

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-АЛКИЛАМИНО-4-АМИНО-6-АРИЛПИРИДИН- 3,5-ДИКАРБОНИТРИЛОВ

© 2022 г. И. Н. Бардасов*, А. Ю. Алексеева, О. В. Ершов

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

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

Поступила в редакцию 31.01.2022 г.

После доработки 11.02.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

2-Алкиламино-4-амино-6-арилпиридин-3,5-дикарбонитрилы были получены взаимодействием первичных и вторичных аминов с 4-амино-6-арил-2-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилами. Исследование спектрально-люминесцентных свойств показало наличие флуоресценции в растворах с максимумом в области 399–471 нм и в твердом состоянии с максимумом в области 393–502 нм.

Ключевые слова: никотинитрилы, нуклеофильное замещение, флуоресценция

DOI: 10.31857/S0514749222110064, **EDN:** LRWJJK

ВВЕДЕНИЕ

Производные 2-аминоникотинитрилов известны как соединения, обладающие широким спектром практически важных свойств, таких как, например, биологическая активность [1–4] или спектрально-люминесцентные свойства [5–11]. В качестве примеров можно привести эффективные флуорофоры [8, 10] и рН-стабильные гетероциклические азокрасители [5–7].

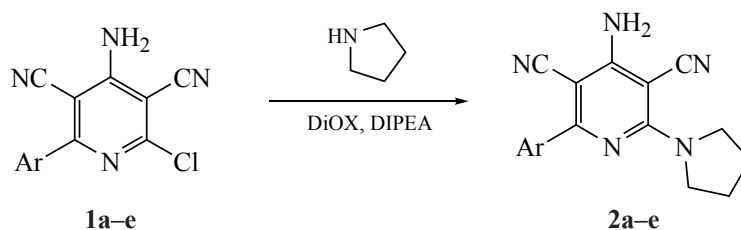
Ранее нами сообщалось о синтезе 4-амино-6-арил-2-хлор(бром)пиридин-3,5-дикарбонитрилов **1** в результате реакции арилметиленпроизводных димера малонитрила с галогеноводородными кислотами в присутствии окислителей [12–14]. Было замечено, что соединения **1** с донорными заместителями в бензольном кольце обладают интенсивной флуоресценцией в растворах и в твердом состоянии, квантовый выход при этом может достигать 92% [14]. В данной работе нами представлены результаты по синтезу и исследованию спектрально-люминесцентных свойств производных соединений **1** – 2-алкиламино-4-амино-6-арилпиридин-3,5-дикарбонитрилов **2**.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Производные 2-аминоникотинитрилов могут быть получены с использованием многокомпонентных каскадных превращений [3, 8, 15–17] и перегруппировок [18], однако самым распространённым методом является замещение атома галогена в пиридиновом кольце [1, 4, 12, 13, 19–21]. Нами было осуществлено замещение хлора в соединениях **1** под действием первичных и вторичных аминов. В качестве базового амина для изучения влияния заместителей в бензольном кольце на оптические свойства синтезированных соединений **1** был выбран пирролидин. Найдено, что взаимодействие лучше всего протекает в среде 1,4-диоксана при нагревании до 70–80°C в течение 1 ч в присутствии избытка диизопропилэтиламина (DIPEA). Конечные 2-алкиламино-4-амино-6-арилпиридин-3,5-дикарбонитрилы **2a–e** получены с выходами 63–94% (схема 1).

Также на примере хлорпиридина **1b** были осуществлены реакции с различными первичными и вторичными аминами, в том числе с противои-

Схема 1



Ar = Ph (**a**), 4-MeOC₆H₄ (**b**), 3,4-diMeOC₆H₃ (**c**), 4-Me₂NC₆H₄ (**d**), 4-NO₂C₆H₄ (**e**).

кробным препаратом из группы фторхинолонов – ципрофлоксацином (схема 2).

В спектрах ЯМР ¹H наблюдаются сигналы протонов арильного заместителя, аминогруппы в виде синглета при 6.94–7.26 м.д. и фрагментов аминов. ИК спектры представлены полосами поглощения сопряженных цианогрупп при 2200–2214 см⁻¹, а также аминогрупп в области 3245–3494 см⁻¹. В масс-спектрах всех соединений присутствует пик, соответствующий молекулярному иону.

Синтезированные соединения **2a–o** представляют собой кристаллические вещества белого или желтого цвета. На примере соединения **2f** были

изучены сольватохромные свойства синтезированных соединений. Выяснилось, что природа растворителя практически не оказывает влияние на положение коротковолнового максимума в спектрах поглощения, который проявляется при 271–274 нм (табл. 1). Сам спектр поглощения представляет собой наложение различных максимумов, самый длинноволновый из которых должен находиться в районе 350 нм (табл. 1, рис. 1), что соответствует оптимальной длине волны возбуждения. Положение максимума флуоресценции меняется незначительно, но хорошо коррелирует с величиной дипольного момента растворителей, в наиболее коротковолновой области располагаются максимум в бензоле, а в длинноволновой – в

