

О. О. Бородин<sup>1</sup>, Р. Ю. Ильяшенко<sup>1</sup>, А. О. Дорошенко<sup>1\*</sup>

**5-[4-(*N,N*-ДИМЕТИЛАМИНО)ФЕНИЛ]-2-(4-ПИРИДИЛ)-1,3-ОКСАЗОЛ  
КАК ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ЗОНД ДЛЯ МОНИТОРИНГА  
МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕД**

Синтезирован *N,N*-диметиламинозамещённый  $\gamma$ -пиридиновый аналог 2,5-диарил-1,3-оксазола. Проведено квантово-химическое моделирование электронных спектров поглощения и влияния на них водородной связи между пиридиновым атомом азота и молекулой воды. Результаты расчётов сопоставлены с экспериментальными данными по влиянию природы растворителя на спектральные характеристики исследуемого соединения. Возможность практического применения синтезированного производного как флуоресцентного зонда была протестирована на примере оценки критических концентраций мицеллообразования в водных растворах неионогенных, цвиттер-ионных, катионных и анионных поверхностно-активных веществ.

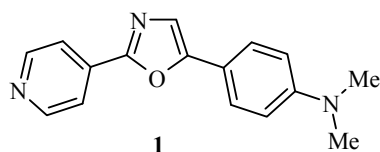
**Ключевые слова:** производные 2,5-диарил-1,3-оксазола, ESS-анализ природы электронных возбуждений, квантово-химические расчёты, критическая концентрация мицеллообразования, сольватохромия, теория АИМ Бейдера, флуоресцентный зонд.

Органические флуоресцентные соединения, спектральные характеристики которых регулируются универсальными и специфическими межмолекулярными взаимодействиями с растворителем, используются для зондирования микрогетерогенных сред (коллоидных растворов, микроэмульсий, биологических объектов) на протяжении многих десятилетий [1–4]. Большинство флуоресцентных зондов в той или иной степени растворимы как в воде, так и в липофильных средах и демонстрируют значительное увеличение квантового выхода флуоресценции и/или изменение цвета свечения при переходе в гидрофобную среду мицелл поверхностно-активных соединений, клеточных мембран, белковых глобул и т. п. [3, 4].

Производные 2,5-диариллоксазола известны как эффективные органические люминофоры фиолетово-синего спектрального диапазона [5], однако флуоресцентные характеристики большинства представителей этой группы не очень существенно зависят от природы их микроокружения. Поэтому главной областью их применения с середины XX в. и до сих пор остаются органические жидкие и пластмассовые сцинтилляционные материалы [6, 7]. Целью настоящей работы была разработка эффективного флуоресцентного зонда на основе 2,5-диариллоксазола, квантово-химический анализ его спектральных и физико-химических характеристик, а также экспериментальное его тестирование в микрогетерогенных системах водных коллоидных растворов поверхностно-активных соединений различной природы.

Для придания производному 2,5-диариллоксазола чувствительности к полярным характеристикам микроокружения в его молекулу были внесены изменения, обеспечивающие существенное перераспределение электронной плотности при переходе в электронно-возбуждённое состояние: бензольное кольцо в положении 2 было заменено на электроноакцепторный пиридиновый цикл, обеспечивающий полученному соединению более высокую растворимость в воде (рассчитанный по аддитивной схеме показатель  $\log P$

для пиридинового производного оказался равным 2.97, тогда как для его бензольного аналога он составляет 4.23), в то время как в бензольное кольцо в положении 5 оксазольного цикла был введён сильный электронодонор – диметиламиногруппа. Для достижения максимальных спектральных эффектов, в соответствии с рекомендациями [8], данная молекула была спроектирована таким образом, чтобы направление перераспределения электронной плотности между введёнными электронодонорным и электроноакцепторным центрами совпадало с направлением перемещения электронной плотности при переходе в возбуждённое состояние в незамещённой молекуле 2,5-дифенилоксазола. Полученный в соответствии с данным принципом 5-[4-(*N,N*-диметиламино)фенил]-2-(4-пиридил)-1,3-оксазол (**1**) до настоящего времени не был представлен в базах данных SciFinder [9] и Reaxys [10].



Строение соединения **1**, его спектральные характеристики и межмолекулярные взаимодействия с протонодонорами (водой) были предварительно промоделированы методами квантовой химии с использованием методов DFT – B3LYP/сс-pVDZ [11, 12] (TDDFT для возбуждённых молекул), теории AIM Бейдера [13–15] и метода анализа природы электронных возбуждений ESSA [16] (Excited State Structural Analysis – подход, позволяющий оценить степень участия в электронном возбуждении отдельных атомов, а также проанализировать характер перераспределения электронной плотности в молекуле, связанного с её переходом в электронно-возбуждённое состояние).

