

СИНТЕЗ И АГРЕГАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ЭМИССИЯ (Z)-6-АЛКИЛАМИНО-2-АМИНО-4-(2-АРИЛ-1-ЦИАНОВИНИЛ)ПИРИДИН-3,5-ДИКАРБОНИТРИЛОВ

© 2023 г. И. Н. Бардасов*, А. Ю. Алексеева

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

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

Поступила в редакцию: 01.08.2022 г.

После доработки 23.08.2022 г.

Принята к публикации 24.08.2022 г.

(Z)-6-Алкиламино-2-амино-4-(2-арил-1-циановинил)пиридин-3,5-дикарбонитрилы были получены путем взаимодействия (Z)-2-амино-4-(2-арил-1-циановинил)-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилов с различными аминами, в том числе биологически активными. Исследование спектрально-люминесцентных свойств показало наличие флуоресценции в твердом состоянии с максимумом в области 472–562 нм и практически полное отсутствие ее в растворах. Увеличение объемной доли воды в растворах сверх определенного уровня вызывало появление флуоресценции, вызванное образованием агрегатов. Усиление флуоресценции при добавлении вязкого растворителя глицерина подтвердило наличие агрегационно-индуцированной эмиссии синтезированных соединений.

Ключевые слова: α -цианостильбазолы, нуклеофильное замещение, твердофазная флуоресценция, агрегационно-индуцированная эмиссия

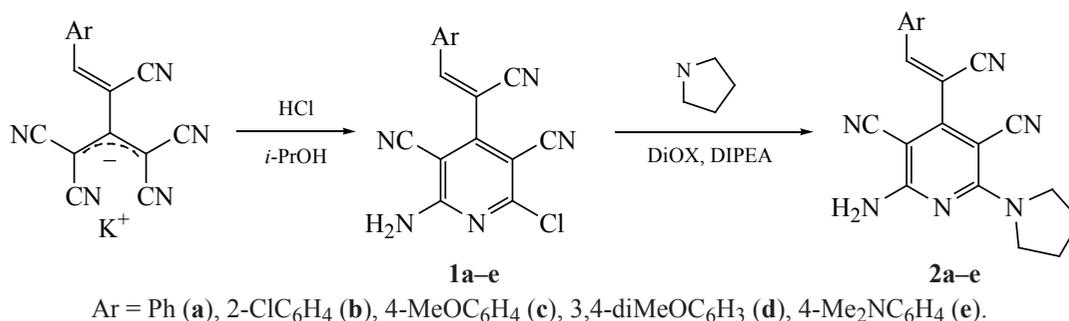
DOI: 10.31857/S0514749223090070 , EDN: XUGUOR

ВВЕДЕНИЕ

В агрегированном состоянии люминофоры по сравнению с их разбавленными растворами могут демонстрировать пониженную, неизменную или усиленную люминесценцию. Во многих традиционных системах люминофоры частично или полностью испытывают некоторые эффекты концентрационного тушения. Явление тушения, вызванного агрегацией (ACQ), очень распространено и с точки зрения реальных приложений, в большинстве случаев оно приносит больше вреда, чем пользы. Излучение, вызванное агрегацией (AIE), является противоположным к ACQ фотофизическим явлением [1]. В процессе AIE образование агрегатов способствует появлению люминесценции у неизлучающих в растворах соединений. Общей причиной возникновения AIE эффекта является ограничение внутримолекулярного движения (restriction

of intramolecular motion, RIM), которое включает в себя ограничение внутримолекулярного вращения (restriction of intramolecular rotation, RIR) и ограничение внутримолекулярных колебаний (restriction of intramolecular vibration, RIV) [2]. Соединения, обладающие AIE эффектом, широко исследуются из-за возможности их применения в органических светодиодах (OLED) [3–7], красителях для биовизуализации [8–11], флуоресцентных хемосенсорах [12–16] и т.д. Типичными AIE люминогенами являются полиарилэтилены [4, 5, 7, 10, 14–16], среди которых можно выделить α -цианостильбены, обладающие большим потенциалом использования в качестве хемосенсоров [17–23], а также при изготовлении материалов для хранения информации [24, 25] и светодиодов [24, 26]. Классическим методом их синтеза является конденсация различных альдегидов с арилацетонитрилами [19, 20, 25, 27], что ограничивает возможности получения высоко-

Схема 1



функционализированных представителей. Ранее нами были опубликованы результаты получения и исследования спектрально-люминесцентных свойств замещенных (*Z*)-2-амино-4-(2-арил-1-циановинил)пиридин-3,5-дикарбонитрилов [28, 29], полученных на основе илиденпроизводных тримера малонитрила [30–32]. Как и ожидалось, данные соединения практически не флуоресцируют в растворах и хорошо излучают в твердом состоянии. Продолжая исследования в данном направлении, в данной работе нами представлены результаты синтеза (*Z*)-6-алкиламино-2-амино-4-(2-арил-1-циановинил)пиридин-3,5-дикарбонитрилов, а также исследования их спектрально-люминесцентных свойств и АИЕ в различных системах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

