

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ 2-(3-КАРБОКСИМЕТИЛИНДАЗОЛ-1-ИЛ)-АНИЛИНОВ

© 2021 г. А. А. Шетнев^{a,*}, В. А. Панова^a, П. М. Кутузова^b, М. В. Тарасенко^a,
М. В. Жмыхова^c, С. В. Байков^c, С. И. Филимонов^d

^a Ярославский государственный педагогический университет имени К. Д. Ушинского,
ул. Республиканская 108, Ярославль, 150000 Россия

^b Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

^c Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^d Ярославский государственный технический университет, Ярославль, 150023 Россия

*e-mail: a.shetnev@yspu.org

Поступило в Редакцию 15 апреля 2021 г.

После доработки 11 мая 2021 г.

Принято к печати 14 мая 2021 г.

Разработан двухстадийный способ получения 2-(3-карбоксиметилиндазол-1-ил)анилинов с использованием реакций N-арилирования 3-карбоксиметилиндазолов *o*-нитрогалогенаренами и последующим восстановлением нитросодержащих интермедиатов хлоридом олова(II). Результаты исследования фотофизических свойств показали, что синтезированные соединения могут найти применение в качестве флуорофоров в видимой области спектра.

Ключевые слова: гетероциклы, N-арилирование, восстановление, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0044460X21060044

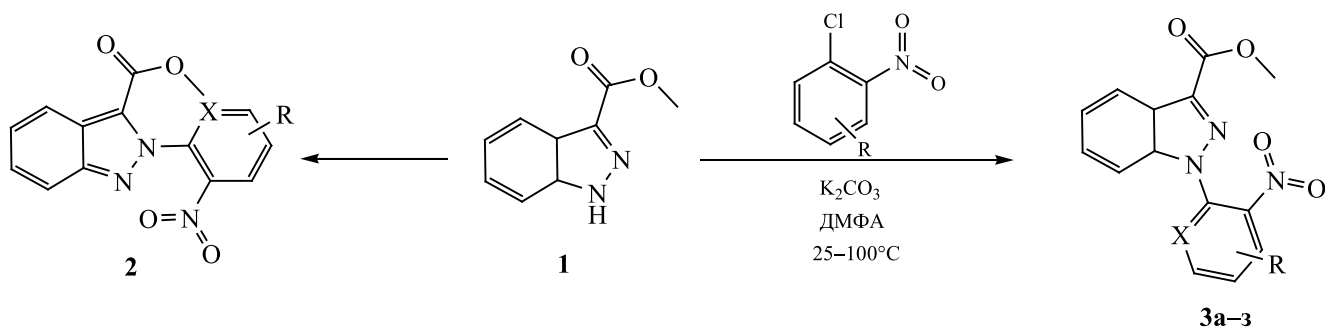
N-Замещенные производные индазолов на протяжении долгого времени вызывают интерес исследователей. Они обнаружены среди алкалоидов черного тмина [1, 2], нашли применение в качестве противорвотных средств (гранисетрон, трописетрон) [3], противоопухолевых препаратов (нирапариб, пазопаниб) [4], противотивоспалительных агентов (бензадак, бензидамин) [5, 6] и многих других биологически активных соединений, подробные обзоры по которым опубликованы в работах [7–9].

Заслуживает внимание и широкий спектр полезных фотофизических свойств N-замещенных индазолов, находящих приложение в области светотехники и светоизлучающих устройств и также в исследовательских процессах, связанных с наблюдением биохимических процессов в живых системах с помощью флуоресцентных треккеров [10–13].

Ввиду большой практической значимости N-арилированных индазолов на протяжении последних двух десятков лет подробно изучены и разработаны методы их конструирования с использованием как основного, так и катализа комплексами переходных металлов [14–19]. Согласно литературным данным, 1*H*-индазолы могут вступать в реакции N-арилирования по обоим атомам азота [14–16]. Но, как правило, реакция протекает региоселективно с участием N¹-атома индазольного цикла, независимо от механизма осуществляемого взаимодействия [17–19]. В то же время, несмотря на значительный объем публикаций по этой тематике, реакции N-арилирования индазол-3-карбоксилатов посвящена лишь единственная публикация [20].