Кроме полярности микроокружения, флуоресцентный зонд **1** должен проявлять чувствительность также и к протонодонорным соединениям, поскольку в его молекуле имеется несколько нуклеофильных центров – потенциальных акцепторов водородной связи. Проведённые расчёты продемонстрировали высокую прочность межмолекулярной водородной связи между пиридиновым атомом азота соединения **1** и молекулой воды – рассчитанное расстояние H···N в основном состоянии составляет 1.97 Å. При переходе в нижнее синглетное возбуждённое состояние обсуждаемая водородная связь заметно укорачивается (до 1.89 Å), что говорит о её дальнейшем упрочнении.

Оценка энергии обсуждаемой водородной связи была произведена в рамках теории AIM в полуэмпирическом приближении Эспинозы [17], в основе которого лежит анализ электронной плотности в её критической точке {3, –1} ( $\Delta E_{\text{HВ}} \sim \frac{1}{2}\text{VIR}$ , Virial Field Function, функция поля вириала). По данным наших расчётов, при переходе в электронно-возбуждённое состояние энергия водородной связи, образованной молекулой воды с пиридиновым атомом азота соединения **1**, возрастает почти на четверть: от 5.9 ( $S_0$ ) до 7.3 ккал/моль ( $S_1$ ).

Влияние водородной связи с протонодонорными молекулами на электронные спектры было промоделировано для соединения **1** в рамках подхода ESSA [16], который предполагает расчёт специальных квантово-химических индексов – чисел локализации электронного возбуждения ( $L_i$ , %), характеризующих степень участия отдельных атомов или субмолекулярных фрагментов в формировании конкретного электронного перехода, и чисел переноса

заряда ( $l_{ij}$ , размерность – % заряда электрона), детализирующих перераспределение электронной плотности при переходе молекулы в возбуждённое состояние [18]. Для того чтобы сделать проведенный анализ более наглядным и избежать излишней детализации в молекуле соединения **1** были выделены четыре субмолекулярных фрагмента – пиридиновый и оксазольный циклы, бензольное кольцо и диметиламногруппа, для которых числа локализации электронного возбуждения и числа переноса заряда были суммированы по всем их атомам. Для водородносвязанного комплекса **1**· $\text{H}_2\text{O}$  дополнительным фрагментом выступала молекула воды, однако, что вполне закономерно, сколько-нибудь заметной локализации электронного возбуждения на её атомах выявлено не было, как, впрочем, и перемещения к ней электронной плотности с фрагментов основного хромофора молекулы соединения **1**. Таким образом, молекула воды в Н-комплексе выступает лишь в качестве возмущающего фактора, принципиально не изменяющего природы электронных переходов (табл. 1).

Образование Н-комплекса с молекулой воды по пиридиновому атому азота не приводит к изменению характера локализации электронного возбуждения по сравнению с несвязанной молекулой соединения **1**: регистрируется лишь небольшое увеличение участия пиридинового цикла в формировании электронного перехода  $S_0-S_1$ . В то же время водородная связь приводит к некоторому усилению перераспределения электронной плотности в молекуле

Т а б л и ц а 1

**ESS-анализ природы длинноволновых переходов в рассчитанных электронных спектрах поглощения соединения **1** и его Н-комплекса по пиридиновому атому азота с молекулой воды\***

Переход $S_0-S_1$	Локализация электронного возбуждения	Перераспределение электронной плотности при переходе в возбуждённое состояние
381 нм 26220 $\text{cm}^{-1}$ $f = 0.713$		 -0.444 -0.105 +0.304 +0.245 $\Delta\mu = 21.5 \text{ D}$
394 нм 25370 $\text{cm}^{-1}$ $f = 0.693$		 -0.478 -0.103 +0.325 +0.256 $\Delta\mu = 22.6 \text{ D}$

\* В таблице приведены рассчитанные характеристики длинноволнового электронного перехода в спектре поглощения соединения **1** и его Н-комплекса с молекулой воды (положение в шкале длин волн и волновых чисел, сила осциллятора), локализация электронного возбуждения на структурно-выделяемых субмолекулярных фрагментах ( $L_i$ , % [16, 18]), а также перераспределение электронной плотности при переходе в возбуждённое состояние (на стрелках приведены числа переноса заряда ( $l_{ij}$  [16, 18]), под молекулярными диаграммами показано суммарное изменение электрического заряда на выделенных субмолекулярных фрагментах и векторная разность дипольных моментов молекулы соединения **1** в основном и возбуждённом состояниях, D).

