030	0,397	0,230	0,853	0,098						
	FED(N)	0,286	0,777	0,083	0,853	0,078						
	FED(R)	0,158	0,587	0,156	0,712	0,088						
2-Фенилоксазол	FV	0,063	0,243	0,139	0,385	0,507	0,166	0,423	0,396	0,407	0,396	0,423
	P(E)	0,021	0,310	0,139	0,277	0,581	0,165	0,133	0,019	0,205	0,032	0,117
	P(N)	0,122	0,219	0,191	0,000	0,162	0,379	0,174	0,084	0,403	0,046	0,219
	P(R)	0,071	0,265	0,165	0,139	0,372	0,272	0,154	0,052	0,304	0,039	0,168
2-Фенилтиазол	FV	0,573	0,351	0,168	0,416	0,639	0,147	0,429	0,396	0,409	0,395	0,428
	FED(E)	0,022	0,248	0,222	0,300	0,626	0,147	0,110	0,020	0,177	0,023	0,106
	FED(N)	0,044	0,458	0,305	0,035	0,291	0,190	0,171	0,033	0,268	0,023	0,183
	FED(R)	0,033	0,353	0,263	0,167	0,458	0,168	0,141	0,027	0,222	0,023	0,144
Комплекс PO—HAn	FV	0,010	0,334	-0,821	0,520	0,509	0,147	0,433	0,396	0,411	0,395	0,430
	FED(E)	0,069	0,155	0,028	0,553	0,709	0,136	0,094	0,012	0,144	0,032	0,066
	FED(N)	0,179	0,582	0,107	0,084	0,048	0,198	0,199	0,044	0,310	0,016	0,233
	FED(R)	0,124	0,369	0,068	0,318	0,379	0,167	0,146	0,028	0,227	0,024	0,151

\* FV—индекс свободной валентности, FED (E), FED (N) и FED (R)—граничные электронные плотности для электрофильного, нуклеофильного и радикального замещения.

$C_{(5)} - FED(E) = 0,851$ , для нуклеофильного замещения — к атому  $C_{(2)} - FED(N) = 0,856$  и для радикального замещения — к атомам  $C_{(2)}$  и  $C_{(5)} - FED(R) = 0,698$  и  $0,684$ . В реакциях электрофильного замещения роль атома  $C_{(4)}$  невелика —  $FED(E) = 0,077$ .

В случае молекулы 2-Ме-О наивысшие индексы FV имеют метильная группа 2-Ме и атом  $C_{(5)} - FV = 1,379$  и  $0,532$  соответственно. Оценка по максимальной граничной электронной плотности приводит к выводу о высокой активности положений 5 и 2: для  $C_{(5)}$  и  $C_{(2)}$   $FED(E) = 0,853$  и  $0,853$ ,  $FED(N) = 0,397$  и  $0,777$ ,  $FED(R) = 0,712$  и  $0,587$  соответственно.

В случае молекул PO и PT атомам углерода бензольного и азоцикла отвечают сильно различающиеся индексы (табл. 1). Для реакций электрофильного замещения 2-фенилоксазола максимальные индексы имеет атом  $C_{(5)}$ :  $FV = 0,507$  и  $FED(E) = 0,581$ ; с этим атомом могут конкурировать  $C_{(2)}$  и  $C_{(4)}$  —  $FV = 0,243$ ,  $FED(E) = 0,310$  и  $FV = 0,385$ ,  $FED(E) = 0,277$  соответственно, а также  $C_{(2')}$ ,  $C_{(3')}$ ,  $C_{(4')}$  и  $C_{(5')}$  ( $FV = 0,396...0,423$ ). В реакциях нуклеофильного и радикального замещения возможна конкуренция с атомами бензольного цикла: для  $C_{(1')}$  и  $C_{(4')}$   $FED(N) = 0,379$  и  $0,403$  соответственно, а для  $C_{(5)}$ ,  $C_{(1')}$  и  $C_{(4')}$   $FED(R) = 0,372$ ;  $0,272$  и  $0,304$ . В случае протонированной формы PO—HAp индексы максимальны для атомов оксазольного цикла  $C_{(4)}$  и  $C_{(5)} - FV = 0,520$  и  $0,509$  и несколько меньше для атомов бензольного цикла  $C_{(2')}$ ,  $C_{(3')}$ ,  $C_{(4')}$ ,  $C_{(5')}$  и  $C_{(6')}$ :  $FV = 0,423$ ,  $0,396$ ,  $0,407$ ;  $0,396$  и  $0,423$  соответственно. Для реакций электрофильного замещения максимальные индексы имеют атомы  $C_{(4)}$  и  $C_{(5)}$ :  $FED(E) = 0,553$  и  $0,709$ , причем остальные атомы существенно уступают по величине этих индексов. Относительно реакций нуклеофильного и радикального замещения наибольшими индексами обладает атом  $C_{(2)}$  —  $FED(N) = 0,582$  и  $FED(R) = 0,369$ , но прочие атомы могут с ним конкурировать. Видно, что при протонировании атома азота и дезактивации азоцикла направленность реакций может изменяться.

## 2.2. Сопоставление результатов квантово-химических расчетов с данными ЯМР

Электронные плотности и их изменения в исследованных молекулах при комплексообразовании с  $AlCl_3$  и протонировании проанализированы на основе сопоставления спектров ЯМР  $^{13}C$  с результатами квантово-химических расчетов методами PPP/S-CI [9], CNDO/2 [31] и INDO/S-CI [19], подобные сопоставления проведены также в данной работе. Параметры спектров ЯМР  $^{13}C$  приведены в работе [31]. Изменения значений химических сдвигов  $\delta_i$   $^{13}C$  ядер углерода показывают, что при протонировании и комплексообразовании с  $AlCl_3$  как для PO, так и для PT наблюдается дезэкранирование углеродных атомов в положениях 2 и 5 и, напротив, усиление экранирования  $C_{(4)}$ . Кроме того, при переходе от свободных оснований к продуктам протонирования и комплексам с  $AlCl_3$  характерным образом изменяются химические сдвиги атомов углерода бензольного кольца: увеличиваются для *o*-C, *m*-C, *n*-C и уменьшаются для замещенного *ипсо*-C.

Хотя иногда допускается возможность образования комплексов по атому кислорода азоцикла, но, как показывают расчеты [31], такое O-протонирование энергетически невыгодно, а переход от вакуума к поляризуемому диэлектрику еще более увеличивает энергетическую невыгодность. Сопоставление химических сдвигов  $^{13}C$  и полных зарядов  $\rho_{Lz}^{oi}$  показывает, что увеличение  $\delta_i$   $^{13}C$  для  $C_{(5)}$  и при протонировании, и при комплексообразовании обусловлено делокализацией положительного заряда по ароматической системе гетероцикла как в PT, так и в PO. При этом делокализация положительного заряда наблюдается не только по

ароматической системе гетероцикла, но и по атомам бензольного кольца. Однако гетероцикл, атом азота которого непосредственно связан с кислотой Льюиса, дезактивируется при комплексообразовании сильнее, чем бензольное ядро, что приводит к изменению направленности электрофильного замещения — к атаке не гетероцикла, а бензольного кольца.

С рассмотренной дезактивацией гетероцикла и изменением направленности электрофильного замещения хорошо согласуются дезэкранирование и увеличение положительного заряда на атоме С(5), по которому направляется электрофильная атака свободного основания. При этом поведение соответствующих фенил- и метилзамещенных азолов совершенно аналогично и сами химические сдвиги в одних и тех же положениях гетероцикла достаточно близки [31].

С учетом линейной корреляции между изменениями химических сдвигов  $n$ -С по сравнению с незамещенным бензолом  $\Delta\delta_r$  и электрофильными константами заместителей  $\sigma_r^+$  в работе [31] были рассчитаны величины  $\sigma_r^+$  непротонированных и протонированных 2-оксазольного и 2-тиазольного остатков как заместителей. Если влияние непротонированных остатков на реакционную способность сравнительно невелико и практически одинаково ( $\sigma_r^+ = +0,3$ ), то протонирование приводит к значительной дезактивации бензольного кольца, которая заметно выше для РО ( $\sigma_r^+ = 1,1$ ), чем в случае РТ ( $\sigma_r^+ = 1,0$ ). Это также согласуется с описанным конкурирующим нитрованием РО и РТ в концентрированной  $H_2SO_4$ .

### 2.3. Зависимость спектрально-флуоресцентных характеристик азолов от структуры молекул

По данным рентгеноструктурного анализа, неконденсированные системы, построенные из непосредственно связанных ароматических и(или) гетероароматических циклов, в кристаллическом состоянии планарны (симметрия молекул не выше, чем  $C_s$ ), но в парах и растворах в основном состоянии возможны конформеры с углом между циклами  $35...45^\circ$  [32]. В условиях записи УФ спектры поглощения молекул являются суммарными для всех типов конформеров [39].

Для моноциклов экстинкция растворов не превышает  $\epsilon_{abs}^{max} = (5-8) \cdot 10^{-3} M^{-1} \cdot cm^{-1}$ , но уже в УФ спектрах бициклических молекул РО, ТО в растворах и парах наблюдается одна интенсивная и широкая длинноволновая полоса поглощения (ДПП), экстинкция которой  $\epsilon_{abs}^{max} = (25-43) \cdot 10^{-3} M^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Поэтому резко (до  $\sigma_{13}^{max} \approx 10^{-16} cm^2$ ) увеличивается сечение поглощения в максимуме ДПП (табл. 2). При замене атома О на S (переход от 2-фенилоксазола к 2-фенилтиазолу) наблюдаются bathochromic сдвиги полос ДПП и флуоресценции. Стоксов сдвиг  $\Delta\lambda_{ST}$  растет от 45 и 46 до 64 и 68 нм соответственно и частота 0—0-перехода уменьшается на  $2000 cm^{-1}$  (табл. 2).

