

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИ- И ТРИФТОРМЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА, СОДЕРЖАЩЕГО ТРИЦИАНОБУТАДИЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

© 2022 г. М. А. Шишликова^а, С. С. Чунихин^а, О. В. Ершов^{а,*}

^а Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова, Московский пр. 15, Чебоксары, 428015 Россия
*e-mail: oleg.ershov@mail.ru

Поступило в редакцию 14 июля 2022 г.

После доработки 14 июля 2022 г.

Принято к печати 8 августа 2022 г.

Разработан способ получения ди- и трифторметилпроизводных пиридина, содержащего трицианобутадиеновый фрагмент. Ди- и трифторметил замещенные [3-цианопиридин-2(1*H*)-илиден]малононитрилы были синтезированы в результате взаимодействия димера малононитрила с фторированными производными ацетилацетона. Для полученных продуктов исследованы оптические свойства в растворе и в твердом состоянии.

Ключевые слова: пиридины, трифторметил, флуоресценция, нитрилы, трицианобутадиен

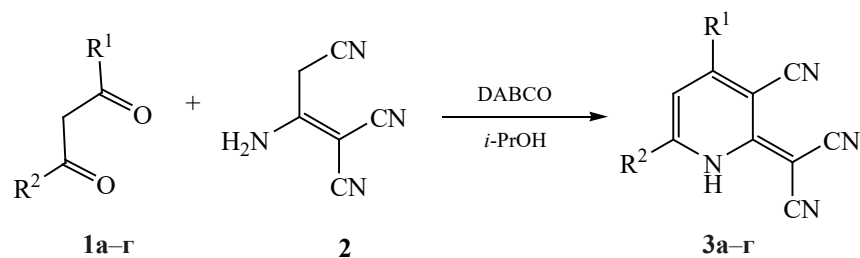
DOI: 10.31857/S0044460X22090128, **EDN:** JOPWXX

Фторорганические соединения вызывают большой интерес благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и биологической активности [1–3]. Относительно высокая прочность связи C–F, низкая поляризуемость и чрезвычайно низкая реакционная способность по отношению к окисляющим и восстанавливающим реагентам, кислотам и основаниям обуславливают уникальные характеристики фторсодержащих молекул. Поэтому они используются при создании разнообразных материалов, например, жидкокристаллических дисплеев, солнечных элементов, материалов электродов и электролитов в литий-ионных батареях, мембранах топливных элементов и многих других [1–3]. Цианосодержащие хромофоры также представляют традиционный интерес в химии материалов. Это связано с тем, что нитрильная группа имеет маленький размер, является очень полярной, а также обладает сильным электроноакцепторным эффектом. Сопряженные малые молекулы на основе карбонитрилов нахо-

дят применение в качестве сенсibilизированных красителем солнечных элементов (DSSC) [4–7], органических светоизлучающих диодов (OLED) [8–11], нелинейных оптических материалов (NLO) [12–16], органических полевых транзисторов (OFET) [17–19] и хемосенсоров для химического и биологического анализа [20–23]. Среди органических хромофоров особое место занимают полицианосодержащие производные гетероциклических молекул. В их составе присутствуют несколько нитрильных групп, которые образуют мощный электроноакцепторный фрагмент в пушпульных хромофорах. Наиболее известными представителями таких молекул являются 3-циано-2-(дицианометилен)-2,5-дигидрофураны (TCF) [24–26], 3-циано-2-(дицианометилиден)-2,5-дигидро-1*H*-пирролы (TCP) [27–29] и пиридины, содержащие трицианобутадиеновый фрагмент (TCPy) [20, 21, 30–36].

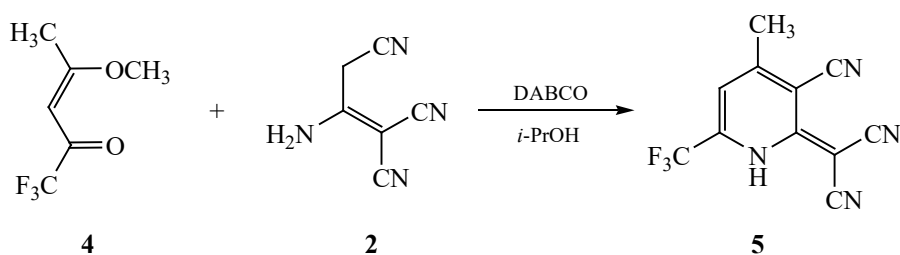
Ранее нами было показано, что молекулы TCPy проявляют флуоресцентные свойства как в раство-

Схема 1.



