

# СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2-АРИЛ-5-БУТИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

© 2020 г. И. Е. Михайлов\*, Ю. М. Артюшкина, Г. А. Душенко, В. И. Минкин

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

Поступило в Редакцию 13 июля 2020 г.

После доработки 13 июля 2020 г.

Принято к печати 29 июля 2020 г.

2-Арил-5-бутил-1,3,4-оксадиазолы получены с выходом 59–85% при кипячении эквимольных количеств гидразидов бензойных кислот с триметилортовалератом в *o*-ксилоле. Установлено влияние электронодонорных заместителей в арильном фрагменте и полярности растворителя на спектрально-люминесцентные свойства полученных соединений.

**Ключевые слова:** 2-арил-5-бутил-1,3,4-оксадиазолы, люминесценция, квантовый выход люминесценции, органические люминофоры

**DOI:** 10.31857/S0044460X20110074

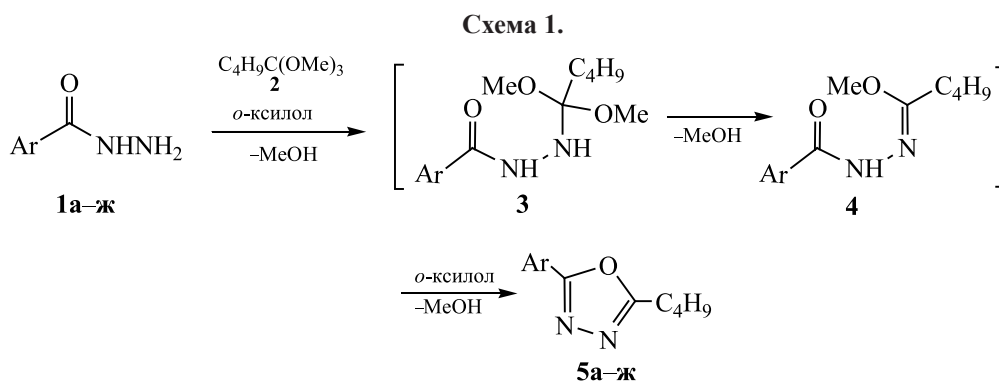
1,3,4-Оксадиазолы – один из классов ароматических пятичленных гетероциклических соединений, широко используемых в синтетической и медицинской химии [1], а также в агрохимии [2] и материаловедении [3]. Они обладают противовирусной, антибактериальной, противовоспалительной, антиканцерогенной, гипотензивной, антидиабетической и рядом других полезных фармацевтических и биологических свойств [1, 2, 4]. Поскольку 1,3,4-оксадиазол является биоизостером (биоаналогом) карбоновых кислот, амидов и сложных эфиров [5], то замещение этих групп на 1,3,4-оксадиазольный фрагмент применяется в медицинской химии для разработки новых лекарственных препаратов.

Соединения с электронно-дефицитным 1,3,4-оксадиазольным каркасом обладают интенсивной люминесценцией [6–9], хорошей электронной проводимостью [10], высокой термической и химической стабильностью, что способствует их использованию в органических светоизлучающих диодах (OLEDs) в качестве эмиссионных материалов, а также для формирования электронно-транспортных и блокирующих дырочную проводимость слоев [11].

С целью расширения круга соединений этого класса и изучения их спектрально-люминесцентных свойств нами при кипячении эквимольных количеств гидразидов бензойных кислот **1а–ж** с триметилортовалератом **2** в *o*-ксилоле в течение 4–6 ч через интермедиаты **3** и **4** с выходом 59–85% были получены 2-арил-5-бутил-1,3,4-оксадиазолы **5а–ж** (схема 1).

Состав и строение полученных оксадиазолов **5а–ж** установлены с помощью элементного анализа, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , электронной и ИК спектроскопии, изучены их спектрально-люминесцентные свойства.

