

# СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 3,4-ДИАМИНО-6-АРИЛ-1*H*-ПИРАЗОЛО[3,4-*b*]ПИРИДИН-5-КАРБОНИТРИЛОВ

© 2022 г. Р. А. А. Аль-Шуаеб<sup>а</sup>, А. Ю. Алексева<sup>б</sup>, Н. Н. Ященко<sup>б</sup>, С. В. Житарь<sup>б</sup>,  
Е. А. Мельник<sup>с</sup>, И. Н. Бардасов<sup>б, \*</sup>

<sup>а</sup> Аль-Китаб Университет, Ирак, 36015 Киркук, Алтынкёprü

<sup>б</sup> ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,  
Россия, 428015 Чебоксары, Московский просп., 15

<sup>с</sup> ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН»,  
Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 31

\*e-mail: bardasov.chem@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2021 г.

После доработки 14.12.2021 г.

Принята к публикации 18.12.2021 г.

Неизвестные ранее 3,4-диамино-6-арил-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-карбонитрилы были получены взаимодействием гидразина с 4-амино-2-бром-6-арилпиридин-3,5-дикарбонитрилами. Исследование спектрально-люминесцентных свойств показало наличие флуоресценции в растворах с максимумом в области 484–548 нм и квантовым выходом 0.9–3.9%.

**Ключевые слова:** пиразоло[3,4-*b*]пиридины, нуклеофильное замещение, флуоресценция

**DOI:** 10.31857/S0514749222070084, **EDN:** CZJVSZ

## ВВЕДЕНИЕ

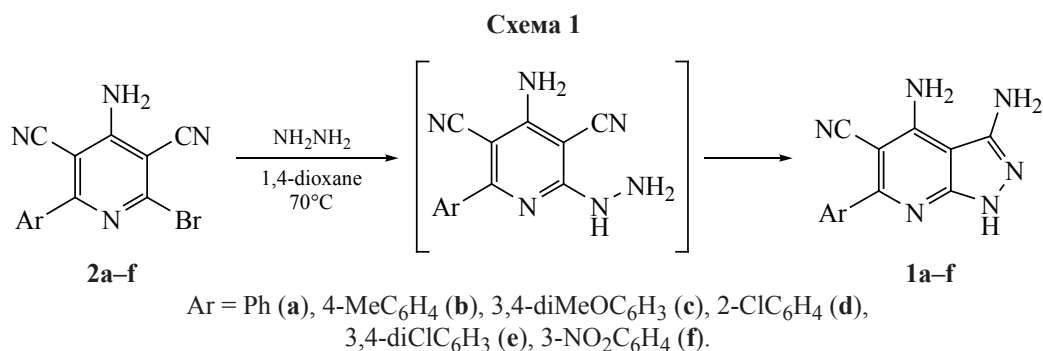
Фрагмент пиразоло[3,4-*b*]пиридина является важной структурной частью многих биологически активных веществ. Так, среди них обнаружены соединения, обладающие антипролиферативной [1], антимикробной [2, 3], противораковой [4–6], противопаразитарной [7], а также ингибирующей активностью к ацетилхолинэстеразе [8], казеинкиназе 1 (СК1) и чекпойнт-киназе 1 (CHK1) [9], Аутога А киназе [10], фактору роста фибробластов (FGFR) [11]. Не менее интересными являются и оптические свойства производных пиразоло[3,4-*b*]пиридина. В этой области можно отметить синтез эффективных флуорофоров [12–14], а также хемосенсоров на их основе [15, 16].

