

# СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛ-2-ЦИАНО-2-[3,4-ДИЦИАНОПИРИДИН- 2(1*H*)-ИЛИДЕН]АЦЕТАТА

© 2021 г. С. С. Чунихин\*, О. В. Ершов

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,  
Россия, 428015 Чебоксары, Московский просп., 15

\*e-mail: chunikhinss@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 25.03.2021 г.

Принята к публикации 27.03.2021 г.

Производные этил-2-циано-2-[3,4-дицианопиридин-2(1*H*)-илиден]ацетата были получены в результате взаимодействия 2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрилов с этилцианоацетатом. Исследование флуоресценции показало, что максимум твердофазной эмиссии располагается в диапазоне 619–641 нм, максимумы испускания в зависимости от растворителя находятся в интервале 392–486 нм.

**Ключевые слова:** нитрилы, полицианосоединения, пиридин, флуоресценция

**DOI:** 10.31857/S0514749221070119

## ВВЕДЕНИЕ

Сопряженные полицианосодержащие молекулы – весьма распространены и применяются для создания донорно-акцепторных хромофоров. В настоящее время подобные структуры активно используются в качестве сенсбилизаторов в ячейках Гретцеля [1], нелинейно-оптических материалов [2, 3], эффективных хемосенсоров [4, 5]. Одним из перспективных полицианосодержащих структурных элементов выступает трицианобутадиеновый фрагмент. Простота синтеза молекул с таким фрагментом позволила получить хромофоры как линейного [6, 7], так и циклического строения [8–13]. Среди них наиболее полезные, с прикладной точки зрения, – азотсодержащие гетероциклы– трицианопирролы [8–10] и трицианопиридины (ТСРу) [11–13]. Ранее нами были исследованы оптические свойства серии хромофоров, относящихся к классу ТСРу, содержащих дополнительную цианогруппу в положении 4 гетероцикла (4-CN-ТСРу) [14]. Эти структуры проявили значительный сольватохромизм, твердофазную флуоресценцию в красной и ближней ИК области

[14], а также хемосенсорную активность в отношении ряда газообразных аминов [15].

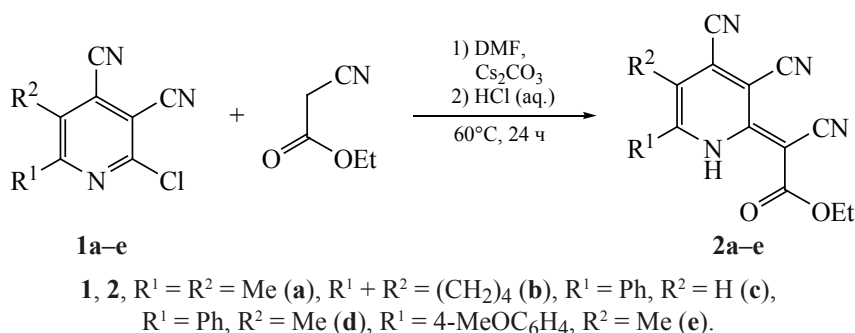
Наряду с цианогруппой, акцепторным эффектом также обладают карбонилсодержащие заместители, к примеру, сложноэфирный. Синтез никотинитрильных производных цианоуксунного эфира включает два основных подхода. Первый метод основан на реакциях гетероциклизации с участием 2-(этоксикарбонил)-3-аминопентдинитрила [16–18]. Второй подход основан на замещении галогена в производных 2-бромникотинитрила [19, 20], но представлен единичными результатами. Исследования [16–20] носили лишь синтетический характер и не рассматривали соединения в качестве D-л-А хромофоров с полезными оптическими свойствами.

Цель настоящего исследования – синтез и изучение оптических свойств ранее неизвестных производных этил-2-циано-2-[3,4-дицианопиридин-2(1*H*)-илиден]ацетата.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез производных этил-2-циано-2-[3,4-дицианопиридин-2(1*H*)-илиден]ацетата **2a–e** на основе

Схема 1



хлорпиридинов **1a–e** (схема 1). Поиск оптимальных условий реакции показал, что взаимодействие между 2-хлорпиридин-3,4-диганонитрилами **1** [21, 22] и этилцианоацетатом проходит в среде ДМФА в присутствии карбоната цезия с образованием целевых соединений **2a–e** с выходом 72–83%.