Схема 2

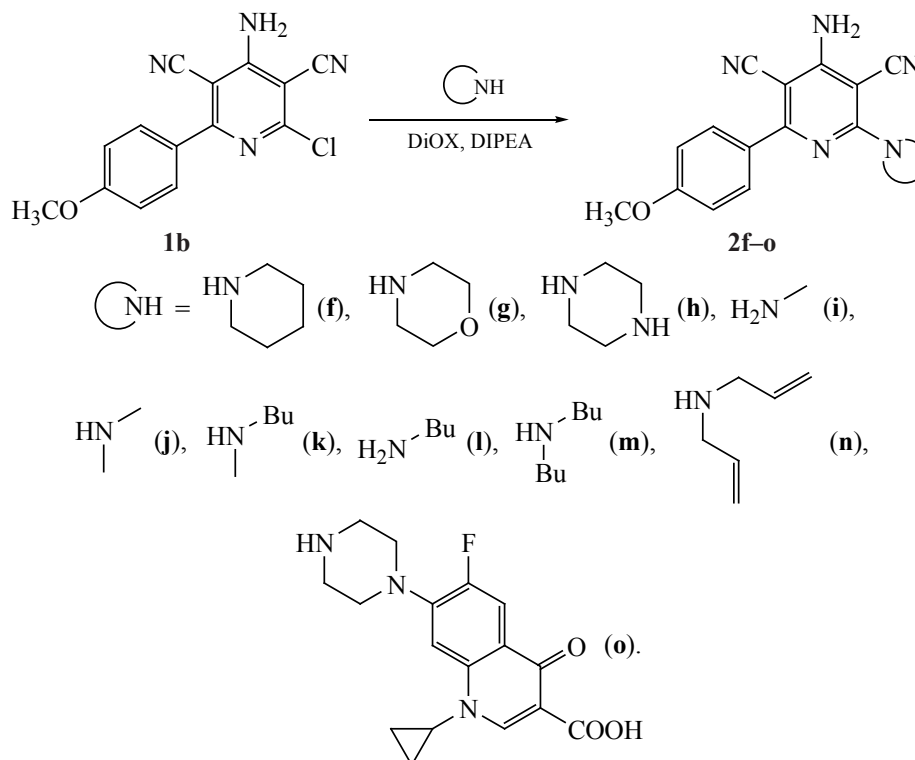


Таблица 1. Оптические свойства соединения **2f** в различных растворителях

Растворитель	λ_{abs} , нм	A	ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lg \epsilon$	λ_{em} , нм	Стоксов сдвиг, cm^{-1} (нм)	Φ , %
1,4-Диоксан	272	0.395	39488	4.60	434	6370 (94)	0.8
	340 ^a	0.101	10077	4.00			
ДМСО	274	0.430	43040	4.63	452	7288 (112)	0.7
	340 ^a	0.113	11292	4.05			
Уксусная кислота	271	0.436	43624	4.64	438	6581 (98)	1.1
	340 ^a	0.109	10920	4.04			
Бензол	290	0.281	28140	4.45	431	5784 (86)	2.0
	345 ^a	0.090	9038	3.96			
Этилацетат	271	0.404	40387	4.61	442	7226 (107)	0.6
	335 ^a	0.104	10378	4.02			
Дихлорметан	272	0.413	41284	4.62	435	5997 (90)	1.8
	287	0.331	33146	4.52			
	345 ^a	0.097	9734	3.99			
	Ацетонитрил	271	0.456	45629	4.66	452	7288 (112)
340 ^a		0.101	10098	4.00			
Этанол	271	0.387	38728	4.59	435	6862 (100)	0.6
	335 ^a	0.106	10622	4.03			

^a Ориентировочное положение максимума вследствие наложения

ДМСО и ацетонитриле. Наиболее высокие квантовые выходы наблюдались в дихлорметане и бензоле.

Далее нами были изучены спектрально-люминесцентные свойства соединений **2a–e** в дихлорметане. Природа заместителей в бензольном кольце практически не оказывает влияния на положение максимумов поглощения соединений **2a–e**, при этом интенсивность коротковолнового максимума уменьшается при наличии донорных заместителей (табл. 2, рис. 2). В спектрах флуоресценции замечено, что наличие метоксигрупп практически не влияет на положение максимумов флуоресценции, при этом наличие как нитро-, так и диметиламиногруппы смещает максимум в коротковолновую область. Наличие донорных заместителей в бензольном кольце в целом приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств соединений **2c**, **f–o**, полученных из различных первичных и вторичных аминов, показало, что коротковолновый максимум поглощения гипсохромно смещается в случае соединений **2i** и **l**, полученных с использованием первичных ами-

нов – метил- и бутиламина (табл. 3, рис. 3). В общий ряд не вписывается спектр поглощения соединения **2o**, полученного с использованием ципрофлоксацина, но это связано с поглощением фрагмента самого амина. На положение максимума флуоресценции природа амина практически не влияет, за исключением соединений **2i** и **n**, максимумы которых проявились в более коротковолновой области, и соединения **2o**, флуоресценция которого вызвана самим фрагментом ципрофлоксацина. Природа амина практически не влияет на квантовый выход флуоресценции, за исключением соединения **2n**, квантовый выход которого составил 11.3%.

В твердом состоянии соединения **2a–o** испускают слабо, донорные заместители в целом смещают максимум испускания в коротковолновую область, а акцепторные заместители – в длинноволновую область. Влияние природы амина на испускание в твердой фазе проявляется незначительно, можно лишь отметить, что у соединений **2i** и **l**, полученных с использованием первичных аминов, максимум проявляется в более коротковолновой области.