С увеличением числа подсистем одной или разной электронной природы в молекуле, т. е. при переходе от моно- к бициклическим соединениям, параметры  $\epsilon_{abs}^{max}$  и  $\sigma_{13}^{max}$  изменяются на несколько порядков по величине, а квантовый выход флуоресценции ( $\gamma$ ), хотя и остается очень малым, возрастает более чем на два порядка — от  $\gamma \approx 0,0001$  до  $0,01...0,04$ . Видно, что как изменение природы азоцикла, так и увеличение числа циклов в молекуле до двух приводят к повышению константы скорости интеркомбинационной конверсии  $k_{ST}$  от  $\approx 1 \cdot 10^{10}$  до  $\approx 0,5 \cdot 10^9 s^{-1}$  и соответствующему снижению константы скорости излучательного распада  $k_{fl}$  от  $\approx 1 \cdot 10^6$  (моноциклы) до  $\approx 1 \cdot 10^8 s^{-1}$  (бициклы). Сечение вынужденного испускания ( $\sigma_{13}^{osc}$ ) не превышает  $0,3 \cdot 10^{-18} cm^2$  (табл. 2).



Оптические характеристики молекул в растворах (экспериментальные значения) и в свободном состоянии (по данным расчетов методами INDO/S и PPP/S)

Соединение	Растворитель (расчетный метод)	$\nu_{abs}^{max}$ , см <sup>-1</sup>	$\lambda_{abs}^{max}$ , нм	$\nu_f^{max}$ , см <sup>-1</sup>	$\lambda_f^{max}$ , нм	$\nu_{00}$ , см <sup>-1</sup>	$\lambda_{00}$ , нм	$\gamma$	$\epsilon_{abs}^{max} \cdot 10^3$ , М <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$k_f \cdot 10^9$ , с <sup>-1</sup>	$k_{ST} \cdot 10^9$ , с <sup>-1</sup>	$\sigma_{13}^{max} \cdot 10^{-16}$ , см <sup>2</sup>	$\sigma_{31}^{osc} \cdot 10^{-16}$ , см <sup>2</sup>
Бензол	Гептан	55556, 50000, 43478... 38462	180, 200, 230...260	—	—	—	—	0,0001	0,002	~0,001	~0,1	<<0,0001	~0,0001
2-Метил-оксазол	Циклогексан	48076	208	—	—	—	—	0,0001	0,007	~0,001	~0,1	<<0,0001	~0,0001
2-Фенил-оксазол (PO)	Циклогексан	38022	263 264	32467	308 310	35250	284	0,01	23,6 42,1	0,005	0,50	0,9	0,0028
	Этанол—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	37878 36764	272	32258 29761	336	35070 32895	285 301	0,01 0,01	43,2	0,005 0,004	0,52 0,40	1,6 16,6	0,0013 0,0015
2-Фенил-тиазол (PT)	(INDO/S-CI) (PPP/S-CI)	36900 41841	271 239	35971 35335	278 283	34100 38080	293 263	0,001 0,001	25,0 25,0	0,001 0,001	0,56 0,68	9,60 9,8	0,0007 0,0005
	Циклогексан Этанол—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	36764 36496 33783	272 274 296	29761 29239 28409	336 342 356	33260 32900 30937	315 304 326	0,01 0,03 0,01	27,2 31,3 34,1	0,005 0,001 0,002	0,13 0,10 0,12	1,05 1,21 1,31	0,002 0,001 0,001
	(INDO/S-CI) (PPP/S-CI)	36363 37037	275 270	29411 29940	340 334	32895 33410	304 299	0,003 0,002	25,0 25,0	0,001 0,001	0,15 0,58	0,96 0,96	0,0007 0,0008

\* Приведены следующие характеристики молекул:

$\lambda_{abs}^{max}$  ( $\nu_{abs}^{max}$ ),  $\lambda_f^{max}$  ( $\nu_f^{max}$ ),  $\lambda_{00}$  ( $\nu_{00}$ ) — длины волн и частоты максимумов УФ поглощения, флуоресценции, электронного 0—0-перехода;

$\epsilon_{abs}^{max}$  — коэффициент экстинкции в максимуме длинноволновой полосы УФ поглощения;

$\gamma$  — квантовый выход флуоресценции;

$k_f$ ,  $k_{ST}$  — константы скорости излучательного распада и интеркомбинационной конверсии;

$\sigma_{13}^{max}$  и  $\sigma_{31}^{osc}$  ( $\sigma_{31}^f$ ) — сечения поглощения и вынужденного испускания.

В ряду растворителей (циклогексан, толуол, этанол, ДМФА, ДМСО, диэтиленгликоль) с увеличением диэлектрической постоянной и вязкости или способности к ассоциации наблюдается заметный bathochromный сдвиг ДПП на  $\lambda_{abs}^{max} = 1...3$  нм и полосы флуоресценции на  $\lambda_{osc,fl}^{max} = 2...10$  нм при незначительном изменении величин  $\gamma$ ,  $k_{fl}$  и  $k_{ST}$ . Сечение  $\sigma_{31}^{osc,max}$  также мало изменяется в разных растворителях. Бициклические молекулы в растворах не генерировали излучение и хотя плотность мощности импульса УФ лазерной накачки (без ослабления потока фотонов) составила более  $35$  мВт/см<sup>2</sup> [15, 18] наблюдалась лишь слабо интенсивная флуоресценция (при этом несколько более интенсивная для серусодержащих соединений). Таким образом, вследствие высоких скоростей интеркомбинационной конверсии изучаемые молекулы только эффективно преобразуют энергию накачки в тепловую и в них заселяются триплетные состояния.

В условиях протонирования молекул РО и РТ значение коэффициента экстинкции по-прежнему остается высоким:  $\varepsilon_{abs}^{max} = (34...43) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , но наблюдается заметное bathochromное смещение ДПП в УФ спектрах поглощения и полос флуоресценции. В случае образования в смеси этанол—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> устойчивых форм РО—НАп и РТ—НАп\* bathochromные смещения ДПП составляют 8 и 28 нм и полос  $\lambda_{osc,fl}^{max}$  — 22 и 14 нм соответственно. Видно, что в случае РО—НАп сдвиг полосы  $\lambda_{osc,fl}^{max}$  в 3,5 раза больше, чем полосы  $\lambda_{abs}^{max}$ , а для аддукта РТ—НАп аналогичный сдвиг в 1,57 раза меньше. При этом bathochromный сдвиг полосы  $\lambda_{osc,fl}^{max}$  для РО—НАп в два раза больше, чем для РТ—НАп (по сравнению с растворами в этаноле). В соответствии с данными работы [18] такое поведение полос  $\lambda_{abs}^{max}$  и  $\lambda_{osc,fl}^{max}$  обусловлено изменением характера локализации электронного возбуждения на активных группах атомов, ответственных за наиболее интенсивные колебательные прогрессии в оптических спектрах молекул РО и РТ в различных агрегатных средах. Поэтому требуется подробный анализ распределения электронной плотности по атомам и связям в возбужденных состояниях молекул, влияющего на характеристики их переходов под действием возмущений среды.

#### 2.4. Структура возбужденных состояний и характеристики переходов

На рис. 1—4 представлены уровни энергии возбужденных электронных синглетных ( $S_i^*$ ) и триплетных ( $T_j$ ) состояний молекул бензола (Р), оксазола (О), РО и РТ. Из данных, приведенных в работе [17], видно, что для бензола (все состояния  $\pi\pi^*$ -типа) переходы с нижних состояний  $S_{1,2}^*$  запрещены по симметрии (симметрия бензола  $D_{6h}$ ) и разрешены переходы с высокорасположенных состояний  $S_{3,4}^*$  с силой осциллятора  $f_e^{osc} = 1,198$  (рис. 1). Переходы  $S_{1/2}^* \rightarrow S_0$  осуществляются с МО  $\psi_2$  на  $\psi_4$  и с  $\psi_2$  на  $\psi_5$ . Разложения МО по АО с коэффициентами не меньше 0,097 по абсолютной величине представлены ниже.

$$\begin{aligned}\psi_2 &= \psi_{HZ} = 0,279\varphi_2 + 0,298\varphi_5 + 0,577\varphi_6, \\ \psi_4 &= \psi_{VIRT} = 0,369\varphi_1 + 0,200\varphi_3 + 0,369\varphi_5 + 0,200\varphi_6, \\ \psi_5 &= \psi_{VIRT} = 0,444\varphi_1 + 0,097\varphi_2 + 0,097\varphi_4 + 0,044\varphi_5.\end{aligned}$$

В электронный переход  $S_3^* \rightarrow S_0$  вовлечены МО  $\psi_3$  и  $\psi_4$  и ему отвечает величина

\* Образование указанных форм достигалось при увеличении содержания конц. серной кислоты до прекращения изменения спектрально-люминесцентных характеристик. Природа образующегося аддукта (водородносвязанный комплекс или ионная пара) требует дополнительного изучения.

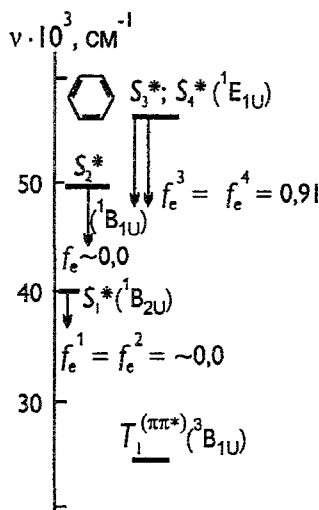


Рис. 1. Схема возбужденных синглетных ( $S_i^*$ ) и триплетных ( $T_i$ ) состояний и переходов молекулы бензола. Стрелками указаны силы осцилляторов переходов  $S_i^* \rightarrow S_0$

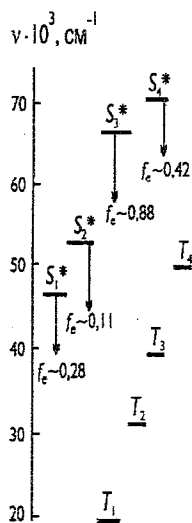


Рис. 2. Схема возбужденных синглетных ( $S_i^*$ ) и триплетных ( $T_i$ ) состояний и переходов молекулы оксазола. Стрелками указаны силы осцилляторов переходов  $S_i^* \rightarrow S_0$

$$|\psi_{\text{HZ}} - \text{VIRT} = \psi_3 \rightarrow 4|^2 = 0,5, \text{ а переходу } S_4^* \rightarrow S_0$$

$$|\psi_{\text{HZ}} - \text{VIRT} = \psi_2 \rightarrow 4 + \psi_2 \rightarrow 5|^2 = (0,5 + 0,5) = 1.$$

Триплетный переход  $T_1 \rightarrow S_0$  описывается вкладами  $2 \rightarrow 5$  ( $|\psi_{\text{HZ}} - \text{VIRT}|^2 = 0,446$ ),  $3 \rightarrow 4$  ( $|\psi_{\text{HZ}} - \text{VIRT}|^2 = 0,446$ ), и  $3 \rightarrow 5$  ( $|\psi_{\text{HZ}} - \text{VIRT}|^2 = 0,108$ ). Таким образом, в свободном бензоле для МО характерно альтернирование.