Структура синтезированных соединений **2a–e** подтверждена методами ИК, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и масс-спектрометрии. Интересная особенность полученных пиридинов **2** заключается в обнаруженной таутомерии в растворах (схема 2). Так, для соединения **2a** спектры ЯМР <sup>1</sup>H были сняты в нескольких растворителях. Обнаружено, что в ДМСО-*d*<sub>6</sub> соотношение таутомеров **2a** к **2a'** составляет 3:1, в хлороформе-*d* – приблизительно 2:1, а в трифторуксусной кислоте-*d* и пиридине-*d*<sub>5</sub> присутствует только одна форма.

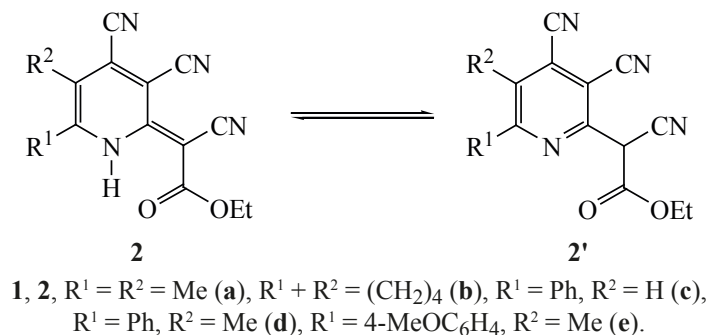
Полученные соединения **2** представляют собой кристаллические вещества красного цвета, которые флуоресцируют как в твёрдой фазе, так и в органических растворителях. Сольватохромные свойства были изучены на примере соединения **2d** (см. таблицу, рис. 1). Выявлено, что в апротонных растворителях при увеличении полярности

происходит bathochromный сдвиг полосы поглощения, расположенной в УФ области. Этот факт даёт основания отнести эту полосу поглощения к π-π\* электронному переходу. В то же время длинноволновая полоса поглощения при увеличении полярности растворителя смещается гипсохромно, что позволяет отнести её к внутримолекулярному электронному переходу. Замена растворителя позволяет смещать УФ полосу поглощения на 31 нм (от 331 до 362 нм), а длинноволновую полосу – на 37 нм (от 480 до 517 нм).

Максимум испускания флуоресценции варьируется в зависимости от растворителя в широком интервале 392–486 нм (рис. 2). Наибольший bathochromный сдвиг 486 нм наблюдается для неполярного дихлорметана. Также в длинноволновую область сдвигают максимум эмиссии растворители основного характера (пиридин, ДМФА, ДМСО).

Исследование структурного обрамления соединений **2a–e** показало, что заместители в положениях 5 и 6 пиридинового цикла оказывают незначительное влияние на спектры поглощения (см. таблицу). Большинство соединений характеризуется двумя выраженными максимумами при 331–346 и