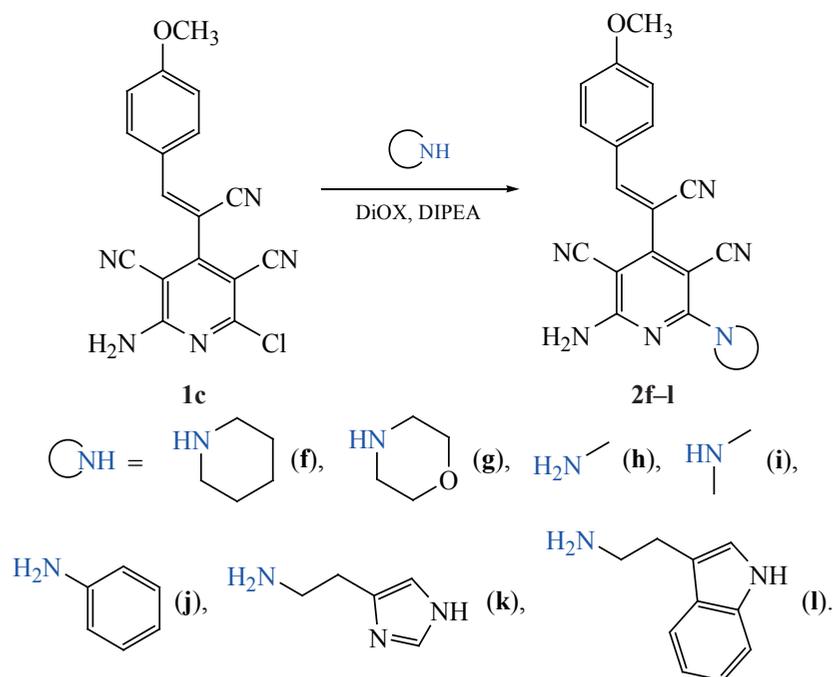
Целевые (*Z*)-6-алкиламино-2-амино-4-(2-арил-1-циановинил)пиридин-3,5-дикарбонитрилы **2** были синтезированы нами замещением атома хлора в ранее синтезированных соединениях **1** [28]. Методика синтеза соединений **1** была также нами усовершенствована – вместо генерации безводного хлороводорода действием хлорокиси фосфора или хлористого ацетила был использован более доступный раствор хлороводорода в изопропиловом спирте (схема 1). Взаимодействие с первичными и вторичными аминами проводили в среде 1,4-диоксана при нагревании до 70–80°C в течение 1 ч в присутствии избытка диизопропилэтиламина (DIPEA) [29, 33, 34]. Пирролидин был выбран в качестве базового амина для изучения влияния заместителей в бензольном кольце на оптические свойства соединений **1** и (*Z*)-2-амино-4-(2-арил-1-циановинил)-6-(пирролидин-1-ил)пиридин-3,5-дикарбонитрилы **2a–e** были выделены с выходами 79–90%.

Для исследования влияния природы амина на спектрально-люминесцентные свойства, на примере соединения **1c** были синтезированы аминопиридины **2f–l** с использованием различных аминов, в том числе биологически активных, или их гидрохлоридов (схема 2).

При использовании этил- и бутиламина реакция не останавливалась на образовании соединений **2**. В результате нуклеофильного присоединения амина по двойной связи и последующего разрыва C–C связи происходило образование 6-(алкиламино)-2-амино-4-(цианометил)пиридин-3,5-дикарбонитрилов **3a, b** (схема 3) и основания Шиффа. В индивидуальном состоянии нам удалось получить лишь соединение **3b**, а соединение **3a** удалось идентифицировать лишь по ЯМР ¹H в смеси с соответствующим ему полупродуктом **2**.

При исследовании спектрально-люминесцентных свойств соединений **2a–e** выяснилось, что заместители в бензольном кольце практически не оказывают влияние на положение коротковолнового максимума поглощения. Длинноволновый максимум поглощения хорошо коррелируется с наличием донорных заместителей в бензольном кольце, их природой и количеством (рис. 1, см. таблицу). Так, соединения **2a, b**, не содержащие донорных заместителей, представлены одним интенсивным максимумом поглощения. Соединения **2c–e**, имеющие донорные заместители, представлены двумя максимумами, которые батохромно сдвигаются при увеличении числа метокси-групп или замене на диметиламиногруппу. Природа амина практически не оказывает влияния на поглощение соединений **2c, f–l**. В растворе соединения **2** практически не флуоресцируют, заметная флуоресценция наблюдается лишь в случае соединений **2k–l**,