Из данных, приведенных на рис. 2, следует, что в молекуле оксазола флуоресцентный переход  $S_1^* \rightarrow S_0$  разрешен по симметрии, причем  $f_e^{\text{osc}} = 0,283$  и  $\nu_{0-0}^{\text{osc}} = 49720 \text{ см}^{-1}$ , а  $|\psi_{\text{HZ}} - \text{VIRT}|^2 = 0,835$ . Разложение МО 3 и 4 по АО следующее:

$$\psi_3 = \psi_{\text{HZ}} = 0,519\phi_1 + 0,196\phi_4 + 0,088\phi_5, \quad \psi_4 = \psi_{\text{VIRT}} = 0,654\phi_1 + 0,509\phi_2.$$

Для флуоресцентного перехода  $S_1^* \rightarrow S_0$  молекулы 2-Ме-О из-за наличия метильной группы  $f_e^{\text{osc}} = 0,436$  (вдвое выше) и  $\nu_{0-0}^{\text{osc}} = 49768 \text{ см}^{-1}$  (малый рост). Коэффициент одноэлектронного перехода  $|\psi_{\text{HZ}} - \text{VIRT}|^2 = 0,918$ , а разложение МО 4 и 5 по АО в данном случае следующее:

$$\psi_4 = \psi_{\text{HZ}} = 0,443\phi_4 + 0,653\phi_5 + 0,221\phi_6, \quad \psi_5 = \psi_{\text{VIRT}} = 0,623\phi_2 + 0,534\phi_5.$$

Расчеты указывают на закономерный рост  $\sigma\pi$ -электронной энергии (полной связевой энергии) в ряду бензол—оксазол—2-метилоксазол:  $E_{\sigma\pi}^{\text{bond}} \approx -77,03; -100,82$  и  $-150,48$  эВ, а отношение  $\sigma$ - и  $\pi$ -вкладов  $\approx 2,2; 1,98$  и  $1,7$  эВ соответственно (табл. 3). При этом множитель сольватации увеличивается:  $M_0^{\text{solv}} = 1,19$  и  $\approx 1,38$  эВ (соответственно для молекул О и 2-Ме-О).

При переходе к бициклическим молекулам РО и РТ для полной связевой энергии имеем  $E_{\sigma\pi}^{\text{bond}} = -63,21$  и  $-58,97$  эВ, а для соотношения  $E_{\sigma}^{\text{bond}}/E_{\pi}^{\text{bond}} \approx -2,23$  и  $2,5$  соответственно. Таким образом, во всех случаях вклад  $\sigma$ -составляющей в полную энергию молекулы и ее связей преобладает.

Энергетические характеристики (эВ) молекул по данным метода PPP

Соединение	Электронная энергия	$\pi$ -Связевая энергия	$\sigma$ -Связевая энергия	Полная связевая энергия	Энергия атомизации	Множитель сольватации в основном состоянии молекулы
Бензол	-77,03	-10,07	-22,03	-32,09	-32,10	
Оксазол	-100,80	-8,95	-17,63	-26,57	-26,57	
2-Метилноксазол	-150,48	-10,6	-17,69	-28,29	-28,29	1,379
2-Фенилноксазол	-178,41	-19,57	-43,64	-63,21	-63,21	1,159
2-Фенилтиазол	-165,25	-16,83	-42,13	-58,97	-58,97	0,256
Комплекс PO—HAp	-190,5	-23,79	-43,78	-67,58	-67,58	3,610

Для флуоресцентного перехода молекулы PO получены  $\nu_{0-0}^{osc} = 38080 \text{ см}^{-1}$ ,  $f_e^{osc} = 0,8$  (метод PPP/S-CI) и  $\nu_{0-0}^{osc} = 34100 \text{ см}^{-1}$ ,  $f_e^{osc} = 0,63$  (метод INDO/S-CI) (для формы PO—HAp\*:  $\nu_{0-0}^{osc} = 33160 \text{ см}^{-1}$ ,  $f_e^{osc} = 0,76$ ), а для молекулы PT  $\nu_{0-0}^{osc} = 33410 \text{ см}^{-1}$  и  $f_e^{osc} = 0,71$  (метод PPP/S-CI). Таким образом, при замене атома O на S происходит изменение энергии многоатомной системы и сильный bathochromный сдвиг частоты электронного 0—0-перехода на  $\nu_{0-0}^{osc} = 4700 \text{ см}^{-1}$ , а при протонировании — на  $\nu_{0-0}^{osc} = 4670 \text{ см}^{-1}$  [33]. Флуоресцентные переходы одноконфигурационные и разложения MO по АО для молекулы PO следующие:

$$\begin{aligned}\psi_6 &= \psi_{HZ} = 0,372\varphi_4 + 0,539\varphi_5 + 0,288\varphi_6 + 0,258\varphi_7 + 0,242\varphi_{11}, \\ \psi_7 &= \psi_{VIRT} = 0,331\varphi_2 + 0,014\varphi_4 + 0,285\varphi_6 + 0,534\varphi_7 + 0,449\varphi_9,\end{aligned}$$

для комплекса PO—HAp:

$$\begin{aligned}\psi_6 &= \psi_{HZ} = 0,526\varphi_4 + 0,596\varphi_5 + 0,261\varphi_6 + 0,217\varphi_7 + 0,185\varphi_{11}, \\ \psi_7 &= \psi_{VIRT} = 0,539\varphi_2 + 0,205\varphi_4 + 0,261\varphi_6 + 0,217\varphi_7 + 0,394\varphi_9,\end{aligned}$$

для молекулы PT:

$$\begin{aligned}\psi_6 &= \psi_{HZ} = 0,149\varphi_1 + 0,390\varphi_3 + 0,132\varphi_4 + 0,292\varphi_7 + 0,128\varphi_8 + 0,108\varphi_{10} + \\ &+ 0,149\varphi_{11}, \\ \psi_7 &= \psi_{VIRT} = 0,387\varphi_4 + 0,559\varphi_5 + 0,271\varphi_6 + 0,235\varphi_7 + 0,230\varphi_{11}.\end{aligned}$$

Таким образом, для бициклических молекул при разложении MO по АО в HOMO (ВЗМО) основной вклад вносит атом углерода в положении 5 оксазольного цикла, а в LUMO (НОМО) — атомы C(2) и C(4) и атом углерода в пара-положении бензольного цикла.

\*Эффект протонирования в рамках метода PPP выявлялся путем подбора параметров, отражающих изменение координации атома N таким образом, чтобы вычисленные фотофизические характеристики согласовывались с экспериментальным спектром PO в этаноле в присутствии конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (см. выше).

## 2.5. Сравнительная оценка реакционной способности и свойства возбужденных состояний и переходов

### 2.5.1. Оценка флуоресцентных характеристик

В соответствии с данными работы [18] разные спектральные сдвиги полос при  $\lambda_{abs}^{max}$ ,  $\lambda_{0-0}$  и  $\lambda_{osc}^{max}$  в оптических спектрах азоциклических соединений свидетельствуют об изменении природы электронно-колебательного взаимодействия валентных связей в нижних возбужденных состояниях молекул РО и РТ, что в свою очередь должно сказываться на характере локализации электронной плотности в основном состоянии.

Из рис. 3 и 4 видно, что в спектрах УФ поглощения РО и РТ проявляется несколько разных по интенсивности и поляризации электронных переходов  $S_0 \rightarrow S_{1...6}$ . Отличия в силе осцилляторов ( $f_{ij}$ ) и частотах ( $\nu_i^*$ ) переходов  $S_0 \rightarrow S_{1...6}$  определяются в величинах зарядов ( $\sum q_i$ ), индексов локализации ( $\sum L_i$ ), порядков связей ( $\Delta p_{\mu\nu}$ ) на атомах, связях и циклах в электронных возбужденных состояниях  $S_i^*$  и  $T_j$ . Подробное рассмотрение свойств высоковозбужденных состояний не входит в задачи данной работы, однако основные закономерности изменения отмеченных характеристик четко прослеживаются при анализе данных табл. 4—6.

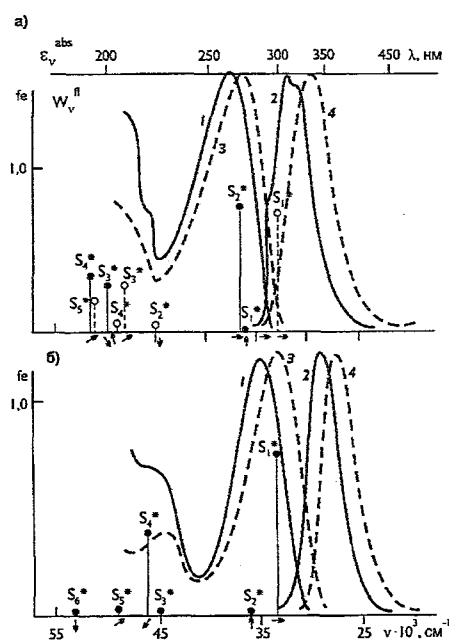


Рис. 3. Спектры УФ поглощения  $\epsilon \nu^{abs}$  (1, 3) и флуоресценции  $\omega \nu^f$  (2, 4) 2-фенилоксазола (а) и 2-фенилиазола (б) в этаноле (1, 2) и смеси этанол— $H_2SO_4$  (3, 4). Вертикальными линиями обозначены силы осцилляторов ( $f_e$ ) электронных переходов  $S_0 \rightarrow S_n^*$ , рассчитанные методом PPP/S для свободных оснований РО и РТ (сплошные линии) и аддукта РО-НАп (пунктирные линии). Под вертикальными линиями указаны стрелками поляризации электронных переходов.