$\text{R}^1 = \text{CF}_3, \text{R}^2 = \text{CH}_3$ (**а**), $\text{R}^1 = \text{CF}_2\text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$ (**б**), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$ (**в**), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_2\text{H}$ (**г**).

Схема 2.



рах, так и в твердом состоянии [31–36]. Показано, что 4-цианопроизводные ТСРу характеризуются сильным сольватохромизмом и твердотельной флуоресценцией в ближней инфракрасной области [31]. На их основе был разработан селективный и рН-устойчивый хемосенсор для обнаружения ионов Ag^+ , а также для обнаружения анионов I^- и меркаптокарбоновых кислот [20].

В настоящей работе были разработаны способы получения и исследованы фотофизические свойства пиридинов, содержащих сильные электроакцепторные группы – трицианобутадиеновый фрагмент и три- или дифторметильный заместитель.

Метод синтеза соединений **3a–г** основан на взаимодействии полифторзамещенных ацетилацетонов **1** с димером малонитрила **2** в присутствии 1,4-дiazобисцикло[2.2.2]октана (DABCO) в среде изопропилового спирта (схема 1). Выход целевых соединений **3a–г** составил 79–91%.

Соединение **5**, изомерное соединению **3a**, было получено при взаимодействии 1,1,1-трифтор-4-метоксипент-3-ен-2-она **4** с димером малонитрила

2 (схема 2). Выход целевого продукта реакции **5** составил 67%.

Строение соединений **3a–г** и **5** подтверждено данными ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

В связи с известной практической значимостью хромофоров нитрильного ряда, на первом этапе были исследованы сольватохромные свойства на примере соединения **3a**, которое содержит трифторметильную группу в четвертом положении и метильный заместитель в шестом положении пиридинового цикла (табл. 1). Было установлено, что его растворы имеют окраску от желтого до оранжевого цвета и характеризуются двумя полосами поглощения. Одна в УФ области с длиной волны максимума поглощения в диапазоне 327–337 нм и коэффициентом экстинкции 18600–39810 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, сдвиг которой не испытывает значительного влияния от смены растворителя. Вторая полоса находится в видимой области спектра с максимумом поглощения при 411–437 нм и коэффициентом 2130–5090 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Для соединения **3a** в той или иной степени характерен положи-

Таблица 1. Сольватохромные свойства соединения **3a**

Растворитель	λ_{abs} , нм ^a	ϵ , М ⁻¹ ·см ⁻¹	λ_{em} , нм ^b	Стоксов сдвиг		Интенсивность, усл. ед.
				нм	см ⁻¹	
Дихлорметан	329, 437	18600, 2220	541	104	4399	11
MeCN	331, 431	33260, 2410	553	122	5119	17
DMCO	334, 434	34260, 2240	556	122	5056	26
DMFA	335, 433	27120, 1740	549	116	4880	35
Пиридин	337, 425	39810, 3220	550	125	5347	80
EtOH	328, 411	29940, 2130	555	144	6312	6
HCOOH	327, 440	26340, 5090	–	–	–	–

^a Спектры поглощения растворов с концентрацией 1×10^{-5} М.

^b Спектры фотолуминесценции растворов с концентрацией 1×10^{-5} М. (для возбуждения использовались длинноволновые максимумы поглощения).

Таблица 2. Спектрально-флуоресцентные свойства соединений **3** и **5** в пиридине

Соединение	λ_{abs} , нм ^a	ϵ , М ⁻¹ ·см ⁻¹	λ_{em} , нм ^[6]	Стоксов сдвиг		Интенсивность, усл. ед.
				нм	см ⁻¹	
3a	337, 425	39810, 3220	550	125	5347	80
3б	337, 420	26550, 1580	517	97	4467	115
3в	344, 483	22080, 1550	544	61	2321	16
3г	341, 457	27650, 1340	519	62	2614	30
5	332, 430	29610, 2110	514	84	3800	74

^a Спектры поглощения растворов с концентрацией 1×10^{-5} М.

^b Спектры фотолуминесценции растворов с концентрацией 1×10^{-5} М. (для возбуждения использовались длинноволновые максимумы поглощения).