Ранее нами была обнаружена необычная региоселективность в реакции N-арилирования пирразол-3-карбоксилатов в условиях классического

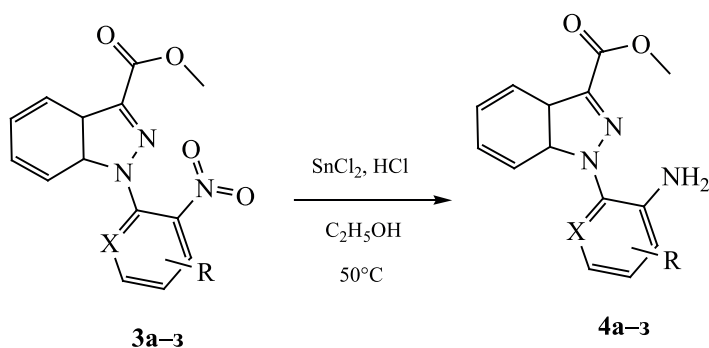
Схема 1.



$\text{R} = \text{H}, \text{X} = \text{C}$ (**а**, 93%); $\text{R} = \text{CN}, \text{X} = \text{C}$ (**б**, 93%); $\text{R} = 4\text{-NO}_2, \text{X} = \text{C}$ (**в**, 97%); $\text{R} = 4\text{-COOEt}, \text{X} = \text{C}$ (**г**, 82%); $\text{R} = 4\text{-CF}_3$,

$\text{X} = \text{C}$ (**д**, 90%); $\text{R} = 4\text{-}$, $\text{X} = \text{C}$ (**е**, 77%); $\text{R} = \text{H}, \text{X} = \text{N}$ (**ж**, 77%); $\text{R} = 5\text{-Br}, \text{X} = \text{N}$ (**з**, 83%).

Схема 2.



$\text{R} = \text{H}, \text{X} = \text{C}$ (**а**, 84%); $\text{R} = \text{CN}, \text{X} = \text{C}$ (**б**, 59%); $\text{R} = 4\text{-NH}_2, \text{X} = \text{C}$ (**в**, 61%); $\text{R} = 4\text{-COOEt}, \text{X} = \text{C}$ (**г**, 88%); $\text{R} = 4\text{-CF}_3$,

$\text{X} = \text{C}$ (**д**, 58%); $\text{R} = 4\text{-}$, $\text{X} = \text{C}$ (**е**, 81%); $\text{R} = \text{H}, \text{X} = \text{N}$ (**ж**, 68%); $\text{R} = 5\text{-Br}, \text{X} = \text{N}$ (**з**, 76%).

активированного нуклеофильного замещения с участием О-нитрозамещенных галогенаренов [21]. В условиях реакции наблюдалось преимущественное замещение по N^2 -атому пиразольного цикла. Последующее восстановление нитропроизводного хлоридом олова(II) и другими реагентами [22] во всех случаях давало продукты восстановительной циклизации – N-гидроксихиноксалины, проявившие свойства мощных и селективных ингибиторов моноаминоксидазы человека [23]. В настоящей работе мы предполагали распространить указанный подход для синтеза конденсированных систем, содержащих индазольный и хиноксалиновый циклы.

Для выполнения поставленной задачи была проведена реакция метил индазол-3-карбоксилата с рядом электронодефицитных О-нитрогалогенаренов в среде осушенного ДМФА в присутствии безводного карбоната калия в качестве депротонирующего агента (схема 1).

Однако было обнаружено, что реакция N-арилрования индазол-3-карбоксилатов, протекает по атому N^1 индазольного цикла с выходами соответствующих N-арилпроизводных **3a-3**, достигающими 97%. Несмотря на попытки варьировать условия реакции (температура, растворитель), использовать депротонирующие агенты различной

Таблица 1. Фотофизические свойства соединений **4а–з**

№	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$, нм	τ , нс	CIE [x;y]
4а	540	653	0.40; 0.58
4б	487, 520	0.4	0.35; 0.62
4в	535	518	0.41; 0.56
4г	515	4.4	0.37; 0.60
4д	530	3.9	0.39; 0.59
4е	515	4.2	0.38; 0.60
4ж	512	3.3	0.35; 0.62
4з	530	2.8	0.43; 0.56

природы (*трет*-бутоксид калия, триэтиламин, 4-N,N-диметиламинопиридин) зафиксировать образование изомерных соединений **2** не удалось.