(см. числа переноса заряда  $I_{ij}$  и суммарные изменения заряда на выделяемых субмолекулярных фрагментах) при переходе её в нижнее синглетное возбужденное состояние, ответственное за последующее испускание флуоресценции. Об интенсификации перераспределения электронной плотности говорит также и её общепринятая количественная характеристика, векторная разность дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях. По своему направлению в пространстве вектор  $\Delta\mu$  практически совпадает с осью, проведенной через атомы азота пиридинового цикла и диметиламиногруппы, электроноакцепторный и электронодонорный центры молекулы соединения **1**. Достаточно большое абсолютное значение  $\Delta\mu$  позволяет ожидать от исследуемой молекулы существенной сольватофлуорохромии (изменения положения полосы испускания в зависимости от полярности окружающей среды). Кроме того, отмеченное нами повышение нуклеофильности пиридинового атома азота соединения **1** в электронно-возбужденном состоянии должно приводить к дополнительному длинноволновому смещению полосы флуоресценции в присутствии протонодонорных молекул (растворители: доноры водородной связи, следы влаги в апротонных средах и т. д.).

Очень часто сильный внутримолекулярный перенос заряда в электронно-возбужденном состоянии органических молекул приводит к тушению их флуоресценции в полярных средах [19–21]. Таким образом, от соединения **1** можно ожидать заметного увеличения интенсивности флуоресценции при переходе из полярной и протонодонорной водной среды в малополярное окружение внутри мицелл, клеточных мембран или белковых глобул.

Суммируя проведенный нами теоретический анализ, можно заключить, что исследуемое соединение **1** соответствует основному набору требований, предъявляемых к флуоресцентному зонду – оно должно демонстрировать чувствительность к универсальным и специфическим межмолекулярным взаимодействиям, реагируя на изменение природы своего ближайшего микроокружения изменением как цвета, так и интенсивности испускаемой им флуоресценции.

Спектральные характеристики соединения **1**, определенные экспериментально в серии растворителей различной полярности и протонодонорной способности (табл. 2, рис. 1 – включены данные только апротонных растворителей), в целом подтвердили сделанные теоретические заключения. Как следует

Т а б л и ц а 2

Спектрально-флуоресцентные свойства 5-[4-(*N,N*-диметиламино)фенил]-2-(4-пиридил)-1,3-оксазола в растворителях различной природы\*

Растворитель	$E_T^N$	$\lambda_a$ , нм	$\nu_a$ , $\text{см}^{-1}$	$\lambda_f$ , нм	$\nu_f$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{ST}$ , $\text{см}^{-1}$	$\phi_f$
Гексан	0.009	343	29160	412	24280	4880	0.47
Толуол	0.099	347	28820	422	23700	5120	0.52
Диоксан	0.164	348	28740	446	22420	6320	0.44
Этилацетат	0.228	349	28660	456	21920	6740	0.41
1,2-Дихлорэтан	0.327	350	28580	458	21840	6740	0.46
Диметилформамид	0.386	352	28400	547	18280	10120	0.18
Ацетонитрил	0.460	354	28240	542	18460	9780	0.22
Этанол	0.654	355	28160	552	18120	10040	0.17
Вода	1.000	357	28020	542	18460	9560	0.03

\*  $\lambda_a$ ,  $\lambda_f$ ,  $\nu_a$ ,  $\nu_f$  – положение полос поглощения и флуоресценции в шкале длин волн и волновых чисел,  $\Delta\nu_{ST}$  – Стоксов сдвиг,  $\phi_f$  – квантовый выход флуоресценции. Полярные свойства растворителей охарактеризованы на качественном уровне эмпирическим параметром Райхардта  $E_T^N$  [22].

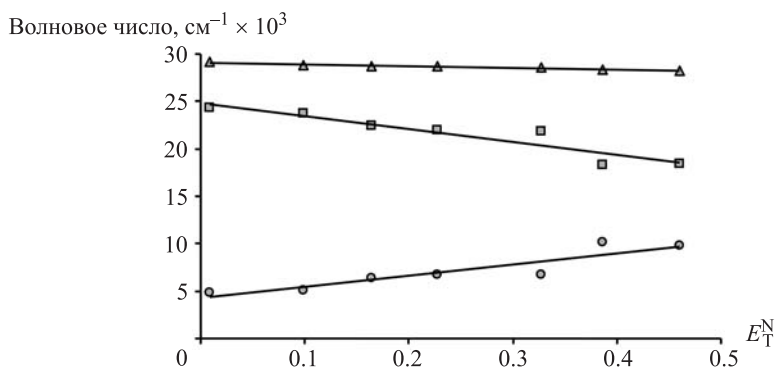


Рис. 1. Зависимость положения (сверху вниз) спектра поглощения, спектра и Стоксова сдвига флуоресценции соединения **1** от полярности ряда апротонных растворителей по Райхардту ( $E_T^N$ )

из приведённых данных, соединение **1** не проявляет существенной сольватохромии, тогда как его сольватофлуорохромия выражена достаточно сильно. При этом Стоксов сдвиг флуоресценции при переходе от гексана к диметилформамиду возрастает практически вдвое. Высокая полярность среды способствует снижению квантового выхода флуоресценции, особенно ярко это проявляется для водных растворов, в которых достаточно интенсивная в малополярных средах флуоресценция соединения **1** затухает практически полностью. Столь резкое изменение спектральных параметров флуоресцентного зонда, в зависимости от полярных и протонодонорных характеристик ближайшего молекулярного окружения, делает его перспективным для флуоресцентного зондирования водных микрогетерогенных систем – мицеллярных и биологических сред.