Схема 2

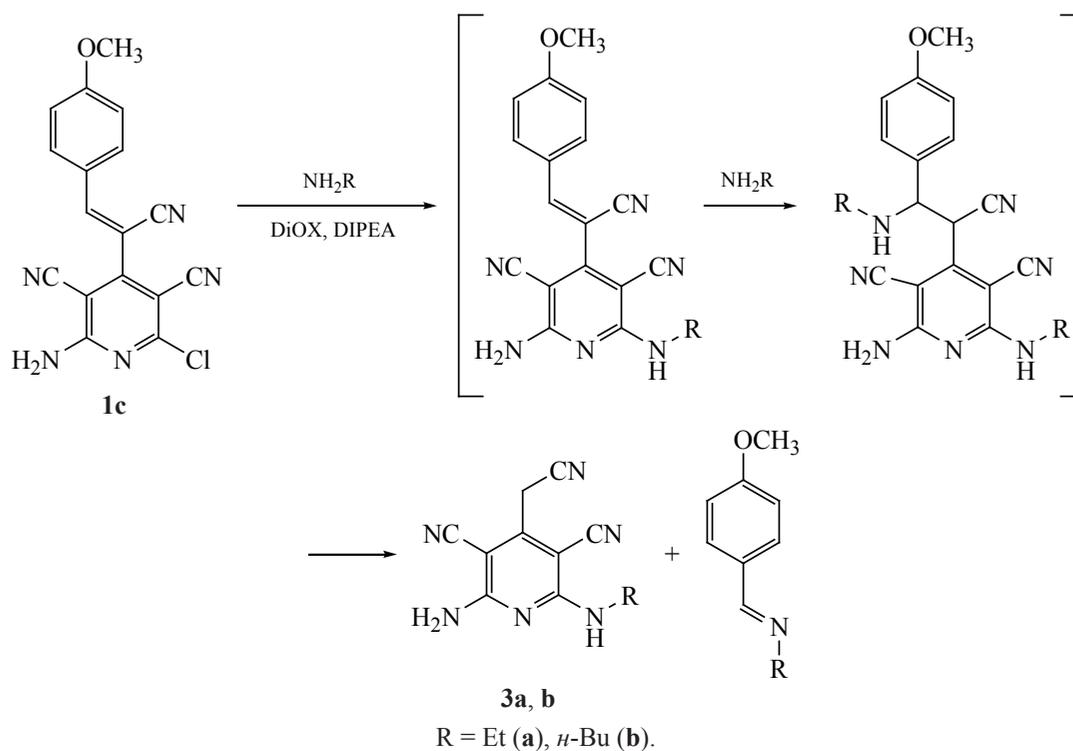


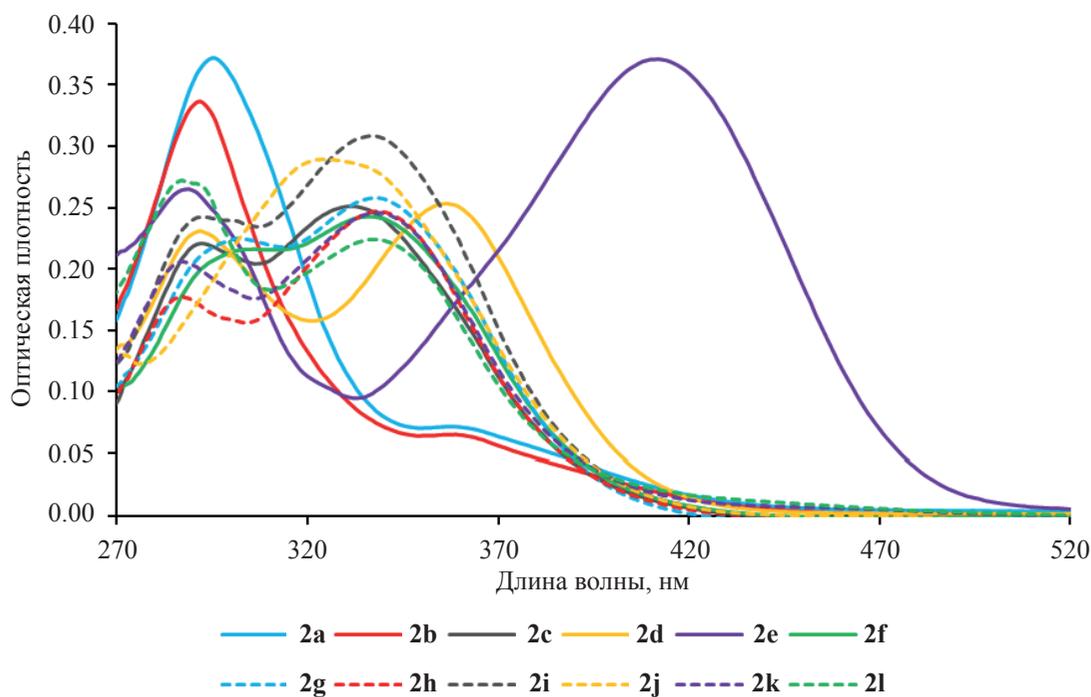
замещенных биологически активными аминами – гистамином и триптамином.

Соединения **2** хорошо испускают в твердом состоянии. Из заместителей в бензольном кольце

лишь наличие диметиламиногруппы оказывает значительное влияние на положение максимума твердофазной флуоресценции, сильно сдвигая его в длинноволновую область. Если рассматривать

Схема 3



Рис. 1. Спектры поглощения соединений **2a–l**

природу амина, то испускание соединений **2**, полученных с использованием вторичных алифатических и циклических аминов находится в довольно узком диапазоне 472–491 нм. В более длинноволновой области находится испускание соединений **2g, i–k**, полученных с участием первичных аминов, в том числе ароматического анилина и биологически активных – гистамина и триптамина. По интенсивности флуоресценции резко выделяется соединение **2f**, замещенное пиперидином, что, мы предполагаем, связано с особенностями упаковки соединения.

Таким образом, исследование оптических свойств соединений **2** подтвердило наше предположение о наличии флуоресценции в твердом состоянии и почти полном отсутствии ее в растворе. Поэтому следующим шагом было изучение АИЭ эффекта путем исследования флуоресцентных свойств соединений **2** в водно-органических смесях, где увеличение доли воды будет способствовать образованию агрегатов, а значит вызовет появление флуоресценции. При исследовании АИЭ соединений **2** мы столкнулись с тем, что большинство соединений **2** вместо образования наноагрегатов и мутных сред мгновенно оседает на стенках кюветы при добавлении воды. Воспроизводимые

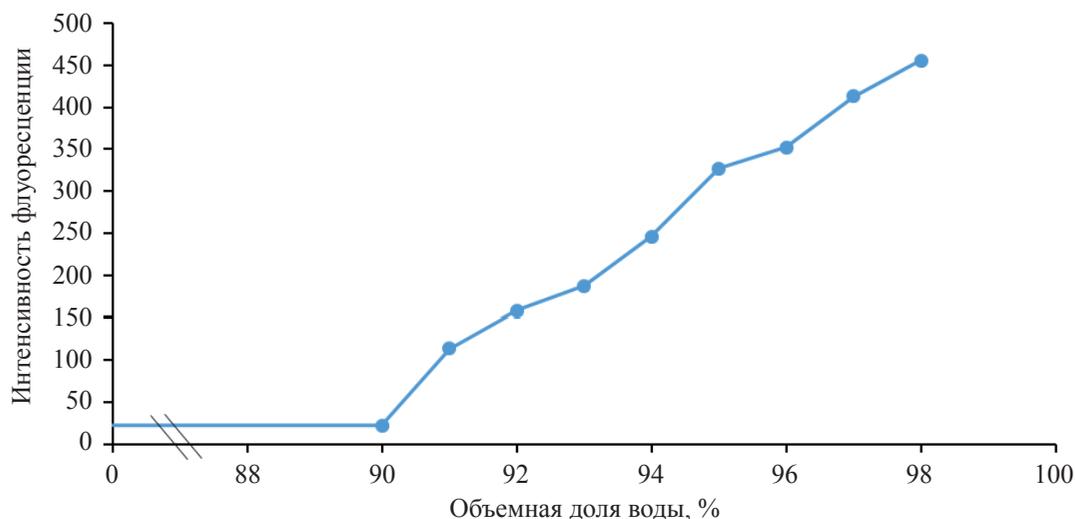
результаты были получены для соединений **2c, f, m**. Исследование АИЭ соединения **2c** в ДМСО (2×10^{-5} М) показало, что интенсивность флуоресценции возрастает при достижении доли воды выше 90% (рис. 2) и достигает максимума при содержании воды 98%, увеличившись в 27 раз. Максимум флуоресценции сместился в более длинноволновую область по сравнению с твердофазной флуоресценцией и составил 515 нм. Также мы сравнили спектры поглощения соединения **2c** в ДМСО и в системе ДМСО–вода 1:99. В спектре заметно небольшое «фоновое поглощение» и уширение максимумов, что вероятно вызвано рассеянием света образующимися агрегатами.