Стрелка вдоль оси абсцисс означает, что электронный переход поляризован вдоль оси молекулы, в противном случае — под углом

Заряды на атомах, азольном цикле ( $\Sigma q$ ), дипольные моменты  $d$  и сольватационные множители  $M^*$ 

Соединение	$\Sigma. c.^2$	O(1)	C(2)	N(3)	C(4)	C(5)	C(1')	C(2')	C(3')	C(4')	C(5')	C(6')	$\Sigma q$	$d, D$	$M_O^{soln}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Оксазол	$S_0$	0,223	-0,254	-0,468	0,314	0,185								2,96	1,191
	$S_1^*$	0,296	0,192	-0,093	-0,219	-0,176								5,32	-2,494
	$S_2^*$	0,330	-0,078	-0,032	0,043	-0,262								3,84	-1,427
	$S_3^*$	0,539	-0,092	-0,050	-0,208	-0,188								1,40	-1,272
	$S_4^*$	0,855	-0,271	-0,375	-0,002	-0,207								3,80	-3,051
	$S_5^*$	0,926	0,128	-0,423	-0,439	-0,192								3,38	-3,870
	$T_1$	0,193	-0,018	-0,231	-0,081	-0,061								1,79	-0,647
	$T_2$	0,308	0,068	-0,351	-0,127	0,103								4,23	-1,725
	$T_3$	0,568	-0,444	-0,286	0,276	-0,114								4,29	-4,490
	$T_4$	0,541	0,064	0,102	-0,321	-0,386								5,11	-3,880
	$T_5$	0,536	-0,163	-0,177	0,020	-0,216								3,05	-3,039
$T_6$	0,023	0,082	-0,499	-0,440	-0,167								3,38	-3,870	
2-Фенил- оксазол	$S_0$	0,328	0,031	-0,270	0,002	-0,094	-0,012	-0,017	0,005	0,005	0,000	-0,013	-0,003	2,86	1,159
	$S_1^*$	0,317	0,003	-0,274	0,024	-0,054	-0,019	0,108	-0,043	0,000	0,032	-0,123	0,045	2,07	-1,455
	$S_2^*$	0,274	0,030	-0,325	0,126	0,099	-0,083	-0,114	0,032	-0,048	-0,043	0,052	0,203	5,80	-1,552
	$S_3^*$	0,287	-0,008	-0,287	0,120	-0,043	0,003	0,019	-0,022	0,013	0,040	-0,120	0,068	2,46	-1,306
	$S_4^*$	0,303	0,097	-0,270	0,087	0,063	-0,049	-0,089	0,002	-0,025	-0,096	-0,023	0,281	6,04	-1,514
	$S_5^*$	0,279	0,000	-0,182	-0,032	-0,119	0,009	0,060	0,002	0,002	-0,035	0,016	-0,054	2,28	-0,973
	$S_6^*$	0,344	-0,011	-0,219	0,019	0,015	-0,070	0,021	-0,019	-0,044	-0,008	-0,028	0,148	3,96	-1,428

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
2-Фенил- тиазол	$T_1$	0,287	0,017	-0,259	0,036	-0,062	-0,017	0,009	0,003	-0,000	0,001	-0,015	0,018	2,49	-1,126
	$T_2$	0,242	0,034	-0,254	0,058	-0,077	-0,011	0,016	0,005	0,002	0,000	-0,017	0,004	2,03	-0,905
	$T_3$	0,322	0,030	-0,273	0,008	-0,084	-0,034	0,023	0,022	-0,014	0,007	-0,008	0,004	2,75	-1,383
	$T_4$	0,324	0,064	-0,286	-0,037	-0,062	-0,015	0,048	-0,019	0,007	0,020	-0,045	0,004	3,07	-1,472
	$T_5$	0,331	0,028	-0,297	-0,084	0,027	-0,013	0,013	0,006	0,005	0,007	-0,022	0,026	3,64	-1,560
	$T_6$	0,321	0,032	-0,268	0,014	-0,071	-0,014	-0,005	0,063	0,033	-0,070	-0,032	0,196	2,04	-1,400
	$S_0$	0,066	0,140	-0,229	0,028	-0,037	-0,015	0,023	0,002	0,012	0,000	0,009	-0,032	1,80	0,256
	$S_1^*$	0,090	-0,017	-0,320	0,179	0,124	-0,021	0,002	-0,002	-0,007	0,007	-0,038	0,058	3,35	-0,779
	$S_2^*$	0,063	0,094	-0,251	0,034	-0,043	-0,033	0,028	0,050	-0,021	0,042	0,038	-0,103	2,82	-0,417
	$S_3^*$	0,807	-0,168	-0,268	0,004	-0,238	-0,032	-0,029	0,000	-0,026	0,005	-0,055	0,137	5,06	-3,907
	$S_4^*$	0,119	-0,078	-0,392	0,131	-0,012	0,115	-0,019	0,041	0,089	0,042	-0,038	-0,231	3,96	-1,079
	$S_5^*$	0,064	0,058	-0,239	0,085	0,047	0,025	-0,009	-0,016	0,045	-0,045	-0,015	0,016	1,58	-0,373
	$S_6^*$	0,073	0,124	-0,130	0,021	0,044	-0,095	0,065	-0,039	-0,062	-0,038	0,036	0,133	2,85	-0,280
	$T_1$	0,039	0,036	-0,217	0,091	0,025	-0,003	0,017	0,002	0,005	0,000	0,004	-0,026	1,09	-0,278
	$T_2$	0,064	0,143	-0,217	0,019	-0,035	-0,001	0,012	0,004	0,009	0,002	0,001	-0,027	1,74	-0,338
	$T_3$	0,068	0,100	-0,258	0,011	-0,023	-0,059	0,130	0,033	-0,044	0,078	-0,034	-0,102	2,61	-0,528
	$T_4$	0,070	0,103	-0,254	0,010	-0,016	-0,039	-0,018	0,062	-0,028	0,017	0,091	-0,087	2,91	-0,460
	$T_5$	0,120	0,073	-0,274	0,000	0,025	-0,016	0,020	0,012	0,017	0,022	-0,001	-0,056	2,55	-0,479
$T_6$	0,097	0,102	-0,221	0,038	-0,021	0,080	-0,078	-0,019	0,177	-0,079	-0,076	0,136	1,70	-0,570	

Комплекс PO-NAp	$S_0$	0,360	0,302	-0,778	0,169	-0,125	-0,036	0,057	0,008	0,029	-0,001	0,008	-0,072	5,37	3,610
	$S_1^*$	0,286	-0,015	-0,826	0,373	0,186	-0,005	0,070	-0,004	0,004	0,020	-0,076	0,004	5,93	-4,970
	$S_2^*$	0,327	0,189	-0,797	0,170	-0,116	-0,058	0,000	-0,105	-0,050	0,078	0,081	-0,226	6,80	-4,622
	$S_3^*$	0,270	0,085	-0,828	0,209	-0,043	0,130	0,020	0,062	0,125	0,058	-0,069	-0,306	7,10	-4,520
	$S_4^*$	0,335	0,130	-0,798	0,274	0,022	0,045	0,096	-0,027	0,116	-0,061	-0,055	-0,038	4,70	-4,670
	$S_5^*$	0,365	0,192	-0,784	0,274	0,020	-0,074	-0,034	-0,010	-0,041	-0,079	0,022	0,067	5,20	-4,840
	$S_6^*$	0,337	0,262	-0,795	0,340	0,110	-0,025	0,070	-0,087	0,052	-0,081	-0,079	0,254	7,90	-5,180
	$T_1$	0,343	0,167	-0,799	0,252	-0,024	0,011	0,032	0,009	0,013	0,006	-0,011	-0,061	5,02	-4,617
	$T_2$	0,318	0,071	-0,845	0,297	0,170	-0,036	0,044	0,009	0,004	-0,001	-0,031	0,011	6,00	-5,077
	$T_3$	0,321	0,416	-0,782	0,056	-0,104	-0,035	0,072	0,008	0,034	-0,001	0,015	-0,094	6,34	-4,836
	$T_4$	0,323	0,206	-0,798	0,158	-0,132	-0,170	0,152	0,159	-0,133	0,167	0,068	-0,243	7,24	-5,021
	$T_5$	0,341	0,253	-0,788	0,180	-0,107	0,001	0,054	0,018	0,001	0,037	-0,051	-0,121	5,69	-4,621
	$T_6$	0,364	0,264	-0,777	0,190	-0,098	0,111	-0,112	0,027	0,341	-0,156	-0,153	-0,058	5,25	-5,495

\* Для молекулы 2-метилоксазола в основном состоянии методом PPP/S получены следующие заряды на атомах: O(1) 0,287, C(2) 0,131, N(3) -0,374, C(4) -0,153, C(5) 0,110.

\*2 Электронное состояние.