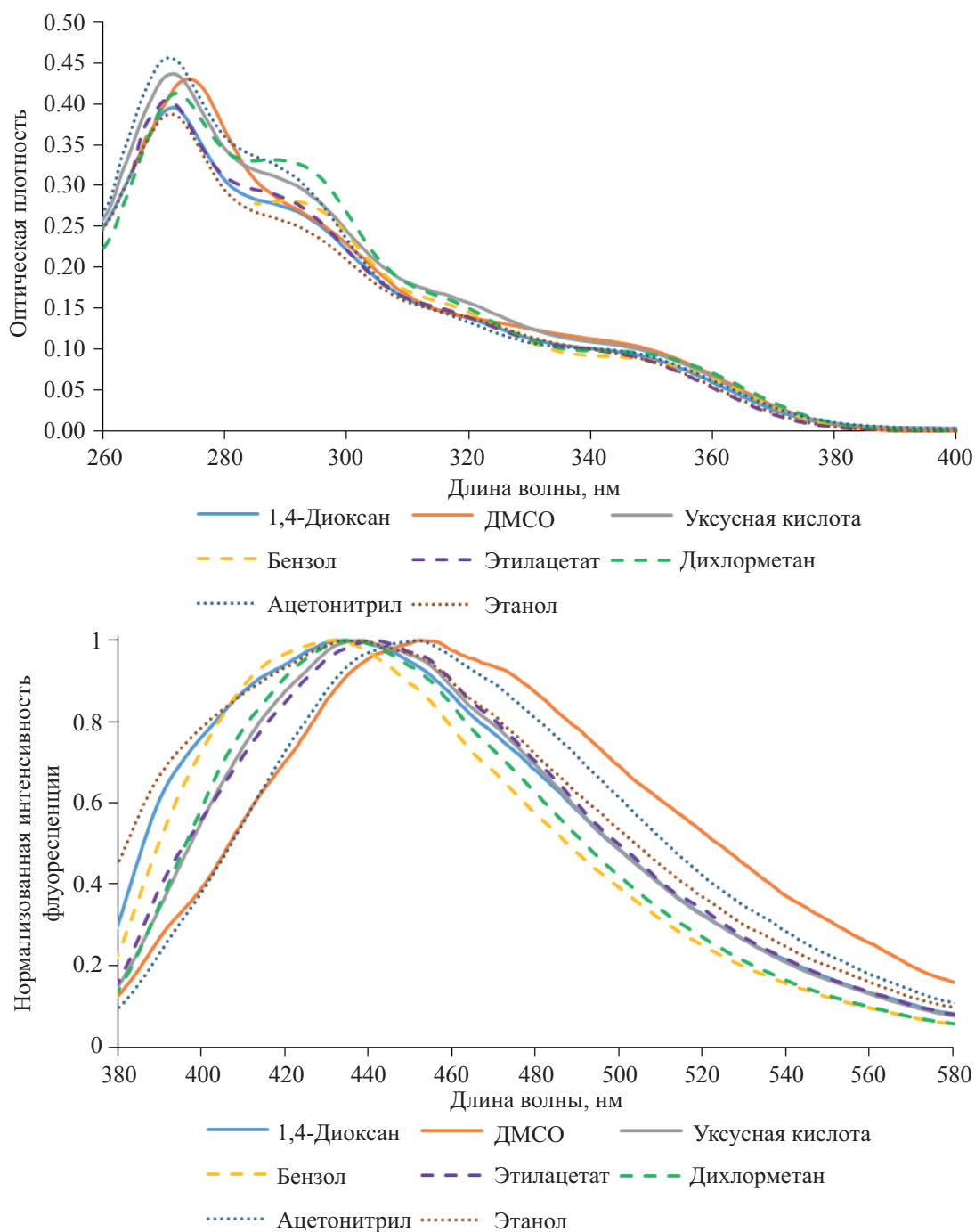


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции соединения **2f** в различных растворителях

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре ФСМ-1202 (Россия) в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 (США) в ДМСО- d_6 , внутренний

стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Shimadzu GCMS-QP2020 (Япония) (ионизация ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на СНН-анализаторе vario Micro cube (Германия). Спектры поглощения сняты на спектрофотометре Cary 60 (США). Спектры флуоресценции сняты на приборе Cary Eclipse (США). Температуры плав-

Таблица 2. Оптические свойства соединений 2a–e

Соединение	λ_{abs} , нм	A	ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lg \epsilon$	λ_{em} , нм	Стоксов сдвиг, cm^{-1} (нм)	Φ , %	$\lambda_{\text{em.sol}}$, нм ^a	$I_{\text{отн}}$, у.е. ^b
2a	269	0.633	63291	4.80	437	6102 (92)	2.7	432	1566
	345	0.088	8803	3.94					
2b	270	0.445	44526	4.65	435	6081 (91)	2.1	414	825
	344	0.097	9653	3.98					
2c	270	0.257	25727	4.41	435	8067 (113)	3.4	469	191
	322	0.112	11185	4.05					
2d	270	0.248	24796	4.39	407	4755 (66)	7.9	428	96
	292	0.123	12335	4.09					
	341	0.233	23340	4.37					
2e	275	0.483	48331	4.68	399	5332 (70)	0.9	502	310
	329	0.138	13770	4.14					

^a Максимум флуоресценции в твердом состоянии

^b Относительная интенсивность флуоресценции в твердом состоянии

ления определены на автоматическом приборе OptiMelt MPA100 (США). Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлён методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ, элюент EtOAc, проявление УФ облучением, парами иода и термическим разложением. Соединения **1** были синтезированы по методике [14]. Первичные и вторичные амины, DIPEA и 1,4-диоксан – коммерческие продукты.

4-Амино-2-(пирролидин-1-ил)-6-фенилпиридин-3,5-дикарбонитрил (2a). 4-Амино-6-фенил-2-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрил **1a** 0.255 г (1 ммоль) суспендировали в 5 мл 1,4-диоксана, затем прибавляли пирролидин (1.1 ммоль) и DIPEA (1.1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 1 ч при температуре 70–80°C. После завершения реакции (контроль ТСХ) смесь охлаждали и выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной дистиллированной водой и *i*-PrOH. Полученный