В спектрах поглощения оксадиазолов **5а–ж** максимум длинноволновой полосы в диапазоне 249–321 нм обусловлен  $S_0 \rightarrow S_1$  электронными  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами в сопряженных 1,3,4-оксадиазольном и арильном фрагментах. Полярность растворителя практически не влияет на положение этой полосы поглощения, а электронодонорные заместители в бензольном кольце в положении 2 оксадиазолов **5б–ж** понижают энергию длинноволнового перехода и сдвигают его максимум в красную область на 7–66 нм. Поскольку величина сдвига этой полосы возрастает с увеличением



Ar = Ph (**а**), 2-НОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> (**б**), 2-МеОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> (**в**), 4-МеОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> (**г**), 4-МеС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> (**д**),  
4-Ме<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>Н<sub>4</sub> (**е**), 3,4,5-(МеО)<sub>3</sub>С<sub>6</sub>Н<sub>2</sub> (**ж**).

электронодонорного характера заместителя в бензольном кольце, то заряд переносится от арильного фрагмента с электронодонорным заместителем к обладающему электроноакцепторными свойствами оксадиазольному циклу.

Все оксадиазолы **5а-ж** люминесцируют при фотовозбуждении в коротковолновой области видимого спектра. Люминесцентные свойства оксадиазола **5б** с *o*-гидроксифенильным заместителем существенно отличаются от остальных соединений. В спектрах испускания оксадиазола **5б** в изооктане, толуоле и ацетонитриле присутствуют коротковолновая ( $\lambda_{\max}^{\text{фл}}$  329, 330, 334 нм;  $\phi$  0.001, 0.002, 0.003) с нормальным (2592, 2667, 2847 см<sup>-1</sup>) и длинноволновая полоса ( $\lambda_{\max}^{\text{фл}}$  466, 465, 468 нм;  $\phi$  0.011, 0.014, 0.028) с аномально высоким значением (11436, 11282, 11419 см<sup>-1</sup>) сдвига Стокса. Наличие двух полос излучения в оксадиазоле **5б** с существенно различающимися значениями сдвига Стокса обусловлено протеканием ESIPT (Excited-State Intramolecularly Proton Transfer) реакции [12, 13], приводящей к образованию короткоживущего хиноидного фототаутомера в результате внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии от фенольного гидроксила на ближайший к нему атом азота гетероцикла. Флуоресцентные спектры возбуждения оксадиазолов **5** по максимумам полос излучения практически идентичны и совпадают со спектрами поглощения оксадиазола **5б**. Следовательно, коротковолновое излучение относится к фенольной форме, а образование хиноидного фототаутомера, которому соответствует длинноволновая полоса флуоресценции, происходит только в возбужденном

состоянии, тогда как в основном состоянии равновесие между ними сдвинуто в сторону фенольной формы. Основная движущая сила ESIPT реакции в соединении **5б** – скоординированное повышение кислотности фенольного гидроксила (донора протонов) и основности оксадиазольного цикла (протон-акцептора протонов) при фотооблучении, чему способствует перераспределение электронной плотности в их возбужденных состояниях [13, 14]. Фотоиницированному переносу протона в оксадиазоле **5б** способствует и прочная внутримолекулярная водородная связь О–Н…N в основном состоянии между фенольным гидроксилом и оксадиазольным циклом; образование водородной связи подтверждается ИК [ $\nu(\text{OH})$  3149 см<sup>-1</sup>] и ЯМР <sup>1</sup>H [ $\delta(\text{OH})$  10.11 м. д.] спектрами. Низкий суммарный квантовый выход люминесценции оксадиазола **5б** ( $\phi$  0.012, 0.016, 0.031) в изооктане, толуоле и ацетонитриле обусловлен эффективной безызлучательной дезактивацией его возбужденного состояния по ESIPT механизму [13, 14], что может быть использовано для создания на основе этого соединения фотостабилизаторов, способных преобразовывать коротковолновое излучение в тепловую энергию [15].

В высокополярном ДМСО в спектре излучения оксадиазола **5б** присутствует только одна коротковолновая высокоинтенсивная полоса ( $\lambda_{\max}^{\text{фл}}$  347 нм,  $\phi$  0.14) с нормальным сдвигом Стокса (3755 см<sup>-1</sup>). По спектрам возбуждения флуоресценции эта полоса была отнесена к исходной фенольной форме, ESIPT реакция в которой ингибируется прочной межмолекулярной водородной связью между фенольной ОН-группой и высокополярным апротон-

ным ДМСО. Подобное спектральное поведение ранее нами наблюдалось в структурно близких соединении **5b** орто-гидроксифенилзамещенных 1,3,4-оксадиазолах [16, 17].

