

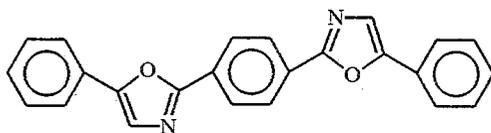
А. О. Дорошенко, В. Н. Баумер, А. В. Кириченко,  
В. М. Шершуков, А. В. Толмачев

### ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ НЕСИММЕТРИЧНЫХ *орто*-АНАЛОГОВ РОРОР

Изучены электронные спектры и строение стерически затрудненных молекул несимметричных *орто*-аналогов РОРОР с электронодонорными заместителями в оксадиазольной части молекулы (производные 1-(5'-фенилоксазол-2-ил)-2-(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)бензола-1). Для диметиламинопроизводного I получены данные рентгеноструктурного анализа. Установлено, что конформация молекул исследуемых соединений определяется конформацией исходной 2-(5-фенилоксазол-2-ил)-бензойной кислоты и ее хлорангидрида, используемых при синтезе *орто*-аналогов РОРОР. В ряду несимметричных *орто*-аналогов РОРОР реализуется уникальная возможность воздействовать посредством изменения строения оксадиазольной части молекулы на положение спектра испускания, практически не затрагивающего при этом положения длинноволновой полосы поглощения, и получения, таким образом, эффективных органических люминофоров, характеризующихся аномально большим Стоксовым сдвигом флуоресценции.

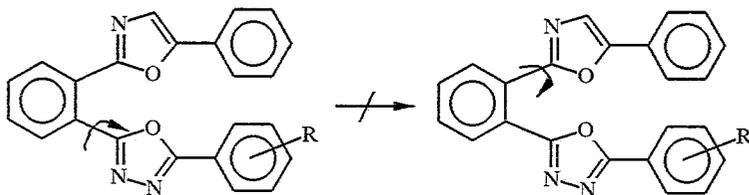
Одной из задач физико-химии органических люминофоров является получение эффективно флуоресцирующих соединений, характеризующихся минимальным перекрытием спектров поглощения и испускания и, следовательно, увеличенным значением Стоксова сдвига флуоресценции [1]. При ее решении устраняется ряд технических проблем, связанных с уменьшением светоотдачи, вызываемым реабсорбцией излучаемого света, а также возможным поглощением примесей или продуктов фотораспада, возникающих при использовании органических люминофоров, например, в качестве активных сред лазеров на красителях, в пластмассовых и жидкостных спинтилляторах, в качестве меток и зондов в медико-биологических исследованиях.

Перспективным, с нашей точки зрения, путем получения люминесценции с аномально большим Стоксовым сдвигом является использование быстрых процессов структурной релаксации в возбужденном состоянии, характерных для стерически затрудненных ароматических соединений, к которым относятся исследуемые в настоящем сообщении *орто*-аналоги РОРОР — 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензола.



В предыдущих работах методами рентгеноструктурного анализа мы исследовали строение ряда *орто*-аналогов РОРОР в кристаллическом состоянии [2]. Было показано, что эти соединения существуют в непланарной и несимметричной конформации, характеризующейся существенно различными углами между плоскостями центрального фениленового и введенных в его положения 1,2 ариазольных фрагментов. Методами колебательной (ИК, КРС) [3] и ультрафиолетовой спектроскопии в сочетании с квантово-химическими расчетами [4] установлено, что конформация, характерная для кристаллического состояния, сохраняется и при переходе к растворам; изучены также спектрально-люминесцентные свойства и динамика процесса структурной релаксации (уплощения) молекул *орто*-аналогов РОРОР в возбужденном состоянии.