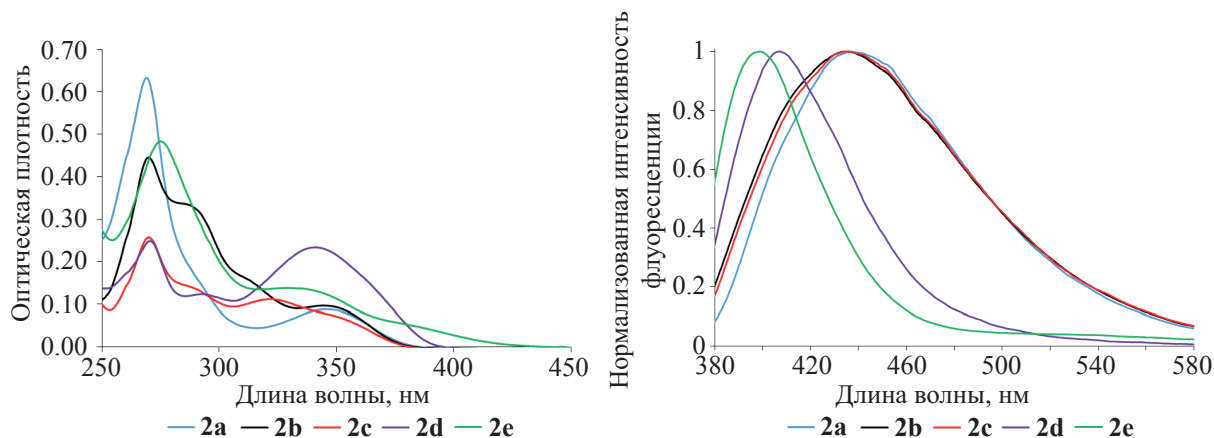


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции соединений 2a–e

Таблица 3. Оптические свойства соединений 2

Соединение	λ_{abs} , нм	A	ε , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lg \varepsilon$	λ_{em} , нм	Стоксов сдвиг, cm^{-1} (нм)	QY, %	$\lambda_{\text{em.sol.}}$, нм ^a	$I_{\text{отн}}$, у.е. ^b																																																																																																																																																										
2c	270	0.445	44526	4.65	435	6081 (91)	2.1	414	826																																																																																																																																																										
	344	0.097	9653	3.98						2f	272	0.413	41284	4.62	435	5997 (90)	1.8	420	556	287	0.331	33146	4.52	345 ^c	0.097	9734	3.99	2g	272	0.359	35929	4.56	453	6910 (108)	0.9	454	143	290	0.295	29490	4.47	345 ^c	0.101	10085	4.00	2h	270	0.382	38202	4.58	434	6370 (94)	1.7	400	844	291	0.286	28642	4.46	340 ^c	0.118	11803	4.07	2i	260	0.308	30847	4.49	399	4788 (64)	3.0	393	321	310	0.143	14291	4.16	335 ^c	0.112	11171	4.05	2j	269	0.409	40892	4.61	438	6154 (93)	1.0	407	599	345 ^c	0.100	9965	4.00	2k	270	0.391	39111	4.59	436	6134 (92)	1.4	413	594	344	0.090	8986	3.95	2l	260	0.398	39758	4.60	436	6738 (99)	0.8	399	2466	310	0.170	16959	4.23	337	0.120	12033	4.08	2m	271	0.438	43771	4.64	438	5987 (91)	2.3	414	820	347	0.096	9598	3.98	2n	268	0.375	37529	4.57	401	4048 (56)	11.3	405	384	345 ^c	0.100	10002	4.00	2o	285	0.867	86746	4.94	471	8619 (136)	12.3
2f	272	0.413	41284	4.62	435	5997 (90)	1.8	420	556																																																																																																																																																										
	287	0.331	33146	4.52																																																																																																																																																															
	345 ^c	0.097	9734	3.99																																																																																																																																																															
2g	272	0.359	35929	4.56	453	6910 (108)	0.9	454	143																																																																																																																																																										
	290	0.295	29490	4.47																																																																																																																																																															
	345 ^c	0.101	10085	4.00																																																																																																																																																															
2h	270	0.382	38202	4.58	434	6370 (94)	1.7	400	844																																																																																																																																																										
	291	0.286	28642	4.46																																																																																																																																																															
	340 ^c	0.118	11803	4.07																																																																																																																																																															
2i	260	0.308	30847	4.49	399	4788 (64)	3.0	393	321																																																																																																																																																										
	310	0.143	14291	4.16																																																																																																																																																															
	335 ^c	0.112	11171	4.05																																																																																																																																																															
2j	269	0.409	40892	4.61	438	6154 (93)	1.0	407	599																																																																																																																																																										
	345 ^c	0.100	9965	4.00																																																																																																																																																															
2k	270	0.391	39111	4.59	436	6134 (92)	1.4	413	594																																																																																																																																																										
	344	0.090	8986	3.95																																																																																																																																																															
2l	260	0.398	39758	4.60	436	6738 (99)	0.8	399	2466																																																																																																																																																										
	310	0.170	16959	4.23																																																																																																																																																															
	337	0.120	12033	4.08																																																																																																																																																															
2m	271	0.438	43771	4.64	438	5987 (91)	2.3	414	820																																																																																																																																																										
	347	0.096	9598	3.98																																																																																																																																																															
2n	268	0.375	37529	4.57	401	4048 (56)	11.3	405	384																																																																																																																																																										
	345 ^c	0.100	10002	4.00																																																																																																																																																															
2o	285	0.867	86746	4.94	471	8619 (136)	12.3	430	250																																																																																																																																																										
	335 ^c	0.376	37590	4.58																																																																																																																																																															

^a Максимум испускания твердофазной флуоресценции

^b Относительная интенсивность максимума твердофазной флуоресценции

^c Ориентировочное положение максимума вследствие наложения

продукт при необходимости можно перекристаллизовать из 1,4-диоксана. Выход 0.263 г (91%), т.пл. 208–209°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3476, 3367 (NH_2), 2206 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 1.83–1.98 м (4H, CH_2), 3.69–3.78 м [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 7.07 с (2H, NH_2), 7.38–7.61 м (3H, C_6H_5), 7.72–7.89 м (2H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 25.5, 49.7, 71.7, 81.0, 117.4, 117.6, 128.8, 129.1, 130.9, 138.4, 157.4, 161.1, 163.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 289 (49), 260 (100). Найдено, %: С 70.68; Н 5.17; N 24.15. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_5$. Вычислено, %: С 70.57; Н 5.23; N 24.20. M 289.34.

