

УДК 547.867.2.07

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2,5-ДИАРИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ И ИХ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА С КАДМИЕМ(II)

© 2019 г. И. Е. Михайлов<sup>a, b, \*</sup>, Ю. М. Артющкина<sup>a</sup>, Г. А. Душенко<sup>a</sup>, В. И. Минкин<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

\*e-mail: mikhail@ipoc.sfedu.ru

<sup>b</sup> Федеральный исследовательский центр «Южный научный центр Российской академии наук», Ростов-на-Дону, Россия

Поступило в Редакцию 27 июня 2019 г.

После доработки 27 июня 2019 г.

Принято к печати 2 июля 2019 г.

Циклизацией *N'*-(арилкарбонил)бензогидразидов в  $\text{SOCl}_2$  получены 2-арил-5-(4-октилоксифенил)-1*H*-1,3,4-оксадиазолы и изучены их спектрально-люминесцентные свойства. На основе 2-[5-(4-октилоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]фенола получен кадмиевый комплекс  $\text{L}_2\text{Cd}$ , интенсивно люминесцирующий в фиолетовой области видимого спектра.

**Ключевые слова:** 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолы, металлокомплексы, люминесценция, органические и металлокомплексные люминофоры

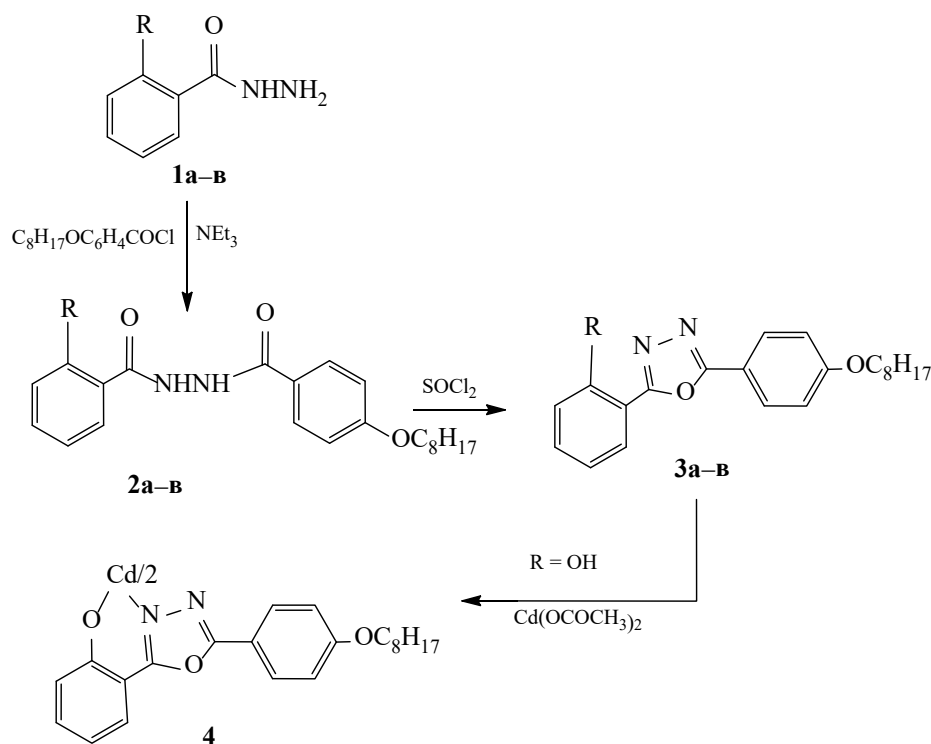
**DOI:** 10.1134/S0044460X19100226

Повышенный интерес к 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолам и их производным обусловлен высокой и разнообразной биологической активностью этих соединений [1], а также их уникальными спектрально-люминесцентными и фотофизическими свойствами [2–4], что позволяет получать на их основе широко востребованные органические люминофоры, интенсивно излучающие в коротковолновой области видимого спектра с низким самопоглощением [5, 6]. В присутствии *орто*-гидроксифенильных заместителей в положениях 2 или 5 1,3,4-оксадиазольного цикла образуются структуры с прочным шестичленным бидентатным N,O-хелатирующим координационным узлом. В последнее время эти соединения стали широко применяться в качестве флуоресцентных хемосенсоров катионов тяжелых металлов [7], а также для синтеза люминесцентных металлокомплексов [8–10], используемых в виде высокоэффективных эмиссионных [11–13] и электроно-транспортных

материалов [14] в органических светоизлучающих диодах (OLEDs) и в других современных фото- и электролюминесцентных устройствах.

С целью расширения круга органических и металлокомплексных люминофоров с 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазольным фрагментом и изучения их спектрально-люминесцентных свойств арилированием гидразидов **1a–в** хлорангидридом *n*-октилоксибензойной кислоты нами получены *N'*-(арилкарбонил)бензогидразиды **2a–в**, последующая циклизация которых в хлористом тиониле привела к 2-арил-5-(4-октилоксифенил)-1*H*-1,3,4-оксадиазолам **3a–в** (схема 1). Для синтеза растворимого в органических средах металлокомплекса **4** было использовано соединение **3b**. Хелатный комплекс кадмия(II) ( $\text{L}_2\text{Cd}$ ) **4** получен при кипячении в метаноле соединения **3b** (L) с  $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в эквивалентном соотношении реагентов 2:1 (схема 1).