Поскольку в условиях возможного практического применения зонда **1** кислотность среды может варьироваться в достаточно широких пределах, необходимо было протестировать исследуемое соединение также и на чувствительность к рН. Результаты спектрофотометрического кислотно-основного титрования представлены на рис. 2.

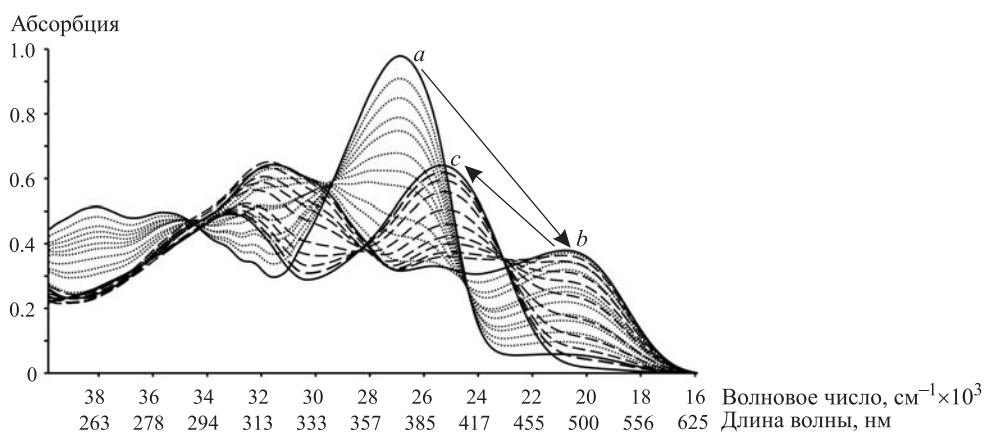
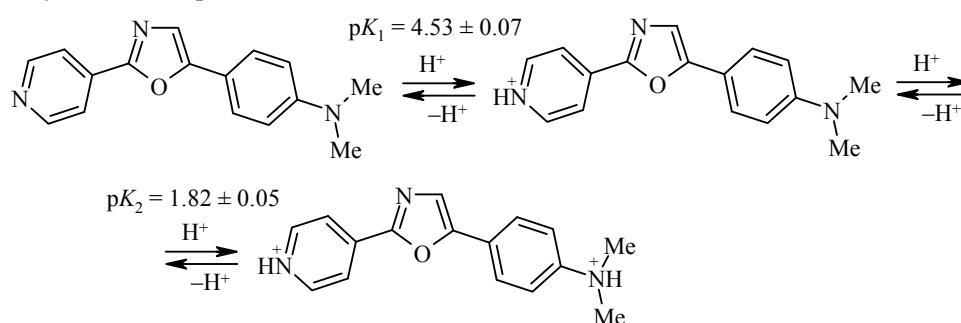


Рис. 2. Спектрофотометрическое кислотно-основное титрование соединения **1** в интервале рН от 7 до 0.5, изменения в спектрах поглощения при снижении рН показаны стрелками: *a* – исходный спектр нейтральной формы; *b* – спектр при промежуточных значениях рН ~ 3 с наибольшим вкладом монокатионной формы, *c* – спектр конечного раствора с высоким вкладом дикатионной формы

На первой стадии взаимодействия наблюдается заметный длинноволновый сдвиг спектра поглощения, сопровождающийся 30–35% падением интенсивности флуоресценции. Это соответствует протонированию пиридинового атома азота соединения **1**, в результате чего внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие (перенос заряда при возбуждении) существенно возрастает. Последнее обстоятельство, скорее всего, является причиной падения квантового выхода флуоресценции монокатиона.

При дальнейшем уменьшении pH наблюдается резкий коротковолновый сдвиг спектров поглощения (а также флуоресценции) за счет выключения из цепи сопряжения неподелённой пары электронов атома азота диметиламиногруппы. На кривых титрования наблюдаются два перегиба, соответствующие двум стадиям присоединения протона при увеличении кислотности среды, а их математическая обработка позволяет оценить константы равновесия обсуждаемых протолитических взаимодействий.



Основность атома азота оксазольного цикла ниже таковой пиридинового атома азота, поэтому третья стадия протонирования наблюдается в более кислой среде при  $\text{pH} < 0$  (в области, описываемой функциями кислотности, подобными функции  $H_0$  Гаммета). Таким образом, в "физиологическом" интервале pH, характерном для большинства микрогетерогенных объектов биологического происхождения, исследуемый флуорофор будет находиться в нейтральной форме.