Самым распространенным способом получения 3-амино-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридинов является нуклеофильное замещение атома галогена [17], реже кислород- [3, 5, 18–19] или серосо-

держащих фрагментов [20–22]. В данной работе нами представлен синтез новых 3,4-диамино-6-арил-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-карбонитрилов **1** и исследование их оптических свойств.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что галоген в 4-амино-2-бром-6-арилпиридин-3,5-дикарбонитрилах **2** [23, 24] легко замещается на первичный и вторичный амин с образованием соответствующих 2-алкиламинопиридинов [25]. В продолжение исследований соединения **2** были вовлечены в реакцию с гидразином. Согласно литературным данным [26–28], замещение атома галогена гидразином приводит к образованию производных 2-гидразинилпиридин-3,5-дикарбонитрила, которые далее претерпевают реакцию внутримолекулярной гетероциклизации с образованием 3-амино-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридинов. Как и ожидалось, взаимодействие соединений **2** с гидразином также при-



вело к выделению 3,4-диамино-6-арил-1*H*-пирозоло[3,4-*b*]пиридин-5-карбонитрилов **1** с выходами 83–92% (схема 1). Стоит также отметить, что, несмотря на все попытки, выделить промежуточные 2-гидразинилпиридины нам не удалось.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H наблюдаются сигналы протонов арильного заместителя. Сигналы двух аминогрупп и NH проявляются в виде уширенных синглетов или находятся в обмене с водой. ИК спектры представлены полосами поглощения сопряженных цианогрупп при 2206–2218 см<sup>-1</sup>, а также аминогрупп и NH пирозола в области 3161–3466 см<sup>-1</sup>. В масс-спектрах всех соединений максимальный пик соответствует пику молекулярного иона.

Синтезированные соединения **1a–f** представляют собой кристаллические вещества от желтого до оранжевого цвета, малорастворимые в органических растворителях, за исключением ДМСО. На примере соединения **1b** было обнаружено, что положение максимума поглощения практически не

зависит от природы растворителя. Более того, во многих случаях его точное положение установить не удалось ввиду поглощения излучения растворителями. Максимум флуоресценции располагается в интервале 452–514 нм и смещается в длинноволновую область при увеличении полярности растворителя (табл. 1).

В зависимости от природы заместителей в бензольном кольце максимумы флуоресценции соединений **1a–f** в ДМСО располагаются области 484–548 нм (табл. 2). Наличие донорных заместителей в целом увеличивает интенсивность флуоресценции и смещает максимум в коротковолновую область (см. рисунок). В твердом состоянии соединения **1** практически не флуоресцируют.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре ФСМ-1202 (Россия) в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-500 (США) в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стан-

**Таблица 1.** Оптические свойства соединения **1b** в разных растворителях

Растворитель	$\lambda_{\text{абс}}$ , нм	<i>A</i>	$\epsilon_{\text{макс}}$	lg $\epsilon$	$\lambda_{\text{флуо}}$ , нм	Квантовый выход, %	Стоксов сдвиг, см <sup>-1</sup> (нм)
Этанол <sup>a,b</sup>	271	0,135	13460	4.13	502	0.6	16980 (231)
Дихлорметан <sup>b</sup>	268	0.130	13040	4.12	452	6.7	15190 (184)
Уксусная кислота	269	0.215	21470	4.33	–	–	–
Ацетонитрил <sup>b</sup>	262	0.227	22740	4.36	495	4.9	17966 (233)
Этилацетат <sup>b</sup>	264	0.169	16930	4.23	480	5.3	17045 (216)
Диоксан <sup>b</sup>	262	0.151	15120	4.18	459	5.2	16381 (197)
ДМСО <sup>a</sup>	274	0.167	16730	4.22	514	4.1	17041 (240)

<sup>a</sup> Максимум поглощения определен неточно из-за поглощения растворителем

<sup>b</sup> Соединение **1b** имеет ограниченную растворимость в данном растворителе