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

4-Амино-2-(4-метоксифенил)-6-(пирролин-1-ил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2b). Выход 0.262 г (82%), т.пл. 208–209°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3432, 3371 (NH_2), 2214 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 1.82–2.05 м (4H, CH_2), 3.65–3.78 м [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 3.83 с (3H, OCH_3), 6.99 с (2H, NH_2), 7.01–7.12 м (2H, C_6H_4), 7.76–7.81 м (2H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 25.5, 49.6, 56.0, 71.3, 80.2, 114.2, 117.5, 117.9, 130.6, 130.8, 157.3, 161.2, 161.6, 162.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 319 (55), 290 (100). Найдено, %: С 67.80;

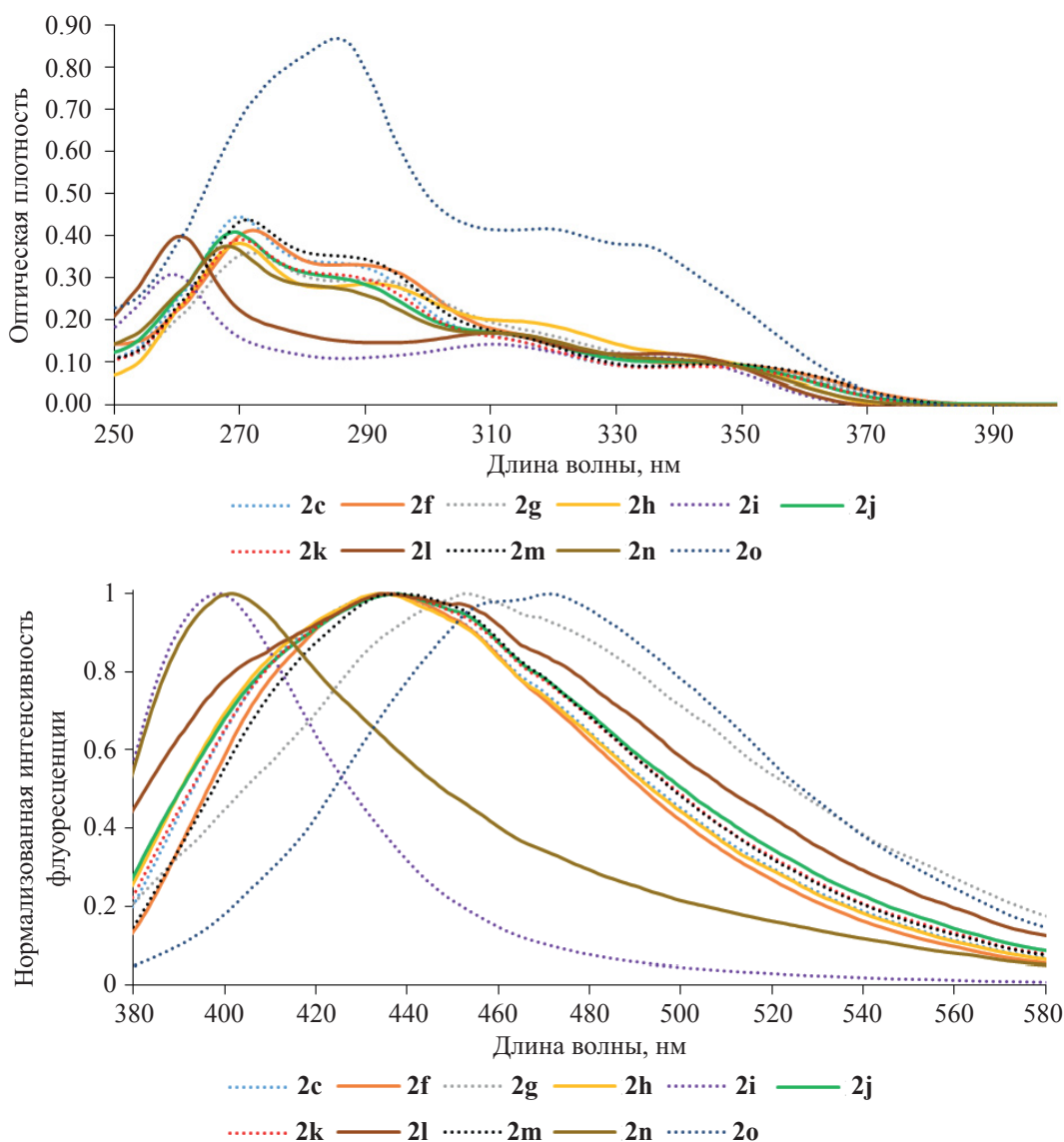


Рис. 3. Спектры поглощения и флуоресценции соединений 2с, f–o

H 5.32; N 22.01. $C_{18}H_{17}N_5O$. Вычислено, %: C 67.70; H 5.37; N 21.93. *M* 319.37.

4-Амино-2-(3,4-диметоксифенил)-6-(пирролидин-1-ил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2с). Выход 0.255 г (73%), т.пл. 195–196°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3494, 3397 (NH_2), 2208 ($C\equiv N$). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.86–2.01 м (4H, CH_2), 3.70–3.77 м [4H, $N(CH_2)_2$], 3.80 с (3H, OCH_3), 3.83 с (3H, OCH_3), 6.98 с (2H, NH_2), 7.06 д (1H, C_6H_3 , J 8.3 Гц), 7.41–4.46 м (1H, C_6H_3), 7.47 д (1H, C_6H_3 , J 2.1 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 349 (78), 320 (100). Найдено, %: C 65.41; H 5.42; N 19.96. $C_{19}H_{19}N_5O_2$. Вычислено, %: C 65.32; H 5.48; N 20.04. *M* 349.39.