Оксадиазолы **5a–ж**, в которых протекание ESIPT-реакции невозможно из-за отсутствия в них подвижного протона фенольной ОН-группы, интенсивно излучают в ультрафиолетовой области спектра ( $\lambda_{\max}^{\text{ф.л}}$  300–377 нм) с высоким квантовым выходом люминесценции ( $\phi$  0.13–0.76). В их спектрах излучения наблюдается батофлорный сдвиг максимума люминесценции при увеличении полярности растворителя (на 2–19 нм), а также при повышении электронодонорных свойств заместителя в бензольном кольце (на 7–66 нм). Повышение полярности растворителя приводит к возрастанию квантового выхода люминесценции соединений **5a–д, ж** в результате стабилизации их возбужденных состояний, разделение зарядов в которых выше, чем в их исходных формах [13, 14], тогда как для оксадиазола **5e** с диметиламинногруппой в арильном заместителе наблюдается обратная зависимость. Замена неполярного изооктана и малополярного толуола на высокополярные ацетонитрил и ДМСО приводит к снижению квантового выхода люминесценции оксадиазола **5e** с 0.65 и 0.58 до 0.19 и 0.13, что может быть объяснено в рамках концепции ICT (Twisted Intramolecular Charge-Transfer) [8, 18]. Согласно этой концепции, при фотовозбуждении оксадиазола **5e** в полярных растворителях происходит эффективный внутримолекулярный перенос электронной плотности с электронодонорной группы  $\text{Me}_2\text{N}$  на сопряженный с ней электроноакцепторный оксадиазольный цикл с образованием искаженного переносом заряда возбужденного состояния. Основным механизмом безызлучательной дезактивации такого возбужденного состояния включает высокоамплитудные колебания и образование неплоских бирадикалоидных нелюминесцирующих ICT-подобных состояний, что снижает квантовый выход люминесценции оксадиазола **5e** в полярных растворителях.

Таким образом, в полученных ранее неопианных 2-арил-5-бутил-1,3,4-оксадиазолах установлен характер влияния электронодонорных заместителей в арильном фрагменте на их спектрально-люминесцентные свойства. Полученные оксадиазолы, интенсивно люминесцирующие в

ультрафиолетовой области спектра ( $\lambda_{\max}^{\text{ф.л}}$  300–377 нм,  $\phi$  0.13–0.76), можно отнести к широко востребованным органическим люминофорам коротковолнового излучения. Оксадиазол с орто-гидроксифенильным заместителем в положении 2 оксадиазольного цикла интенсивно люминесцирует только в высокополярном апротонном растворителе ДМСО ( $\lambda_{\max}^{\text{ф.л}}$  347 нм,  $\phi$  0.14), а в других растворителях из-за протекания ESIPT реакции в его спектрах излучения присутствуют две полосы флуоресценции, суммарный квантовый выход люминесценции которых не превышает 0.031.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на спектрометре Varian Excalibur 3100 FT-IR в таблетках KBr и в вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (250.13 МГц),  $^{13}\text{C}$  (62.90 МГц) регистрировали на приборе Bruker DPX-250. Электронные спектры поглощения и флуоресценции измеряли на спектрофотометре Cary Scan 100 и спектрофлуориметре Cary Eclipse соответственно. Квантовые выходы флуоресценции определены относительно ацетонитрильного раствора антрацена [19].