Исследование АИЭ соединения **2f** в ДМСО (1×10^{-5} М) показало, что интенсивность флуоресценции возрастает при достижении доли воды выше 90% (рис. 3) и достигает максимума при содержании воды 99%, увеличившись в 43 раза. Максимум флуоресценции также сместился в более длинноволновую область и составил 505 нм.

Далее нами было проведено исследование АИЭ соединения **2f** с использованием 1,4-диоксана и этанола (1×10^{-5} М). Исследование показало, что интенсивность флуоресценции возрастает при достижении доли воды также выше 90% (рис. 3) и

Спектрально-люминесцентные свойства соединений **2**

Соединение	λ_{abs} , нм	A	ϵ , $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\lg \epsilon$	λ_{em} , нм	Стоксов сдвиг, cm^{-1} (нм)	$\lambda_{\text{em.sol}}$, нм ^a	Отн. инт., у.е. ^b
2a	295	0.372	37200	4.57 3.86	–	–	474	105
2b	292	0.336	33600	4.53 3.81	–	–	512	55
2c	292 331	0.221 0.251	22100 25100	4.34 4.40	–	–	491	37
2d	292 356	0.231 0.253	23100 25300	4.36 4.40	–	–	481	230
2e	289 412	0.265 0.371	26500 37100	4.42 4.57	–	–	538	75
2f	306 336	0.216 0.243	21600 24300	4.33 4.39	–	–	472	1721
2g	302 338	0.225 0.258	22500 25800	4.35 4.41	–	–	479	91
2h	287 339	0.178 0.247	17800 24700	4.25 4.39	–	–	502	8
2i	293 337	0.242 0.309	24200 30900	4.38 4.49	–	–	484	112
2j	324	0.290	29000	4.46	–	–	523	10
2k	287 338	0.206 0.246	20600 24600	4.31 4.39	458	7752 (120)	562	2
2l	287 337	0.272 0.224	27200 22400	4.43 4.35	470	8397 (133)	543	3

^a Максимум флуоресценции в твердом состоянии^b Относительная интенсивность флуоресценции в твердом состоянииРис. 2. Изменение интенсивности флуоресценции соединения **2c** при 515 нм в системе ДМСО–вода

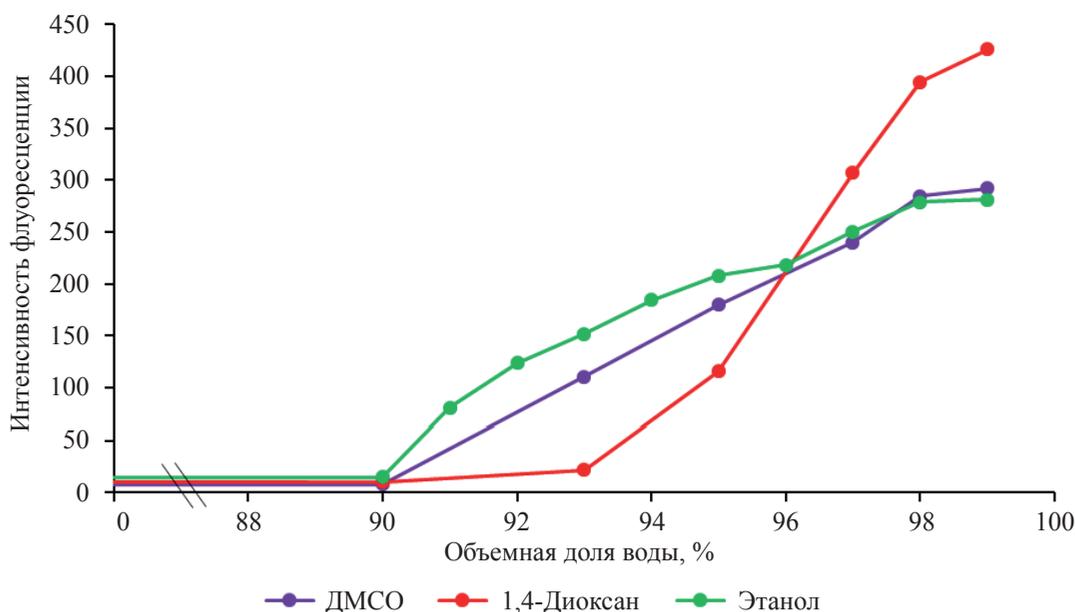


Рис. 3. Изменение интенсивности флуоресценции соединения **2f** при 505 нм в системах ДМСО–вода, 1,4-диоксан–вода и этанол–вода

достигает максимума при содержании воды 99%, увеличившись в 40 раз в случае 1,4-диоксана и в 23 раза для этанола. Максимум флуоресценции также составил 505 нм. Таким образом, нами было выяснено, что природа растворителя практически не влияет на проявление АИЭ эффекта и положение максимума флуоресценции.

Использование вязких растворителей, например, глицерина, также уменьшает внутримолекулярные движения, что может вызвать появление АИЭ. Поэтому нами были на примере соединения **2f** изучены флуоресцентные свойства в системе этанол-глицерин. Как и ожидалось, увеличение доли глицерина более 50% вызывает усиление флуоресценции, хотя образования частиц или помутнения раствора не наблюдается (рис. 4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре ФСМ-1202 (Россия) в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР ^1H 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 плавления 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 [15]. Амины – коммерческие продукты.