Однако измеренные нами электронные спектры поглощения синтезированных соединений свидетельствовали скорее о сохранении конформации молекул в исследуемом ряду, нежели об изменении конформации под влиянием введенных заместителей (рис. 1). Электронные спектры поглощения *орто*-аналогов РОРОР могут быть представлены в виде определенной суперпозиции спектров отдельных фрагментов молекулы [4], сопряжение которых друг с другом нарушено вследствие стерических затруднений. Таким образом, длинноволновый переход в спектрах исследуемых соединений оказывается локализованным на фрагменте с более протяженной сопряженной системой (РРО), а следующий за ним переход  $S_0-S_2$  оказывается локализованным на фрагменте с менее протяженной  $\pi$ -системой, выведенном из плоскости первого фрагмента [4]. Как видно из данных, представленных на рис. 1, положение длинноволновой полосы поглощения остается практически неизменным, а структурные изменения в оксадиазольной части молекулы сказываются лишь на положении более коротковолновой полосы поглощения, даже в случае введения выраженного электронодонорного заместителя — диметиламиногруппы. Подобное поведение возможно только при условии одинаковой природы  $S_0-S_1$ -перехода в спектрах замещенных *орто*-аналогов РОРОР, а следовательно, сохранения планарного дифенилоксазольного фрагмента у всех исследованных замещенных.

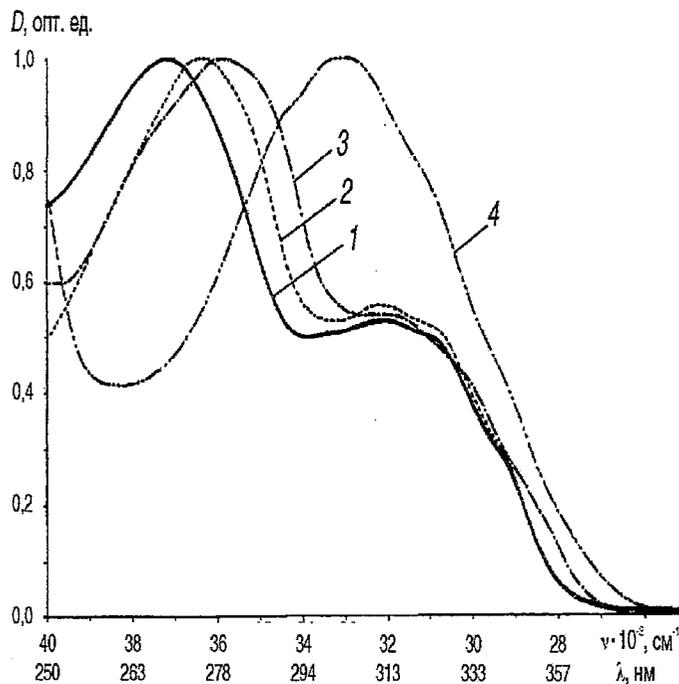


Рис. 1. Спектры поглощения некоторых несимметричных *орто*-аналогов РОРОР в *n*-октане:  
 1 — соединение III, 2 — соединение VI, 3 — соединение IV, 4 — соединение V  
 (в координатах оптическая плотность — волновое число, тыс.  $\text{см}^{-1}$ ,  
 приведены соответствующие значения длины волны, нм)

Координаты атомов ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) и эквивалентные тепловые поправки ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) для молекулы соединения V