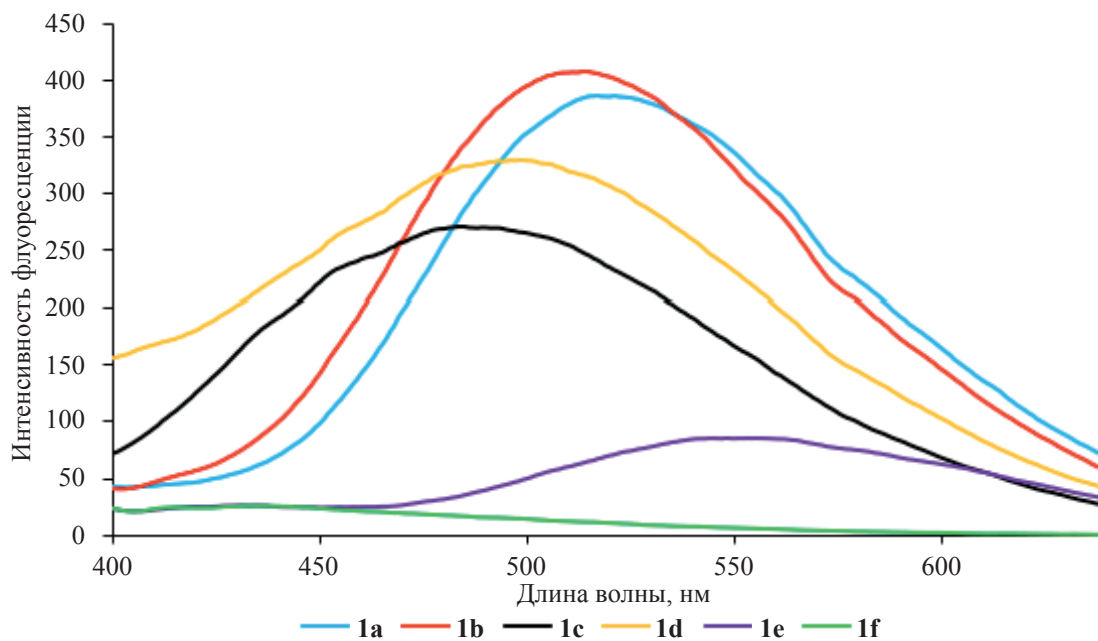
**Таблица 2.** Оптические свойства соединений **1a–f**

Соединение	$\lambda_{\text{абс}}$ , нм	$A$	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\text{флуо}}$ , нм	$\Phi$ , %	Стоксов сдвиг, $\text{см}^{-1}$ (нм)
<b>1a</b>	273 <sup>a</sup>	0,216	21620	4,33	517	3,9	17288 (244)
<b>1b</b>	274 <sup>a</sup>	0,167	16730	4,22	514	4,1	17041 (240)
<b>1c</b>	274 <sup>a</sup>	0,242	24170	4,38	484	2,7	15835 (210)
<b>1d</b>	295	0,122	12240	4,09	498	3,3	13818 (203)
<b>1e</b>	274 <sup>a</sup>	0,228	22770	4,36	548	0,9	18248 (274)
<b>1f</b>	274 <sup>a</sup>	0,205	20490	4,31	–	–	–

<sup>a</sup> Максимум поглощения определен неточно из-за поглощения более коротких волн ДМСО

дарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Finnigan MATINCOS-50 (ионизация ЭУ, 70 эВ, США). Элементный анализ выполнен на СН-анализаторе vario Micro cube (Германия). Спектры флуоресценции сняты на приборе Cary Eclipse (США). Температуры плавления определены на автоматическом приборе OptiMelt MPA100 (США). Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ, элюент EtOAc, проявление УФ облучением, парами иода и термическим разложением. Соединения **2** были синтезированы по методике [23]. Гидразин гидрат, 100% (Германия) – коммерческий продукт.

**3,4-Диамино-6-фенил-1H-пиразоло[3,4-*b*]-пиридин-5-карбонитрил (1a).** Смесь 0.299 г (1 ммоль) 4-амино-2-бром-6-фенилпиридин-3,5-дикарбонитрила **2a** и 0.15 г (3 ммоль) гидразин гидрата кипятили с обратным холодильником в 5 мл 1,4-диоксана в течение 4 ч. После окончания реакции (ТСХ) к полученной смеси добавляли 30 мл дистиллированной воды. Полученный осадок отфильтровывали, промывали небольшими порциями дистиллированной воды, перекристаллизовывали из 1,4-диоксана. Выход 0.228 г (91%), т.пл. 291–292°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3454, 3358, 3177 (NH, NH<sub>2</sub>), 2206 (CN), 1654 (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 5.72 с (2H, NH<sub>2</sub>), 7.27 с (2H, NH<sub>2</sub>), 7.48–7.51 м (3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),

Спектры фотолуминесценции соединений **1a–f**

7.71–7.74 м (2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 12.20 с (1H, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 250 (100). Найдено, %: С 62.45; Н 4.09; N 33.46. С<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 62.39; Н 4.03; N 33.58. *M* 250.27.