(Z)-2-Амино-6-(пирролидин-1-ил)-4-(2-фенил-1-циановинил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2a). Смесь 0.306 г (1 ммоль) (Z)-2-амино-6-хлор-4-(2-фенил-1-циано-винил)пиридин-3,5-дикарбонитрила **1**, 0.078 г (1.1 ммоль) пирролидина и 0.259 г (2 ммоль) DIPEA в 5 мл 1,4-диоксана перемешивали при температуре 70°C в течение 4 ч. После окончания реакции (ТСХ), реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, добавляли 10 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, перекристаллизовывали из 1,4-диоксана. Выход 0.306 г (90%), т.пл. 277–278°C (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3457, 3347 (NH_2), 2213, 2207 (CN), 1618 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.84–1.95 м [4H, (CH_2) $_2$], 3.60–3.78 м [4H, (CH_2) $_2$],

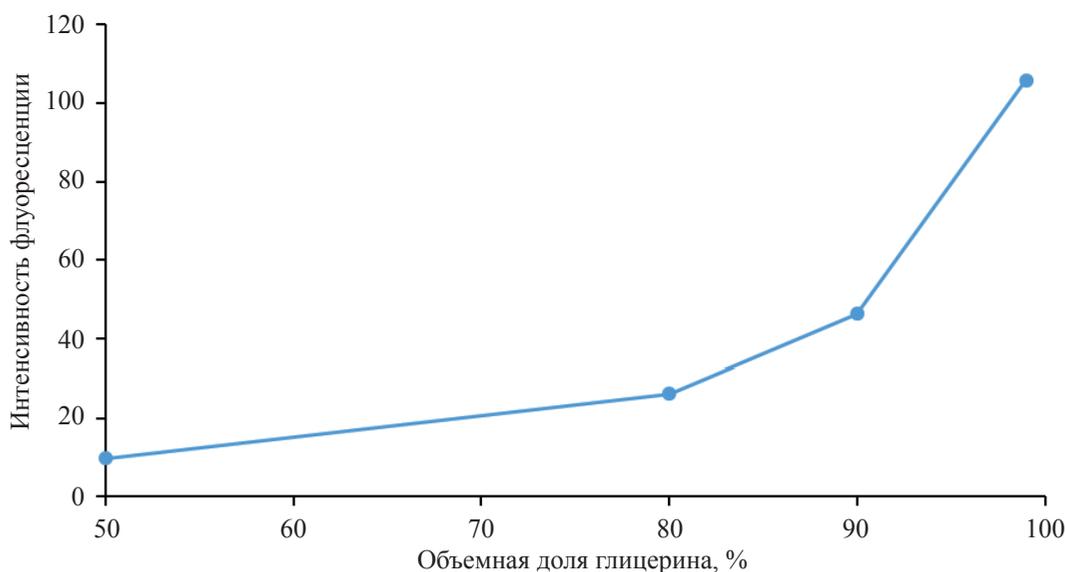


Рис. 4. Изменение интенсивности флуоресценции соединения **2f** при 505 нм в системе глицерин–этанол

7.54 уш.с (2H, NH₂), 7.56–7.64 м (3H, C₆H₅), 7.88 с (1H, CH), 7.89–7.96 м (2H, C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 159.85, 156.96, 154.79, 152.06, 132.66, 129.77, 129.73, 117.68, 116.06, 115.86, 104.31, 80.14, 79.89, 49.52, 25.26. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 340 (36), 263 (100). Найдено, %: С 70.68; Н 4.69; N 24.63. С₂₀H₁₆N₆. Вычислено, %: С 70.57; Н 4.74; N 24.69. *M* 340.39.

Соединения **1b–l** получали аналогично с использованием соответствующих аминов.

(Z)-2-Амино-6-(пирролидин-1-ил)-4-[2-(2-хлорфенил)-1-циановинил]пиридин-3,5-дикарбонитрил (2b). Выход 0.322 г (86%), т.пл. 275–276°C (разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3457, 3352 (NH₂), 2221, 2206 (CN), 1617 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 1.84–1.95 м [4H, (CH₂)₂], 3.58–3.79 м [4H, (CH₂)₂], 7.52–7.62 м (4H, C₆H₄, NH₂), 7.63–7.69 м (1H, C₆H₄), 7.86–7.96 м (1H, C₆H₄), 8.01 с (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 25.24, 49.49, 79.88, 80.04, 109.04, 115.20, 115.70, 117.58, 128.41, 129.63, 130.63, 131.23, 133.57, 134.15, 149.08, 153.79, 156.82, 159.80. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 376 (8), 374 (24), 263 (100). Найдено, %: С 64.19; Н 3.97; N 22.34. С₂₀H₁₅ClN₆. Вычислено, %: С 64.09; Н 4.03; N 22.42. *M* 374.83.

(Z)-2-Амино-4-[2-(4-метоксифенил)-1-циановинил]-6-(пирролидин-1-ил)-пиридин-3,5-дикарбонитрил (2c). Выход 0.311 г (84%), т.пл. 222–222°C (разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3430, 3333

(NH₂), 2210 (CN), 1654 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 1.88–1.94 м [4H, (CH₂)₂], 3.74–3.68 м [4H, (CH₂)₂], 3.87 с (3H, OCH₃), 7.17 д (2H, C₆H₄, *J* 8.9 Гц), 7.49 уш.с (2H, NH₂), 7.76 с (1H, CH), 7.96 д (2H, C₆H₄, *J* 8.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 25.51, 49.75, 56.29, 80.24, 80.47, 100.93, 115.51, 116.17, 116.85, 117.96, 125.56, 132.33, 151.65, 155.49, 157.36, 160.16, 163.06. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 370 (65), 263 (100). Найдено, %: С 68.19; Н 4.84; N 22.60. С₂₁H₁₈N₆O. Вычислено, %: С 68.09; Н 4.90; N 22.69. *M* 370.42.

(Z)-2-Амино-4-[2-(3,4-диметоксифенил)-1-циановинил]-6-(пирролидин-1-ил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2d). Выход 0.316 г (79%), т.пл. 275–276°C (разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3457, 3340, 3225 (NH₂), 2207 (CN), 1626 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 1.84–1.94 м [4H, (CH₂)₂], 3.63–3.73 м [4H, (CH₂)₂], 3.81 с (3H, OCH₃), 3.85 с (3H, OCH₃), 7.17 д (1H, C₆H₃, *J* 8.5 Гц), 7.49 уш.с (2H, NH₂), 7.54 д.д (1H, C₆H₃, *J* 8.5, *J* 2.1 Гц), 7.66 д (1H, C₆H₃, *J* 1.9 Гц), 7.72 с (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 25.25, 49.55, 55.84, 56.21, 79.91, 80.17, 100.48, 111.72, 112.27, 115.99, 116.80, 117.76, 125.35, 149.16, 151.76, 152.77, 155.23, 157.14, 159.94. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 400 (87), 263 (100). Найдено, %: С 66.10; Н 5.10; N 20.90. С₂₂H₂₀N₆O₂. Вычислено, %: С 65.99; Н 5.03; N 20.99. *M* 400.44.