Схема 2



Оптические свойства соединений **2a–e**

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{abs}}$ , нм	$\epsilon$ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Жидкофазная флуоресценция		Твёрдофазная флуоресценция																																																																																				
				$\lambda_{\text{em}}$ , нм <sup>a</sup>	Интенсивность, у.е.	$\lambda_{\text{em}}$ , нм <sup>b</sup>	Интенсивность, у.е.																																																																																			
<b>2a</b>	ТГФ	338	23865	436	43	619	163																																																																																			
		494	3060					<b>2b</b>	ТГФ	336	35455	421	68	641	33	498	5896	<b>2c</b>	ТГФ	336	35663	389	401	626	632	510	4071	<b>2d</b>	ТГФ	331	27903	392	204	634	153	511	3499	EtOH	342	27024	408	875	481	3243	DMFA	358	43992	486	42	491	3392	DMSO	356	46260	436	42	480	4209	Пиридин	362	49519	454	78	480	3509	НСООН	335	43315	454	56	493	7417	MeCN	338	40221	401	147	503	6155	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	343	34135	392	140	517	5611	<b>2e</b>	ТГФ	346	23359
<b>2b</b>	ТГФ	336	35455	421	68	641	33																																																																																			
		498	5896					<b>2c</b>	ТГФ	336	35663	389	401	626	632	510	4071	<b>2d</b>	ТГФ	331	27903	392	204	634	153	511	3499		EtOH	342	27024	408	875			481	3243	DMFA	358	43992	486	42	491	3392	DMSO	356	46260	436	42	480	4209	Пиридин	362	49519	454	78	480	3509	НСООН	335	43315	454	56	493	7417	MeCN	338	40221	401	147	503	6155	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	343	34135	392	140	517	5611	<b>2e</b>	ТГФ	346	23359	449	387	634	183	515	3901	
<b>2c</b>	ТГФ	336	35663	389	401	626	632																																																																																			
		510	4071					<b>2d</b>	ТГФ	331	27903	392	204	634	153	511	3499		EtOH	342	27024	408	875			481	3243		DMFA	358	43992	486	42			491	3392	DMSO	356	46260	436	42	480	4209	Пиридин	362	49519	454	78	480	3509	НСООН	335	43315	454	56	493	7417	MeCN	338	40221	401	147	503	6155	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	343	34135	392	140	517	5611	<b>2e</b>	ТГФ	346	23359	449	387	634	183	515	3901								
<b>2d</b>	ТГФ	331	27903	392	204	634	153																																																																																			
		511	3499						EtOH	342	27024	408	875			481	3243		DMFA	358	43992	486	42			491	3392		DMSO	356	46260	436	42			480	4209	Пиридин	362	49519	454	78	480	3509	НСООН	335	43315	454	56	493	7417	MeCN	338	40221	401	147	503	6155	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	343	34135	392	140	517	5611	<b>2e</b>	ТГФ	346	23359	449	387	634	183	515	3901															
	EtOH	342	27024	408	875					481	3243					DMFA	358			43992	486					42	491			3392	DMSO					356	46260		436	42			480	4209		Пиридин	362			49519	454		78	480			3509	НСООН		335	43315			454	56			493	7417					MeCN	338	40221	401	147	503	6155	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	343	34135	392	140	517	5611	<b>2e</b>	ТГФ	346
		481	3243						DMFA	358	43992	486	42				491		3392	DMSO		356	46260				436		42	480		4209	Пиридин			362	49519	454			78	480	3509	НСООН	335		43315	454	56	493		7417		MeCN	338	40221	401		147	503	6155	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	343			34135	392	140	517	5611	<b>2e</b>	ТГФ	346		23359	449			387	634		183	515			3901				
	DMFA	358	43992	486	42					491	3392					DMSO	356		46260		436	42	480			4209				Пиридин	362	49519				454	78		480	3509		НСООН	335		43315	454	56			493	7417	MeCN	338		40221	401		147		503	6155		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	343	34135	392			140	517			5611	<b>2e</b>	ТГФ		346	23359			449		387	634	183	515	3901			
		491	3392						DMSO	356	46260	436	42				480		4209	Пиридин			362			49519	454	78	480		3509	НСООН	335	43315	454			56	493	7417	MeCN		338	40221	401			147	503	6155	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		343	34135	392		140		517	5611	<b>2e</b>	ТГФ		346	23359		449	387		634	183	515	3901																	
	DMSO	356	46260	436	42					480	4209					Пиридин	362		49519		454	78	480			3509			НСООН	335	43315		454	56		493	7417		MeCN	338		40221	401	147		503	6155		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	343		34135	392	140		517		5611	<b>2e</b>	ТГФ			346	23359	449	387			634			183	515	3901																
		480	4209						Пиридин	362	49519	454	78				480	3509	НСООН	335			43315	454	56	493	7417	MeCN		338	40221	401			147	503	6155	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		343	34135	392			140	517	5611	<b>2e</b>		ТГФ	346	23359			449	387	634	183			515	3901																												
	Пиридин	362	49519	454	78					480	3509					НСООН	335	43315		454	56	493	7417			MeCN	338		40221	401	147		503	6155		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	343		34135	392	140		517	5611		<b>2e</b>	ТГФ		346		23359	449	387	634					183	515	3901																													
		480	3509					НСООН	335	43315	454	56	493	7417	MeCN		338	40221	401			147	503	6155	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		343	34135	392			140	517	5611	<b>2e</b>		ТГФ	346	23359			449	387	634	183			515	3901																																									
НСООН	335	43315	454	56	493	7417	MeCN		338	40221			401	147		503	6155	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		343	34135		392	140		517	5611	<b>2e</b>		ТГФ	346		23359	449		387		634	183	515	3901																																																	
	493	7417			MeCN	338		40221	401	147	503	6155			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	343	34135		392	140	517	5611			<b>2e</b>	ТГФ	346		23359		449	387	634		183		515			3901																																																		
MeCN	338	40221	401	147		503	6155	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>			343	34135	392	140		517	5611	<b>2e</b>			ТГФ	346	23359	449			387	634	183	515				3901																																																								
	503	6155			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	343	34135		392	140	517	5611			<b>2e</b>	ТГФ	346		23359	449		387	634		183	515				3901																																																												
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	343	34135	392	140		517	5611	<b>2e</b>			ТГФ	346	23359	449			387	634	183		515			3901																																																																		
	517	5611																																																																																								
<b>2e</b>	ТГФ	346	23359	449	387	634	183																																																																																			
		515	3901																																																																																							