Схема 1.



R = H (а), OH (б), OMe (в).

Строение соединений **2–4** установлено с помощью данных элементного анализа, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, изучены спектрально-люминесцентные свойства оксадиазолов **3а–в** и кадмиевого комплекса **4**.

В ИК спектрах оксадиазолов **3а–в** и металлокомплекса **4** в диапазонах 1607–1628 и 1532–1595  $\text{cm}^{-1}$  проявляется группа полос средней интенсивности, относящаяся к колебаниям двойных связей оксадиазольного фрагмента ( $\text{C}=\text{N}$ ) и ароматических колец ( $\text{C}=\text{C}$ ). В спектре комплекса **4** происходит сдвиг участвующей в комплексообразовании полосы  $\text{C}=\text{N}$  (1612  $\text{cm}^{-1}$ ) на 14  $\text{cm}^{-1}$  в слабое поле по сравнению с соответствующей полосой в спектре соединения **3б** (1626  $\text{cm}^{-1}$ ), в котором присутствует дополнительная широкая полоса фенольной  $\text{OH}$ -группы при 3161  $\text{cm}^{-1}$ . В ИК спектрах соединений **3а, в, и 4** эта полоса отсутствует, поскольку в оксадиазолах **3а, в** нет гидроксильной группы, а в комплексе **4** протон фенольной  $\text{OH}$ -группы замещен ионом металла. Строение комплекса **4** подтверждается его спектрами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , в которых присутствует полный набор сигна-

лов атомов водорода и углерода, проявляющихся в характерных для них областях, а также отсутствием в протонных спектрах сигнала фенольной  $\text{OH}$ -группы, присутствующего в соединении **3б** при 10.17 м. д. Кроме того, из-за комплексообразования в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  комплекса **4** происходит сдвиг протонных и углеродных сигналов оксифенильного фрагмента в слабое поле по сравнению с соответствующими сигналами оксадиазола **3б**.

В электронных спектрах поглощения оксадиазолов **3а–в** максимум длинноволновой полосы, обусловленный электронными  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами, лежит в диапазоне 318–335 нм, что соответствует их бензоидной структуре. В спектрах испускания оксадиазола **3б** в изооктане, диоксане и ацетонитриле присутствуют две полосы с низкой интенсивностью: коротковолновая ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 358\text{--}378$  нм,  $\phi = 0.001\text{--}0.004$ ) с нормальным (2098–3665  $\text{cm}^{-1}$ ) и длинноволновая ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 469\text{--}483$  нм,  $\phi = 0.001\text{--}0.005$ ) с аномально высоким (8529–9416  $\text{cm}^{-1}$ ) сдвигом Стокса. В спектрах возбуждения флуоресценции коротковолновая люминесценция отнесе-

на к исходной бензоидной структуре **3б**, а длинноволновая – к испусканию короткоживущего фототаутомера, образующегося в результате внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии от фенольной ОН-группы на ближайший к нему атом азота оксадиазола [6, 15]. Низкий суммарный квантовый выход люминесценции оксадиазола **3б** ( $\phi = 0.003\text{--}0.007$ ) в этих растворителях обусловлен безызлучательной дезактивацией его возбужденного состояния по механизму ESIPT (Excited-State Intramolecular Proton Transfer). Однако в высокополярном ДМСО в спектре оксадиазола **3б** присутствует только одна коротковолновая высокоинтенсивная полоса ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 366$  нм,  $\phi = 0.32$ ) с нормальным сдвигом Стокса ( $2618$  см<sup>-1</sup>), отнесенная по спектрам возбуждения флуоресценции к исходной бензоидной структуре **3б**. В результате образования прочной межмолекулярной водородной связи между фенольной ОН-группой оксадиазола **3б** и высокополярным апротонным ДМСО ингибируется внутримолекулярный перенос протонов. Оксадиазолы **3а, в**, в которых отсутствует подвижный протон фенольной ОН-группы, излучают с высоким квантовым выходом ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 352\text{--}377$  нм,  $\phi = 0.73\text{--}0.92$ ) с нормальным сдвигом Стокса ( $2694\text{--}5347$  см<sup>-1</sup>). Подобное спектральное поведение ранее наблюдалась в структурно близких 1,3,4-оксадиазолах [3, 4, 16, 17].