тельный сольватохромизм (батохромный сдвиг максимума с увеличением полярности растворителя) коротковолновой полосы поглощения. В то же время видимая полоса поглощения обладает отрицательным сольватохромизмом (гипсохромный сдвиг максимума с увеличением полярности растворителя), что позволяет отнести эти полосы к π - π^* - и n - π^* -электронным переходам соответственно. Спектры флуоресценции соединения **3a** характеризуются максимумами в интервале 541–556 нм, что соответствует зеленому цвету свечения. Самая интенсивная полоса испускания зарегистрирована в пиридине, что может быть связано с его основным характером, приводящим к депротонированию NH-кислотного центра молекулы или солеобразованию [21, 34]. Соединение **3a** практически не флуоресцирует в протонных растворителях (этанол, муравьиная кислота). Ха-

рактерной особенностью соединения **3a** является большое значение стоковского сдвига 104–144 нм (4399 – 6312 см⁻¹), который также увеличивается при переходе от неполярных растворителей к полярным, что может свидетельствовать о реализации внутримолекулярного переноса заряда в возбужденном состоянии от электронодонорного фрагмента на акцепторные нитрильные группы.

Исследование влияния фторалкильных заместителей на оптические свойства соединений **3a–г** и **5** в пиридине (табл. 2) также показало наличие двух максимумов на спектрах поглощения в интервалах 332–344 и 420–483 нм. Было установлено, что увеличение количества фторметильных групп приводит к смещению длинноволновой полосы в красную область. Так, соединение с одной CF₃-группой в положении 4 цикла имеет максимум в области 425 нм (**3a**), в положении 6 – 430 нм

Таблица 3. Спектрально-люминесцентные характеристики соединений **3** и **5** в твердом виде (в порошке)

Соединение	λ_{em} , нм ^a	Относительная интенсивность, усл. ед.
3a	545	420
3б	553	175
3г	544	131
5	522	434

^a Спектры фотолюминесценции зарегистрированы при длине волны возбуждения 365 нм.

(**5**), в то же время в случае соединения **3в** с двумя трифторметильными фрагментами максимум регистрируется при 483 нм. Спектры флуоресценции характеризуются максимумами в области 514–544 нм. Наиболее интенсивной полосой эмиссии обладает соединение **3б** с одной CHF_2 -группой. Наличие двух ди- или трифторметильных заместителей приводит к резкому снижению интенсивности флуоресценции.

Спектры люминесценции соединений **3** и **5** были также зарегистрированы в порошке при комнатной температуре (табл. 3). Установлено, что все синтезированные соединения **3** и **5** обладают фотолюминесценцией в желто-зеленой области спектра с максимумами в диапазоне 522–553 нм. Позиционные изомеры **3a** и **5** с одним трифторметильным заместителем характеризуются наибольшим значением интенсивности эмиссии и имеют максимумы при 545 и 522 нм соответственно. Соединение **3в** оказалось практически нефлуоресцентным в твердом виде. Интенсивность его испускания значительно ниже, чем у аналогов, что возможно связано с выраженным агрегационным тушением.

Таким образом, предложен способ получения новых ди- и трифторметилпроизводных пиридинов, содержащих трицианобутадиеновый фрагмент и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства. Показано, что они флуоресцируют в растворе и твердом состоянии в зеленой области видимого спектра. Синтезированные соединения могут быть использованы в качестве мощного электроноакцепторного участка пуш-пульных хромофоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАТЬ

ИК спектры снимали в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле) на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-2201. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500, рабочая частота 500.13 (^1H), 125.76 (^{13}C), 470.59 МГц (^{19}F), растворитель – ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры снимали на приборе Shimadzu GCMS-QP2020 (энергия ионизирующих электронов 70 эВ). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе FlashEA 1112 CHN. Контроль за протеканием реакций и чистотой синтезированных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ (проявление с помощью УФ облучения, парами иода, термическим разложением). Температуры плавления веществ определены на приборе OptiMelt MPA100. Спектры поглощения сняты на приборе Agilent Cary 60 UV-Vis Spectrophotometer. Спектры флуоресценции зарегистрированы на приборе Agilent Cary Eclipse.