Тестирование соединения **1** как флуоресцентного зонда для микрогетерогенных сред было проведено на примере оценки критических концентраций мицеллообразования (ККМ) для водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы. Обычно, для определения этого важного показателя коллоидных систем используются различные методы: кондуктометрия, измерение поверхностного натяжения, спектрофотометрия и т. д. [23, 24].

При титровании водных растворов соединения **1** неионогенным ПАВ Brij-35 (лауриловый эфир полиоксиэтилена-23) в спектрах поглощения наблюдается заметный батохромный сдвиг  $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$ , в то время как интенсивность флуоресценции возрастает более чем на порядок, что сопровождается также небольшим коротковолновым сдвигом полосы испускания. Это можно объяснить солубилизацией зонда **1** образующимися мицеллами ПАВ в их малополярные приповерхностные зоны.

В случае цвиттер-ионного ПАВ цетилдиметиламмонийпропансульфоната (CDAPS, титрование приведено как пример на рис. 3) изменения спектров поглощения были подобны таковым для неионогенного ПАВ, однако в спектрах флуоресценции наблюдался заметный длинноволновый сдвиг. Это свидетельствует о более высокой полярности зоны связывания соединения **1** в мицеллах цвиттер-ионных ПАВ.

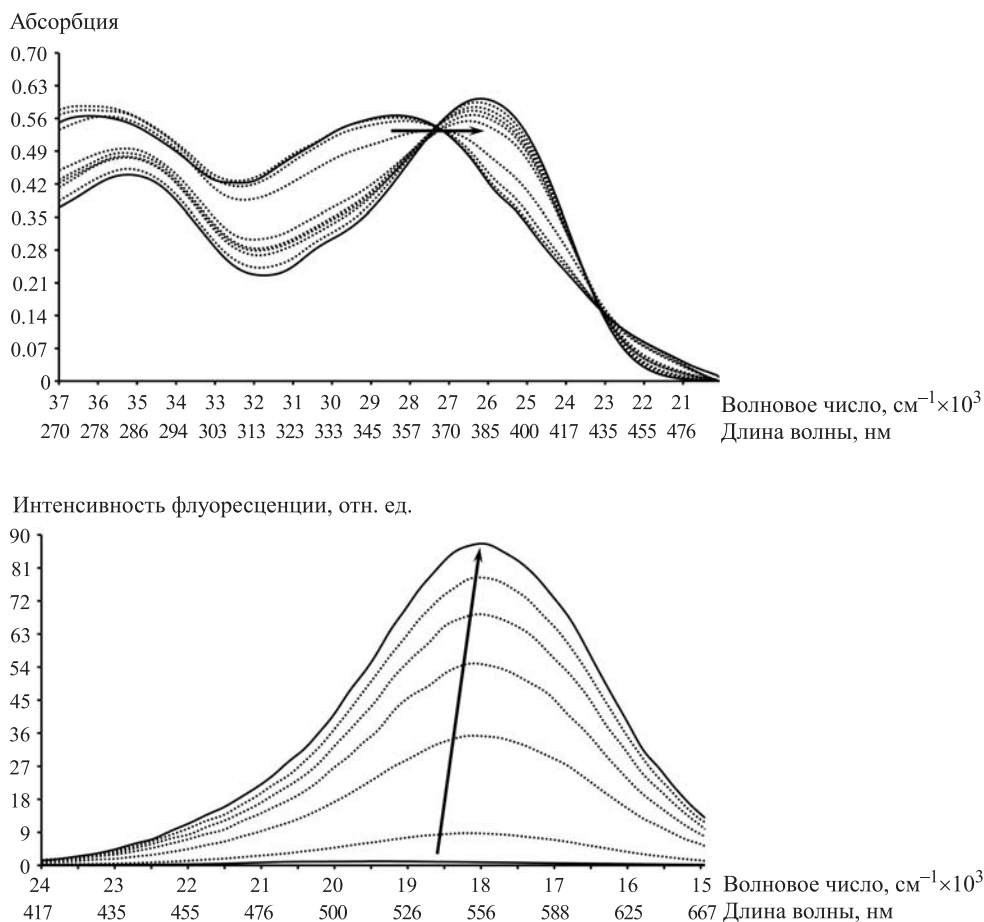


Рис. 3. Спектрофотометрическое и флуориметрическое титрование соединения **1** в водном растворе цвиттер-ионным поверхностно-активным веществом CDAPS (концентрации  $0\div 2\cdot 10^{-3}$  М). Изменения в спектрах при увеличении концентрации ПАВ обозначены стрелкой

Наибольшее по величине разгорание флуоресценции соединения **1** было зарегистрировано для растворов катионного ПАВ бромида цетилтриметиламмония (СТАВ) – более чем в 50 раз, при этом также наблюдался существенный длинноволновый сдвиг полосы флуоресценции (около  $1000\text{ см}^{-1}$ ). По-видимому, это является результатом специфической сольватации достаточно нуклеофильного соединения **1** катионами СТАВ, в результате которой исследуемый зонд попадает в зону связывания внутри мицеллы с более высокой эффективной полярностью, нежели в случае неионогенных и цвиттер-ионных ПАВ.