Соединения **1b–f** получали аналогично.

**3,4-Диамино-6-(*n*-толил)-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-карбонитрил (1b).** Выход 0.219 г (83%), т.пл. 306–307°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3467, 3395 (NH, NH<sub>2</sub>), 2218 (CN), 1696 (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 2.39 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.38 д (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* 7.7 Гц), 7.62 д (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* 7.7 Гц), 8.78 уш.с (3H, NH, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 21.51, 81.85, 89.97, 116.15, 129.53, 129.57, 142.14, 146.87, 148.41, 155.41, 155.51, 159.70. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 264 (100). Найдено, %: С 63.52; Н 4.63; N 31.85. С<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 63.62; Н 4.58; N 31.80. *M* 264.29.

**3,4-Диамино-6-(3,4-диметоксифенил)-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-карбонитрил (1c).** Выход 0.276 г (89%), т.пл. 246–247°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3439, 3379, 3300 (NH, NH<sub>2</sub>), 2208 (CN), 1662 (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 3.82 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 3.83 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 5.70 с (2H, NH<sub>2</sub>), 7.07 д (1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, *J* 8.3 Гц), 7.22 с (2H, NH<sub>2</sub>), 7.32–7.38 м (2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 12.17 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 56.14, 56.20, 80.72, 91.48, 111.63, 112.91, 119.35, 122.16, 131.95, 148.74, 148.80, 150.44, 153.98, 154.15, 161.25. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 310 (100). Найдено, %: С 58.18; Н 4.61; N 27.00. С<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 58.06; Н 4.55; N 27.08. *M* 310.32.

**3,4-Диамино-6-(2-хлорфенил)-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-карбонитрил (1d).** Выход 0.262 г (92%), т.пл. 308–309°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3448, 3177 (NH, NH<sub>2</sub>), 2218 (CN), 1687 (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 7.57 т (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* 7.6 Гц), 7.64 т (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* 7.4 Гц), 7.68–7.72 м (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.80 уш.с (5H, NH, 2NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 66.82, 83.90, 90.49, 115.15, 128.06, 130.21, 131.34, 131.91, 132.97, 146.95, 148.70, 154.93, 157.80. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 286 (33), 284 (100). Найдено, %: С 54.73; Н 3.25; N 29.60. С<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 54.84; Н 3.19; N 29.52. *M* 284.71.

**3,4-Диамино-6-(3,4-дихлорфенил)-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-карбонитрил (1e).** Выход

0.287 г (90%), т.пл. 322–323°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3466, 3335, 3161 (NH, NH<sub>2</sub>), 2216 (CN), 1657 (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 5.74 уш.с (2H, NH<sub>2</sub>), 7.36 с (2H, NH<sub>2</sub>), 7.73 д.д (1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, *J* 8.3, 2.1 Гц), 7.77 д (1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, *J* 8.4 Гц), 7.95 д (1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, *J* 2.1 Гц), 12.27 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 80.73, 91.62, 118.54, 129.34, 130.86, 131.00, 131.39, 132.55, 139.81, 148.72, 153.50, 153.91, 158.80. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 320 (65), 319 (18), 318 (100). Найдено, %: С 48.80; Н 2.60; N 26.39. С<sub>13</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 48.92; Н 2.53; N 26.33. *M* 319.15.