2-[6-Метил-4-(трифторметил)-3-цианопиридин-2(1H)-илиден]малононитрил (3a). В 10 мл изопропилового спирта вносили 1.78 г (15.9 ммоль) [1,4-диазабицикло[2.2.2]октана, после чего прибавляли 1 г (7.5 ммоль) димера малононитрила **2**. Реакционную массу перемешивали при 60°C до растворения димера малононитрила, после чего прибавляли 1.15 г (7.5 ммоль) 1,1,1-трифторпентан-2,4-диона. Полученную смесь кипятили 24 ч, затем охлаждали. Осадок отфильтровывали и промывали изопропиловым спиртом (2×8 мл). К полученному осадку добавляли 20 мл воды и подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH 3–4, после чего перемешивали 1 ч. Осадок отфильтровывали и промывали водой (3×10 мл). Образовавшийся продукт перекристаллизовывали из смеси изопропиловый спирт–диоксан (5:1) и сушили в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы. Выход 88%, т. пл. 212–214°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2192, 2212, 2227 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.37 с (3H, CH_3), 4.9 уш. с (>1H, NH + H_2O), 6.78 с (1H, Py). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 24.1 (CH_3), 41.7 [$\text{C}(\text{CN})_2$], 86.5 (β -Pyr), 108.8 (β -Pyr), 113.8 (CN), 120.6 [$\text{C}(\text{CN})_2$], 122.1 к (CF_3 , $^1J_{\text{CF}}$ 275.0 Гц), 141.3 к (CCF_3 , $^2J_{\text{CF}}$ 31.0 Гц), 160.9 (α -Pyr), 162.0 (α -Pyr). Спектр ЯМР ^{19}F : δ_{F} –63.6 м. д.

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 250 (100) $[M]^+$, 223 (56) $[M - \text{HCN}]^+$, 185 (77) $[M - \text{HC}(\text{CN})_2]^+$. Найдено, %: С 52.61; Н 2.00; N 22.31. $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{F}_3\text{N}_4$. Вычислено, %: С 52.81; Н 2.01; N 22.39.

Соединения **3б–г** получали аналогично, продукты **3в, г** подкисляли с помощью водного раствора концентрированной HBr .

2-[6-Метил-4-(дифторметил)-3-цианопиридин-2(1H)-илиден]малононитрил (3б). Выход 84%, т. пл. 231–233°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2193, 2214, 2231 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.41 с (3H, CH_3), 6.05 уш. с ($>1\text{H}$, $\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$), 6.75 с (1H, Py), 7.02 т (1H, CF_2H , $^2J_{\text{HF}}$ 53.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 22.3 (CH_3), 41.3 [$\underline{\text{C}}(\text{CN})_2$], 92.2 (β -Pyr), 109.3 (β -Pyr), 111.8 т (CHF_2 , $^1J_{\text{CF}}$ 241.0 Гц), 112.9 (CN), 118.8 [$\underline{\text{C}}(\text{CN})_2$], 148.9 т ($\underline{\text{C}}\text{CHF}_2$, $^2J_{\text{CF}}$ 22.0 Гц), 157.0 (α -Pyr), 159.9 (α -Pyr). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: –118.5 д ($^2J_{\text{HF}}$ 54.0 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 232 (100) $[M]^+$, 212 (19) $[M - \text{HF}]^+$, 205 (32) $[M - \text{HF}]^+$, 167 (84) $[M - \text{HC}(\text{CN})_2]^+$. Найдено, %: С 57.11; Н 2.58; N 24.19. $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{F}_2\text{N}_4$. Вычислено, %: С 56.90; Н 2.60; N 24.13.

2-[4,6-Бис(трифторметил)-3-цианопиридин-2(1H)-илиден]малононитрил (3в). Выход 91%, т. пл. 157–159°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2210, 2231 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.09 с (1H, Py), 7.95 уш. с ($>1\text{H}$, $\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 44.0 [$\underline{\text{C}}(\text{CN})_2$], 91.4 (β -Pyr), 104.0 (β -Pyr), 112.9 (CN), 119.7 [$\underline{\text{C}}(\text{CN})_2$], 120.2 к (CF_3 , $^1J_{\text{CF}}$ 276.0 Гц), 121.3 к (CF_3 , $^1J_{\text{CF}}$ 275.0 Гц), 143.4 к (CCF_3 , $^2J_{\text{CF}}$ 32.0 Гц), 149.5 к (CCF_3 , $^2J_{\text{CF}}$ 35.0 Гц), 162.0 (α -Pyr). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: –69.25, –64.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 304 (86) $[M]^+$, 284 (65) $[M - \text{HF}]^+$, 239 (100) $[M - \text{HC}(\text{CN})_2]^+$. Найдено, %: С 43.52; Н 0.67; N 18.48. $\text{C}_{11}\text{H}_2\text{F}_6\text{N}_4$. Вычислено, %: С 43.44; Н 0.66; N 18.42.