(Z)-2-Амино-4-{2-[4-(диметиламино)фенил]-1-циановинил}-6-(пирролидин-1-ил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2e). Выход 0.318 г (83%), т.пл. 273–274°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3420, 3326, 3227 (NH_2), 2205 (CN), 1638 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.84–1.94 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 3.04 с [6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.74–3.60 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 6.83 д (2H, C_6H_4 , J 9.1 Гц), 7.42 уш.с (2H, NH_2), 7.53 с (1H, CH), 7.84 д (2H, C_6H_4 , J 9.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 25.28, 39.99, 49.56, 79.95, 80.14, 95.31, 112.02, 116.20, 117.72, 117.91, 119.84, 132.28, 151.69, 153.14, 156.14, 157.43, 160.06. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 383 (100), 263 (13). Найдено, %: С 69.03; Н 5.47; N 25.50. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_7$. Вычислено, %: С 68.91; Н 5.52; N 25.57. M 383.46.

(Z)-2-Амино-4-[2-(4-метоксифенил)-1-циановинил]-6-(пиперидин-1-ил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (2f). Выход 0.346 г (90%), т.пл. 224–225°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3435, 3334 (NH_2), 2212, 2202 (CN), 1634 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.41–1.93 м [6H, $(\text{CH}_2)_3$], 3.73–3.78 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 3.87 с (3H, OCH_3), 7.10–7.24 м (2H, C_6H_4), 7.62 уш.с (2H, NH), 7.83 с (1H, CH), 7.91–8.08 м (2H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 24.46, 26.22, 48.90, 56.30, 80.99, 81.26, 100.79, 115.53, 115.95, 116.90, 117.62, 125.53, 132.47, 152.21, 155.88, 160.28, 160.61, 163.16. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 384 (32), 277 (100). Найдено, %: С 68.60; Н 5.16; N 21.97. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: С 68.73; Н 5.24; N 21.86. M 384.44.

(Z)-2-Амино-4-[2-(4-метоксифенил)-1-циановинил]-6-морфолинопиридин-3,5-дикарбонитрил (2g). Выход 0.356 г (92%), т.пл. 230–231°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3435, 3332 (NH_2), 2216, 2201 (CN), 1631 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.69–3.73 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 3.77–3.81 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 3.88 с (3H, OCH_3), 7.14–7.22 м (2H, C_6H_4), 7.72 уш.с (2H, NH_2), 7.83 с (1H, CH), 7.93–8.03 м (2H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 47.93, 48.18, 56.30, 66.40, 66.52, 81.70, 81.71, 100.60, 115.56, 115.74, 116.80, 117.46, 125.48, 132.48, 132.78, 152.32, 155.89, 160.32, 160.91, 163.22. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 386 (53), 279 (100). Найдено, %: С 65.10; Н 4.65; N 21.87. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: С 65.27; Н 4.70; N 21.75. M 386.42.

(Z)-2-Амино-6-метиламино-4-[2-(4-метоксифенил)-1-циановинил]пиридин-3,5-дикарбонитрил (2h). Выход 0.291 г (88%), т.пл. 241–242°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3426, 3335 (NH_2), 3247 (NH), 2207 (CN), 1641 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.88 д (3H, CH_3 , J 4.5 Гц), 3.88 с (3H, OCH_3), 7.18 д (2H, C_6H_4 , J 8.9 Гц), 7.59 уш.с (2H, NH_2), 7.66 д (1H, NH, J 4.6 Гц), 7.78 с (1H, CH), 7.96 д (2H, C_6H_4 , J 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 28.75, 56.14, 78.80, 80.70, 100.28, 115.37, 115.92, 116.09, 116.59, 125.32, 132.23, 151.43, 153.24, 159.83, 161.48, 162.95. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 330 (100), 223 (52). Найдено, %: С 65.56; Н 4.20; N 25.53. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: С 65.44; Н 4.27; N 25.44. M 330.35.

(Z)-2-Амино-6-диметиламино-4-[2-(4-метоксифенил)-1-циановинил]пиридин-3,5-дикарбонитрил (2i). Выход 0.293 г (85%), т.пл. 202–203°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3424, 3326 (NH_2), 3230 (NH), 2206 (CN), 1632 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.26 с (6H, 2CH_3), 3.88 с (3H, OCH_3), 7.18 д (2H, C_6H_4 , J 8.8 Гц), 7.56 уш.с (2H, NH_2), 7.80 с (1H, CH), 7.97 д (2H, C_6H_4 , J 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 40.65, 56.29, 80.17, 80.86, 100.95, 115.52, 116.04, 116.88, 117.89, 125.56, 132.39, 151.95, 155.93, 159.89, 160.20, 163.11. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 344 (60), 237 (100). Найдено, %: С 66.38; Н 4.60; N 24.32. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: С 66.27; Н 4.68; N 24.40. M 344.38.

(Z)-2-Амино-4-(2-(4-метоксифенил)-1-циановинил)-6-фениламинопиридин-3,5-дикарбонитрил (2j). Выход 0.298 г (76%), т.пл. 166–167°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3343, 3338 (NH_2), 3247 (NH), 2209 (CN), 1639 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.89 с (3H, OCH_3), 7.13 т (1H, C_6H_5 , J 7.4 Гц), 7.20 д (2H, C_6H_4 , J 8.8 Гц), 7.34 т (2H, C_6H_5 , J 7.9 Гц), 7.65 д (2H, C_6H_5 , J 7.8 Гц), 7.74 уш.с (2H, NH_2), 7.85 с (1H, CH), 7.99 д (2H, C_6H_4 , J 8.8 Гц), 9.36 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 56.17, 81.46, 82.24, 100.17, 115.43, 115.63, 116.55, 123.36, 124.58, 125.30, 128.88, 132.31, 139.05, 151.82, 154.13, 157.71, 161.03, 163.06. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 392 (100), 285 (43). Найдено, %: С 70.50; Н 4.05; N 21.51. $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: С 70.40; Н 4.11; N 21.42. M 392.42.