Хотя кадмиевый комплекс **4** поглощает в ацетонитриле и в ДМСО в более длинноволновой области спектра ( $\lambda_{\text{max}} = 372, 373$  нм), чем оксадиазолы **3а–в**, из-за присутствия в его электронном спектре полосы переноса заряда между лигандом и металлом максимум его единственной полосы люминесценции ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 432$  нм; ДМСО,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 443$  нм) находится между испусканием бензоидной структуры и фототаутомером. Жесткая конфигурация кадмиевого комплекса **4** препятствует безызлучательной дезактивации его возбужденного состояния, и он интенсивно люминесцирует ( $\phi = 0.28, 0.35$ ) в фиолетовой области видимого спектра, что позволяет отнести его к эффективным металлокомплексным люминофорам, а оксадиазольный лиганд **3б** – к хемосенсорам токсичного катиона кадмия.

**4-Октилокси-N'-(фенилкарбонил)бензогидразид (2а).** К раствору 0.68 г (0.005 моль) бензогидразида **1а** в 50 мл безводного бензола при пере-

мешивании последовательно прибавляли 2 мл триэтиламина и раствор 1.34 г (0.005 моль) хлорангидрида 4-октилоксибензойной кислоты в 20 мл безводного бензола. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре, а затем кипятили 6 ч. Растворитель удаляли в вакууме, к маслянистому остатку добавляли 50 г колотого льда. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой (2×10 мл), сушили на воздухе и перекристаллизовывали из пропан-2-ола (2×20 мл). Выход 1.53 г (83%), бесцветные кристаллы, т. пл. 125–127°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3201 (N–H), 1663, 1622 (C=O, амид), 1602, 1599 (C=C); 1572 (N–H), 1509, 1445, 1368; 1314, 1272 [ $\nu_s(\text{Ar–O–C})$ ]; 1119, 1103 (C–O–C); 1043, 975; 844, 809 [ $\delta(\text{C}_{\text{Ar}}\text{H})$ ]; 745, 736 [ $\delta(\text{CH})$ ]. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0.87 т (3H, CH<sub>3</sub>, Oct,  $J = 7.2$  Гц), 1.26–1.58 м (10H, CH<sub>2</sub>, Oct), 1.64–1.83 м (2H, CH<sub>2</sub>, Oct), 4.11 т (2H, OCH<sub>2</sub>, Oct,  $J = 6.6$  Гц), 7.07 д (2H<sub>Ar</sub>,  $J = 8.4$  Гц), 7.40–7.56 м (3H<sub>Ar</sub>), 7.79–7.86 м (2H<sub>Ar</sub>), 7.93 д (2H<sub>Ar</sub>,  $J = 8.4$  Гц), 9.45 с (1H, NH), 10.78 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 14.43 (CH<sub>3</sub>, Oct), 22.57 (CH<sub>2</sub>, Oct), 25.93 (CH<sub>2</sub>, Oct), 29.06 (CH<sub>2</sub>, Oct), 29.17 (CH<sub>2</sub>, Oct), 29.19 (CH<sub>2</sub>, Oct), 31.70 (CH<sub>2</sub>, Oct), 68.25 (OCH<sub>2</sub>, Oct), 114.37 (2C<sub>Ar</sub>), 125.74 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 126.85 (2C<sub>Ar</sub>), 129.12 (2C<sub>Ar</sub>), 129.19 (2C<sub>Ar</sub>), 131.54 (C<sub>Ar</sub>), 158.45 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 161.36 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 166.13 (C=O), 168.37 (C=O). Найдено, %: C 71.74; H 7.69; N 7.56. C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 71.71; H 7.66; N 7.60.

**2-Гидрокси-N'-(4-октилоксифенил)карбонил]бензогидразид (2б)** получали аналогично из гидразида салициловой кислоты **1б**. Выход 1.56 г (81%), бесцветные кристаллы, т. пл. 125–127°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3315 (O–H), 3224 (N–H), 1665, 1626 (C=O, амид); 1609, 1595 (C=C); 1544 [ $\delta(\text{NH})$ ]; 1502, 1488, 1456; 1303, 1258 [ $\nu_s(\text{Ar–O–C})$ ]; 1181, 1155, 1132 [ $\nu_{\text{as}}(\text{Ar–O–C})$ ]; 1065, 1025, 997, 972; 838 [ $\delta(\text{C}_{\text{Ar}}\text{H})$ ]; 748 [ $\delta(\text{CH})$ ]. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0.89 т (3H, CH<sub>3</sub>, Oct,  $J = 7.2$  Гц), 1.24–1.55 м (10H, CH<sub>2</sub>, Oct), 1.66–1.85 м (2H, CH<sub>2</sub>, Oct), 4.07 т (2H, OCH<sub>2</sub>, Oct,  $J = 6.6$  Гц), 6.93–7.19 м (4H<sub>Ar</sub>), 7.49 д. д. (1H<sub>Ar</sub>,  $J_1 = 7.0, J_2 = 7.1$  Гц), 7.89–8.0 м (3H<sub>Ar</sub>), 10.53 с (1H, OH), 10.66 с (1H, NH), 12.01 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 14.41 (CH<sub>3</sub>, Oct), 22.54 (CH<sub>2</sub>, Oct), 25.94 (CH<sub>2</sub>, Oct), 29.03 (CH<sub>2</sub>, Oct), 29.12 (CH<sub>2</sub>, Oct), 29.18 (CH<sub>2</sub>, Oct), 31.69 (CH<sub>2</sub>, Oct), 68.22 (OCH<sub>2</sub>, Oct), 114.65 (2C<sub>Ar</sub>), 115.04