494–515 нм в ТГФ. Введение ароматического заместителя приводит к bathochromному смещению длинноволновой полосы на 15–20 нм.

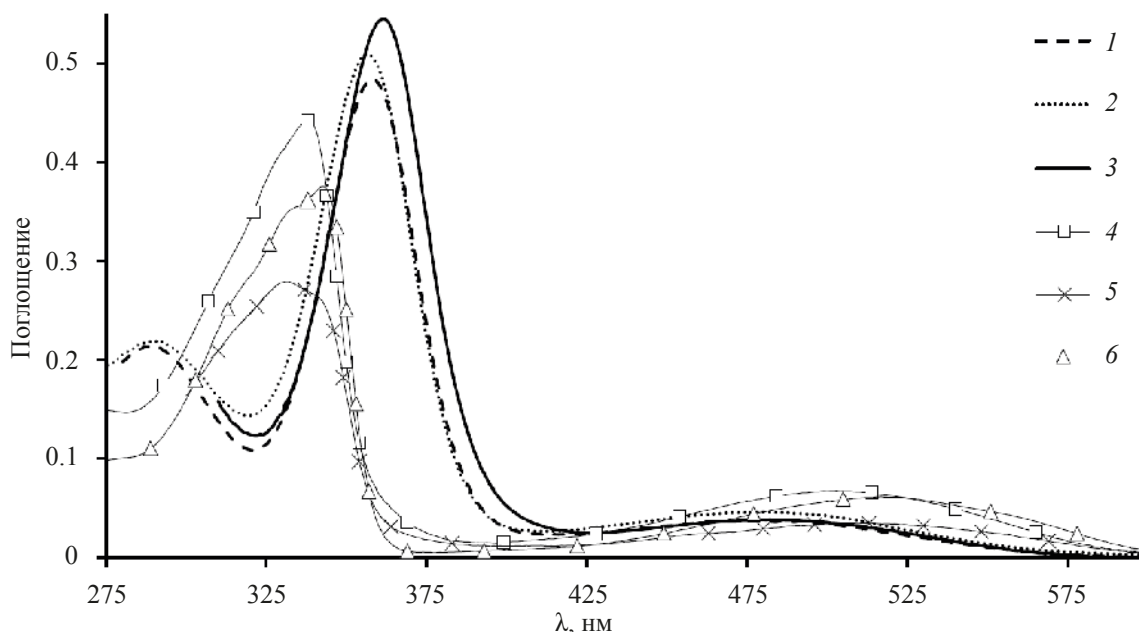
Область испускания соединений **2a–e** в ТГФ варьируется в интервале от 389 до 449 нм, что соответствует фиолетовой и синей фотолуминесценции. Обнаружено, что арильный заместитель приводит к значительному усилению интенсивности флуоресценции. Твёрдофазная эмиссия соединений **2a–e** находится в красной области и характеризуется максимумами испускания в пределах 619–641 нм (см. таблицу).