**5-Бутил-2-фенил-1,3,4-оксадиазол (5a).** К раствору 1.36 г (0.01 моль) бензогидразида **1a** в 50 мл безводного *o*-ксилола при комнатной температуре, при перемешивании небольшими порциями прибавляли 1.7 мл (0.01 моль) триметилортовалерата **2** в 10 мл безводного *o*-ксилола. Реакционную смесь кипятили 4 ч, контролируя образование продукта реакции с помощью тонкослойной хроматографии. Растворитель удаляли в вакууме, продукт реакции выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (0.063–0.200 мм, элюент – этилацетат–петролейный эфир, 1:10), собирая фракцию с  $R_f$  0.85. Выход 0.51 г (69%), бесцветное масло. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3050, 2947, 2854 (C–H); 1610 (C=N); 1583, 1574, 1555 (C=C); 1488, 1452 (N–N); 1381, 1248, 1196, 1088, 1071; 1040, 1011 (C–O–C); 981, 949, 779 [ $\delta(\text{C}_{\text{Ar}}\text{H})$ ]. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм [ $\times 10^{-4}$ , л/(моль·см)],  $\lambda_{\text{возб}}$  245 нм]: изооктан, 249 (1.64),  $\lambda_{\max}^{\text{ф.л}}$  300 ( $\phi$  0.13); ацетонитрил, 250 (1.88),  $\lambda_{\max}^{\text{ф.л}}$  302 ( $\phi$  0.21). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.89 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7.6$  Гц), 1.30–1.45 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.69–1.81 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.84 т (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 7.7$  Гц), 7.37–7.46 м (3H<sub>Ar</sub>), 7.91–7.98 м (2H<sub>Ar</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 13.53 ( $\text{CH}_3$ ), 22.09 ( $\text{CH}_2$ ), 25.06 ( $\text{CH}_2$ ), 28.53 ( $\text{CH}_2$ ), 124.03 ( $\text{C}_{\text{Ar}}^i$ ),

126.63 ( $2C_{Ar}$ ), 128.91 ( $2C_{Ar}$ ), 131.40 ( $C_{Ar}$ ), 164.56 ( $C_{Ht}$ ), 166.93 ( $C_{Ht}$ ). Найдено, %: С 71.22; Н 6.96; N 13.88.  $C_{12}H_{14}N_2O$ . Вычислено, %: С 71.26; Н 6.98; N 13.85.

#### 2-(5-Бутил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)фенол (5б)

получен аналогично взаимодействием гидразида салициловой кислоты **1б** с триметилортовалератом **2**. Выход 1.68 г (59%), бесцветное масло. ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3149 (O–H); 1628 (C=N); 1595, 1579, 1547 (C=C); 1490 (N–N); 1303, 1258 [ $\nu_s(C-O_{фенол})$ ]; 1237, 1157; 1129, 1072 [ $\nu_{as}(C-O_{фенол})$ ]; 1018 (C–O–C); 974, 834, 751 [ $\delta(C_{Ar}H)$ ]. УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм [ $\epsilon \times 10^{-4}$ , л/(моль·см),  $\lambda_{возб}$  300 нм]: изооктан, 247 (4.63), 253 (4.12), 264 (3.08), 304 (1.75),  $\lambda_{max}^{\phi, \lambda}$  329 ( $\phi$  0.001), 466 ( $\phi$  0.011); толуол, 305 (1.81),  $\lambda_{max}^{\phi, \lambda}$  330 ( $\phi$  0.002), 465 ( $\phi$  0.014); ацетонитрил, 247 (4.46), 252 (3.68), 263 (2.70), 305 (1.98),  $\lambda_{max}^{\phi, \lambda}$  334 ( $\phi$  0.003), 468 ( $\phi$  0.028); ДМСО, 307 (1.89),  $\lambda_{max}^{\phi, \lambda}$  347 ( $\phi$  0.14). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.95 т (3H,  $CH_3$ ,  $J = 7.5$  Гц), 1.35–1.52 м (2H,  $CH_2$ ), 1.74–1.88 м (2H,  $CH_2$ ), 2.91 т (2H,  $CH_2$ ,  $J = 7.6$  Гц), 6.94 д. д. д (1H,  $H_{Ar}$ ,  $J_1 = 7.9$ ,  $J_2 = 7.3$ ,  $J_3 = 0.6$  Гц), 7.06 д. д (1H,  $H_{Ar}$ ,  $J_1 = 8.2$ ,  $J_2 = 0.6$  Гц), 7.38 д. д. д (1H,  $H_{Ar}$ ,  $J_1 = 8.2$ ,  $J_2 = 7.3$ ,  $J_3 = 1.6$  Гц), 7.68 д. д (1H,  $H_{Ar}$ ,  $J_1 = 7.9$ ,  $J_2 = 1.6$  Гц), 10.11 с (1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_C$ , м. д.: 13.56 ( $CH_3$ ), 22.13 ( $CH_2$ ), 24.94 ( $CH_2$ ), 28.47 ( $CH_2$ ), 108.24 ( $C_{Ar}^i$ ), 117.46 ( $C_{Ar}$ ), 119.78 ( $C_{Ar}$ ), 126.43 ( $C_{Ar}$ ), 133.40 ( $C_{Ar}$ ), 157.45 ( $C_{Ar}^i$ ), 164.33 ( $C_{Ht}$ ), 165.78 ( $C_{Ht}$ ). Найдено, %: С 66.07; Н 6.45; N 12.88.  $C_{12}H_{14}N_2O_2$ . Вычислено, %: С 66.04; Н 6.47; N 12.84.