( $C_{Ar}^i$ ), 117.86 ( $C_{Ar}$ ), 119.49 ( $C_{Ar}$ ), 124.72 ( $C_{Ar}^i$ ), 128.72 ( $C_{Ar}$ ), 129.89 ( $2C_{Ar}$ ), 134.60 ( $C_{Ar}$ ), 159.81 ( $C_{Ar}^i$ ), 162.06 ( $C_{Ar}^i$ ), 165.55 (C=O), 168.30 (C=O). Найдено, %: С 68.77; Н 7.31; N 7.34.  $C_{22}H_{28}N_2O_4$ . Вычислено, %: С 68.73; Н 7.34; N 7.29.

**2-Метокси-*N'*-[(4-октилоксифенил)карбонил]бензогидразид (2в)** получали аналогично из гидразида *o*-метоксибензойной кислоты **1в**. Выход 1.67 г (84%), бесцветные кристаллы, т. пл. 103–104°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3258, 3196 (N–H); 1668, 1633  $\nu$ (C=O, амид); 1608, 1577 (C=C); 1555 [ $\delta$ (NH)]; 1505, 1480, 1470, 1326; 1307, 1294, 1248 [ $\nu_s$ (Ar–O–C)]; 1178, 1116 [ $\nu_{as}$ (Ar–O–C)]; 1106, 1070, 1045, 1026, 969, 910; 878, 842 [ $\delta$ ( $C_{Ar}H$ )]; 800, 788; 751 [ $\delta$ (CH)]. Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.90 т (3H,  $CH_3$ , Oct,  $J = 7.2$  Гц), 1.27–1.58 м (10H,  $CH_2$ , Oct), 1.67–1.85 м (2H,  $CH_2$ , Oct), 3.88 с (3H,  $OCH_3$ ), 4.06 т (2H,  $OCH_2$ , Oct,  $J = 6.7$  Гц), 6.94–7.20 м (4H $_{Ar}$ ), 7.50 д. д (1H $_{Ar}$ ,  $J_1 = 6.9$ ,  $J_2 = 7.0$  Гц), 7.75 д. д (1H $_{Ar}$ ,  $J_1 = 0.9$ ,  $J_2 = 6.7$  Гц), 7.94 д (2H $_{Ar}$ ,  $J = 8.4$  Гц), 10.81 с (1H, NH), 11.93 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_C$ , м. д.: 14.42 ( $CH_3$ , Oct), 22.53 ( $CH_2$ , Oct), 25.95 ( $CH_2$ , Oct), 29.01 ( $CH_2$ , Oct), 29.14 ( $CH_2$ , Oct), 29.17 ( $CH_2$ , Oct), 31.68 ( $CH_2$ , Oct), 56.37 ( $OCH_3$ ), 68.23 ( $OCH_2$ , Oct), 112.58 ( $C_{Ar}$ ), 114.67 ( $2C_{Ar}$ ), 121.01 ( $C_{Ar}$ ), 122.19 ( $C_{Ar}^i$ ), 129.85 ( $2C_{Ar}$ ), 130.96 ( $C_{Ar}$ ), 133.19 ( $C_{Ar}$ ), 134.62 ( $C_{Ar}^i$ ), 157.59 ( $C_{Ar}^i$ ), 162.07 ( $C_{Ar}^i$ ), 165.23 (C=O), 168.28 (C=O). Найдено, %: С 69.37; Н 7.62; N 7.02.  $C_{23}H_{30}N_2O_4$ . Вычислено, %: С 69.32; Н 7.59; N 7.03.

**2-(4-Октилоксифенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол (3а)**. Раствор 1.47 г (0.004 моль) бензогидразида **2а** в 20 мл хлористого тионила кипятили 5 ч. После отгонки тионилхлорида и охлаждения реакционной массы до комнатной температуры добавляли 50 г колотого льда. Осадок отфильтровывали и очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (0.063–0.200 мм, элюент – этилацетат–петролейный эфир, 1:10), собирая фракцию с  $R_f$  0.70–0.75. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывали из пропан-2-ола. Выход 0.99 г (71%), бесцветные кристаллы, т. пл. 79–81°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1615, 1607 (C=N); 1583, 1549 (C=C); 1530, 1507; 1443 (N–N); 1424, 1371, 1305; 1261, 1245 [ $\nu_s$ (Ar–O–C)]; 1118, 1071 [ $\nu_{as}$ (Ar–O–C)]; 988, 882; 851