4-Амино-6-(4-диметиламинофенил)-2-(пирролидин-1-ил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (11d). Выход 0.219 г (66%), т.пл. 183–184°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3450, 3342 (NH_2), 2210 ($C\equiv N$). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.79–2.04 м (4H, CH_2), 2.84 с [6H, $N(CH_3)_2$], 3.69–3.77 м [4H, $N(CH_2)_2$], 6.69 д (2H, C_6H_4 , J 8.7 Гц), 6.94 с (2H, NH_2), 7.78–7.83 м (2H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 25.5, 49.6, 56.0, 71.3, 80.2, 114.2, 117.5, 117.9, 130.6, 130.8, 157.3, 161.2, 161.6, 162.8. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 332 (19). Найдено, %: C 68.58; H 6.10; N 25.32. $C_{19}H_{20}N_6$. Вычислено, %: C 68.65; H 6.06; N 25.28. *M* 332.41.

4-Амино-2-(4-нитрофенил)-6-(пирролидин-1-ил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2e). Выход 0.267 г (80%), т.пл. 236–237°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3422, 3346 (NH_2), 2204 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 1.88–2.00 м (4H, CH_2), 3.71–3.79 м [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 7.24 с (2H, NH_2), 7.88–8.17 м (2H, C_6H_4), 8.35 д (2H, C_6H_4 , J 8.6 Hz). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 25.5, 49.7, 72.2, 81.5, 117.0, 117.1, 124.0, 130.5, 144.2, 148.9, 157.3, 160.9, 161.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 334 (64) [M]⁺. Найдено, %: С 61.17; Н 4.15; N 25.05. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: С 61.07; Н 4.22; N 25.14. M 334.34.

4-Амино-2-(4-метоксифенил)-6-(пиперидин-1-ил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2f). Выход 0.293 г (88%), т.пл. 201–202°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3462, 3330 (NH_2), 2208 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 1.58–1.70 м (6H, CH_2), 3.74–3.79 м [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 3.83 с (3H, OCH_3), 7.06 д (2H, C_6H_4 , J 8.9 Гц), 7.16 с (2H, NH_2), 7.80 д (2H, C_6H_4 , J 8.9 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 333 (100) [M]⁺. Найдено, %: С 68.52; Н 5.69; N 20.94. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 68.45; Н 5.74; N 21.01. M 333.40.

4-Амино-2-(4-метоксифенил)-6-(пиперазин-1-ил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2g). Выход 0.217 г (65%), т.пл. 191–192°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3394, 3326, 3244 (NH_2 , NH), 2209 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 2.77–2.82 м [4H, $\text{HN}(\text{CH}_2)_2$], 3.70–3.75 м [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 3.83 с (3H, OCH_3), 7.06 д (2H, C_6H_4 , J 8.8 Гц), 7.19 с (2H, NH_2), 7.80 д (2H, C_6H_4 , J 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 46.1, 49.2, 55.8, 73.0, 81.4, 114.1, 116.9, 117.4, 130.3, 130.8, 160.8, 161.3, 161.6, 162.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 334 (5), 266 (100). Найдено, %: С 64.75; Н 5.49; N 25.07. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: С 64.66; Н 5.43; N 25.13. M 334.38.

4-Амино-2-(4-метоксифенил)-6-морфолинопиридин-3,5-дикарбонитрил (2h). Выход 0.308 г (92%), т.пл. 205–206°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3397, 3337 (NH_2), 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 3.69–3.72 м [4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$], 3.77–3.80 м [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 3.83 с (3H, OCH_3), 7.06 д (2H, C_6H_4 , J 8.9 Гц), 7.26 с (2H, NH_2), 7.82 д (2H, C_6H_4 , J 8.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 48.2, 55.8, 66.4, 73.6, 82.1, 114.1, 116.7, 117.3, 130.1, 130.8, 160.9, 161.2, 161.6, 162.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 335 (78), 278 (100). Найдено, %: С 64.57; Н 5.05; N 20.81. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: С 64.47; Н 5.11; N 20.88. M 335.37.

4-Амино-2-(метиламино)-6-(4-метоксифенил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2i). При синтезе использовали метиламин гидрохлорид (1.1 ммоль), DIPEA (2.5 ммоль). Выход 0.218 г (78%), т.пл. 232–233°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3432, 3351, 3250 (NH_2 , NH), 2208 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 2.92 д (3H, CH_3NH , J 4.5 Гц), 3.83 с (3H, OCH_3), 7.05 д (2H, C_6H_4 , J 8.9 Гц), 7.09 с (2H, NH_2), 7.43 к (1H, CH_3NH , J 4.4 Гц), 7.81 д (2H, C_6H_4 , J 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 28.8, 56.0, 71.4, 81.0, 114.2, 115.8, 117.8, 130.8, 130.9, 159.4, 160.2, 161.6, 164.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 279 (100) [M]⁺. Найдено, %: С 64.44; Н 4.74; N 25.13. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 64.51; Н 4.69; N 25.07. M 279.30.

4-Амино-2-(диметиламино)-6-(4-метоксифенил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2j). При синтезе использовали диметиламин гидрохлорид (1.1 ммоль), DIPEA (2.5 ммоль). Выход 0.217 г (74%), т.пл. 214–215°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3393, 3340 (NH_2), 2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 3.27 с [6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 3.83 с (3H, OCH_3), 7.05 д (2H, C_6H_4 , J 8.9 Гц), 7.09 с (2H, NH_2), 7.81 д (2H, C_6H_4 , J 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 40.7, 56.0, 71.5, 80.7, 114.2, 117.4, 117.8, 130.5, 130.9, 160.1, 161.5, 161.7, 162.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 293 (59), 264 (100). Найдено, %: С 65.60; Н 5.19; N 23.80. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 65.52; Н 5.15; N 23.88. M 293.33.