Атом	x	y	z	$U(eq)$
1	2	3	4	5
O(1)	2923(2)	1551(1)	506(1)	50(1)
O(2)	2317(2)	2149(1)	3005(1)	48(1)
N(1)	4106(3)	2583(2)	-525(2)	63(1)
N(2)	5109(2)	3198(2)	3519(2)	55(1)
N(3)	4799(2)	2170(2)	3883(2)	55(1)
N(4)	-538(3)	-2808(2)	4204(2)	63(1)
C(1)	3299(3)	4017(2)	2484(2)	47(1)
C(2)	3054(3)	5099(2)	3251(3)	58(1)
C(3)	2944(4)	6043(3)	2861(3)	69(1)
C(4)	3084(4)	5900(3)	1704(3)	69(1)
C(5)	3284(3)	4819(3)	919(3)	63(1)
C(6)	3378(3)	3849(2)	1288(2)	51(1)
C(7)	3531(3)	2692(2)	405(2)	50(1)
C(8)	3890(3)	1275(3)	-1086(2)	62(1)
C(9)	3158(3)	634(2)	-466(2)	51(1)
C(10)	2564(3)	-709(2)	-617(2)	52(1)
C(11)	1703(3)	-1062(3)	153(3)	64(1)
C(12)	1139(4)	-2342(3)	-3(3)	74(1)
C(13)	1394(4)	-3283(3)	-935(3)	77(1)
C(14)	2255(4)	-2940(3)	-1696(3)	75(1)
C(15)	2849(3)	-1661(3)	-1537(2)	64(1)
C(16)	3641(3)	3135(2)	3008(2)	44(1)
C(17)	3157(3)	1594(2)	3571(2)	44(1)
C(18)	2167(3)	483(2)	3744(2)	44(1)
C(19)	2977(3)	134(2)	4596(2)	50(1)
C(20)	2093(3)	-939(2)	4758(2)	53(1)
C(21)	351(3)	-1720(2)	4067(2)	47(1)
C(22)	-460(3)	-1354(2)	3228(2)	54(1)
C(23)	435(3)	-270(2)	3079(2)	52(1)
C(24)	-2354(4)	-3541(3)	3550(3)	73(1)
C(25)	240(4)	-3136(3)	5128(4)	77(1)
H(2)	2991(33)	5211(25)	4054(26)	70
H(3)	2827(36)	6820(28)	3463(27)	83
H(4)	3062(35)	6546(29)	1419(26)	83
H(5)	3362(34)	4686(26)	124(27)	75
H(8)	4210(3)	878(3)	-1809(2)	74
H(10)	1501(34)	-397(27)	767(27)	76
H(12)	510(38)	-2551(29)	601(28)	89
H(13)	1046(40)	-4093(32)	-1015(30)	92
H(14)	2440(37)	-3626(30)	-2355(29)	90
H(15)	3430(35)	-1477(27)	-2094(27)	77

1	2	3	4	5
H(20)	2715(31)	-1114(23)	5366(23)	63
H(22)	-1663(33)	-1882(24)	2721(23)	65
H(23)	-220(30)	-47(23)	2471(23)	63
H(24A)	-2793(45)	-4338(42)	3691(57)	88
H(24B)	-2671(46)	-3643(54)	2671(26)	88
H(24C)	-3009(38)	-3021(43)	3946(44)	88
H(24D)	-2934(40)	-2923(37)	3544(54)	88
H(24E)	-2858(44)	-4135(53)	3922(52)	88
H(24F)	-2553(45)	-4043(48)	2614(21)	88
H(25A)	1505(30)	-2741(58)	5415(53)	93
H(25B)	217(84)	-2579(53)	5980(22)	93
H(25C)	-335(68)	-4107(26)	4865(43)	93
H(25D)	-630(47)	-3632(62)	5399(54)	93
H(25E)	684(83)	-2357(41)	5991(21)	93
H(25F)	1155(62)	-3429(62)	4897(44)	93

Рентгеноструктурное исследование соединения V полностью подтвердило сделанное заключение. В табл. 1 приведены координаты атомов с эквивалентными тепловыми поправками (для водородных атомов даны изотропные поправки), в табл. 2—4 даны длины связей, некоторые валентные и двугранные углы, на рис. 2 — схема нумерации атомов и эллипсоиды тепловых колебаний (уровень вероятности 50%) в молекуле соединения V. Оказалось, что конфигурация рассматриваемой молекулы очень близка найденной нами для молекулы *орто*-РОРОР [3]. Если обозначить через  $P_1$  плоскость центрального бензольного кольца,  $P_2$  — оксазольного цикла,  $P_3$  — концевое бензольного кольца, связанного

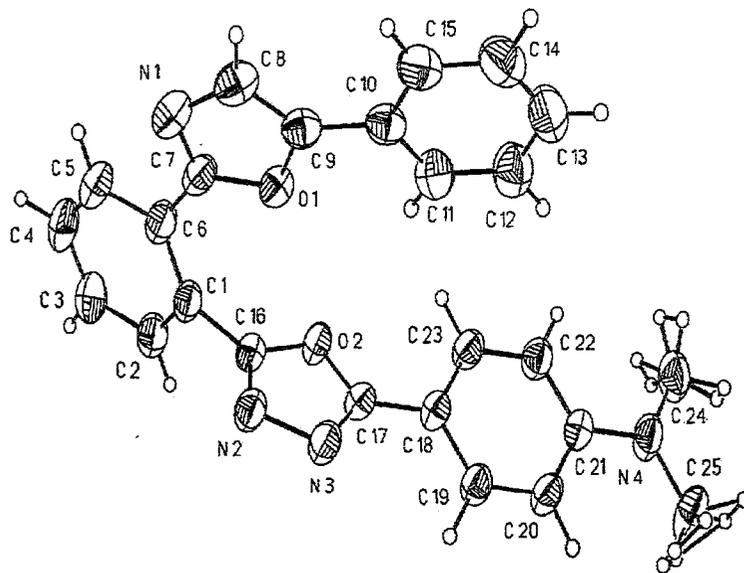


Рис. 2. Схема нумерации атомов и эллипсоиды тепловых колебаний молекулы соединения V