(Z)-6-Амино-2-{{2-(1H-имидазол-4-ил)этил}-амино}-4-[2-(4-метоксифенил)-1-циановинил]-пиридин-3,5-дикарбонитрил (2k). Выход 0.308 г (75%), т.пл. 138–139°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3340 (NH_2), 3220 (NH), 2201 (CN), 1637 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.81 т (2H, CH_2 , J 7.3 Гц), 3.61–3.66 м (2H, CH_2), 3.88 с (3H, OCH_3), 6.89 с (1H, CH), 7.18 д (2H, C_6H_4 , J 8.9 Гц), 7.56–7.64 м (2H, NH_2 , 1H, CH), 7.78–7.83 м (1H, CH, 1H, NH), 7.97 д (2H, C_6H_4 , J 8.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 26.66, 41.37, 56.13, 79.05, 80.76, 100.26, 115.37, 115.86, 116.05, 116.59, 125.32, 132.24, 135.10, 151.47, 153.39, 159.31, 161.43, 162.96. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 410 (18), 329 (7), 303 (4). Найдено, %: С 64.50; Н 4.37; N 27.40. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}$. Вычислено, %: С 64.38; Н 4.42; N 27.30. M 410.44.

(Z)-6-амино-2-{{2-(1H-индол-3-ил)этил}амино}-4-[2-(4-метоксифенил)-1-циановинил]пиридин-3,5-дикарбонитрил (2l). Выход 0.368 г (80%), т.пл. 122–123°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3351, 3344 (NH_2), 3250 (NH), 2202 (CN), 1644 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.00 т (2H, CH_2 , J 7.7 Гц), 3.66–3.74 м (2H, CH_2), 3.88 с (3H, OCH_3), 7.01 т (1H, CH, J 7.4 Гц), 7.09 т (1H, CH, J 7.5 Гц), 7.16–7.24 м (2H, C_6H_4 , 1H, CH), 7.36 д (1H, CH, J 8.0 Гц), 7.59 уш.с (2H, NH_2), 7.62 д (1H, CH, J 7.9 Гц), 7.78 т (1H, NH, J 5.7 Гц), 7.80 с (1H, CH), 7.98 д (2H, C_6H_4 , J 8.8 Гц), 10.84 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 25.13, 42.07, 56.13, 79.01, 80.74, 100.31, 111.81, 112.15, 115.38, 115.93, 116.10, 116.60, 118.77, 118.97, 121.43, 123.17, 125.34, 127.74, 132.24, 136.71, 151.45, 153.42, 159.34, 161.47, 162.96. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 459 (9), 310 (100). Найдено, %: С 70.66; Н 4.68; N 21.26. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: С 70.57; Н 4.61; N 21.34. M 459.51.

2-Амино-6-(бутиламино)-4-(цианометил)пиридин-3,5-дикарбонитрил (3b). Выход 0.117 г (46%), т.пл. 200–201°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3488, 3344 (NH_2), 3234 (NH), 2220, 2204 (CN), 1640 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.90 т [3H, $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, J 7.3 Гц], 1.29 секстет [2H, $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, J 7.4 Гц], 1.44–1.61 м [2H, $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$], 3.34–3.44 м [2H, $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$], 3.97 с (2H, CH_2), 7.48 уш.с (2H, NH_2), 7.62 т [1H, $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, J 5.7 Гц]. Спектр ЯМР ^{13}C

(ДМСО- d_6), δ , м.д.: 14.19, 19.98, 21.69, 31.24, 40.83, 79.40, 81.08, 115.61, 115.76, 116.01, 150.13, 159.29, 161.30. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 254 (100). Найдено, %: С 61.25; Н 5.50; N 32.95. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_6$. Вычислено, %: С 61.40; Н 5.55; N 33.05. M 254.30.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы (Z)-6-алкиламино-2-амино-4-(2-арил-1-циановинил)пиридин-3,5-дикарбонитрилы **2**, исследованы их спектрально-люминесцентные свойства и показано наличие агрегационно-индуцированной эмиссии. Наличие донорных заместителей в бензольном кольце в целом сдвигает максимум флуоресценции в твердом состоянии в длинноволновую область. Также в более длинноволновой области флуоресцируют соединения **2**, замещенные первичными аминами, по сравнению с замещенными вторичными. Установлено появление флуоресценции в растворах при увеличении объемной доли воды вследствие образования агрегатов (АГЕ) или глицерина из-за ограничения внутримолекулярного движения (RIM).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование проведено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-115.2021.1.3 (соглашение № 075-15-2021-081).

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>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Luo J., Xie Z., Xie Z., Lam J. W.Y., Cheng L., Chen H., Qiu C., Kwok H.S., Zhan X., Liu Y., Zhu D., Tang B.Z. *Chem. Commun.* **2001**, 18, 1740–1741. doi 10.1039/b105159h
- Leung N.L.C., Xie N., Yuan W., Liu Y., Wu Q., Peng Q., Miao Q., Lam J.W.Y., Tang B.Z. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 15349–15353. doi 10.1002/chem.201403811
- Zhou X., Xiang Y., Ni F., Zou Y., Chen Z., Yin X., Xie G., Gong S., Yang C. *Dyes Pigm.* **2020**, 176, 108179. doi 10.1016/j.dyepig.2019.108179