Разность частот  $\nu_{abs}^{max}$ ,  $\nu_{00}$  и  $\nu_{fl}^{max}$  для растворов РО и РТ в циклогексане составляет соответственно 1258, 1010 и 3706  $\text{см}^{-1}$ . Существенно, что, по данным метода ЯМР  $^{13}\text{C}$ , наибольшие изменения химических сдвигов при замене атома кислорода на атом серы (при переходе от РО к РТ) имеют место именно для атомов азоциклов [31]. Рассмотрение результатов в табл. 2 и на рис. 1—4 показывает, что разность между определенной по оптическим спектрам УФ поглощения и флуоресценции и рассчитанной методами INDO/S-CI и PPP/S-CI частотой электронного 0—0-перехода для раствора РО в циклогексане (наиболее близко к оптическим характеристикам органических молекул в плотных парах [18]) составляет:  $\Delta\nu_{0-0} = \nu_{0-0}^{exp} - \nu_{0-0}^{teor} = 35250 - 34100 = 1150 \text{ см}^{-1}$  (INDO/S-CI) и  $38100 - 34100 = 4000 \text{ см}^{-1}$  (PPP/S-CI), а для РТ такая разность меньше:  $33260 - 32895 = 465 \text{ см}^{-1}$  (INDO/S-CI) и  $33260 - 33410 = -150 \text{ см}^{-1}$  (PPP/S-CI). Таким образом, энергия многоатомных молекул в свободном состоянии и в растворах различна, что следует из отличия коэффициентов сольватации электронных систем молекул РО и РТ (разд. 2. 4 и 2. 6).

При комплексообразовании и протонировании в растворе этанола наблюдается сильное bathochromное смещение 0—0-перехода: для РО и РО—HAn разность частот  $\Delta\nu_{0-0} = 35070 - 32895 = 2175 \text{ см}^{-1}$ , для РТ и РТ—HAn —  $32900 - 30937 = 1963 \text{ см}^{-1}$ . Отсюда следует, что при комплексообразовании и протонировании по атому азота в молекулах РО и РТ и образовании устойчивого аддукта изменение природы электронно-колебательного взаимодействия в РТ—HAn по сравнению с РО—HAn связано преимущественно с изменением локализации электронного возбуждения на азоцикле.

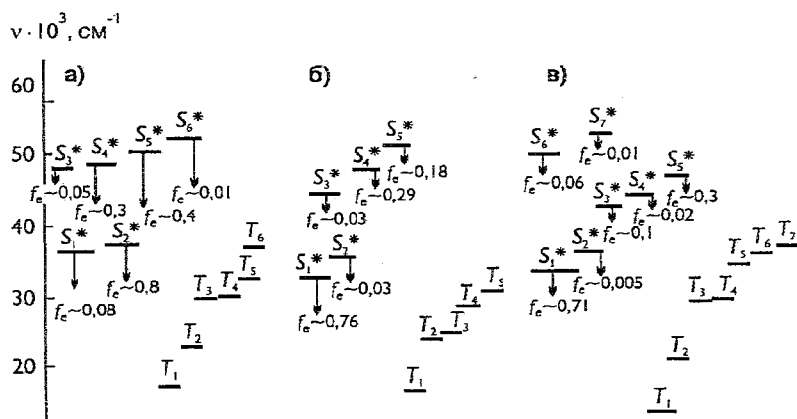


Рис. 4. Схемы возбужденных синглетных ( $S_i^*$ ) и триплетных ( $T_i$ ) состояний и переходов: а — 2-фениллоксазола; б — протонированной формы 2-фениллоксазола; в — 2-фенилтиазола. Стрелками указаны силы осцилляторов перехода  $S_i^* \rightarrow S_0$

### 2.5.2. Распределения зарядов

Многоатомную облученную молекулу можно представить в виде системы возбужденных электронных состояний  $S_i^*$  и  $T_j$ , в которых преобразование кванта энергии возбуждения описывается механизмами электронного, электронно-колебательного и спин-орбитального взаимодействий [18—20]. Поэтому мы рассмотрим электронную структуру широкого набора состояний  $S_i^*$  и  $T_j$  для рядов молекул. В табл. 4—6 представлены расчетные характеристики возбужденных синглетных и триплетных состояний оксазола, 2-фениллоксазола, 2-фенилтиазола и протонированного по атому азота 2-фениллоксазола.

В молекуле оксазола заряды  $q_e^*$  в состояниях  $S_1^*$  и  $T_1$  различаются не только по величине, но и по тенденции изменения. Например, в состоянии  $S_1^*$  наибольшие отрицательные заряды локализованы на атомах N(3) и C(2):  $q_e^* = -0,468$  и  $-0,254$ , а в состоянии  $T_1$  — на атомах C(2), N(3), C(4) и C(5):  $-0,018$ ,  $-0,231$ ,  $-0,081$  и  $-0,061$  соответственно. Распределение зарядов  $q_e^*$  в более высокорасположенных состояниях  $S_i^*$  и  $T_j$  существенно иное, чем в состояниях  $S_1^*$  и  $T_1$  (табл. 4), но практически всегда на атоме N(3) локализована избыточная электронная плотность. Таким образом, в условиях комплексообразования и протонирования оксазола возможно только одно место для атаки активным протоном — атом азота.

В состояниях  $S_1^*$  и  $T_1$  оксазола соответственно увеличивается и уменьшается дипольный момент (до 5,3 и 1,8 D по сравнению с  $d_0 = 3$  D в основном состоянии), а в более высокорасположенных состояниях  $S_i^*$  и  $T_j$  он растет более чем в два раза. Таким образом, при возбуждении в любое из состояний  $S_i^*$  и  $T_j$  оксазола происходит существенное увеличение вклада ориентационных эффектов (диполь-дипольный механизм) межмолекулярного взаимодействия. Отметим сильное повышение значения  $M_0^{solv}$  в триплетных состояниях и слабое — в синглетных, что свидетельствует о возрастании сольватационной способности  $\pi$ -электронной системы оксазола при возбуждении. Введение метильной группы приводит к увеличению значения  $d_0$  как в основном (до  $d_0 = 4,1$  D), так и в возбужденных электронных состояниях, а также множителя сольватации до  $M_0^{solv} = 1,38$  эВ.

Сравнительный анализ распределения зарядов  $q_e^*$  и  $\sum_i q_i^*$  по атомам и фрагментам в синглетных состояниях молекул РО и РТ указывает на то, что в результате замены атома О на S в цикле положительный заряд падает с 0,274...0,388 (атом O(1)) до 0,063...0,110 (атом S(1)), за исключением двух состояний  $S_3^*$  и  $S_{10}^*$ , где на атоме S(1)  $q_e^* = 0,807$  и 0,337. Наибольший отрицательный заряд  $-0,130$ ... $0,380$  локализован на атоме азота в любом из состояний  $S_i^*$  и  $T_j$ , но при этом валентно связанный с ним атом C(2) чаще всего заряжен положительно: 0,031...0,097 (РО) и 0,036...0,143 (РТ), т. е. для молекулы РТ величина  $q_e^*$  больше. Отрицательный заряд также локализован на атоме C(5) оксазольного или тиазольного цикла  $q_e^* = -0,070$  -  $-0,012$ , но при этом отмечается чередование изменений  $q_e^*$  в зависимости от номера возбужденных состояний  $S_i^*$  и  $T_j$ . В бензольных циклах изменения  $q_e^*$  в состояниях  $S_i^*$  и  $T_j$  существенно (на несколько порядков) меньше, чем в азоциклах (табл. 4). Для РО характерно, что при переходе к другой мультиплетности электронного состояния изменяется только величина переноса заряда на бензольный цикл (акцептор электронной плотности).

При возбуждении молекулы РТ заряд переносится с бензольного на азоцикл либо наоборот, в зависимости от спина возбужденного состояния. Например, тиазольный цикл является донором электронов в состоянии  $S_1^*$  ( $\sum_i q_i^* = 0,058$ ) и акцептором в состояниях  $S_0^*$  ( $\sum_i q_i^* = -0,032$ ) и  $T_1$  ( $\sum_i q_i^* = -0,026$ ), т. е. в состоянии  $T_1$  величина  $\sum_i q_i^*$  существенно меньше и флуоресцентный переход  $S_1^* \rightarrow S_0$  более делокализован, чем фосфоресцентный  $T_1 \rightarrow S_0$ .

В протонированной форме РО—НAn оксазольный цикл в состояниях  $S_0^*$  и  $T_1$  является акцептором электронов ( $\sum_i q_i^* = -0,072$  и  $-0,061$  соответственно), а в состоянии  $S_1^*$  практически электронейтрален ( $\sum_i q_i^* = 0,004$ ). Таким образом, только индивидуальные электронные характеристики атомов углерода в циклах определяют преимущественное направление протекания реакции.

Рассчитанные методом PPP/S числа локализации электронного возбуждения на атомах и азотике ( $\Sigma L_i$ , %)

Соединение	В. о.*	O(1)	C(2)	N(3)	C(4)	C(5)	C(1')	C(2')	C(3')	C(4')	C(5')	C(6')	$\Sigma L_i$
Оксазол	S <sub>1</sub> *	8,2	34,8	12,0	17,6	27,3							
	S <sub>2</sub> *	6,6	20,3	17,6	23,7	31,8							
	S <sub>3</sub> *	10,3	16,6	22,7	27,5	22,9							
	S <sub>4</sub> *	10,8	13,0	42,4	28,1	5,7							
	S <sub>9</sub> *	42,2	30,3	8,8	1,8	16,8							
	S <sub>10</sub> *	30,2	10,9	14,7	26,2	36,7							
	T <sub>1</sub>	7,7	27,9	7,8	19,9	36,7							
	T <sub>2</sub>	2,3	26,6	24,2	24,7	22,3							
	T <sub>3</sub>	23,0	24,7	26,2	18,9	7,2							
	T <sub>4</sub>	15,3	6,6	30,3	27,9	19,9							
2-Фенилоксазол	T <sub>9</sub>	25,3	27,3	15,1	10,2	22,1							
	T <sub>10</sub>	34,7	12,9	14,7	23,3	14,4							
	S <sub>1</sub> *	1,1	2,5	3,3	1,2	4,0	12,7	16,0	14,6	13,8	14,0	16,7	12,2
	S <sub>2</sub> *	3,8	14,2	9,5	6,5	16,9	12,9	9,8	2,2	12,3	2,7	9,1	50,9
	S <sub>3</sub> *	3,3	9,5	8,7	9,4	10,9	11,1	13,6	4,7	10,5	11,5	6,8	41,8
	S <sub>4</sub> *	1,5	8,7	5,3	5,6	11,8	6,2	10,7	16,1	6,8	8,4	18,7	33,1
	S <sub>5</sub> *	3,3	9,8	6,2	6,9	13,6	4,9	13,3	11,7	5,3	12,4	12,6	39,8
	S <sub>6</sub> *	5,6	18,1	16,8	11,0	14,8	9,9	4,3	3,1	9,4	2,5	4,5	66,2
	T <sub>1</sub>	2,8	7,5	5,4	3,3	10,3	13,3	12,4	9,3	14,0	9,2	12,5	29,3
	T <sub>2</sub>	5,5	16,1	3,5	14,1	26,3	2,5	6,7	7,0	4,5	6,9	6,8	65,6
T <sub>3</sub>	0,8	1,0	2,5	0,5	2,1	14,9	18,2	14,7	12,5	14,0	18,2	6,9	
T <sub>4</sub>	1,2	3,5	5,2	9,5	8,7	8,8	14,0	12,7	9,7	12,8	13,8	6,8	