Принципиально отличающиеся от всех рассмотренных случаев изменения в спектрах были зарегистрированы для растворов анионного ПАВ додецилсульфата натрия (SDS). В спектре поглощения соединения **1** ещё до достижения критической концентрации мицеллообразования появлялись полосы поглощения его моно- и дикатиона (рис. 4), в то время как выше ККМ интенсивность поглощения монопротонированной формы начинала снижаться одновременно с ростом поглощения в диапазоне, характерном для дикатионной формы соединения **1**. Само оценённое значение ККМ SDS ( $9.4\cdot 10^{-3}$  М) в данных условиях было получено с неприемлемо высоким систематическим отклонением относительно литературного значения (табл. 3).

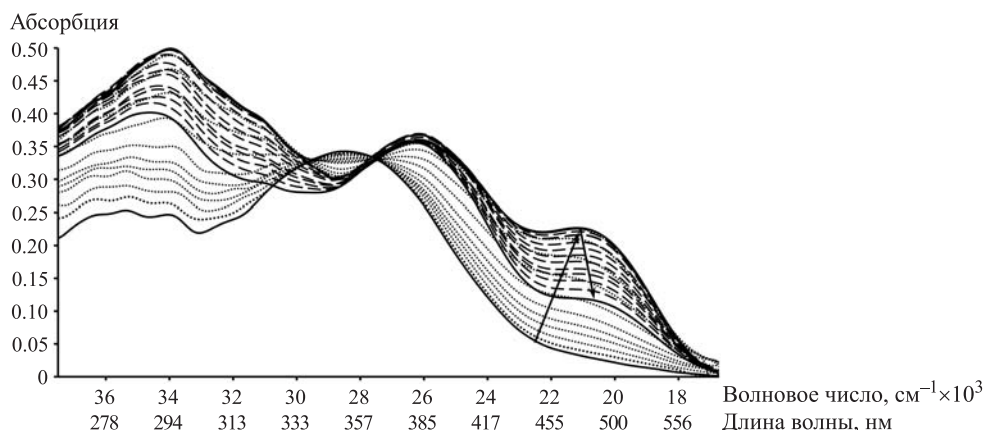


Рис. 4. Спектрофотометрическое титрование соединения **1** в водном небуферном растворе анионным поверхностно-активным веществом SDS ( $0 \div 1.2 \cdot 10^{-2}$  М, концентрации ПАВ меньше ККМ – точечная линия, больше ККМ – пунктир). Изменения в спектрах при увеличении концентрации ПАВ обозначены стрелками

Наиболее характерным отличием мицелл SDS от других видов ПАВ является их высокая поверхностная плотность отрицательного заряда [25, 26]. Это приводит к повышению приповерхностной концентрации противоионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$ , а следовательно к существенному локальному снижению pH в слое Штерна, к его "закислению" по сравнению с межмицеллярной водной фазой. Зонд **1**, попадая на поверхность мицелл SDS, протонируется по пиридиновому атому и остаётся там, не проникая в гидрофобные области в глубине мицеллы. Поэтому в данном эксперименте и не наблюдалось разгорания его флуоресценции. После достижения ККМ при дальнейшем увеличении концентрации SDS кислотность в поверхностном двойном электрическом слое мицеллы снижается настолько существенно, что равновесие монокатион–дикатион всё в большей степени смещается в сторону последнего. Поскольку вероятность проникновения дикатионной формы **1** во внутренние области мицеллы ещё меньшая, чем у обсуждавшегося выше монокатиона, это тем более не приводит к увеличению интенсивности флуоресценции зонда, связанного с мицеллами SDS.

Для проверки сделанного предположения о причинах нетипичного поведения зонда **1** в растворах анионного ПАВ нами было проведено его титрование другим анионным поверхностно-активным соединением, не обеспечивающим настолько высокую поверхностную плотность отрицательного

Таблица 3

**Зондирование микрогетерогенных мицеллярных сред различной природы с помощью флуоресцентного зонда 5-[4-(*N,N*-диметиламино)фенил]-2-(4-пиридил)-1,3-оксазола**

ПАВ		$\lambda_{\text{ф}}$ , нм ( $C_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$ )	Увеличение интенсивности флуоресценции, разы	ККМ, М
Brij-35	неионогенное	545	21	$6.7 \cdot 10^{-5}$ ( $6.2 \cdot 10^{-5}$ [27])
CDAPS	цвиттер-ионное	556	10	$3.6 \cdot 10^{-3}$ ( $4.0 \cdot 10^{-3}$ [28])
CTAB	катионное	562	51	$9.8 \cdot 10^{-4}$ ( $9.2 \cdot 10^{-4}$ [29])
SDS, pH 9.18	анионное	526	7	$8.8 \cdot 10^{-3}$ ( $8.3 \cdot 10^{-3}$ [29])
SDPS	анионное	469	5	$8.6 \cdot 10^{-3}$ ( $8.0 \cdot 10^{-3}$ [29])



заряда мицелл по сравнению с SDS, – додецилфенилсульфонатом натрия (SDPS). В последнем случае протонирование зонда **1** на поверхности мицелл не происходит, и его флуоресценция разгорается при солюбилизации, хоть и не в такой большой степени, как это наблюдалось для мицелл неионогенных цвиттер-ионных и катионных ПАВ.