[ $\delta$ ( $C_{Ar}H$ )]; 792, 773; 743 [ $\delta$ (CH)]. УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм [ $\epsilon \times 10^{-4}$ , л/(моль·см)],  $\lambda_{возб} = 315$  нм]: изооктан, 242 (0.28), 284 пл (1.50), 295 (1.71), 306 пл (1.41), 320 пл (0.57),  $\lambda_{max}^{fl}(\phi)$  352 (0.81); ацетонитрил, 244 (0.80), 282 пл (2.44), 294 (2.73), 306 пл (2.17), 318 пл (0.94),  $\lambda_{max}^{fl}(\phi)$  369 (0.92); ДМСО, 299 (1.61), 311 пл (1.38), 324 пл (0.63),  $\lambda_{max}^{fl}(\phi)$  377 (0.73). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.93 т (3H,  $CH_3$ , Oct,  $J = 7.2$  Гц), 1.20–1.58 м (10H,  $CH_2$ , Oct), 1.73–1.91 м (2H,  $CH_2$ , Oct), 4.04 т (2H,  $OCH_2$ , Oct,  $J = 6.6$  Гц), 7.03 д (2H $_{Ar}$ ,  $J = 8.4$  Гц), 7.50–7.58 м (3H $_{Ar}$ ), 8.07 д (2H $_{Ar}$ ,  $J = 8.4$  Гц), 8.10–8.19 м (2H $_{Ar}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_C$ , м. д.: 14.11 ( $CH_3$ , Oct), 22.66 ( $CH_2$ , Oct), 26.01 ( $CH_2$ , Oct), 29.14 ( $CH_2$ , Oct), 29.24 ( $CH_2$ , Oct), 29.35 ( $CH_2$ , Oct), 31.81 ( $CH_2$ , Oct), 68.27 ( $OCH_2$ , Oct), 114.96 ( $2C_{Ar}$ ), 116.12 ( $C_{Ar}^i$ ), 124.11 ( $C_{Ar}^i$ ), 126.79 ( $2C_{Ar}$ ), 128.64 ( $2C_{Ar}$ ), 129.01 ( $2C_{Ar}$ ), 131.48 ( $C_{Ar}$ ), 161.98 ( $C_{Ar}^i$ ), 164.05 ( $C_{Ht}$ ), 164.58 ( $C_{Ht}$ ). Найдено, %: С 75.42; Н 7.45; N 8.03.  $C_{22}H_{26}N_2O_2$ . Вычислено, %: С 75.40; Н 7.48; N 7.99.

**2-[5-(4-Октилоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]фенол (3б)**. Выход 1.24 г (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 77–79°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3161 (O–H); 1626, 1614 (C=N); 1593, 1544 (C=C); 1498, 1486; 1455 (N–N); 1426, 1397, 1377; 1302 [ $\nu_s$ (C–O $_{фенол}$ )]; 1257, 1238 [ $\nu_s$ (Ar–O–C)]; 1181, 1172, 1130 [ $\nu_{as}$ (Ar–O–C)]; 1090, 1066 [ $\nu_{as}$ (C–O $_{фенол}$ )]; 1034, 999, 972; 836 [ $\delta$ ( $C_{Ar}H$ )]; 751 [ $\delta$ (CH)]. УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм [ $\epsilon \times 10^{-4}$ , л/(моль·см)],  $\lambda_{возб} = 325$  нм]: изооктан, 239 (1.09), 246 (1.19), 279 (3.38), 292 (3.96), 308 пл (3.23), 319 (4.23), 333 (3.35),  $\lambda_{max}^{fl}(\phi)$  358 (0.001), 482 (0.002); диоксан, 292 (3.29), 308 (3.10), 319 (3.82), 332 пл (2.82),  $\lambda_{max}^{fl}(\phi)$  378 (0.002), 483 (0.005); ацетонитрил, 247 (1.04), 282 пл (2.56), 291 (2.88), 317 (3.29), 335 пл (2.94),  $\lambda_{max}^{fl}(\phi)$  361 (0.004), 469 (0.001); ДМСО, 293 (2.83), 312 (2.60), 334 пл (1.63),  $\lambda_{max}^{fl}(\phi)$  366 (0.32). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.87 т (3H,  $CH_3$ , Oct,  $J = 7.2$  Гц), 1.23–1.50 м (10H,  $CH_2$ , Oct), 1.70–1.83 м (2H,  $CH_2$ , Oct), 3.95 т (2H,  $OCH_2$ , Oct,  $J = 6.6$  Гц), 6.92–7.00 м (3H $_{Ar}$ ), 7.06 д. д (1H $_{Ar}$ ,  $J_1 = 1.1$ ,  $J_2 = 6.7$  Гц), 7.37 д. д (1H $_{Ar}$ ,  $J_1 = 6.7$ ,  $J_2 = 6.9$  Гц), 7.74 д. д (1H $_{Ar}$ ,  $J_1 = 1.0$ ,  $J_2 = 7.1$  Гц), 7.96 (2H $_{Ar}$ ,  $J = 8.4$  Гц), 10.17 с (1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_C$ , м. д.: 14.11 ( $CH_3$ , Oct), 22.67 ( $CH_2$ , Oct), 25.94 ( $CH_2$ , Oct), 29.14