## 2-Фенилтиазол

$T_5$	3,6	17,0	18,3	14,9	14,8	4,7	3,8	4,9	9,3	5,0	3,9	28,1
$T_6$	0,9	1,5	2,8	0,7	2,7	12,5	17,0	15,3	14,3	15,5	16,9	68,5
$S_1^*$	3,6	20,6	13,9	8,8	22,1	7,1	7,1	0,7	8,4	0,8	7,0	69,0
$S_2^*$	0,5	3,1	5,0	0,3	3,2	10,4	17,1	15,1	13,3	15,0	17,0	12,1
$S_3^*$	39,9	16,1	14,0	4,2	11,8	2,5	3,7	0,2	3,6	0,5	3,5	86,0
$S_4^*$	4,9	16,4	9,9	7,3	14,2	14,1	6,7	3,6	12,5	3,4	6,9	52,8
$S_5^*$	1,1	11,0	8,1	3,9	11,6	3,5	15,7	12,9	4,1	12,6	15,7	35,6
$S_6^*$	1,0	9,3	5,2	7,8	14,1	12,5	9,6	9,4	12,2	9,1	9,8	37,5
$T_1$	1,5	20,5	9,5	17,8	35,0	2,5	4,2	0,7	3,4	0,7	4,1	84,4
$T_2$	0,4	2,6	3,7	7,8	9,3	12,2	12,0	12,4	15,7	12,0	12,0	23,8
$T_3$	0,7	4,8	7,2	4,4	5,7	8,4	14,2	17,4	8,3	10,0	19,0	22,7
$T_4$	0,7	4,9	7,3	4,8	6,1	7,8	19,1	10,1	8,0	17,5	13,8	23,7
$T_5$	3,3	11,6	11,5	8,0	9,3	8,7	6,1	9,0	16,8	9,2	6,4	43,7
$T_6$	2,0	2,7	4,6	0,8	3,5	10,8	16,1	14,9	13,3	15,0	16,3	13,6

Комплекс  
РО-НАп

$S_1^*$	7,0	22,7	4,2	25,7	18,0	7,4	7,6	0,8	8,3	1,2	7,4	67,5
$S_2^*$	2,6	5,8	1,4	1,9	1,9	10,0	17,1	14,9	12,8	14,1	17,6	13,6
$S_3^*$	4,7	20,0	2,9	5,9	6,8	16,4	8,3	5,5	15,6	5,2	8,7	40,3
$S_4^*$	3,7	11,1	2,0	7,4	8,5	4,5	14,6	14,0	5,2	12,9	16,1	32,7
$S_5^*$	2,0	8,2	1,1	6,6	7,4	10,9	15,2	12,0	9,7	15,1	11,6	25,4
$S_6^*$	1,6	0,9	9,6	12,8	12,2	2,9	11,8	15,4	4,8	14,9	13,1	37,1
$T_1$	4,2	8,7	1,8	6,1	8,7	13,4	12,7	9,4	14,9	9,1	13,0	27,5
$T_2$	4,3	22,5	3,5	17,9	14,8	1,9	7,4	7,6	4,8	6,9	8,4	63,0
$T_3$	4,2	8,0	1,0	5,6	39,6	0,2	1,0	0,5	0,6	0,4	1,1	96,2
$T_4$	2,3	4,9	1,3	1,3	1,2	12,4	20,4	13,3	10,4	13,8	18,7	11,0
$T_5$	1,6	4,6	0,9	1,5	1,8	11,7	15,4	15,6	15,5	16,0	15,4	10,4
$T_6$	1,5	1,9	0,7	1,6	1,9	9,7	15,4	16,4	16,9	19,5	14,9	7,4

Таблица 6

Длины  $l(a-b)$  и порядки  $P_{\mu\nu}$  -связей в молекулах

Соединение	Состояние	O(1)-C(2) или S(1)-C(2)	C(2)-N(3)	N(3)-C(4)	C(4)-C(5)	C(5)-O(1) или C(5)-S(1)	C(5)-C(1')	C(1')-C(2')	C(2')-C(3')	C(3')-C(4')	C(4')-C(5')	C(5')-C(6')	C(1')-C(6')
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Оксазол	$l(a-b)^a$	1,311	1,316	1,348	1,375	1,321							
	$S_0$	0,509	0,741	0,560	0,768	0,448							
	$S_1^*$	0,197	0,382	0,563	0,414	0,397							
	$S_2^*$	0,452	0,453	0,477	0,301	0,279							
	$S_3^*$	0,394	0,513	0,248	0,371	0,346							
	$S_4^*$	0,599	0,311	0,088	0,608	0,433							
	$S_9^*$	0,270	0,495	0,583	0,677	0,019							
	$S_{10}^*$	0,223	0,519	0,178	0,379	0,133							
	$T_1$	0,270	0,495	0,657	0,267	0,275							
	$T_2$	0,428	0,290	0,330	0,401	0,447							
	$T_3$	0,230	0,425	0,189	0,673	0,446							
$T_4$	0,600	0,508	0,122	0,431	0,220								
$T_9$	0,060	0,370	0,464	0,516	0,017								
$T_{10}$	0,194	0,506	0,198	0,463	0,165								
2-Метилноксазол	$l(a-b)$	1,314	1,325	1,354	1,371	1,331	1,500						
	$S_0$	0,488	0,691	0,526	0,811	0,389	0,353						
2-Фенилоксазол	$l(a-b)^b$	1,360	1,294	1,384	1,347	1,378	1,454	1,385	1,383	1,385	1,385	1,384	1,385
	$l(f-b)^b$	1,360	1,294	1,384	1,347	1,378	1,459	1,396	1,383	1,385	1,385	1,384	1,391
	$l(a-b)$	1,314	1,323	1,346	1,377	1,321	1,461	1,401	1,395	1,397	1,397	1,395	1,402
	$P(S_0)^r$	1,011	1,295	1,073	1,325	1,034	1,315	1,110	0,730	1,096	0,662	0,674	0,635
	$P(S_1^*)$	-0,197	-0,354	0,146	-0,251	0,036	0,235	-0,134	0,043	-0,051	0,948	1,205	1,178

## 2-Фенилтриазол

$S_0^*$	0,489	0,705	0,570	0,777	0,449	0,295	0,636	0,673	0,663	-0,551	0,043	0,043
$S_1^*$	0,457	0,649	0,588	0,745	0,449	0,397	0,485	0,516	0,534	0,546	0,515	0,470
$S_2^*$	0,354	0,477	0,641	0,607	0,433	0,553	0,421	0,720	0,585	0,572	0,721	0,436
$S_3^*$	0,395	0,602	0,492	0,623	0,439	0,355	0,442	0,609	0,637	0,499	0,608	0,567
$S_4^*$	0,434	0,583	0,611	0,635	0,367	0,390	0,619	0,487	0,529	0,687	0,485	0,473
$S_5^*$	0,406	0,593	0,599	0,601	0,410	0,313	0,573	0,476	0,619	0,602	0,479	0,585
$S_6^*$	0,437	0,382	0,485	0,597	0,407	0,280	0,533	0,697	0,565	0,573	0,702	0,521
$T_1$	0,414	0,590	0,616	0,676	0,405	0,423	0,457	0,607	0,503	0,534	0,608	0,455
$T_2$	0,345	0,582	0,644	0,404	0,326	0,283	0,614	0,571	0,612	0,613	0,572	0,611
$T_3$	0,471	0,674	0,577	0,767	0,447	0,371	0,450	0,494	0,558	0,558	0,495	0,451
$T_4$	0,462	0,655	0,506	0,615	0,449	0,352	0,529	0,508	0,576	0,572	0,509	0,532
$T_5$	0,455	0,390	0,417	0,560	0,411	0,298	0,595	0,659	0,560	0,559	0,659	0,593
$T_6$	0,467	0,664	0,582	0,760	0,448	0,379	0,483	0,497	0,533	0,529	0,499	0,485
$l(a-b)^b$	1,769	1,261	1,19	1,769	1,261	1,513	1,382	1,407	1,385	1,373	1,421	1,378
$l(f-b)^b$	1,77	1,27	1,480	1,54	1,79	—	—	—	—	—	—	—
$l(a-b)$	1,750	1,301	1,373	1,356	1,757	1,455	1,402	1,395	1,397	1,394	1,394	1,403
$S_0$	0,228	0,825	0,421	0,895	0,199	0,329	0,629	0,673	0,663	0,660	0,677	0,627
$S_1$	0,068	0,488	0,589	0,631	0,259	0,561	0,489	0,717	0,615	0,612	0,718	0,489
$S_2$	0,204	0,749	0,443	0,877	0,193	0,434	0,490	0,492	0,544	0,544	0,495	0,493
$S_3$	0,172	0,582	0,447	0,798	0,043	0,435	0,571	0,689	0,646	0,640	0,688	0,575
$S_4$	0,201	0,606	0,437	0,714	0,048	0,366	0,469	0,717	0,551	0,553	0,718	0,462
$S_5$	0,166	0,639	0,518	0,765	0,199	0,436	0,562	0,445	0,635	0,639	0,459	0,563
$S_6$	0,170	0,716	0,522	0,688	0,216	0,283	0,508	0,605	0,539	0,541	0,609	0,504