**3,4-Диамино-6-(3-нитрофенил)-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-5-карбонитрил (1f).** Выход 0.338 г (85%), т.пл. 243–244°C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3460, 3343, 3185 (NH, NH<sub>2</sub>), 2210 (CN), 1672 (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 7.84 т (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* 8.1 Гц), 8.22 д.т (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* 7.8, 1.4 Гц), 8.39 д.д (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* 8.1, 2.4 Гц), 8.56–8.61 м (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 295 (100). Найдено, %: С 52.77; Н 3.00; N 33.32. С<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 52.88; Н 3.07; N 33.21. *M* 397.44.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы 2,4-диамино-6-арилпиридин-3,5-дикарбонитрилы **1** и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства. Соединения флуоресцируют в растворах с максимумами в диапазоне 484–548 нм и не флуоресцируют в твердом состоянии.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Часть работы выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России, проект № 0849-2020-0003.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Аль-Шуаеб Рияд Ахмед Атто, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9344-2147>

Алексеева Анастасия Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5607-6969>

Ященко Наталия Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3421-8580>

Житарь Светлана Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7318-9743>

Мельник Елена Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1004-7879>

Бардасов Иван Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5843-3381>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ye Q., Cao J., Zhou X., Lv D., He Q., Yang B., Hu Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 4763–4772. doi 10.1016/j.bmc.2009.04.043
- Witherington J., Bordas V., Garland S.L., Hickey D.M.B., Ife R.J., Liddle J., Saunders M., Smith D.G., Ward R.W. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 1577–1580. doi 10.1016/S0960-894X(03)00134-3
- Nagender P., Malla Reddy G., Naresh Kumar R., Poornachandra Y., Ganesh Kumar C., Narsaiah B. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 2905–2908. doi 10.1016/j.bmcl.2014.04.084
- Mohamed M.S., Awad Y.E.E.-D., El-Hallouty S.M., El-Araby M. *Open J. Med. Chem.* **2012**, *2*, 78–88. doi 10.4236/ojmc.2012.23010
- Ravi Kumar N., Poornachandra Y., Krishna Swaroop D., Jitender Dev G., Ganesh Kumar C., Narsaiah B. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, *26*, 5203–5206. doi 10.1016/j.bmcl.2016.09.062
- Hao S.-Y., Qi Z.-Y., Wang S., Wang X.-R., Chen S.-W. *Bioorg. Med. Chem.* **2021**, *31*, 115985. doi 10.1016/j.bmc.2020.115985
- Ribeiro J.L.S., Soares J.C.A.V., Portapilla G.B., Providello M.V., Lima C.H.S., Muri E.M.F., de Albuquerque S., Dias L.R.S. *Bioorg. Med. Chem.* **2021**, *29*, 115855. doi 10.1016/j.bmc.2020.115855
- Umar T., Shalini S., Raza M.K., Gusain S., Kumar J., Seth P., Tiwari M., Hoda N. *Eur. J. Med. Chem.* **2019**, *175*, 2–19. doi 10.1016/j.ejmech.2019.04.038
- Huart A.-S., Saxty B., Merritt A., Nekulova M., Lewis S., Huang Y., Vojtesek B., Kettleborough C., Hupp T.R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 5578–5585. doi 10.1016/j.bmcl.2013.08.046
- Shi J., Xu G., Zhu W., Ye H., Yang S., Luo Y., Han J., Yang J., Li R., Wei Y., Chen L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 4273–4278. doi 10.1016/j.bmcl.2010.04.083
- Zhao B., Li Y., Xu P., Dai Y., Luo C., Sun Y., Ai J., Geng M., Duan W. *ACS Med. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 629–634. doi 10.1021/acsmchemlett.6b00066
- Chen J., Liu W., Ma J., Xu H., Wu J., Tang X., Fan Z., Wang P. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3475–3482. doi 10.1021/jo3002722
- Deore R., Dingore K., Jachak M. *J. Fluoresc.* **2015**, *25*, 1549–1557. doi 10.1007/s10895-015-1674-2
- Kendre D.B., Toche R.B., Jachak M.N. *Tetrahedron.* **2007**, *63*, 11000–11004. doi 10.1016/j.tet.2007.08.052
- García M., Romero I., Portilla J. *ACS Omega.* **2019**, *4*, 6757–6768. doi 10.1021/acsomega.9b00226
- Orrego-Hernández J., Lizarazo C., Cobo J., Portilla J. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 27318–27323. doi 10.1039/C9RA04682H
- Сиракян С.Н., Казарян С.Г., Акопян Э.К., Овакимян А.А. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 797–801. [Sirakanyan S.N., Ghazaryan S.G., Hakobyan E.K., Novakimyan A.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 840–844.] doi 10.31857/S0514749220050171
- Сиракян С.Н., Акопян Э.К., Овакимян А.А. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 924–927. [Sirakanyan S.N., Hakobyan E.K., Novakimyan A.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 929–932.] doi 10.1134/S1070428018060167
- Hamza E.Kh., Hamdy N.A., Zarie E.S., Fakhr I.M.I., Elwahy A.H.M., Awad H.M. *J. Heterocycl. Chem.* **2019**, *57*, 182–196. doi 10.1002/jhet.3764
- Sanad S.M.H., Hawass M.A.E., Ahmed A.A.M., Elneairy M.A.A. *Synth. Commun.* **2018**, *48*, 1847–1856. doi 10.1080/00397911.2018.1468911
- Sanad S.M.H., Abdel-Fattah A.M., Attaby F.A., Elneairy M.A.A. *J. Heterocycl. Chem.* **2018**, *56*, 651–662. doi 10.1002/jhet.3444
- Abdel Fattah A.M., Elneairy M.A.A., Gad-Elkareem M.A.M. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2007**, *182*, 1351–1364. doi 10.1080/10426500601160991
- Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Ershov O.V. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 1398–1399.
- Bardasov I.N., Mihailov D.L., Alekseeva A.U., Ershov O.V., Nasakin O.E. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 21–22.
- Ershov O.V., Михайлов Д.Л., Бардасов И.Н., Иевлев М.Ю., Беликов М.Ю. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 869–873. [Ershov O.V., Mikhailov D.L., Bardasov I.N., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 886–890.] doi 10.1134/S1070428017060124
- Ershov O.V., Иевлев М.Ю., Беликов М.Ю., Максимова В.Н. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 871–875. [Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu., Maksimova V.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 873–877.] doi 10.1134/S1070428018060088