Длины связей ( $d$ ) в молекуле соединения V

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
O(1)—C(7)	1,358(3)	C(5)—C(6)	1,397(3)
O(1)—C(9)	1,374(3)	C(6)—C(7)	1,460(3)
O(2)—C(17)	1,366(2)	C(8)—C(9)	1,353(3)
O(2)—C(16)	1,366(2)	C(9)—C(10)	1,452(3)
N(1)—C(7)	1,286(3)	C(10)—C(15)	1,385(4)
N(1)—C(8)	1,386(3)	C(10)—C(11)	1,390(4)
N(2)—C(16)	1,273(3)	C(11)—C(12)	1,377(4)
N(2)—N(3)	1,413(2)	C(12)—C(13)	1,371(4)
N(3)—C(17)	1,285(3)	C(13)—C(14)	1,376(5)
N(4)—C(21)	1,376(3)	C(14)—C(15)	1,376(4)
N(4)—C(25)	1,432(3)	C(17)—C(18)	1,449(3)
N(4)—C(24)	1,438(4)	C(18)—C(23)	1,385(3)
C(1)—C(2)	1,385(3)	C(18)—C(19)	1,395(3)
C(1)—C(6)	1,399(3)	C(19)—C(20)	1,377(3)
C(1)—C(16)	1,479(3)	C(20)—C(21)	1,400(3)
C(2)—C(3)	1,387(4)	C(21)—C(22)	1,399(3)
C(3)—C(4)	1,374(4)	C(22)—C(23)	1,381(3)
C(4)—C(5)	1,372(4)		

Таблица 3

Некоторые валентные углы ( $\omega$ ) в молекуле соединения V

Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\omega$ , град.
C(7)—O(1)—C(9)	105,3(2)	C(15)—C(10)—C(11)	119,0(2)
C(17)—O(2)—C(16)	102,5(2)	C(15)—C(10)—C(9)	120,2(2)
C(7)—N(1)—C(8)	104,5(2)	C(11)—C(10)—C(9)	120,8(2)
C(16)—N(2)—N(3)	106,4(2)	C(12)—C(11)—C(10)	120,3(3)
C(17)—N(3)—N(2)	106,2(2)	C(13)—C(12)—C(11)	120,2(3)
C(21)—N(4)—C(25)	121,5(2)	C(12)—C(13)—C(14)	119,9(3)
C(21)—N(4)—C(24)	120,4(2)	C(13)—C(14)—C(15)	120,4(3)
C(25)—N(4)—C(24)	117,5(2)	C(14)—C(15)—C(10)	120,2(3)
C(2)—C(1)—C(6)	119,7(2)	N(2)—C(16)—O(2)	112,7(2)
C(2)—C(1)—C(16)	118,5(2)	N(2)—C(16)—C(1)	126,5(2)
C(6)—C(1)—C(16)	121,5(2)	O(2)—C(16)—C(1)	120,7(2)
C(3)—C(2)—C(1)	120,6(2)	N(3)—C(17)—O(2)	112,2(2)
C(4)—C(3)—C(2)	119,5(3)	N(3)—C(17)—C(18)	128,5(2)
C(5)—C(4)—C(3)	120,7(2)	O(2)—C(17)—C(18)	119,4(2)
C(4)—C(5)—C(6)	120,6(2)	C(23)—C(18)—C(19)	118,0(2)
C(5)—C(6)—C(1)	118,7(2)	C(23)—C(18)—C(17)	122,5(2)
C(5)—C(6)—C(7)	118,8(2)	C(19)—C(18)—C(17)	119,5(2)
C(1)—C(6)—C(7)	122,5(2)	C(20)—C(19)—C(18)	121,2(2)
N(1)—C(7)—O(1)	113,8(2)	C(19)—C(20)—C(21)	120,9(2)
N(1)—C(7)—C(6)	128,0(2)	N(4)—C(21)—C(22)	121,0(2)
O(1)—C(7)—C(6)	118,1(2)	N(4)—C(21)—C(20)	121,5(2)
C(9)—C(8)—N(1)	110,0(2)	C(22)—C(21)—C(20)	117,6(2)
C(8)—C(9)—O(1)	106,4(2)	C(23)—C(22)—C(21)	121,0(2)
C(8)—C(9)—C(10)	136,1(2)	C(22)—C(23)—C(18)	121,3(2)
O(1)—C(9)—C(10)	117,5(2)		