#### 5-Бутил-2-(2-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол (5в)

получен аналогично взаимодействием гидразида *o*-метоксibenзойной кислоты **1в** с триметилортовалератом **2**. Выход 0.52 г (72%), бесцветное масло. ИК спектр (КВr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3005, 2936, 2878, 2830 (C–H); 1593 (C=N), 1549 (C=C), 1474 (N–N), 1386; 1256 [ $\nu_s(Ar-O-C)$ ]; 1185; 1147 [ $\nu_{as}(Ar-O-C)$ ]; 1066, 1041, 1022 (C–O–C); 961, 801, 749 [ $\delta(C_{Ar}H)$ ]. УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм [ $\epsilon \times 10^{-4}$ , л/(моль·см),  $\lambda_{возб}$  295 нм]: изооктан, 214 (3.06), 249 (2.97) 297 (1.98),  $\lambda_{max}^{\phi, \lambda}$  330 ( $\phi$  0.43); толуол, 298 (2.11),  $\lambda_{max}^{\phi, \lambda}$  333 ( $\phi$  0.44); ацетонитрил, 211 (3.82), 248 (3.16), 299 (2.17),  $\lambda_{max}^{\phi, \lambda}$  334 ( $\phi$  0.63); ДМСО, 301 (2.90),  $\lambda_{max}^{\phi, \lambda}$  339 ( $\phi$  0.69). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.90 т (3H,  $CH_3$ ,  $J = 7.4$  Гц), 1.31–1.48 м (2H,  $CH_2$ ), 1.69–1.83 м (2H,  $CH_2$ ), 2.86 т (2H,  $CH_2$ ,  $J = 7.5$  Гц), 3.88 с (3H,  $OCH_3$ ), 6.91–7.06 м (2H,  $H_{Ar}$ ),

7.41 д. д. д (1H,  $H_{Ar}$ ,  $J_1 = 7.9$ ,  $J_2 = 7.8$ ,  $J_3 = 1.8$  Гц), 7.83 д. д (1H,  $H_{Ar}$ ,  $J_1 = 8.0$ ,  $J_2 = 1.8$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_C$ , м. д.: 13.54 ( $CH_3$ ), 22.05 ( $CH_2$ ), 25.01 ( $CH_2$ ), 28.59 ( $CH_2$ ), 55.89 ( $OCH_3$ ), 111.85 ( $C_{Ar}$ ), 113.14 ( $C_{Ar}^i$ ), 120.58 ( $C_{Ar}$ ), 130.22 ( $C_{Ar}$ ), 132.78 ( $C_{Ar}$ ), 157.66 ( $C_{Ar}^i$ ), 163.27 ( $C_{Ht}$ ), 166.66 ( $C_{Ht}$ ). Найдено, %: С 67.25; Н 6.93; N 12.11.  $C_{13}H_{16}N_2O_2$ . Вычислено, %: С 67.22; Н 6.94; N 12.06.