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Комплекс РО—НАп	$T_1$	0,128	0,559	0,632	0,402	0,128	0,429	0,575	0,676	0,646	0,643	0,680	0,573
	$T_2$	0,210	0,795	0,406	0,735	0,188	0,355	0,496	0,575	0,500	0,505	0,581	0,493
	$T_3$	0,211	0,718	0,397	0,815	0,191	0,420	0,564	0,458	0,527	0,664	0,485	0,458
	$T_4$	0,213	0,718	0,396	0,807	0,192	0,413	0,463	0,476	0,668	0,526	0,457	0,578
	$T_5$	0,243	0,613	0,371	0,752	0,171	0,322	0,551	0,648	0,474	0,470	0,645	0,548
	$T_6$	0,206	0,763	0,446	0,867	0,202	0,410	0,500	0,498	0,540	0,536	0,498	0,493
	$l(a-b)$	1,294	1,368	1,382	1,365	1,332	1,454	1,403	1,395	1,396	1,398	1,394	1,404
	$S_0$	0,611	0,452	0,369	0,844	0,379	0,336	0,627	0,672	0,664	0,657	0,679	0,623
	$S_1$	0,362	0,257	0,377	0,585	0,431	0,557	0,480	0,713	0,619	0,611	0,712	0,488
	$S_2$	0,540	0,399	0,357	0,839	0,369	0,448	0,490	0,495	0,547	0,661	0,497	0,485
	$S_3$	0,453	0,338	0,310	0,782	0,319	0,338	0,451	0,710	0,517	0,523	0,709	0,439
	$S_4$	0,488	0,360	0,377	0,716	0,417	0,407	0,580	0,448	0,611	0,629	0,453	0,542
	$S_5$	0,540	0,394	0,384	0,713	0,433	0,252	0,493	0,493	0,595	0,523	0,505	0,560
	$S_6$	0,524	0,392	0,366	0,642	0,403	0,219	0,661	0,421	0,585	0,592	0,421	0,612
	$T_1$	0,503	0,380	0,752	0,412	0,436	0,461	0,445	0,613	0,526	0,529	0,615	0,437
	$T_2$	0,417	0,294	0,578	0,457	0,334	0,341	0,613	0,566	0,607	0,619	0,565	0,593
	$T_3$	0,518	0,436	0,017	0,318	0,369	0,351	0,622	0,666	0,661	0,654	0,673	0,617
	$T_4$	0,548	0,405	0,853	0,360	0,343	0,467	0,411	0,484	0,595	0,585	0,489	0,466
	$T_5$	0,574	0,427	0,830	0,366	0,412	0,347	0,502	0,507	0,510	0,502	0,505	0,506
	$T_6$	0,590	0,436	0,820	0,395	0,457	0,361	0,532	0,479	0,499	0,440	0,469	0,529

<sup>а</sup> Длина связи, полученная оптимизацией геометрии методом Р Р Р.  
<sup>б</sup> Длина связи по данным РСА для 5,5'-дифенил-1,4-фенилен-2,2'-бисоксазола (РОРОР) [34] и 2,5-дифенил-1,3,4-тиадиазола [35].  
<sup>в</sup> Длина связи, по данным РСА для 2-метил-4-хлорметил-5-нитрофенилоксазола [37] и 2-(2-гидроксиэтил)-2-тиазолина [38].  
<sup>г</sup>  $P(S_0)$  и  $P(S_1)$  — порядки связей в основном и возбужденном  $S_1$  состояниях по данным метода INDO/S.

### 2.5.3. Числа локализации возбуждения

В табл. 5 представлены рассчитанные числа локализации возбуждения для изученных молекул. Сопоставление величин  $L_i$  показывает, что в состояниях  $S_1^*$  и  $T_1$  оксазола положения с наибольшей реакционной способностью как бы меняются местами: в состоянии  $S_1^*$  атомам  $C_{(2)}$  и  $C_{(5)}$  отвечают значения  $L_i = 34,8$  и  $27,3\%$ , а в состоянии  $T_1$  —  $L_i = 27,9$  и  $36,7\%$  соответственно. В связи с тем, что скорость интеркомбинационной конверсии заселения триплетных состояний моноциклических молекул на три порядка выше [19], чем оптической дезактивации запаса энергии возбуждения (табл. 2), соотношение индексов  $L_i$  в триплетном состоянии наиболее адекватно эксперименту.

В состоянии  $S_1^*$  молекулы РО возбуждение локализовано на бензольном цикле ( $\sum_i L_{\mu} = 87,8\%$ ), причем главным образом на атомах  $C_{(2')}$  и  $C_{(6')}$  ( $L_{\mu} = 16$  и  $16,7\%$  соответственно), а в состоянии  $S_2^*$  — примерно поровну на азоцикле и на бензольном кольце, при этом к атомам  $C_{(2)}$  и  $C_{(5)}$  относятся  $L_{\mu} = 14,2$  и  $16,9\%$ . В триплетном состоянии  $T_1$  возбуждение также локализовано на бензольном цикле ( $\sum_i L_{\mu} = 70,7\%$ ), в том числе на атоме  $C_{(4')}$  в *para*-положении ( $L_{\mu} = 14\%$ ). Таким образом, в зависимости от спина возбужденного состояния возможно разнонаправленное протекание реакции.

При замене атома О на S наблюдается существенное изменение величины  $\sum_i L_{\mu}$  и  $L_{\mu}$ . В состоянии  $S_1^*$  возбуждение локализовано в основном на тиазольном фрагменте ( $\sum_i L_{\mu} = 69\%$ ) и на нем же в еще большей мере в триплетном состоянии  $T_1$  ( $\sum_i L_{\mu} = 84\%$ ). При этом наибольшей реакционной способностью обладают положения 2 и 5 ( $L_{\mu} = 20,6$  и  $22,1\%$  — состояние  $S_1^*$  и  $20,5$  и  $35\%$  — состояние  $T_1$ ).

Таким образом, в триплетном состоянии  $T_1$  наблюдается усиление активности тиазольного фрагмента молекулы РТ. В более высокорасположенных состояниях  $S_i^*$  и  $T_j$  величины  $\sum_i L_{\mu}$  и  $L_{\mu}$  альтернируют, о чем свидетельствуют данные табл. 5.

Для протонированной формы РО—НАп наблюдается сильная зависимость чисел  $L_{\mu}$  на атомах углерода от спина возбужденного состояния. Например, в состоянии  $S_1^*$  наиболее возбуждены атомы оксазольного цикла  $C_{(2)}$ ,  $C_{(4)}$  и  $C_{(5)}$  ( $L_{\mu} = 22,7$ ,  $25,7$  и  $18\%$ ), а в состоянии  $T_1$  — атомы бензольного цикла  $C_{(2')}$ ,  $C_{(4')}$  и  $C_{(6')}$  ( $L_{\mu} = 12,7$ ,  $14,9$  и  $13\%$ ). Это коррелирует с изменением направленности реакций электрофильного замещения с азольного на *para*-положение бензольного цикла [9].

## 2.6. Порядки связей и геометрия молекул

### 2.6.1. Сравнительные оценки для изученного ряда соединений

В табл. 6 приведены значения длин и порядков валентных связей для молекул О, РО, РТ, полученные при оптимизации методом PPP/S-CI, и некоторые экспериментальные данные для родственных соединений: РОРОР (РСА) [34], 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола (электронография) [35] и 2,5-дифенил-1,3,4-тиадиазола (РСА) [36]. В оксазольном цикле молекулы РО оптимизированные длины одинарных связей  $O_{(1)}-C_{(2)}$ ;  $N_{(3)}-C_{(4)}$  и  $C_{(5)}-O_{(1)}$  ( $l_{\mu\nu} = 1,314$ ;  $1,346$  и  $1,321$  Å) меньше, чем экспериментальные ( $l_{\mu\nu} = 1,360$ ;  $1,384$  и  $1,378$  Å (РСА)), а двойных связей  $C_{(2)}=N_{(3)}$  и  $C_{(4)}=C_{(5)}$ , наоборот, больше ( $l_{\mu\nu} = 1,323$  и  $1,377$  Å (оптимизация) и  $1,294$  и  $1,347$  Å (РСА)). В бензольном цикле РО оптимизированные связи незначительно



длиннее, чем экспериментальные, но правильно отражен их характер. Данные РСА для 2-метил-4-хлорметил-5-нитрофенилоксазола [37] близки рассчитанным длинам связей  $C_{(2)}=N_{(3)}$  ( $\rho_{\mu\nu} = 1,323$  (оптимизация) и  $1,320 \text{ \AA}$  (РСА)) и  $C_{(4)}=C_{(5)}$  ( $\rho_{\mu\nu} = 1,377$  (оптимизация) и  $1,360 \text{ \AA}$  (РСА)).

Для бензольного цикла молекулы РТ получены близкие к экспериментальным длины связей; достигнуто также хорошее соответствие в случае тиазольного цикла. Например, для одинарных связей  $S_{(1)}-C_{(2)}$  и  $C_{(5)}-S_{(1)}$  ( $\rho_{\mu\nu} = 1,750$  и  $1,757 \text{ \AA}$  (оптимизация) и  $1,769$  и  $1,790 \text{ \AA}$  (РСА для 2,5-дифенилоксадиазола [36]). В табл. 6 приведены рентгеноструктурные данные о длинах связей в тиазолиновом фрагменте 2-(2-гидроксиэтиламино)-2-тиазолина [38]. Интересно отметить, что длины связей  $C_{(2)}-S$  ( $1,77 \text{ \AA}$ ) и  $C_{(5)}-S$  ( $1,79 \text{ \AA}$ ) близки к вычисленному для РТ значению ( $1,75 \text{ \AA}$ ). Это можно объяснить сравнительно низкой ароматичностью тиазольной системы, в которой сохраняется альтернирование простых и двойных связей.