с оксазольным циклом,  $P_4$  — оксадиазольного цикла и  $P_5$  — связанного с последним концевым бензольного кольца, то углы между этими плоскостями составят:  $P_1 \wedge P_2 = 25,2(1)$ ,  $P_2 \wedge P_3 = 5,0(2)$ ,  $P_1 \wedge P_3 = 29,6(1)$ ,  $P_1 \wedge P_4 = 82,1(1)$ ,  $P_4 \wedge P_5 = 17,4(2)^\circ$ . Среднеквадратичные отклонения отдельных атомов от рассчитанных по методу наименьших квадратов плоскостей  $P_1 \dots P_5$  соответственно 0,010, 0,003, 0,006, 0,004 и 0,006 Å. Довольно грубо молекулу можно представить состоящей из двух квазипланарных фрагментов ( $P_1 + P_2 + P_3$ ) и ( $P_4 + P_5$ ) (среднеквадратичное отклонение 0,26 и 0,13 Å соответственно), угол между которыми равен  $88,55(5)^\circ$ . Как и в случае *орто*-РОРОР, у соединения V стерические затруднения выражаются в некотором удлинении межциклических *орто*-связей центрального фрагмента по сравнению с межциклическими связями внешних бензольных колец, а также в увеличении валентных углов  $C(6)-C(1)-C(16)$  и  $C(1)-C(6)-C(7)$ , которое в рассматриваемом случае меньше, чем у *орто*-РОРОР. Это можно объяснить тем, что в молекуле V оксадиазольный цикл повернут относительно центрального фрагмента на больший угол по сравнению с соответствующим углом разворота несопряженного оксазольного кольца в молекуле *орто*-РОРОР ( $66,9^\circ$ ). Внутримолекулярный контакт  $O(1) \dots O(2)$  3,01 Å, характеризующий стерические затруднения, в молекуле V существенно больше, чем в *орто*-РОРОР (2,85 Å). Укороченные межмолекулярные контакты при упаковке молекул V не наблюдаются.

В целом полученные данные свидетельствуют о сходной конформации молекул в ряду несимметричных *орто*-аналогов РОРОР. Следовательно, строение исследуемых соединений определяется не электронными факторами и не различием в энергии сопряжения гетероциклов, входящих в состав их молекул, а какими-либо иными обстоятельствами.

Объяснение причин описываемого явления приведено в нашей публикации [6], где рассматривался, как нам представляется, сходный случай конформации стерически затрудненного бисоксадиазольного производного, имеющего в молекуле фрагмент *o,o'*-бифенила. С привлечением результатов расчетов в рамках метода AM1 и данных рентгеноструктурного анализа показано, что это соединение непосредственно после синтеза получается в энергетически менее выгодной конформации и может быть переведено в более энергетически выгодную конформацию многочасовым кипячением в высококипящем растворителе. Возможно, что конформация