27. Tranfić M., Halambek J., Cetina M., Jukić M. *J. Mol. Struct.* **2011**, *1001*, 145–151. doi 10.1016/j.molstruc.2011.06.033
28. El-Sayed A.A., Amr A.E., El-Ziaty A.K., Elsayed E.A. *Molecules.* **2019**, *24*, 1965. doi 10.3390/molecules24101965

## Synthesis and Optical Properties of 3,4-Diamino-6-aryl-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridine-5-carbonitriles

R. A. A. Al-Shuaeeb<sup>a</sup>, A. U. Alekseeva<sup>b</sup>, N. N. Yaschenko<sup>b</sup>, S. V. Zhitar<sup>b</sup>,  
E. A. Mel'nik<sup>c</sup>, and I. N. Bardasov<sup>b, \*</sup>

<sup>a</sup> Al-Kitab University, Altoun kopri, Kirkuk, 36015 Iraq

<sup>b</sup> I.N. Ul'yanov Chuvash State University, Moskovskii prosp., 15, Cheboksary, 428015 Russia

<sup>c</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninsky prosp., 31, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: bardasov.chem@mail.ru

Received November 29, 2021; revised December 14, 2021; accepted December 18, 2021

Previously unknown 3,4-diamino-6-aryl-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridine-5-carbonitriles were obtained by reacting hydrazine with 4-amino-2-bromo-6-arylpyridine-3,5-dicarbonitriles. The study of the spectral-luminescent properties showed the fluorescence in solutions with a maximum in the region of 484–548 nm and a quantum yield of 0.9–3.9%.

**Keywords:** pyrazolo[3,4-*b*]pyridine, nucleophilic substitution, fluorescence