#### 5-Бутил-2-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол (5г)

получен аналогично взаимодействием гидразида *p*-метоксibenзойной кислоты **1г** с триметилортовалератом **2**. Выход 0.45 г (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 48–50°C (пропан-2-ол). ИК спектр (КВr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3009, 2946, 2852, 2828 (C–H); 1618 (C=N); 1596, 1571 (C=C); 1505 (N–N); 1466, 1378; 1265 [ $\nu_s(Ar-O-C)$ ]; 1179 [ $\nu_{as}(Ar-O-C)$ ]; 1091, 1037 (C–O–C); 985, 837, 740 [ $\delta(C_{Ar}H)$ ]. УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм [ $\epsilon \times 10^{-4}$ , л/(моль·см),  $\lambda_{возб}$  265 нм]: изооктан, 208 (1.55), 214 (1.66), 268 (2.82),  $\lambda_{max}^{\phi, \lambda}$  318 ( $\phi$  0.34); ацетонитрил, 207 (1.93), 269 (3.02),  $\lambda_{max}^{\phi, \lambda}$  320 ( $\phi$  0.42); ДМСО, 276 (2.27),  $\lambda_{max}^{\phi, \lambda}$  325 ( $\phi$  0.63). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.81 т (3H,  $CH_3$ ,  $J = 7.3$  Гц), 1.17–1.31 м (2H,  $CH_2$ ), 1.55–1.66 м (2H,  $CH_2$ ), 2.69 т (2H,  $CH_2$ ,  $J = 7.4$  Гц), 3.88 с (3H,  $OCH_3$ ), 7.02 д (2H,  $H_{Ar}$ ,  $J = 9.2$  Гц), 7.98 д (2H,  $H_{Ar}$ ,  $J = 9.2$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_C$ , м. д.: 13.41 ( $CH_3$ ), 22.01 ( $CH_2$ ), 24.96 ( $CH_2$ ), 28.26 ( $CH_2$ ), 55.18 ( $OCH_3$ ), 114.86 ( $2C_{Ar}$ ), 116.38 ( $C_{Ar}^i$ ), 128.43 ( $2C_{Ar}$ ), 161.74 ( $C_{Ar}^i$ ), 164.45 ( $C_{Ht}$ ), 166.43 ( $C_{Ht}$ ). Найдено, %: С 67.29; Н 6.91; N 12.02.  $C_{13}H_{16}N_2O_2$ . Вычислено, %: С 67.22; Н 6.94; N 12.06. %.

#### 5-Бутил-2-(4-метилфенил)-1,3,4-оксадиазол (5д)

получен аналогично взаимодействием гидразида *p*-толуолбензойной кислоты **1д** с триметилортовалератом **2**. Выход 1.51 г (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 43–45°C (пропан-2-ол). ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1614 (C=N); 1590, 1571, 1556 (C=C); 1500 (N–N); 1264, 1182, 1083; 1019, 1007 (C–O–C); 957, 827, 731 [ $\delta(C_{Ar}H)$ ]. УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм [ $\epsilon \times 10^{-4}$ , л/(моль·см),  $\lambda_{возб}$  250 нм]: изооктан, 256 (1.74),  $\lambda_{max}^{\phi, \lambda}$  304 ( $\phi$  0.14); ацетонитрил, 257 (3.79),  $\lambda_{max}^{\phi, \lambda}$  306 ( $\phi$  0.38). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.88 т (3H,  $CH_3$ ,  $J = 7.8$  Гц), 1.32–1.39 м (2H,  $CH_2$ ), 1.67–1.72 м (2H,  $CH_2$ ), 2.35 с (3H, *n*- $CH_3$ ), 2.87 т (2H,  $CH_2$ ,  $J = 7.9$  Гц), 7.35 д (2H,  $H_{Ar}$ ,  $J = 8.4$  Гц), 7.82 д (2H,  $H_{Ar}$ ,  $J = 8.4$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_C$ , м. д.: 13.37 ( $CH_3$ ), 21.00 ( $CH_2$ ), 21.44 ( $CH_2$ ), 24.19 (*n*- $CH_3$ ),

27.84 (CH<sub>2</sub>), 120.80 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 126.24 (2C<sub>Ar</sub>), 129.84 (2C<sub>Ar</sub>), 141.74 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 163.82 (C<sub>Ht</sub>), 166.48 (C<sub>Ht</sub>). Найдено, %: С 72.17; Н 7.45; N 12.92. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 72.19; Н 7.46; N 12.95.