2-[4,6-Бис(дифторметил)-3-цианопиридин-2(1H)-илиден]малононитрил (3г). Выход 79%, т. пл. 209–211°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2161, 2191, 2221 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.73 т (1H, CF_2H , $^2J_{\text{HF}}$ 54.7 Гц), 6.87 с (1H, Py), 7.07 т (1H, CF_2H , $^2J_{\text{HF}}$ 53.9 Гц), 6.51 уш. с ($>1\text{H}$, $\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 41.9 [$\underline{\text{C}}(\text{CN})_2$], 91.8 (β -Pyr), 103.9 (β -Pyr), 112.1 т (CHF_2 , $^1J_{\text{CF}}$ 240.0 Гц), 112.8 т (CHF_2 , $^1J_{\text{CF}}$ 240.0 Гц), 113.8 (CN), 118.8 [$\underline{\text{C}}(\text{CN})_2$], 147.8 т ($\underline{\text{C}}\text{CHF}_2$, $^2J_{\text{CF}}$ 23.0 Гц), 154.8 т ($\underline{\text{C}}\text{CHF}_2$, $^2J_{\text{CF}}$ 25.0 Гц), 161.3 (α -Pyr). Спектр ЯМР

^{19}F , δ_{F} , м. д.: –117.4 д ($^2J_{\text{HF}}$ 54.0 Гц), –118.2 д ($^2J_{\text{HF}}$ 55.0 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 268 (91) $[M]^+$, 241 (95) $[M - \text{HCN}]^+$, 203 (100) $[M - \text{HC}(\text{CN})_2]^+$. Найдено, %: С 49.35; Н 1.49; N 20.95. $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{F}_4\text{N}_4$. Вычислено, %: С 49.27; Н 1.50; N 20.89.

2-[4-Метил-6-(трифторметил)-3-цианопиридин-2(1H)-илиден]малононитрила (5). В 10 мл изопропилового спирта вносили 0.34 г (2 ммоль) 1,1,1-трифтор-4-метоксипент-3-ен-2-она **4**, 0.26 г (2 ммоль) димера малононитрила **2** и 0.5 г (4.5 ммоль) 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана. Реакционную смесь кипятили в течение 5 ч. После завершения реакции (контроль ТСХ) смесь охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали и промывали *i*-PrOH. К полученному осадку добавляли 20 мл воды и подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH 3–4, после чего перемешивали в течение 1 ч. Осадок отфильтровывали и промывали водой (3×10 мл). Образовавшийся продукт перекристаллизовывали из смеси изопропиловый спирт–диоксан (5:1) и сушили в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы. Выход 67%, т. пл. 232–234°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2188, 2221, 2232 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.35 с (3H, CH_3), 6.87 с (1H, Py), 8.40 уш. с ($>1\text{H}$, $\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 20.3 (CH_3), 40.5 [$\underline{\text{C}}(\text{CN})_2$], 97.7 (β -Pyr), 109.2 (β -Pyr), 115.3 (CN), 121.0 к (CF_3 , $^1J_{\text{CF}}$ 275.0 Гц), 121.4 [$\underline{\text{C}}(\text{CN})_2$], 147.7 к ($\underline{\text{C}}\text{CF}_3$, $^2J_{\text{CF}}$ 33.0 Гц), 155.3 (γ -Pyr), 160.8 (α -Pyr). Спектр ЯМР ^{19}F : δ_{F} –68.9 м. д. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 250 (61) $[M]^+$, 230 (31) $[M - \text{HF}]^+$, 185 (100) $[M - \text{HC}(\text{CN})_2]^+$. Найдено, %: С 52.92; Н 2.00; N 22.43. $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{F}_3\text{N}_4$. Вычислено, %: С 52.81; Н 2.01; N 22.39

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шишликова Мария Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7034-2888>