(CH<sub>2</sub>, Oct), 29.25 (CH<sub>2</sub>, Oct), 29.36 (CH<sub>2</sub>, Oct), 31.83 (CH<sub>2</sub>, Oct), 68.28 (OCH<sub>2</sub>, Oct), 108.22 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 114.97 (2C<sub>Ar</sub>), 115.27 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 117.11 (C<sub>Ar</sub>), 119.75 (C<sub>Ar</sub>), 126.31 (C<sub>Ar</sub>), 128.64 (2C<sub>Ar</sub>), 133.27 (C<sub>Ar</sub>), 157.41 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 162.23 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 163.12 (C<sub>Ht</sub>), 163.55 (C<sub>Ht</sub>). Найдено, %: С 72.16; Н 7.14; N 7.68. C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 72.11; Н 7.15; N 7.64.

**2-(2-Метоксифенил)-5-(4-октилоксифенил)-1,3,4-оксадиазол (Зв).** Выход 1.20 г (78%), бесцветные кристаллы, т. пл. 59–60°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1628, 1612 (C=N); 1595, 1557 (C=C); 1501, 1489; 1447 (N–N); 1422, 1327, 1298, 1273; 1248, 1231 [ $\nu_s$ (Ar–O–C)]; 1173, 1168 [ $\nu_{as}$ (Ar–O–C)]; 1075, 1016, 923; 860, 831 [ $\delta$ (C<sub>Ar</sub>H)]; 758 [ $\delta$ (CH)]. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм [ $\epsilon \times 10^{-4}$ , л/(моль·см),  $\lambda_{\text{возб}} = 325$  нм]: диоксан, 291 (3.11), 306 (2.74), 316 пл (2.33), 330 пл (1.03),  $\lambda_{\text{max}}^{\text{пл}}(\varphi)$  366 (0.88); ацетонитрил, 239 (0.88), 244 (0.98), 278 пл (2.47), 289 (2.57), 308 (2.22), 329 (0.87),  $\lambda_{\text{max}}^{\text{пл}}(\varphi)$  361 (0.85); ДМСО, 284 пл (3.42), 292 (3.48), 320 пл (2.55), 333 (1.21),  $\lambda_{\text{max}}^{\text{пл}}(\varphi)$  367 (0.92). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0.96 т (3H, CH<sub>3</sub>, Oct,  $J = 7.2$  Гц), 1.12–1.63 м (10H, CH<sub>2</sub>, Oct), 1.76–1.98 м (2H, CH<sub>2</sub>, Oct), 3.90–4.25 м (5H, OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>, Oct), 6.90–7.25 м (3H<sub>Ar</sub>), 7.33 д. д (1H<sub>Ar</sub>,  $J_1 = 1.1$ ,  $J_2 = 7.0$  Гц), 7.58 д. д (1H<sub>Ar</sub>,  $J_1 = 7.0$ ,  $J_2 = 7.1$  Гц), 7.98–8.26 (3H<sub>Ar</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_c$ , м. д.: 14.11 (CH<sub>3</sub>, Oct), 22.67 (CH<sub>2</sub>, Oct), 25.94 (CH<sub>2</sub>, Oct), 29.14 (CH<sub>2</sub>, Oct), 29.25 (CH<sub>2</sub>, Oct), 29.36 (CH<sub>2</sub>, Oct), 31.83 (CH<sub>2</sub>, Oct), 56.37 (OCH<sub>3</sub>), 68.28 (OCH<sub>2</sub>, Oct), 108.22 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 114.97 (2C<sub>Ar</sub>), 115.27 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 117.11 (C<sub>Ar</sub>), 119.75 (C<sub>Ar</sub>), 126.31 (C<sub>Ar</sub>), 128.64 (2C<sub>Ar</sub>), 133.27 (C<sub>Ar</sub>), 157.41 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 162.23 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 163.12 (C<sub>Ht</sub>), 163.55 (C<sub>Ht</sub>). Найдено, %: С 72.63; Н 7.40; N 7.39. C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 72.60; Н 7.42; N 7.36.

**Бис{2-[5-(4-октилоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]фенолято}кадмий(II) (4).** К раствору 0.73 г (0.002 моль) оксадиазола **3б** в 15 мл метанола при комнатной температуре добавляли при перемешивании 0.27 г (0.001 моль) дигидрата ацетата кадмия в 5 мл метанола. Смесь кипятили 5 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом (2×30 мл), сушили на воздухе и перекристаллизовывали из метанола (300 мл). Выход 0.53 г (63%), бесцветные кристаллы, т. пл. 285–287°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1612 (C=N); 1553, 1532 (C=C); 1504,