4. Zhao H., Wang Y., Wang Y., He G., Xue M., Guo P., Dai B., Liu Z., Qi Y. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 19176–19181. doi 10.1039/c4ra16069j
5. Cekaviciute M., Petrauskaite A., Nasiri S., Simokaitiene J., Volyniuk D., Sych G., Budreckiene R., Grazulevicius J.V. *Molecules.* **2020**, *25*, 445. doi 10.3390/molecules25030445
6. Bala I., Ming L., Yadav R.A.K., De J., Dubey D.K., Kumar S., Singh H., Jou J.H., Kailasam K., Pal S.K. *ChemistrySelect.* **2018**, *3*, 7771–7777. doi 10.1002/slct.201801715
7. Zhang J., Bai Y., Wei Q., Cao L., Wang T., Ge Z. *J. Mater. Chem. C.* **2020**, *8*, 11771–11777. doi 10.1039/d0tc02566f
8. Zhang J., Chen Q., Fan Y., Qiu H., Ni Z., Li Y., Yin S. *Dyes Pigm.* **2021**, *193*, 109500. doi 10.1016/j.dyepig.2021.109500
9. Min X., Fang T., Li L., Li C., Zhang Z.P., Zhang X.E., Li F. *Nanoscale.* **2020**, *12*, 2340–2344. doi 10.1039/c9nr09788k
10. Gu P., Chen B., Zhai T., Li Q., Zuo X., Wang L., Qin A., Zhou Y., Shen J. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2021**, *13*, 19660–19667. doi 10.1021/acsami.1c02128
11. Luo Y., Gan S., Zhang W., Jia M., Chen L., Redshaw C., Tao Z., Xiao X. *Mater. Chem. Front.* **2022**. doi 10.1039/d2qm00084a
12. Zhou C., Han X., Liao G., Zhou C., Jin P., Guo Y., Gao H., Zhang Y., Yang S., Sun J. *ChemistrySelect.* **2019**, *4*, 2868–2873. doi 10.1002/slct.201900294
13. Li M., Ruan S., Yang H., Zhang Y., Yang Y., Song J., Xu X., Wang Z., Wang S. *Dalt. Trans.* **2020**, *49*, 15299–15309. doi 10.1039/d0dt02888f
14. Na N., Wang F., Huang J., Niu C., Yang C., Shang Z., Han F., Ouyang J. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 35459–35462. doi 10.1039/c4ra05095a
15. Tang A., Yin Y., Chen Z., Fan C., Liu G., Pu S. *Tetrahedron.* **2019**, *75*, 130489. doi 10.1016/j.tet.2019.130489
16. Li Y., Xu K., Si Y., Yang C., Peng Q., He J., Hu Q., Li K. *Dyes Pigm.* **2019**, *171*, 107682. doi 10.1016/j.dyepig.2019.107682
17. Ma H., Wu R., Xiong J., Guo H., Yang F. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 11746–11751. doi 10.1039/d0nj02412k
18. Chen J., Zhou B., Li Y., Zheng L., Guo H., Yang F. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 1373–1380. doi 10.1039/d0nj05098a
19. Chen S., Jiang S., Guo H., Yang F. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2021**, *248*, 119191. doi 10.1016/j.saa.2020.119191
20. Zha B., Fang S., Chen H., Guo H., Yang F. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2022**, *269*, 120765. doi 10.1016/j.saa.2021.120765
21. Chen J., Huang X., Tang H., Guo H., Yang F. *Dyes Pigm.* **2022**, *207*, 110705. doi 10.1016/j.dyepig.2022.110705
22. Kajjam A.B., Didar S., Allen M.J.J. *Photochem. Photobiol. A Chem.* **2022**, *431*, 114036. doi 10.1016/j.jphotochem.2022.114036
23. Li Y., Xu K., Si Y., Yang C., Peng Q., He J., Hu Q., Li K. *Dyes Pigm.* **2019**, *171*, 107682. doi 10.1016/j.dyepig.2019.107682
24. Fang W., Zhao W., Pei P., Liu R., Zhang Y., Kong L., Yang J. *J. Mater. Chem. C.* **2018**, *6*, 9269–9276. doi 10.1039/c8tc02973c
25. Gundu S., Kim M., Mergu N., Son Y.A. *Dyes Pigm.* **2017**, *146*, 7–13. doi 10.1016/j.dyepig.2017.06.043
26. Khan F., Urbonas E., Volyniuk D., Grazulevicius J.V., Mobin S. M., Misra R. *J. Mater. Chem. C.* **2020**, *8*, 13375–13388. doi 10.1039/d0tc03136d
27. Wu Y., Zheng S., Ye Y., Guo H., Yang F. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2021**, *412*, 113219. doi 10.1016/j.jphotochem.2021.113219
28. Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Ershova A.I., Ershov O.V. *Tetrahedron Lett.* **2021**, *76*, 153232. doi 10.1016/j.tetlet.2021.153232
29. Бардасов И.Н., Алексеева А.Ю. *ЖОрХ.* **2022**, *58*, 760–766. [Bardasov I.N., Alekseeva A.Y. *Russ. J. Org. Chem.* **2022**, *58*, 1002–1007.] doi 10.1134/S1070428022070090
30. Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Tafeenko V.A., Ershov O.V. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*. doi 10.1016/j.tetlet.2017.09.012
31. Алексеева А.Ю., Дианов Н.П., Ященко Н.Н., Житарь С.В., Бардасов И.Н. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 705–710. [Alekseeva A.U., Dianov N.P., Yashchenko N.N., Zhitar' S.V., Bardasov I.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 763–767.] doi 10.1134/S1070428020050061
32. Бардасов И.Н., Алексеева А.Ю., Мельник Е.А., Ершова А.И., Ершов О.В. *ЖОрХ.* **2021**, *57*, 961–966. [Bardasov I.N., Alekseeva A.Y., Mel'nik E.A., Ershova A.I., Ershov O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 1063–1067.] doi 10.1134/S1070428021070058
33. 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
34. Ершов О.В., 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.Y., Belikov M.Y. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 886–890.] doi 10.1134/S1070428017060124

Synthesis and Aggregation-Induced Emission of (*Z*)-6-Alkylamino-2-amino-4-(2-aryl-1-cyanovinyl)-pyridine-3,5-dicarbonitriles

I. N. Bardasov* and A. U. Alekseeva

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

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

Received August 1, 2022; revised August 23, 2022; accepted August 24, 2022

(*Z*)-6-alkylamino-2-Amino-4-(2-aryl-1-cyanovinyl)pyridine-3,5-dicarbonitriles were obtained by reaction of (*Z*)-2-amino-4-(2-aryl-1-cyanovinyl)-6-chloropyridine-3,5-dicarbonitriles with various amines, including biologically active ones. The study of the spectral-luminescent properties showed the solid state fluorescence with a maxima at 472–562 nm and its absence in solutions. An increase in the volume fraction of water in solutions above a certain level caused the appearance of fluorescence due to the formation of aggregates. The enhancement of fluorescence upon addition of the viscous solvent glycerol confirmed the presence of aggregation-induced emission of the synthesized compounds.

Keywords: α -cyanostilbazoles, nucleophilic substitution, solid state fluorescence, aggregation-induced emission