Чунихин Сергей Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9130-5349>

Ершов Олег Вячеславович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0938-4659>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00157), <https://rscf.ru/project/22-13-00157/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reddy V.P. Organofluorine Chemistry. Synthesis and Applications. Amsterdam: Elsevier. 2020. P. 311. doi 10.1016/C2016-0-03913-X
2. Haufe G., Leroux F. Fluorine in Life Sciences: Pharmaceuticals, Medicinal Diagnostics, and Agrochemicals. New York: Academic Press, 2019. P. 686. doi 10.1016/C2016-0-03808-1
3. Szabó K., Selander N. Organofluorine Chemistry: Synthesis, Modeling, and Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2021. 464 p. doi 10.1002/9783527825158
4. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. N 11. P. 6595. doi 10.1021/cr900356p
5. Bureš F. // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 102. P. 58826. doi 10.1039/C4RA11264D
6. Jeux V., Segut O., Demeter D., Rousseau T., Allain M., Dalinot C., Sanguinet L., Leriche P., Roncali J. // Dyes Pigm. 2015. Vol. 113. P. 402. doi 10.1016/j.dyepig.2014.09.012
7. Ferreira E., Le Poul P., Cabon N., Caro B., Robin-Le Guen F.R., Pellegrin Y., Planchat A., Odobel F. // Tetrahedron Lett. 2017. Vol. 58. N 10. P. 995. doi 10.1016/j.tetlet.2017.01.094
8. Cao X., Zhang D., Zhang S., Tao Y., Huang W. // J. Mater. Chem. (C). 2017. Vol. 5. N 31. P. 7699. doi 10.1039/c7tc02481a
9. Wei Q., Fei N., Islam A., Lei T., Hong L., Peng R., Fan X., Chen L., Gao P., Ge Z. // Adv. Optical Mater. 2018. Vol. 6. N 20. P. 1800512. doi 10.1002/adom.201800512
10. Bauri J., Choudhary R.B., Mandal G. // J. Mater. Sci. 2021. Vol. 56. P. 18837. doi 10.1007/s10853-021-06503-y
11. Shi Y.-Z., Wu H., Wang K., Yu J., Ou X.-M., Zhang X.-H. // Chem. Sci. 2022. Vol. 13. P. 3625. doi 10.1039/D1SC07180G
12. Liu J., Ouyang C., Huo F., He W., Cao A. // Dyes Pigm. 2020. Vol. 181. P. 108509. doi 10.1016/j.dyepig.2020.108509
13. Verbiest T., Houbrechts S., Kauranen M., Clays K., Persoons A. // J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7. N 11. P. 2175. doi 10.1039/A703434B
14. Liu F., Qin G., Li Z., Wang Z., Peng M., Wu S., Li C., Yang Y. // Mater. Adv. 2021. Vol. 2. P. 728. doi 10.1039/D0MA00677G
15. Wei J., Song P., Ma F., Saputra R.M., Li Y. // Opt. Mater. 2020. Vol. 99. P. 109580. doi 10.1016/j.optmat.2019.109580
16. Kalinin A.A., Fazleeva G.M., Burganov T.I., Islamova L.N., Levitskaya A.I., Dudkina Y.B., Shaikhutdinova G.R., Yusupova G.G., Smirnov M.A., Vakhonina T.A., Ivanova N.V., Khamatgalimov A.R., Katsyuba S.A., Budnikova Y.H., Nizameev I.R., Balakina M.Y. // J. Photochem. Photobiol. (A). 2018. Vol. 364. P. 764. doi 10.1016/j.jphotochem.2018.07.018
17. Tsukamoto K., Takagi K., Nagano S., Hara M., Ie Y., Osakada K., Takeuchi D. // J. Mater. Chem. C. 2019. Vol. 7. N 40. P. 12610. doi 10.1039/C9TC04325J
18. Ahmed R., Manna A.K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. Vol. 23. N 27. P. 14687. doi 10.1039/D1CP01473K
19. Lakshminarayana A.N., Onga A., Chi C. // J. Mater. Chem. (C). 2018. Vol. 6. N 14. P. 3551. doi 10.1039/C8TC00146D
20. Chunikhin S.S., Bardasov I.N., Akasov R.A., Ershov O.V. // Dyes Pigm. 2022. Vol. 205. P. 110516. doi 10.1016/j.dyepig.2022.110516
21. Ershov O.V., Chunikhin S.S., Ievlev M.Y., Belikov M.Y., Tafeenko V.A. // CrystEngComm. 2019. Vol. 21. N 36. P. 5500. doi 10.1039/c9ce01089k
22. Tharmalingam B., Mathivanan M., Murugesapandian B. // Spectrochim. Acta (A). 2020. Vol. 242. P. 118749. doi 10.1016/j.saa.2020.118749
23. Yan, Xie Y., Li J., Zhu W. // Spectrochim. Acta (A). 2020. Vol. 228. P. 117794. doi 10.1016/j.saa.2019.117794
24. Wang H., Wang Y., Zheng Z., Yang F., Ding X., Wu A. // J. Mater. Chem. (B). 2022. Vol. 10. N 9. P. 1418.
25. Li Y., Ma T., Jiang H., Li W., Tian D., Zhu J., Li Z. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. Vol. 61. N 24. P. e202203093. doi 10.1002/anie.202203093
26. Chen J., Chen L., Zeng F., Wu S. // Anal. Chem. 2022. Vol. 94. N 23. P. 8449. doi 10.1021/acs.analchem.2c01241
27. Katsuyama H., Sumita R., Yamakado R., Okada S. // Dyes Pigm. 2022. Vol. 199. P. 110103. doi 10.1016/j.dyepig.2022.110103
28. Arai T., Kubo Y. // Dyes Pigm. 2021. Vol. 185. P. 108927. doi 10.1016/j.dyepig.2020.108927
29. Belikov M.Y., Ievlev M.Y., Fedoseev S.V., Ershov O.V. // New J. Chem. 2019. Vol. 43. N 22. P. 8414. doi 10.1039/C9NJ01648A
30. Ершов О.В., Бардасов И.Н. // ХГС. 2017. Т. 53. № 11. С. 1178; Ershov O.V., Bardasov I.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. Vol. 53. N 11. P. 1178. doi 10.1007/s10593-018-2190-5
31. Chunikhin S.S., Ershov O.V., Ievlev M.Y., Belikov M.Y., Tafeenko V.A. // Dyes Pigm. 2018. Vol. 156. P. 357. doi 10.1016/j.dyepig.2018.04.024