**4-(5-Бутил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)-N,N-диметиланилин (5е)** получен взаимодействием гидразида *n*-диметиламинобензойной кислоты **1е** с триметилортовалератом **2**. Выход 0.58 г (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 62–64°C (пропан-2-ол). ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1613 (C=N); 1588, 1567 (C=C); 1509 (N–N); 1449, 1371, 1233, 1190, 1083; 1040, 1011 (C–O–C); 978, 953, 833, 742 [ $\delta$ (C<sub>Ar</sub>H)]. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $\epsilon \times 10^{-4}$ , л/(моль·см),  $\lambda_{\text{возб}}$  310 нм]: изооктан, 222 (1.02), 313 (3.37),  $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$  358 ( $\phi$  0.65); толуол, 315 (3.42),  $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$  361 ( $\phi$  0.58); ацетонитрил, 224 (1.17), 316 (3.71),  $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$  370 ( $\phi$  0.19); ДМСО, 321 (3.53),  $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$  377 ( $\phi$  0.13). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0.91 т (3H, CH<sub>3</sub>,  $J = 7.5$  Гц), 1.30–1.47 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.70–1.83 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.85 т (2H, CH<sub>2</sub>,  $J = 7.6$  Гц), 3.08 с [6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 6.77 д (2H, H<sub>Ar</sub>,  $J = 9.8$  Гц), 7.98 д (2H, H<sub>Ar</sub>,  $J = 9.8$  Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 13.61 (CH<sub>3</sub>), 22.15 (CH<sub>2</sub>), 25.12 (CH<sub>2</sub>), 28.69 (CH<sub>2</sub>), 40.31 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 123.75 (2C<sub>Ar</sub>), 126.33 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 128.54 (2C<sub>Ar</sub>), 130.97 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 163.68 (C<sub>Ht</sub>), 165.47 (C<sub>Ht</sub>). Найдено, %: С 68.52; Н 7.80; N 17.16. C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено, %: С 68.54; Н 7.81; N 17.13.

**5-Бутил-2-(3,4,5-триметоксифенил)-1,3,4-оксадиазол (5ж)** получен аналогично взаимодействием гидразида 3,4,5-триметоксибензойной кислоты **1ж** с триметилортовалератом **2**. Выход 0.49 г (75%), бесцветное масло. ИК спектр (вазелиновое масло),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1594 (C=N); 1573, 1556 (C=C); 1501 (N–N); 1341; 1239 [ $\nu_s$ (Ar–O–C)]; 1175, 1126 [ $\nu_{\text{as}}$ (Ar–O–C)]; 1108; 1038, 1009 (C–O–C); 979, 862, 845, 774, 730 [ $\delta$ (C<sub>Ar</sub>H)]. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $\epsilon \times 10^{-4}$ , л/(моль·см),  $\lambda_{\text{возб}}$  270 нм]: изооктан, 223 (1.64), 276 (1.02),  $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$  343 ( $\phi$  0.43); толуол, 275 (1.95),  $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$  336 ( $\phi$  0.46); ацетонитрил, 221 (1.85), 277 (1.19),  $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$  340 ( $\phi$  0.74); ДМСО, 280 (1.23),  $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$  345 ( $\phi$  0.76). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0.74 т (3H, CH<sub>3</sub>,  $J = 7.4$  Гц), 1.15–1.30 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.54–1.66 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.68 т (2H, CH<sub>2</sub>,  $J = 7.5$  Гц), 3.66 с (3H, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.69 с [6H, 3,5-(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 7.00 с (2H, H<sub>Ar</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: 13.39 (CH<sub>3</sub>), 21.99 (CH<sub>2</sub>), 24.93 (CH<sub>2</sub>), 28.24 (CH<sub>2</sub>), 56.10 (2OCH<sub>3</sub>), 60.66 (OCH<sub>3</sub>), 103.75 (2C<sub>Ar</sub>), 119.00 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 140.67 (C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 153.41 (2C<sup>i</sup><sub>Ar</sub>), 164.30 (C<sub>Ht</sub>),