Для донорно-акцепторных систем, обладающих чёткой конфигурацией сопряжённых связей, как правило, не характерен столь мощный bathochrom-

ный сдвиг твёрдофазного испускания, по сравнению с жидкофазным. По-видимому, это связано с тем, что в твёрдом состоянии для соединений **2** характерна таутомерная форма с экзоциклической двойной связью, вовлекающая в сопряжение цианогруппу и сложноэфирный фрагмент. А в растворе присутствует форма **2'** с эндоциклической двойной связью. В таком виде степень сопряжения молекулы понижается, что должно приводить к гипсохромному сдвигу флуоресценции, по сравнению с таутомерной формой **2**.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

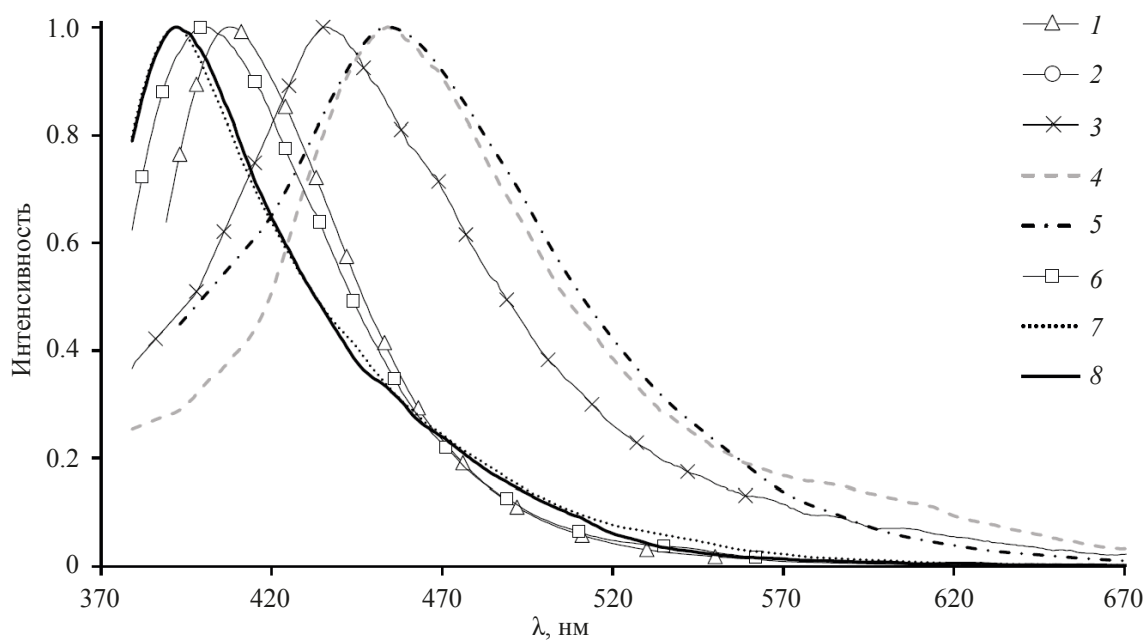
ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре ФСМ-1202 (Россия) в тонком слое



**Рис. 1.** Спектры поглощения соединения **2d** в различных растворителях: 1 – ДМФА; 2 – ДМСО; 3 – пиридин; 4 – ацетонитрил; 5 – ТГФ; 6 – дихлорметан ( $C = 10^{-5}$  моль/л)

(суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-500, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Finnigan MATINCOS-50 (ионизация ЭУ, 70 эВ) (США). Элементный анализ