К подобным же результатам приводит и титрование SDS исследуемого соединения **1** в щелочном буферном растворе при pH 9.18 в условиях, когда кислотность поверхности мицелл и межмицеллярной водной фазы отличается незначительно. Катионные формы исследуемого соединения при этом не образуются, следовательно, нейтральные молекулы зонда солюбилизируются в глубь мицелл, что сопровождается общим увеличением интенсивности флуоресценции. В условиях проведения измерений в буферной системе экспериментально оценённое нами значение критической концентрации мицеллообразования анионного ПАВ SDS оказывается заметно более близким к литературному по сравнению с описанным ранее случаем его определения в отсутствие буфера.

Экспериментальные данные по титрованию водных растворов соединения **1** поверхностно-активными веществами разной природы были математически обработаны для оценки критических концентраций мицеллообразования. Полученные нами количественные характеристики показали достаточно удовлетворительное совпадение (с отклонением не выше 10%) с литературными данными для исследованных ПАВ различной природы, полученных другими методами [27–29] (табл. 3).

Таким образом, нами был синтезирован, теоретически и экспериментально охарактеризован новый флуоресцентный зонд из группы производных 2,5-диарилоксазола – 5-[4-(*N,N*-диметиламино)фенил]-2-(4-пиридил)-1,3-оксазол, который продемонстрировал свою применимость для количественного мониторинга физико-химических характеристик микрогетерогенных коллоидных систем.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (DEPT-135) зарегистрированы на спектрометре Varian Mercury VX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт ТМС. Спектры поглощения записаны на спектрофотометре НІТАСНІ U3210, спектры и квантовые выходы флуоресценции – на спектрофлуориметре НІТАСНІ F4010. В качестве эталона при измерении квантовых выходов использован бисульфат хирина в 0.5 М водной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\varphi_f$  0.546 [30]).

Константы протолитических взаимодействий соединения **1** определены при обработке данных спектрофотометрического титрования в смеси  $\text{H}_2\text{O}$ –EtOH, 1:1. pH водно-спиртовых растворов измерены с помощью иономера универсального ЭВ-74, откалиброванного по стандартным водным буферным растворам с введением поправки в 0.02 единицы pH [31].

Для проведения титрования растворами ПАВ готовят раствор соединения **1** концентрации  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л и раствор с таким же его содержанием и концентрацией ПАВ в три раза превышающей ККМ. Титрование проводят во флуориметрической кювете длиной 1 см, в которую помещают 2 мл исходного водного раствора исследуемого соединения и предварительно откалиброванным дозатором добавляют от 0.005 до 0.2 мл раствора, содержащего ПАВ. После каждого добавления записывают спектры поглощения и флуоресценции.

Квантово-химические расчёты проведены с использованием программных пакетов Gaussian 09 [32] (оптимизация геометрии основного и возбуждённого состоя-

ний) и NWChem 5.1 [33] (локально модифицированная версия с добавлением программного кода для проведения ESS-анализа [16] – расчет электронных спектров поглощения).

**5-[4-(*N,N*-Диметиламино)фенил]-2-(4-пиридил)-1,3-оксазол (1).** Раствор 2.01 г (8 ммоль) дигидрохлорида 4-*N,N*-диметиламино- $\omega$ -аминоацетофенона и 0.98 г (8 ммоль) 4-пиридинкарбоновой кислоты в 30 мл POCl<sub>3</sub> кипятят в течение 1.5 ч до прекращения выделения HCl (проба по влажной индикаторной бумаге). Затем реакционную смесь выливают на 0.5 кг льда и нейтрализуют порошкообразным Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до слабощелочной реакции. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают H<sub>2</sub>O до нейтральной реакции промывных вод и сушат на воздухе. Продукт очищают методом хроматографии при повышенной температуре, близкой к температуре кипения элюента (сорбент Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент PhH), и два раза перекристаллизовывают из H<sub>2</sub>O с контролем чистоты по ТСХ. Выход 1.43 г (67%). Мелкие желтые игольчатые кристаллы. Т. пл. 238–237 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 8.73 (2H, д, *J* = 6.1, H-2,6 Py); 7.93 (2H, д, *J* = 6.1, H-3,5 Py); 7.68 (2H, д, *J* = 9.0, H-2,6 Ar); 7.66 (1H, с, H-4); 6.81 (2H, д, *J* = 9.0, H-3,5 Ar); 2.97 (6H, с, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 156.6; 153.1; 150.6; 150.6 (CH); 133.6; 125.6 (CH); 121.5 (CH); 119.2 (CH); 114.4; 112.1 (CH); 39.8 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Найдено, %: C 72.55; H 5.69; N 15.83. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено, %: C 72.43; H 5.70; N 15.84.