Полученная серия нитропроизводных **3а–з** была превращена в соответствующие амины **4а–з** с использованием разработанного нами ранее метода восстановления N-нитроарилпиразол-3-карбоксилатов хлоридом олова(II) в этаноле в присутствии соляной кислоты [21] (схема 2).

Полученная с умеренными и отличными выходами 58–88% серия гетероциклических аминов **4а–з**, содержащих различную функциональную периферию, обеспечила, на наш взгляд, достаточное разнообразие электронных эффектов для исследования фотофизических свойств.

Полученные аминопроизводные **4а–з** были исследованы на предмет наличия фотолюминесценции в твердом состоянии при комнатной температуре с использованием флуоресцентного

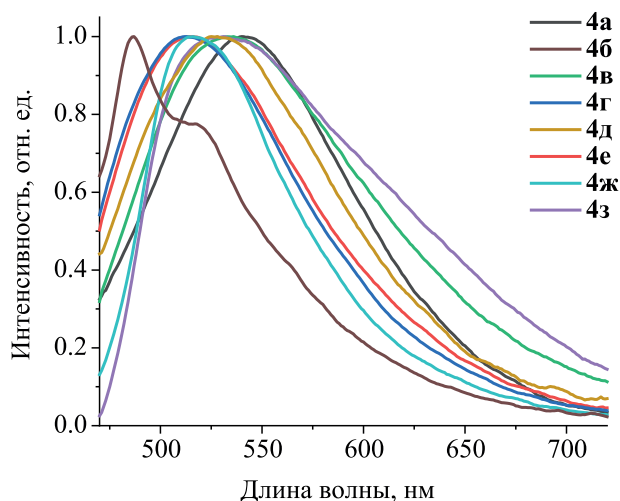
спектрометра Fluorolog 3. Найденные значения максимумов спектров испускания ($\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$), время жизни возбужденного состояния (τ) и значения параметров диаграммы цветности (CIE[x;y]) приведены в табл. 1. Зарегистрированные спектры испускания при облучении светом λ_{ex} 450 нм приведены на рис. 1.

Изучение фотофизических свойств полученных соединений показало, что все они обладают интенсивной фотолюминесценцией желто-зеленого цвета в твердом состоянии. Спектры испускания в основном представлены широкой бесструктурной полосой. Максимумы свечения находятся в пределах от 487 до 540 нм. Наибольший сдвиг максимума происходит при замене водорода (**4а**) на нитрильную группу (**4д**) в положении 4. Времена жизни возбужденного состояния для соединений **4б**, **4г–з** практически не отличаются друг от друга и находятся в диапазоне от 0.4 до 4.4 нс. Резкое отличие наблюдается для соединений **4а** и **4в**, для которых время жизни возбужденного состояния составляет 653 и 518 нс соответственно. Такое резкое увеличение времени жизни возбужденного состояния может быть связано с более плотной упаковкой молекул из-за сильного межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия [24, 25].

Таким образом, синтезирована серия новых 2-(3-карбоксиметилиндазол-1-ил)анилинов двухстадийным методом, заключающимся в N-арилровании 3-карбоксиметилиндазолов *о*-нитрогалогенаренами с последующим восстановлением нитросодержащих интермедиатов и обеспечивающим общий выход целевых аминопроизводных в диапазоне 62–78%. Полученные соединения представляют интерес в качестве органических флуорофоров с эмиссией в желто-зеленой области спектра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические, неорганические реагенты и растворители были получены из коммерческих источников (Aldrich, Вектон, Экрос) и использовались без дополнительной очистки. Контроль за протеканием реакции проводили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силикагеле на алюминиевых пластинках Silufol UV с использованием элюента в качестве смеси этилацетат–петролей-

**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции соединений **4а–з**.

ный эфир, 1:1. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Varian XL-400 (400 МГц) для растворов ДМСО- d_6 при 25°C. Температуры плавления определяли на аппарате для определения точки плавления и кипения Büchi М-560. Масс-спектры высокого разрешения записывали на приборе Bruker Daltonics MicrOTOF-II, метод ионизации – электрораспыление (ESI), температура источника ионизации – 180°C, элюент – метанол. Спектры фотолюминесценции, времена жизни возбужденного состояния получены на флуоресцентном спектрометре Fluorolog 3 (Horiba Jobin Yvon).