выполнен на CHN-анализаторе Thermo Flash 1112. Спектры поглощения сняты на приборе Cary 60. Спектры флуоресценции сняты на приборе Cary Eclipse (США). Температуры плавления определены на автоматическом приборе OptiMelt MPA100



**Рис. 2.** Нормализованные спектры флуоресценции соединения **2d** в различных растворителях: 1 – этанол; 2 – ДМФА; 3 – ДМСО; 4 – пиридин; 5 – муравьиная кислота; 6 – ацетонитрил; 7 – ТГФ; 8 – дихлорметан ( $C = 10^{-5}$  моль/л, длина волны возбуждения 350 нм)

(США). Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлён методом ТСХ на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ, элюент EtOAc, проявление УФ облучением, парами иода и термическим разложением.

**Этил-2-[5,6-диметил-3,4-дицианопиридин-2(1H)-илиден]-2-цианоацетат (2a).** Смесь 0.766 г (4 ммоль) 2-хлор-5,6-диметилпиридин-3,4-дикарбонитрила (**1a**), 0.452 г (4.5 ммоль) цианоуксусного эфира и 1.467 г (4.5 ммоль) карбоната цезия перемешивали при 60°C в 8 мл ДМФА в течение 24 ч. После окончания реакции (ТСХ) реакционную массу охлаждали, выливали в 50 мл дистиллированной воды, добавляли по каплям конц. HCl до pH 3.0–4.0. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и изопропиловым спиртом, после чего сушили в вакуумном эксикаторе. Красные кристаллы. Выход 0.944 г (88%), т.пл. 174–175°C (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3240–3115 (NH), 2217, 2200 (C≡N), 1731 (C=O), 1630 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.24–1.28 м (3H + 3H', CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.32 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.54 с (3H', CH<sub>3</sub>), 2.59 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.61 с (3H', CH<sub>3</sub>), 4.20–4.26 м (2H + 2H', CH<sub>2</sub>), 6.21 с (1H', CH), 14.82 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1.34–1.39 м (3H + 3H', CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.40 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.58 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.62 с (3H', CH<sub>3</sub>), 2.72 с (3H', CH<sub>3</sub>), 4.28–4.38 м (2H + 2H', CH<sub>2</sub>), 5.30 с (1H', CH), 15.61 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (пиридин- $d_5$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.08 т (3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $J$  7.1 Гц), 2.01 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.27 с (3H, CH<sub>3</sub>), 4.19 к (2H, CH<sub>2</sub>,  $J$  7.1 Гц). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CF<sub>3</sub>COOD),  $\delta$ , м.д.: 1.85–1.93 м (3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.98 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.14–3.21 м (3H, CH<sub>3</sub>), 4.84–4.88 м (2H, CH<sub>2</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 268 (86) [ $M$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 62.63; H 4.49; N 20.86; O 11.92. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 62.68; H 4.51; N 20.88; O 11.93.

Соединения **2b–e** получали аналогично.

**Этил-2-циано-2-[3,4-дициано-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-2(1H)-илиден]ацетат (2b).** Получен из 0.75 г (3.44 ммоль) соединения **1b**. Красные кристаллы. Выход 0.842 г (83%), т.пл. 178–179°C (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3230–3110 (NH), 2210, 2196 (C≡N), 1727 (C=O), 1621 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.24–1.28 м (3H + 3H', CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.72–1.90 м (4H + 4H', 2CH<sub>2</sub>), 2.68–2.75 м (2H + 2H', CH<sub>2</sub>), 2.90–2.99 м (2H + 2H', CH<sub>2</sub>), 4.20–4.26 м (2H + 2H', CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.23 с (1H', CH).

Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 294 (30) [ $M$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 65.33; H 4.82; N 19.01; O 10.89. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 65.30; H 4.79; N 19.04; O 10.87.