*Авторы выражают свою искреннюю благодарность проф. Н. А. Водолазкой (Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина) за предоставленные образцы ПАВ различной природы и участие в обсуждении полученных результатов и проф. Е. Блажеевскому (Гданьский университет, г. Гданьск, Польша) за содействие в измерении спектров ЯМР.*

*Данная работа была выполнена с использованием вычислительных ресурсов объединённого вычислительного кластера НТК "Институт монокристаллов" и Института сцинтилляционных материалов НАН Украины в составе Украинского национального грида.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. А. Владимиров, Г. Е. Добрецов, *Флуоресцентный анализ биологических мембран*, Наука, Москва, 1980, с. 9.
2. *Fluorescent and Luminescent Probes for Biological Activity*, W. T. Mason (Ed.), Academic Press, 1993, p. 17.
3. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 2006, 3rd ed., p. 63.
4. *Molecular Probes Handbook, A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies*, Molecular Probes®, 2010, 11th ed., p. 1.
5. Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин, *Органические люминофоры*, Химия, Москва, 1984, с. 71.
6. F. N. Hayes, B. S. Rogers, D. G. Ott, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1850 (1955).
7. D. G. Ott, F. N. Hayes, V. N. Kerr, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1941 (1956).
8. Р. Ю. Ильяшенко, Е. С. Рощина, А. О. Дорошенко, *Вестн. Харьк. нац. ун-та.*, **932**, 9 (2010).
9. <http://scifinder.cas.org>
10. <https://www.reaxys.com>
11. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
12. D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **98**, 1358 (1993).
13. R. F. W. Bader, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 9 (1985).
14. R. F. W. Bader, *Chem. Rev.*, **91**, 893 (1991).
15. R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7314 (1998).
16. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, *Int. J. Quantum Chem.*, **110**, 902 (2008).

17. E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 170 (1998).
18. А. В. Лузанов, *Успехи химии*, **64**, 2086 (1980).
19. W. Rettig, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 971 (1986).
20. E. Lippert, W. Rettig, V. Bonacic-Koutecky, F. Heisel, J. A. Mieke, *Adv. Chem. Phys.*, **68**, 1 (1987).
21. А. О. Doroshenko, V. G. Pivovarenko, *J. Photochem. Photobiol., A*, **156**, 55 (2003).
22. C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **94**, 2319 (1994).
23. С. Б. Саввин, Р. К. Чернова, С. Н. Штыков, *Поверхностно-активные вещества*, Наука, Москва, 1991.
24. В. С. Бельский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 248 (2000). [*Russ. Chem. Bull.*, **49**, 251 (2000).]
25. Н. О. Мчедлов-Петросян, Л. П. Логинова, В. Н. Клещевникова, *Журн. физ. химии*, **67**, 1649 (1993).
26. Н. О. Мчедлов-Петросян, А. В. Пличко, А. С. Шумахер, *Хим. физика*, **15**, 105 (1996).
27. Н. Шенфельд, *Поверхностно-активные соединения на основе оксида этилена*, Химия, Москва, 1982, с. 331.
28. Н. А. Водолазкая, П. В. Шахова, Н. О. Мчедлов-Петросян, *Журн. общ. химии*, **79**, 1081 (2009).
29. А. А. Абрамзон, *Поверхностно-активные вещества: свойства, применение*, Химия, Ленинград, 1981, с. 35.
30. W. H. Melhuish, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, **76A**, 547 (1972).
31. В. В. Александров, *Кислотность неводных растворов*, Вища школа, Харьков, 1981, с. 78.
32. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, 2010.
33. E. J. Bylaska, W. A. de Jong, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Apra, T. L. Windus, J. Hammond, P. Nichols, S. Hirata, M. T. Hackler, Y. Zhao, P.-D. Fan, R. J. Harrison, M. Dupuis, D. M. A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, Q. Wu, T. Van Voorhis, A. A. Auer, M. Nooijen, E. Brown, G. Cisneros, G. I. Fann, H. Fruchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dyall, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, L. Pollack, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, Z. Zhang, *NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.1*, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, 2007.

<sup>1</sup> Харьковський національний університет ім. В. Н. Каразіна,  
пл. Свободи, 4, Харків 61022, Україна  
e-mail: andrey.o.doroshenko@univer.kharkov.ua  
e-mail: andrey.o.doroshenko@gmail.com

Поступило 29.01.2014