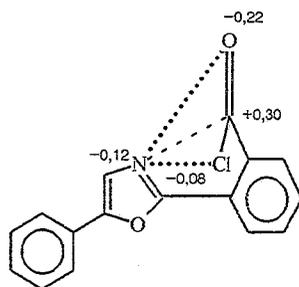
Таблица 4

Некоторые торсионные углы ( $\theta$ ) в молекуле соединения V

Угол	$\theta$ , град.	Угол	$\theta$ , град.
$C(16)-C(1)-C(6)-C(7)$	9,80(0,33)	$N(3)-C(17)-C(18)-C(23)$	-162,01(0,23)
$C(5)-C(6)-C(7)-N(1)$	23,14(0,36)	$O(2)-C(17)-C(18)-C(23)$	17,87(0,31)
$C(1)-C(6)-C(7)-N(1)$	-157,71(0,23)	$N(3)-C(17)-C(18)-C(19)$	16,94(0,35)
$C(5)-C(6)-C(7)-O(1)$	-153,06(0,21)	$O(2)-C(17)-C(18)-C(19)$	-163,17(0,19)
$C(1)-C(6)-C(7)-O(1)$	26,08(0,32)	$C(25)-N(4)-C(21)-C(22)$	-175,19(0,25)
$C(8)-C(9)-C(10)-C(15)$	6,01(0,40)	$C(24)-N(4)-C(21)-C(22)$	-4,34(0,36)
$O(1)-C(9)-C(10)-C(15)$	-176,49(0,19)	$C(25)-N(4)-C(21)-C(20)$	4,79(0,38)
$C(8)-C(9)-C(10)-C(11)$	-173,89(0,26)	$C(24)-N(4)-C(21)-C(20)$	175,64(0,24)
$O(1)-C(9)-C(10)-C(11)$	3,61(0,30)		
$C(2)-C(1)-C(16)-N(2)$	-94,15(0,28)		
$C(6)-C(1)-C(16)-N(2)$	79,85(0,30)		
$C(2)-C(1)-C(16)-O(2)$	84,21(0,26)		
$C(6)-C(1)-C(16)-O(2)$	-101,78(0,25)		

молекул азольных гетероциклических соединений, при синтезе которых происходит формирование гетероцикла из ациклических промежуточных продуктов, в полной мере определяется конформацией исходных веществ, т. е. в процессе циклизации не происходит изменение конформации.

Исследуемые в настоящем сообщении несимметричные *орто*-аналоги РОРОР получены при взаимодействии хлорангидрида 2-(5-фенилоксазолил-2)бензойной кислоты (*орто*-COOH-РРО, VII) с замещенными бензгидрамидами с последующей циклизацией образующихся продуктов в хлорокиси фосфора [2, 3]. Исходная карбоновая кислота VII существует в единственно возможной конформации (если не учитывать оптическую изомерию), стабилизированной внутримолекулярной водородной связью. Как следует из проведенных нами расчетов с оптимизацией геометрии по методу AM1, дифенилоксазольный фрагмент кислоты VII практически плоский, а возникающие в молекуле стерические затруднения минимизируются посредством разворота карбоксильной группы на угол до  $65^\circ$ , что существенно ослабляет (хотя и не приводит к разрыву) внутримолекулярную водородную связь,  $r_{N...O} = 2,76 \text{ \AA}$ . При образовании хлорангидрида происходит дальнейший вывод группы COCl из плоскости дифенилоксазольного фрагмента молекулы (на угол более  $80^\circ$ ), поскольку водородная связь, стремящаяся вернуть хлорангидридную группировку в плоскость молекулы, у этого соединения отсутствует. Маловероятен и разворот 2-фенильного радикала вокруг ординарной связи, соединяющей его с оксазольным циклом, поскольку данное вращение существенно заторможено вследствие стерических затруднений. Кроме того, по-видимому, наблюдается некоторая электростатическая стабилизация подобной конформации хлорангидрида вследствие притяжения разноименных зарядов на атоме азота гетероцикла и на атоме углерода группы COCl, а также отталкивания одноименных зарядов на атоме азота оксазольного цикла и атомах кислорода и хлора хлорангидридной группировки (распределение зарядов согласно методу AM1).



По всей вероятности, в случае *орто*-аналогов РОРОР, как и в описанном нами в работе [6], изменение конформации не происходит ни на стадии взаимодействия хлорангидрида кислоты VII с соответствующим бензгидразидом, ни на стадии замыкания оксадиазольного цикла. В результате, независимо от строения оксадиазольной части несимметричных *орто*-аналогов РОРОР, в молекулах изучаемых соединений присутствует плоский дифенилоксазольный фрагмент и выведенный из его плоскости на угол  $70...80^\circ$  оксадиазолилфенильный фрагмент.