4-Амино-2-[бутил(метил)амино]-6-(4-метоксифенил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2k). Выход 0.285 г (85%), т.пл. 143–144°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3420, 3332 (NH_2), 2201 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 0.91 т (3H, CH_3 , J 7.4 Гц), 1.27–1.32 м (2H, CH_2), 1.59–1.65 м (2H, CH_2), 3.27 с (3H, CH_3N), 3.59–3.75 м (2H, CH_2N), 3.83 с (3H, OCH_3), 6.92–7.13 м (4H, NH_2 , C_6H_4), 7.81 д (2H, C_6H_4 , J 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 14.3, 20.0, 29.9, 39.0, 51.6, 56.0, 71.1, 80.5, 114.2, 117.4, 117.8, 130.5, 130.8, 159.4, 161.6, 161.7, 162.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 335 (14), 293 (100). Найдено, %: С 67.95; Н 6.25; N 20.97. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 68.04; Н 6.31; N 20.88. M 335.41.

4-Амино-2-(бутиламино)-6-(4-метоксифенил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2l). Выход 0.218 г (68%), т.пл. 204–205°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3474, 3351, 3245 (NH_2 , NH), 2212 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр

ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.89 т (3H, CH_3 , J 7.4 Гц), 1.26–1.32 м (2H, CH_2), 1.45–1.68 м (2H, CH_2), 3.42–3.47 м (2H, CH_2NH), 3.83 с (3H, OCH_3), 6.97–7.15 м (4H, NH_2 , C_6H_4), 7.47 т (1H, CH_2NH , J 5.7 Гц), 7.81 д (2H, C_6H_4 , J 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 14.4, 20.1, 31.9, 41.0, 56.0, 71.2, 80.8, 114.2, 115.8, 117.8, 130.8, 159.6, 159.8, 161.6, 164.0, 164.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 321 (39), 279 (100). Найдено, %: С 67.38; Н 6.02; N 21.71. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 67.27; Н 5.96; N 21.79. M 321.38.

4-Амино-2-(дибутиламино)-6-(4-метоксифенил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2m). Выход 0.286 г (76%), т.пл. 119–120°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3418, 3346 (NH_2), 2206 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.90 т (6H, 2CH_3 , J 7.4 Гц), 1.27–1.35 м (4H, 2CH_2), 1.52–1.75 м (4H, 2CH_2), 3.54–3.71 м [4H, $(\text{CH}_2)_2\text{N}$], 3.83 с (3H, OCH_3), 6.96 с (2H, NH_2), 7.04 д (2H, C_6H_4 , J 8.9 Гц), 7.80 д (2H, C_6H_4 , J 8.8 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 377 (12), 335 (100). Найдено, %: С 69.89; Н 7.26; N 18.61. $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 70.00; Н 7.21; N 18.55. M 377.49.

4-Амино-2-(диаллиламино)-6-(4-метоксифенил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2n). Выход 0.217 г (63%), т.пл. 114–115°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3462, 3342 (NH_2), 2203 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.35 д [4H, $(\text{CH}_2)_2\text{N}$, J 1.4 Гц], 3.82 с (3H, OCH_3), 5.15–5.28 м (4H, $=\text{CH}_2$), 5.86–6.00 м (2H, $=\text{CH}$), 7.06 д (2H, C_6H_4 , J 8.8 Гц), 7.11 с (2H, NH_2), 7.81 д (2H, C_6H_4 , J 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 52.1, 56.1, 71.9, 81.3, 114.4, 117.2, 117.6, 118.1, 130.4, 130.9, 134.3, 159.2, 161.6, 161.8, 162.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 345 (33). Найдено, %: С 69.63; Н 5.49; N 20.23. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 69.55; Н 5.54; N 20.28. M 345.41.

7-{4-[4-Амино-3,5-дициано-6-(4-метоксифенил)пиридин-2-ил]пиперазин-1-ил}-4-оксо-6-фтор-1-циклопропил-1,4-дигидрохиолин-3-карбоновая кислота (2o). Выход 0.544 г (94%), т.пл. 275–276°C (разл). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3430, 3325 (NH_2), 2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1662 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.15–1.22 м (2H, CH_2), 1.31–1.37 м (2H, CH_2), 3.50–3.62 м (4H, CH_2N), 3.85 с (3H, OCH_3), 4.02–4.10 м (4H, CH_2N), 7.07 д (2H, C_6H_4 , J 8.0 Гц), 7.24 с (2H, NH_2), 7.57 с (2H, C_6H_2), 7.79–7.96 м (3H, C_6H_2 , C_6H_4), 8.65 с

(1H, $=\text{CH}$), 14.97 уш.с (1H, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 8.2, 26.1, 31.3, 36.5, 47.5, 49.6, 56.0, 67.0, 73.9, 82.4, 106.9, 107.4, 111.6, 111.8, 114.4, 116.9, 117.4, 119.3, 130.3, 131.0, 139.8, 145.4, 148.7, 161.1, 161.3, 161.8, 162.7, 166.6, 177.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 579 (7) [M] $^+$. Найдено, %: С 64.36; Н 4.58; N 16.82. $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{FN}_7\text{O}_4$. Вычислено, %: С 64.24; Н 4.52; N 16.92. M 579.59.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы 2-алкиламино-4-амино-6-арилпиридин-3,5-дикарбонитрилы **2** и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства. Соединения **2** флуоресцируют в растворах с максимумом в диапазоне 399–471 нм и квантовым выходом до 12.3%, в твердом состоянии практически не флуоресцируют. Замена атома хлора в соединениях **1** на амин значительно снижает квантовый выход люминесценции. Выяснилось, что наличие донорных заместителей в бензольном кольце в целом приводит к батохромному сдвигу максимума флуоресценции. Максимум поглощения и твердофазной флуоресценции соединений **2**, полученных с использованием первичных аминов, располагается в более коротковолновой области.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soliman E.A., Panda S.S., Aziz M.N., Shalaby E.S.M., Mishriky N., Asaad F.M., Girgis A.S. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *138*, 920–931. doi 10.1016/j.ejmech.2017.07.025