166.69 (C<sub>Ht</sub>). Найдено, %: С 61.59; Н 6.89; N 9.61. C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 61.63; Н 6.90; N 9.58.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета и Министерства науки и высшего образования РФ.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baijika P., Akash Marathakam, Midhula C.C., Shadiha Saheed K. // Int. J. Adv. Res. 2018. Vol. 6. N 1. P. 1114. doi 10.21474/IJAR01/6328
2. Sangshetti J.N., Chabukswar A.R., Shinde D.B. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2011. Vol. 21. P. 444. doi 10.1016/j.bmcl.2010.10.120
3. Homocianu M., Airinei A. // J. Fluoresc. 2016. Vol. 26. P. 1617. doi 10.1007/s10895-016-1848-6
4. Glomb T., Szymankiewicz K., Swiatek P. // Molecules. 2018. Vol. 23. P. 3361. doi 10.3390/molecules23123361
5. Mohammed I., Kummetha I.R., Singh G., Sharova N., Lichinchi G., Dang J., Stevenson M., Rana T.M. // J. Med. Chem. 2016. Vol. 59. P. 7677. doi 10.1021/acs.jmedchem.6b00247
6. 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., Burrov 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
7. Михайлов И.Е., Попов Л.Д., Викришчук 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
8. 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
9. 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
10. Deng R., Li L., Song M., Zhao Sh., Zhou L., Yao Sh. // CrystEngComm. 2016. Vol. 18. N 23. P. 4382. doi 10.1039/c6ce00066e

11. Lee C.W., Kim O.Y., Lee J.Y. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. Vol. 20. P. 1198. doi 10.1016/j.jiec.2013.09.036
12. 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
13. Doroshenko A.O., Posokhov E.A., Verezubova A.A., Ptiagina L.M., Skripkina V.T., Shershukov V.M. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2002. Vol. 1. P. 92. doi 10.1039/b107255m
14. Gaenko A.V., Devarajan A., Tselinskii I.V., Ryde Ulf. // *J. Phys. Chem. (A).* 2006. Vol. 110. P. 7935. doi 10.1021/jp060646z.
15. Keck J., Kramer H.E.A., Port H., Hirsch T., Fischer P., Rytz G. // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. N 34. P. 14468. doi 10.1021/jp961081h
16. Михайлов И.Е., Артюшкина Ю.М., Душенко Г.А., Михайлова О.И., Ревинский Ю.В., Буров О.Н., Минкин В.И. // *ЖОХ.* 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. Gen. Chem.* 2016. Vol. 52. N 11. P. 1700. doi 10.1134/S1070428016110270
17. Михайлов И.Е., Артюшкина Ю.М., Душенко Г.А., Михайлова О.И., Ревинский Ю.В., Минкин В.И. // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 3. С. 512; Mikhailov I.E., Artyushkina Yu.M., Dushenko G.A., Mikhailova O.I., Revinskii Yu.V., Minkin V.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 3. P. 602. doi 10.1134/S1070363218030349
18. Vollmer F., Rettig W. // *J. Photochem. Photobiol. (A).* 1996. Vol. 95. P. 143. doi 10.1016/1010-6030(95)04252-0
19. 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

## Synthesis and Spectral-Luminescent Properties of 2-Aryl-5-butyl-1,3,4-oxadiazoles

I. E. Mikhailov\*, Yu. M. Artyushkina, G. A. Dushenko, and V. I. Minkin

*Institute of Physical and Organic Chemistry of Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

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

Received July 13, 2020; revised July 13, 2020; accepted July 29, 2020

2-Aryl-5-butyl-1,3,4-oxadiazoles were obtained with a yield of 59–85% by boiling equimolar amounts of benzoic acid hydrazides with trimethylorthoalderate in *o*-xylene. Effect of electron-donating substituents in the aryl fragment and solvent polarity on their spectral-luminescent properties was revealed.

**Keywords:** 2-aryl-5-butyl-1,3,4-oxadiazoles, luminescence, luminescence quantum yield, organic phosphors