Тенденции распределения порядков связей  $\rho_{\mu\nu}$  в оптимизированных структурах и рассчитанных по данным рефракционных методов одинаковы. Это свидетельствует о высокой эффективности вычислительных процедур, что подтверждают и результаты расчетов УФ спектров поглощения. При возбуждении молекул наблюдается перераспределение прочностей связей по сравнению с основным состоянием: порядки одинарных связей увеличиваются, а двойных — уменьшаются. Особенно заметно возрастание порядка межциклической связи  $C_{(2)}-C_{(1')}$ : для РО от  $\rho_{\mu\nu} = 0,295$  в состоянии  $S_0^*$  до  $0,553$  в флуоресцентном ( $S_2^*$ ) состоянии и до  $0,423$  в состоянии  $T_1$ ; для РТ от  $0,329$  ( $S_0$ ) до  $0,561$  ( $S_1^*$ ) и  $0,429$  ( $T_1$ ). Это свидетельствует об увеличении взаимодействия  $\sigma$ -электронных подсистем циклов в возбужденных состояниях по сравнению с основным, в котором циклы квазиавтономны [15].

Высокая активность межциклической связи  $C_{(5)}-C_{(1')}$  в процессах формирования электронно-колебательной структуры полос поглощения и флуоресценции экспериментально доказана низкотемпературными спектрами молекул, которые включают те же подсистемы [39], а также квантово-химическими методами [40]. Анализ электронно-колебательной структуры полос флуоресценции и фосфоресценции в парах и растворах показывает, что в возбужденных состояниях исследуемые молекулы должны иметь копланарное расположение циклов, а в основном состоянии возможны различные конформеры с относительным разворотом циклов на угол  $\varphi = 24...45^\circ$  [40]. Это служит обоснованием применения метода PPP-CI [38—40] в расчетах фотофизических свойств гетероциклических молекул.

#### 2.6.2. Изменения порядков связей и геометрии при комплексообразовании и протонировании

В табл. 6 приведены результаты расчетов комплекса РО—НАп с учетом того, что при комплексообразовании и протонировании изменяется валентное состояние атома азота, который и атакуется активной частицей. Экспериментально и теоретически показано [16—23, 37, 38], что получаемые с помощью квантово-химических методов свойства возбужденных состояний, фотофизические характеристики и структуры соответствуют идеализированной модели одномолекулярного газа [16—23].

Воздействие агрегатных условий на активную молекулу в некоторых случаях может моделироваться выбором спектральных параметров (потенциал ионизации и сродство к электрону [37—42]) в рамках прямой и обратной задач спектроскопии, но только для тех атомов, на которые растворитель может оказывать преимущественное воздействие (например, изменение валентного состояния атома азота гетероцикла при протонировании по неподеленной паре электронов в растворах кислот [16] или на

поверхности катализатора в результате воздействия кислотных центров последнего [37]. Видно, что изменения происходят прежде всего в азицикле, а в бензольном кольце они не являются значимыми. При переходе от РО к РО—НАп порядок межциклической связи С—С увеличивается от 0,295 до 0,336 (основное состояние) или до 0,557 ( $S_1^*$ ) и 0,445 ( $T_1$ ). Таким образом, в РО—НАп *ол*-сопряжение в основном состоянии сильнее, чем в РО. Изменения зарядов и порядков связей одной из подсистем приводят к закономерному изменению ее геометрии и характера электронно-колебательного взаимодействия групп атомов в циклах в возбужденных состояниях. Это подтверждается результатами квантово-химических расчетов УФ спектров поглощения молекул РО и РО—НАп (рис. 4).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В изученных рядах азициклических молекул при увеличении числа химических связей и циклов (т. е. при переходе от моно- к бициклическим системам), замене атома с меньшим на больший номер в системе Д. И. Менделеева, а также при комплексообразовании и протонировании кислотами по атому азота наблюдается закономерное батохромное смещение полос УФ поглощения, 0—0-перехода и флуоресценции, обусловленное изменением энергии квантовой системы вследствие перераспределения электронной плотности на атомах и связях при структурных преобразованиях.

Наблюдаемая люминесценция 2-фенилоксазола, 2-фенилтиазола и их комплексов с протонной кислотой определяется характером локализации электронной плотности на атомах циклов в долгоживущем триплетном состоянии. Происходящие при протонировании атома азота азицикла изменения частоты 0—0-перехода и характера локализации электронно-колебательного взаимодействия групп связей в циклах, которые в основном подвержены электронному возбуждению, обусловлены прежде всего изменением электронного и пространственного строения азицикла молекул азолов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисевич Н. А. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. — Минск: Наука и техника, 1967. — 248 с.
2. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. — М.: Химия, 1984. — 334 с.
3. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. — М.: Наука, 1987. — 432 с.
4. Добрецов Г. Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. — М.: Наука, 1989. — 277 с.
5. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. — Л.: Наука, 1967. — 616 с.
6. Bertman Y. J. D. The Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. — N. Y.: Acad. Press, 1971. — 693 p.
7. Кларк Т. Компьютерная химия. — М.: Мир, 1990. — 383 с.
8. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органических и элементоорганических молекул: Библиограф. указатель. 1929—1970. — М.: Наука, 1984. — 284 с.
9. Бельский Л. И., Ческис М. А., Зволинский В. П., Обухов А. Е. // ХГС. — 1986. — № 6. — С. 826.
10. Обухов А. Е., Афанасиади Л. Ш., Паценкер Л. Д., Шершуков В. М. // ХГС. — 1989. — № 10. — С. 1414.
11. Бельский Л. И., Ческис М. А. // ХГС. — 1984. — № 7. — С. 881.
12. Belen'kii L. I., Gromova G. P., Cheskis M. A., Gol'dfarb Ya. I. // Chem. Scripta. — 1985. — Vol. 25. — P. 295.
13. Бельский Л. И., Ческис М. А., Ряшенцева М. А. // ХГС. — 1986. — № 6. — С. 822.
14. Бельский Л. И., Луйксаар С. И., Поддубный И. С., Краюшкин М. М. // Изв. АН. Сер. хим. — 1998. — № 11. — С. 2309.
15. Обухов А. Е. // Изв. РАН. Сер. физ. — 1992. — Т. 56. — С. 210.
16. Обухов А. Е. // Квантовая электроника. — 1993. — Т. 20. — С. 863.

17. Обухов А. Е. // Журн. физ. химии. — 1995. — Т. 69. — С. 1015.
18. Obukhov A. E. // Laser Physics. — 1997. — Vol. 7. — P. 1102.
19. Обухов А. Е., Беленький Л. И. // ХГС. — 1998. — № 9. — С. 1181.
20. Шигорин Д. Н., Валькова Г. А., Гаспилович Г. А., Годик В. А., Коноплев Г. Г., Пак М. А., Родионов А. Н., Строкач Н. С. Электронно-возбужденные состояния многоатомных молекул и процессы их дезактивации. — М.: Наука, 1993. — 496 с.
21. Рубинов А. Н., Томин В. И. // Итоги науки и техники. Сер. Радиотехника. — Т. 9. — М., 1976. — С. 5.
22. Методы расчета оптических квантовых генераторов / Под ред. Степанова Б. И. — Минск: Наука и техника, 1966. — Т. 1. — 205 с.
23. Hinze J., Jaffe H. H. // J. Phys. Chem. — 1963. — Vol. 67. — P. 1501.
24. Лузанов А. В. // Успехи химии. — 1980. — Т. 49. — С. 2086.
25. Mataga N., Nishimoto K. // Z. Phys. Chem. — 1957. — Bd 13. — S. 140.
26. Шембелов Г. А., Устынюк Ю. А., Мамаев В. М., Глориозов И. П. Квантово-химические методы расчета молекул. — М.: Химия, 1980. — 256 с.
27. Бацанов С. С. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. — М.: Наука, 1974. — 351 с.
28. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. — М.: Мир, 1980. — 382 с.
29. Dewar M. J. S., Worley S. D. // J. Chem. Phys. — 1969. — Vol. 50. — P. 654.
30. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — S. 1.
31. Belen'kii L. I., Bogdanov V. S., Abronin I. A., Gromova G. P., Cheskis M. A., Zakharyan R. Z. // Chem. Scripta. — 1985. — Vol. 25. — P. 266.
32. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул. — М.: Наука, 1970. — 559 с.
33. Обухов А. Е. // Физическая мысль России. — 1996. — Т. 1. — С. 6.
34. Ambats I., March R. E. // Acta crystallogr. — 1965. — Vol. 19. — P. 942.
35. Попик Н. И., Шаблыгин М. В., Вилков Л. В., Семенова А. С., Кравченко Т. В. // Высокомолекуляр. соед. — 1983. — Т. 25Б. — С. 38.
36. Звонкова З. В., Хваткина А. Н. // Кристаллография. — 1965. — Т. 10. — С. 734.
37. Albano V., Bellon P. L., Pompa F., Scatturin V. // Ric. Sci. — 1963. — Vol. 33. — P. 1143.
38. Miller R. A. L., Robertson J. M., Sim G. A., Clapp R. C., Long L., Hasselstrom T. // Nature. — 1964. — Vol. 202. — P. 287.
39. Беленький Л. И., Васильева И. А., Галанин М. Д., Никитина А. Н., Чижикова З. А. // Опт. и спектроск. — 1990. — Т. 68. — С. 801.
40. Gustav K., Seydenschwarz C. // Chem. Phys. Lett. — 1984. — Vol. 109. — P. 156.

Российский университет дружбы народов,  
Москва 117302  
e-mail: aobukhov@mx.pfu.edu.ru

Поступило в редакцию 12.01.99

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913  
e-mail: lb@1september.ru