Из сказанного вытекает еще одно заключение, весьма важное с точки зрения спектрально-люминесцентных характеристик *орто*-аналогов РОРОР. Поскольку  $S_0-S_1$ -переход в спектрах поглощения этих соединений локализован на дифенилоксазольном фрагменте, структурные изменения в оксадиазольной части молекулы практически не влияют на его энергию вследствие нарушения сопряжения, вызываемого стерическими затруднениями. В возбужденном состоянии *орто*-РОРОР происходит определенное уплощение их молекул, приводящее, по крайней мере, к частичному восстановлению сопряжения [4]. Таким образом, заместители

Данные спектров поглощения и флуоресценции некоторых несимметричных орто-аналогов РОРОР в октане

Соединение	Заместитель	Спектральные характеристики*				
		$\nu_{a^{(2)}}/\lambda_{a^{(2)}}$	$\nu_{a^{(1)}}/\lambda_{a^{(1)}}$	$\nu_f/\lambda_f$	$\Delta \nu_{ST}$	$\varphi$
III	H	37420/267	31720/315	24440/409	7280	0,57
VI	(2-фурил)	36680/273	31760/315	24300/411	7450	0,55
IV	OCH <sub>3</sub>	36920/276	31440/318	23850/419	7600	0,55
V	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	34130/293	30880/324	23150/432	7730	0,59

- \*  $\nu_{a^{(1,2)}}, \lambda_{a^{(1,2)}}$  — положение двух длинноволновых переходов в спектрах поглощения по данным разделения экспериментального спектра на составляющие его отдельные полосы (см<sup>-1</sup>, нм);  
 $\nu_f, \lambda_f$  — положение спектра флуоресценции (см<sup>-1</sup>, нм);  
 $\Delta \nu_{ST}$  — Стоксов сдвиг (см<sup>-1</sup>);  
 $\varphi$  — квантовый выход флуоресценции.

в оксадиазольной части молекулы начинают оказывать влияние на энергию структурно-релаксированного возбужденного состояния, приводя к дальнейшему ее снижению и соответственно к дальнейшему увеличению Стоксова сдвига (табл. 5). Еще более ярко описываемый эффект проявляется в полярных растворителях.

Следовательно, в ряду несимметричных орто-аналогов РОРОР, представляющих собой новый класс эффективных органических люминофоров, характеризующихся аномально большими и зависящими от природы введенных заместителей значениями Стоксова сдвига флуоресценции, реализуется уникальная возможность селективного влияния путем изменения строения молекулы на положение спектра флуоресценции, практически без изменения при этом положения длинноволновой полосы поглощения. Отмеченное обстоятельство важно и с практической точки зрения, поскольку уплощение молекул орто-аналогов РОРОР в возбужденном состоянии не сопровождается заметным тушением флуоресценции [4].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометрах Spexord M-40 и Hitachi U-3210, спектры флуоресценции — на спектрометре Hitachi F-4010. Квантовые выходы флуоресценции определяли относительно бисульфата хирина в 1 н. серной кислоте ( $\varphi_f = 0,546$  [7]) с введением квадратичной поправки на различие в показателях преломления эталонного и измеряемого растворов.

Рентгеноструктурное исследование выполнено на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PC в молибденовом излучении с графитовым монохроматором ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) на приблизительно изометричном кристалле размером 0,4 мм ( $2\theta/\theta$ -сканирование в интервале  $5 < 2\theta < 55^\circ$  со скоростью от 4 до 30 град./мин, интервал сканирования  $2^\circ$ ), отношение времени измерения фона ко времени измерения рефлекса 0,40, два контрольных рефлекса через каждые 98 интенсивностей. Всего измерено 2747 интенсивностей, из которых 2560 независимых ( $R_{int} = 1,60\%$ ) использованы для расшифровки и уточнения структуры. При пересчете интенсивностей в  $F_{hk}$  поглощение не учитывалось; учтены факторы Лорентца и поляризационный. Кристаллографические данные: C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 408,45, T = 293 K, триклинный, пространственная группа P-1, параметры ячейки: a = 8,627(3), b = 11,890(3), c = 12,057(3) Å,  $\alpha = 111,46(2)^\circ$ ,  $\beta = 100,27(2)^\circ$ ,  $\gamma = 107,58(2)^\circ$ , V = 1037,5(5) Å<sup>3</sup>, Z = 2,  $\rho_{выч} = 1,307 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) 0,085 \text{ мм}^{-1}$ . Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным методом