1480; 1435 (N–N); 1342; 1303 [ $\nu_s$ (C–O<sub>фенол</sub>)]; 1258 [ $\nu_s$ (Ar–O–C)]; 1102, 1126, 1176 [ $\nu_{as}$ (Ar–O–C)]; 1065, 1025, 998, 970, 906; 837 [ $\delta$ (C<sub>Ar</sub>H)]; 750 [ $\delta$ (CH)]. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм [ $\epsilon \times 10^{-4}$ , л/(моль·см),  $\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм]: ацетонитрил, 280 пл (2.75), 292 (3.02), 304 (2.51), 319 (2.29), 331 (1.81), 372 (0.88),  $\lambda_{\text{max}}^{\text{пл}}(\varphi)$  432 (0.28); ДМСО, 293 (2.46), 305 (2.19), 322 (1.45), 335 (1.15), 373 (1.34),  $\lambda_{\text{max}}^{\text{пл}}(\varphi)$  443 (0.35). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>, 90°C)  $\delta$ , м. д.: 0.88 т (3H, CH<sub>3</sub>, Oct,  $J = 7.2$  Гц), 1.25–1.37 м (8H, CH<sub>2</sub>, Oct), 1.41–1.47 м (2H, CH<sub>2</sub>, Oct), 1.72–1.79 м (2H, CH<sub>2</sub>, Oct), 4.09 т (2H, OCH<sub>2</sub>, Oct,  $J = 6.6$  Гц), 6.47 д. д (1H<sub>Ar</sub>,  $J_1 = 7.4$ ,  $J_2 = 7.5$  Гц), 6.71 д. д (1H<sub>Ar</sub>,  $J_1 = 1.2$ ,  $J_2 = 7.6$  Гц), 7.11 д (2H<sub>Ar</sub>,  $J = 8.4$  Гц), 7.19 д. д (1H<sub>Ar</sub>,  $J_1 = 7.4$ ,  $J_2 = 7.6$  Гц), 7.73 д. д (1H<sub>Ar</sub>,  $J_1 = 1.1$ ,  $J_2 = 7.5$  Гц), 7.96 д (2H<sub>Ar</sub>,  $J = 8.4$  Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_c$ , м. д.: 13.18 (CH<sub>3</sub>, Oct), 21.41 (CH<sub>2</sub>, Oct), 24.90 (CH<sub>2</sub>, Oct), 27.98 (CH<sub>2</sub>, Oct), 28.08 (CH<sub>2</sub>, Oct), 28.11 (CH<sub>2</sub>, Oct), 30.62 (CH<sub>2</sub>, Oct), 67.72 (OCH<sub>2</sub>, Oct), 107.36 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 115.03 (2C<sub>Ar</sub>), 115.50 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 127.73 (C<sub>Ar</sub>), 127.91 (2C<sub>Ar</sub>), 132.76 (C<sub>Ar</sub>), 160.49 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 161.15 (C<sub>Ar</sub>), 161.25 (C<sub>Ar</sub>), 163.12 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 165.48 (C<sub>Ht</sub>), 176.96 (C<sub>Ht</sub>). Найдено, %: С 62.38; Н 6.11, N 6.70; Cd 13.07. C<sub>44</sub>H<sub>50</sub>CdN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 62.67; Н 5.98; N 6.64; Cd 13.33.

ИК спектры (вазелиновое масло) снимали на спектрометре Varian Excalibur 3100 FT-IR в тонком слое. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H [250 (**2**, **3**), 600 МГц (**4**)] и <sup>13</sup>C [63 (**2**, **3**), 151 МГц (**4**)] снимали на приборе Bruker DPX-250 и Bruker Avance-600. Спектры поглощения и флуоресценции регистрировали на спектрофотометре Cary Scan 100 и спектрофлуориметре Cary Eclipse соответственно. Квантовые выходы флуоресценции определяли относительно ацетонитрильного раствора антрацена [12].

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания (проект № 4.979.2017/4.6).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bostrom J., Hogner A., Llinas A., Wellner E., Plowright A.T. // J. Med. Chem. 2012. Vol. 55. N 5. P. 1817. doi 10.1021/jm2013248