32. *Shishlikova M.A., Ievlev M.Y., Bardasov I.N., Ershov O.V.* // *ChemistrySelect*. 2021. Vol. 6. N 22. P. 5552. doi 10.1002/slct.202101440
33. *Arafa W.A.A., Hussein M.F.* // *Chin. J. Chem.* 2020. Vol. 38. N 5. P. 501. doi 10.1002/cjoc.201900494
34. *Chunikhin S.S., Ershov O.V., Yatsenko A.V., Tafeenko V.A., Dmitrieva N.E., Ievlev M.Yu.* // *CrystEngComm*. 2021. Vol. 23. N 15. P. 2816. doi 10.1039/D1CE00028D
35. *Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Chunikhin S.S., Shishlikova M.A., Ershov O.V.* // *Tetrahedron Lett.* 2019. Vol. 60. N 41. P. 1170. doi 10.1016/j.tetlet.2017.08.076
36. *Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Mihailov D.L., Ershov O.V., Nasakin O.E., Tafeenko V.A.* // *Tetrahedron Lett.* 2014. Vol. 55. N 16. P. 2730. doi 10.1016/j.tetlet.2014.03.056

Synthesis and Optical Properties of Di- and Trifluoromethyl Substituted Pyridine Derivatives Containing a Tricyanobutadiene Moiety

M. A. Shishlikova^a, S. S. Chunikhin^a, and O. V. Ershov^{a,*}

^a *I.N. Ulyanov Chuvash State University, Cheboksary, 428015 Russia*
**e-mail: oleg.ershov@mail.ru*

Received July 14, 2022; revised July 14, 2022; accepted August 8, 2022

A method was proposed for the preparation of di- and trifluoromethyl derivatives of pyridines containing a tricyanobutadiene fragment. Di- and trifluoromethyl substituted [3-cyanopyridin-2(1*H*)-ylidene]malononitriles were synthesized by reaction of malononitrile dimer with fluorinated acetylacetone derivatives. The optical properties of compounds both in solution and solid state were studied.

Keywords: pyridines, trifluoromethyl, fluorescence, nitriles, tricyanobutadiene