**Этил-2-[6-фенил-3,4-дицианопиридин-2(1H)-илиден]-2-цианоацетат (2c).** Получен из 0.75 г (3.13 ммоль) соединения **1c**. Красные кристаллы. Выход 0.713 г (72%), т.пл. 211–212°C (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3242–3110 (NH), 2215, 2205 (C≡N), 1729 (C=O), 1625 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1.39 т (3H + 3H', CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $J$  6.6 Гц), 4.36 к (2H + 2H', CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $J$  7.1 Гц), 5.41 с (1H', CH), 7.03 с (1H, CH<sub>ар</sub>), 7.55–7.60 м (2H', Ph), 7.65–7.74 м (5H + 1H', Ph), 8.13–8.15 м (2H', Ph), 8.16 с (1H, CH<sub>ар</sub>), 15.90 уш.с (1H, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 268 (62) [ $M$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 68.31; H 3.86; N 17.69; O 10.09. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 68.35; H 3.82; N 17.71; O 10.12.

**Этил-2-[5-метил-6-фенил-3,4-дицианопиридин-2(1H)-илиден]-2-цианоацетат (2d).** Получен из 0.75 г (2.95 ммоль) соединения **1d**. Красные кристаллы. Выход 0.781 г (80%), т.пл. 205–206°C (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3231–3115 (NH), 2212, 2195 (C≡N), 1737 (C=O), 1621 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.20–1.25 м (3H + 3H', CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.38 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.54 с (3H', CH<sub>3</sub>), 4.11–4.35 м (2H + 2H', CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.33 с (1H', CH), 7.57–7.81 м (5H + 5H', Ph), 15.01 уш.с (1H, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 330 (66) [ $M$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 69.11; H 4.26; N 16.99; O 9.65. C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 69.08; H 4.27; N 16.96; O 9.69.

**Этил-2-[5-метил-6-(4-метоксифенил)-3,4-дицианопиридин-2(1H)-илиден]-2-цианоацетат (2e).** Получен из 0.75 г (2.64 ммоль) соединения **1e**. Выход 0.714 г (75%), т.пл. 168–169°C (разл.). Красные кристаллы. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3225–3110 (NH), 2214, 2210 (C≡N), 1728 (C=O), 1622 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.23 т (3H + 3H', CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $J$  7.1 Гц), 2.39 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.54 с (3H', CH<sub>3</sub>), 3.87 с (3H + 3H', OCH<sub>3</sub>), 4.15–4.25 м (2H + 2H', CH<sub>2</sub>), 6.30 с (1H', CH), 7.10–7.25 м (2H + 2H', C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.66–7.71 м (2H + 2H', C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 15.2 уш.с (1H, NH). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 360 (98) [ $M$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 66.62; H 4.52; N 15.52; O 13.35. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 66.66; H 4.48; N 15.55; O 13.32.