наименьших квадратов  $F^2_{hkl}$  по программе SHELXL в анизотропном приближении для атомов С, N, O и изотропном — для атомов водорода. Разупорядоченные водородные атомы диметиламиногруппы найдены по разностному синтезу Фурье и уточнены прикрепленными к соответствующим углеродным атомам. Показатели достоверности структуры:  $R_1 = 4,43$ ,  $R_2 = 11,52$  по 2541 отражению с  $I_{hk} > 4\sigma(I)$  (соответственно 4,43 и 12,41 % по всему массиву отражений),  $S = 1,031$ , максимум и минимум электронной плотности в последнем разностном синтезе 0,185 и  $-0,115 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Для расшифровки структуры и изготовления иллюстраций использован комплекс программ SHELXTL PLUS [8].

Синтез 1-(5-фенилоксазолил-2)-2-(5-арил-1,3,4-оксадиазолил-2)бензолов IV и V (общая методика). К раствору 0,02 М гидразида *n*-метокси- или *n*-диметиламинобензойной кислоты в 50 мл воды приливают раствор эквимолекулярного количества хлорангидрида 2-(5-фенилоксазолил-2)бензойной кислоты в 40 мл бензола. При перемешивании добавляют насыщенный водный раствор карбоната натрия до слабощелочной среды. Реакционную массу перемешивают 1...1,5 ч, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Полученный продукт конденсации кипятят 2 ч в 50 мл хлорокси фосфора и при перемешивании выливают на лед. Осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола.

1-(5-Фенилоксазолил-2)-2-[5-(4'-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазолил-2]бензол (IV). Выход 48%.  $T_{пл}$  143...145 °С. Найдено, %: N 10,5.  $C_{24}H_{17}N_3O_3$ . Вычислено, %: N 10,6.

1-(5-Фенилоксазолил-2)-2-[5-(4'-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазолил-2]бензол (V). Выход 32%.  $T_{пл}$  137...139 °С. Найдено, %: N 13,7.  $C_{25}H_{20}N_4O_2$ . Вычислено, %: N 13,7.

Для спектральных измерений синтезированные соединения были очищены хроматографией на окиси алюминия (элюент горячий бензол), а затем дополнительно перекристаллизованы из гептана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vollmer F., Rettig W., Birkner E. // J. Fluoresc. — 1994. — Vol. 4. — P. 65.
2. Дорошенко А. О., Паценкер Л. Д., Баумер В. Н., Чепелева Л. В., Ванкевич А. В., Шуло О. П., Ярмоленко С. Н., Шершуков В. М., Митина В. Г., Пономарев О. А. // ЖОХ. — 1994. — Т. 64. — С. 646.
3. Doroshenko A. O., Patsenker L. D., Baumer V. N., Chepeleva L. V., Van'kevich V. N., Kirichenko A. V., Yarmolenko S. N., Scherschukov V. M., Mitina V. G., Ponomaryov O. A. // Mol. Eng. — 1994. — Vol. 3. — P. 353.
4. Doroshenko A. O., Kirichenko A. V., Mitina V. G., Ponomaryov O. A. // J. Photochem. and Photobiol. — 1996. — Vol. 94. — P. 15.
5. Dewar M. J. S., Zoebich E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P. // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107. — P. 3902.
6. Баумер В. Н., Дорошенко А. О., Везубова А. А., Птыгина Л. М., Кириченко А. В., Пономарев О. А. // ХГС. — 1996. — № 7. — С. 984.
7. Melhuish W. A. // J. Phys. Chem. — 1961. — Vol. 65. — P. 229.
8. Scheldrick G. M. SHELXTL PLUS. A system of Computer Programs for the Determination of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data. — Siemens Analytical X-ray Instruments Co, 1990.

Харьковский государственный университет,  
Харьков 310077

Поступило в редакцию 17.02.97

Институт монокристаллов НАН Украины,  
Харьков 310001