2. Михайлов И.Е., Попов Л.Д., Викрищук Н.И., Белдовская А.Д., Ревинский Ю.В., Душенко Г.А., Минкин В.И. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 1. С. 159; Mikhailov I.E., Popov L.D., Vikrishchuk N.I., Beldovskaya A.D., Revinskii Yu.V., Dushenko G.A., Minkin V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 1. P. 203. doi 10.1134/S1070363215010363
3. Артюшкина Ю.М., Михайлов И.Е., Буров О.Н., Душенко Г.А., Михайлова О.И., Ревинский Ю.В., Минкин В.И. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 12. С. 2070; Artyushkina Yu.M., Mikhailov I.E., Burov O.N., Dushenko G.A., Mikhailova O.I., Revinskii Yu.V., Minkin, V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 12. P. 2702. doi 10.1134/S1070363216120239
4. Артюшкина Ю.М., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Михайлова О.И., Ревинский Ю.В., Буров О.Н., Курбатов С.В. // ЖОрХ. 2017. Т. 53. Вып. 5. С. 789; Artyushkina Yu.M., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Mikhailova O.I., Revinskii Yu.V., Burov O.N., Kurbatov S.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 53. N 5. P. 808. doi 10.1134/S1070428017050281
5. Shirota Y, Kageyama H. // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. N 4. P. 953. doi 10.1021/cr050143+
6. Doroshenko A.O., Posokhov E.A., Verezubova A.A., Ptyagina L.M. // J. Phys. Org. Chem. 2000. Vol. 13. N 5. P. 253. doi 10.1002/1099-1395(200005)13:5<253::AID-POC238>3.0.CO;2-D
7. Lin L., Wang D., Chen S.-H., Wang D.-J., Yin G.-D. // Spectrochim. Acta. (A). 2017. Vol. 174. P. 272. doi 10.1016/j.saa.2016.11.053
8. Lee W.Ch., Kim O.Y., Lee J.Y. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. Vol. 20. N 4. P. 1198. doi 10.1016/j.jiec.2013.09.036
9. Mikhailov I.E., Popov L.D., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Dushenko G.A., Revinskii Yu.V., Minkin V.I. // J. Mol. Struct. 2018. Vol. 1157. P. 374. doi 10.1016/j.molstruc.2017.12.043
10. Михайлов И.Е., Попов Л.Д., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Минкин В.И. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 4. С. 700; Mikhailov I.E., Popov L.D., Dushenko G.A., Revinskii Yu.V., Minkin V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 4. P. 846. doi 10.1134/S1070363218040369
11. Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е., Минкин В.И. // ЖОХ. 2014. Vol. 84. Вып. 1. С. 164; Beldovskaya A.D., Dushenko G.A., Vikrishchuk N.I., Popov L.D., Revinskii Yu.V., Mikhailov I.E., Minkin V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 1. P. 171. doi 10.1134/S1070363214010290
12. Михайлов И.Е., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Душенко Г.А., Белдовская А.Д., Ревинский Ю.В., Минкин В.И. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 791; Mikhailov I.E., Vikrishchuk N.I., Popov L.D., Dushenko G.A., Beldovskaya A.D., Revinskii Yu.V., Minkin V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 5. P. 1054. doi 10.1134/S1070363216050121
13. Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Gurskii M.E., Vikrishchuk N.I., Popov L.D., Revinskii Yu.V., Lyssenko K.A., Minkin V.I. // Polyhedron. 2019. Vol. 166. P. 73. doi 10.1016/j.poly.2019.03.044
14. Deng R., Li L., Song M., Zhao Sh., Zhou L., Yao Sh. // Cryst. Eng. Commun. 2016. Vol. 18. N 23. P. 4382. doi 10.1039/c6ce00066e
15. Сердюк О.В., Евсеенко И.В., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е. // ЖОрХ. 2012. Т. 48. Вып. 1. С. 83; Serdyuk O.V., Evseenko I.V., Dushenko G.A., Revinskii Yu.V., Mikhailov I.E. // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. N 1. P. 78. doi 10.1134/S1070428012010113
16. Михайлов И.Е., Артюшкина Ю.М., Буров О.Н., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Минкин В.И. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 2. С. 329; Mikhailov I.E., Artyushkina Yu.M., Burov O.N., Dushenko G.A., Revinskii Yu.V., Minkin V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 2. P. 406. doi 10.1134/S1070363216020341
17. Михайлов И.Е., Артюшкина Ю.М., Душенко Г.А., Михайлова О.И., Ревинский Ю.В., Буров О.Н., Минкин В.И. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. Вып. 11. С. 1705; Mikhailov I.E., Artyushkina Yu.M., Dushenko G.A., Mikhailova O.I., Revinskii Yu.V., Burov O.N., Minkin V.I. // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 11. P. 1700. doi 10.1134/S1070428016110270

# Synthesis and Spectral-Luminescent Properties of 2,5-Diaryl-1,3,4-oxadiazoles and Their Chelate Complexes with Cadmium(II)

I. E. Mikhailov<sup>a, b\*</sup>, Yu. M. Artyushkina<sup>a</sup>, G. A. Dushenko<sup>a</sup>, and V. I. Minkin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Physical and Organic Chemistry of Southern Federal University,

pr: Stachki 194/2, Rostov-on-Don, 344090 Russia

\*e-mail: mikhail@ipoc.sfedu.ru

<sup>b</sup> Federal Research Center "Southern Scientific Center of the Russian Academy of Science", Rostov-on-Don, Russia

Received June 27, 2019; revised June 27, 2019; accepted July 2, 2019

By cyclization of aroylbenzohydrazides in  $\text{SOCl}_2$ , 2-aryl-5-(4-octyloxyphenyl)-1*H*-1,3,4-oxadiazoles were obtained and their spectral-luminescent properties were studied. Cadmium complex based on 2-[5-(4-octyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]phenol cadmium complex  $\text{L}_2\text{Cd}$  was obtained, which intensely luminesces in the violet region of the visible spectrum.

**Keywords:** 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles, metal complexes, luminescence, organic and metal complex phosphors