## ВЫВОДЫ

Разработан способ получения этил-2-циано-2-[3,4-дицианопиридин-2(1H)-илиден]ацетатов **2а–е** на основе 2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрила. Найдено, что в растворе ТГФ максимумы эмиссии находятся в диапазоне 389–449 нм, твердотельная флуоресценция – в интервале 619–641 нм.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Guowei D., Heyan H., Peng S., Huajun X., Jialei L., Shuhui B., Xinhou L., Zhen Z., Ling Q. *Polymer*. **2013**, *54*, 6349–6356. doi 10.1016/j.polymer.2013.09.042
- Liang W., Shuhui B., Jialei L., Zhen Z., Xinhou L., *Polym. Sci. Ser. B*. **2012**, *54*, 297–305. doi 10.1134/S1560090412050041
- Halter M., Liao Y., Plocinik R.M., Coffey D.C., Bhattacharjee S., Mazur U., Simpson G.J., Robinson B.H., Keller S.L. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1778–1787. doi 10.1021/cm702267z
- Yongkang Z., Yanfang W., Na Y., Yi L. *Heterocycl. Commun.* **2018**, *24*, 67–69. doi 10.1515/hc-2017-0264
- Yanfang W., Na Y., Yi L. *Spectrochim. Acta A*. **2018**, *194*, 45–49. doi 10.1016/j.saa.2018.01.017
- Parthasarathy V., Pandey R., Das P.K., Castet F., Blanchard-Desce M. *ChemPhysChem*. **2018**, *19*, 187–197. doi 10.1002/cphc.201701143
- Tverdokhle N.M., Khoroshilov G.E., Dotsenko V.V. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 6593–6595. doi 10.1016/j.tetlet.2014.10.046
- Liu J., Hou W., Feng S., Qiu L., Liu X., Zhen Z. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 439–444. doi 10.1002/poc.1772
- Cho M.J., Lim J.H., Hong C.S., Kim J.H., Lee H.S., Choi D.H. *Dyes Pigm.* **2008**, *79*, 193–199. doi 10.1016/j.dyepig.2008.02.005
- Liu J., Liu X., Zhen Z. *Electr. Mater. Lett.* **2012**, *8*, 451–455. doi 10.1007/s13391-012-2004-3
- Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Chunikhin S.S., Tafeenko V.A., Ershov O.V. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3919–3923. doi 10.1016/j.tetlet.2017.08.076
- Барадсов И.Н., Алексева А.Ю., Чунихин С.С., Ершов О.В. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 1152–1155. [Bardasov I.N., Alekseeva A.Yu., Chunikhin S.S., Ershov O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1161–1165.] doi 10.1134/S1070428018080079
- Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Chunikhin S.S., Shishlikova M.A., Ershov O.V. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 1170–1173. doi 10.1016/j.tetlet.2019.03.054
- Chunikhin S.S., Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu., Tafeenko V.A. *Dyes Pigm.* **2018**, *156*, 357–368. doi 10.1016/j.dyepig.2018.04.024
- Ershov O.V., Chunikhin S.S., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu., Tafeenko V.A. *CrystEngComm*. **2019**, *21*, 5500–5507. doi 10.1039/c9ce01089k
- Sadek K.U., Fahmy S.M., Mohareb R.M., Elnagdl M.H. *J. Chem. Eng. Data*. **1984**, *29*, 101–103. doi 10.1021/je00035a033
- Koitz G., Thlerrichter B., Junek H. *Heterocycles*. **1983**, *20*, 2405–2409.
- Fahmy S.M., Abd Allah S.O., Mohareb R.M. *Synthesis*. **1984**, *11*, 976–978.
- Beugelmans R., Bois-Choussy M., Boudet B. *Tetrahedron*. **1982**, *38*, 3479–3483. doi 10.1016/0040-4020(82)85032-1
- Ducker J.W., Gunter M.J. *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 2567–2569. doi 10.1071/CH9732567
- Липин К.В., Максимова В.Н., Ершов О.В., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е. *ЖОрХ*. **2010**, *46*, 623–624. [Lipin K.V., Maksimova V.N., Ershov O.V., Eremkin A.V., Kayukov Ya.S., Nasakin O.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 617–618.] doi 10.1134/S107042801004038X
- Ершов О.В., Липин К.В., Максимова В.Н., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е. *ЖОрХ*. **2009**, *45*, 484–485. [Ershov O.V., Lipin K.V., Maksimova V.N., Eremkin A.V., Kayukov Ya.S., Nasakin O.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 475–476.] doi 10.1134/S1070428009030269

# Synthesis and Optical Properties of Ethyl-2-cyano-2-[3,4-dicyanopyridin-2(1*H*)-ylidene]acetate Derivatives

S. S. Chunikhin\* and O. V. Ershov

*I.N. Ul'yanov Chuvash State University, Moskovskii prosp., 15, Cheboksary, 428015 Russia*

*\*e-mail: chunikhinss@mail.ru*

Received March 15, 2021; revised March 25, 2021; accepted March 27, 2021

Ethyl 2-cyano-2-[3,4-dicyanopyridin-2(1*H*)-ylidene]acetate derivatives were obtained by reacting 2-chloropyridine-3,4-dicarbonitriles with ethyl cyanoacetate. The study of fluorescence showed that the maximum of solid-phase emission is in the range of 619–641 nm, the emission maxima, depending on the solvent, are in the range 392–486 nm.

**Keywords:** nitriles, polycyano compounds, pyridine, fluorescence