- Chen W., Guo N., Qi M., Dai H., Hong M., Guan L., Huan X., Song S., He J., Wang Y., Xi Y., Yang X., Shen Y., Su Y., Sun Y., Gao Y., Chen Y., Ding J., Tang Y., Ren G., Miao Z., Li J. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *138*, 514–531. doi 10.1016/j.ejmech.2017.06.053
- Mansour S.Y., Sayed G.H., Marzouk M.I., Shaban S.S. *Synth. Commun.* **2021**, *51*, 1–11. doi 10.1080/00397911.2020.1870698
- Betti M., Catarzi D., Varano F., Falsini M., Varani K., Vincenzi F., Pasquini S., Di Cesare Mannelli L., Ghelardini C., Lucarini E., Dal Ben D., Spinaci A., Bartolucci G., Menicatti M., Colotta V. *J. Med. Chem.* **2019**, *62*, 6894–6912. doi 10.1021/acs.jmedchem.9b00106
- Zhao X.L., Geng J., Qian H.F., Huang W. *Dyes Pigm.* **2017**, *147*, 318–326. doi 10.1016/j.dyepig.2017.08.020
- Zhao X.L., Jun T., Feng Y.N., Qian H.F., Huang W. *Dyes Pigm.* **2017**, *145*, 315–323. doi 10.1016/j.dyepig.2017.06.030
- Zhao X.L., Geng J., Hu B., Xu D., Huang W. *Dyes Pigm.* **2018**, *155*, 1–6. doi 10.1016/j.dyepig.2018.03.014
- Hagimori M., Nishimura Y., Mizuyama N., Shigemitsu Y. *Dyes Pigm.* **2019**, *171*, 107705. doi 10.1016/j.dyepig.2019.107705
- de Souza J.M., Abdiaj I., Chen J., Hanson K., de Oliveira K.T., McQuade D.T. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 1991–1999. doi 10.1039/d0ob02591g
- Ershov O.V., Ievlev M.Y., Belikov M.Y., Naidenova A.I., Maksimova V.N., Tafenko V.A. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 34886–34891. doi 10.1039/c7ra06217f
- Ершов О.В., Бардасов И.Н., Михайлов Д.Л., Иевлев М.Ю., Беликов М.Ю. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 869–873. [Ershov O.V., Mikhailov D.L., Bardasov I.N., Ievlev M.Y., Belikov M.Y. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 886–890.] doi 10.1134/S1070428017060124
- Bardasov I.N., Mihailov D.L., Alekseeva A.U., Ershov O.V., Nasakin O.E. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 21–22. doi 10.1016/j.tetlet.2012.10.015
- Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Ershov O.V. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 1398–1399. doi 10.1016/j.tetlet.2018.02.069
- Ershova A.I., Alekseeva A.U., Ershov O.V., Ievlev M.Y., Bardasov I.N. *Dyes Pigm.* **2022**, *197*, 109914. doi 10.1016/j.dyepig.2021.109914
- Baghery S., Zolfigol M.A., Maleki F. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 9276–9290. doi 10.1039/c7nj01934c
- Ramanathan M., Wan J., Liu Y.H., Peng S.M., Liu S.T. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 975–982. doi 10.1039/c9ob02427a
- Krasavin M., Sapegin A., Dorogov M. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 56–60. doi 10.1016/j.tetlet.2014.09.067
- Дяченко И.В., Дяченко В.Д., Дороватовский П.В., Хрусталев В.Н., Ненайденко В.Г. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 1668–1674. [Dyachenko I.V., Dyachenko V.D., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Nenaydenko V.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1681–1688.] doi 10.1134/S1070428018110106
- Yang C., Zhang F., Deng G.J., Gong H. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 181–190. doi 10.1021/acs.joc.8b02588
- Keylor M.H., Niemeyer Z.L., Sigman M.S., Tan K.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10613–10616. doi 10.1021/jacs.7b05409
- Федосеев С.В., Ершова А.И., Липин К.В., Мельник Е.А., Ершов О.В. *ЖОрХ.* **2021**, *57*, 1193–1196. [Fedoseev S.V., Ershova A.I., Lipin K.V., Mel'nik E.A., Ershov O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 1361–1364.] doi 10.1134/S1070428021080170

Synthesis of 2-Alkylamino-4-amino-6-arylpyridine-3,5-dicarbonitriles and Study of their Optical Properties

I. N. Bardasov*, A. U. Alekseeva, and O. V. Ershov

Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskii prosp., 15, Cheboksary, 428015 Russia

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

Received January 31, 2022; revised February 11, 2022; accepted February 14, 2022

2-Alkylamino-4-amino-6-arylpyridine-3,5-dicarbonitriles were synthesized by reaction of primary and secondary amines with 4-amino-6-aryl-2-chloropyridine-3,5-dicarbonitriles. The study of the spectral-luminescent properties showed the presence of fluorescence in solutions with a maximum in the region of 399–471 nm and in the solid state with a maximum in the region of 393–502 nm.

Keywords: nicotinonitriles, nucleophilic substitution, fluorescence