Общая методика синтеза метил-1-(2-нитроарил)-1H-индазол-3-карбоксилатов 3а–з. К раствору 1H-индазол-3-карбоксилата (1 ммоль) в ДМФА (1.5 мл) добавляли соответствующий *о*-нитрогалогенарен (1 ммоль) и растертый K_2CO_3 (1.3 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 12 ч при 70–100°C. По окончании реакции полученную суспензию разбавляли 7 мл дистиллированной воды, осадок отфильтровывали и промывали 2 мл воды. Полученный продукт очищали перекристаллизацией из смеси этанол–ДМФА.

Метил-1-(2-нитрофенил)-1H-индазол-3-карбоксилат (3а). Выход 0.276 г (93%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 163–165°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.97 с (3H, CH_3), 7.49 д. т (1H, Ar, J 8.4, 2.0 Гц), 7.61 д. д (2H, Ar, J 4.0, 2.0 Гц), 7.87 д. т (1H, Ar, J 8.8, 2.0 Гц), 7.93–8.07 м (2H, Ar), 8.22 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 8.27 д (1H, Ar, J 8.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 52.06, 110.43, 121.68, 123.01, 124.26, 125.92, 128.50, 128.55, 130.64, 130.70, 134.61, 137.18, 140.78, 145.04, 161.81. Масс-спектр, m/z : 320.0643 $[M + Na]^+$ (вычислено для $C_{15}H_{11}N_3NaO_4$: 320.0642).

Метил-1-(4-циано-2-нитрофенил)-1H-индазол-3-карбоксилат (3б). Выход 0.299 г (93%), светло-желтый порошок, т. пл. 230–232°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.97 с (3H, CH_3), 7.53 с (1H, Ar), 7.66 с (1H, Ar), 7.76 с (1H, Ar), 8.23 д (1H, Ar, J 8.0 Гц), 8.31 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 8.49 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 8.87 с (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 52.36, 110.80, 112.61, 116.51, 121.97, 123.31, 124.86, 128.90, 129.07, 130.36, 134.11, 138.24, 138.36, 140.48, 144.66, 161.62. Масс-спектр, m/z : 345.0596 $[M + Na]^+$ (вычислено для $C_{16}H_{10}N_4NaO_4$: 345.0594).

Метил-1-(2,4-динитрофенил)-1H-индазол-3-карбоксилат (3в). Выход 0.332 г (97%), желтый порошок, т. пл. 186–189°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.98 с (3H, CH_3), 7.54 т (2H, Ar, J 7.6 Гц), 7.68 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 7.78 д (1H, Ar, J 8.0 Гц), 8.24 д (1H, Ar, J 7.6 Гц), 8.37 д (1H, Ar, J 8.8 Гц), 8.75 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 9.00 с (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 52.28, 110.66, 121.80, 122.00, 123.34, 124.85, 128.85, 129.08, 135.22, 138.57, 140.44, 144.26, 146.65, 161.49. Масс-спектр, m/z : 365.0493 $[M + Na]^+$ (вычислено для $C_{15}H_{10}N_4NaO_6$: 365.0493).

Метил-1-[4-(этоксикарбонил)-2-нитрофенил]-1H-индазол-3-карбоксилат (3г). Выход 0.302 г (82%), светло-желтый порошок, т. пл. 158–161°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.39 т (3H, CH_3 , J 7.2 Гц), 3.97 с (3H, CH_3), 4.43 к (2H, CH_2 , J 7.2 Гц), 7.52 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 7.64 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 7.71 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 8.22 т (2H, Ar, J 8.4 Гц), 8.47 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 8.65 с (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.01, 52.21, 61.95, 110.59, 121.89, 123.23, 124.63, 126.49, 128.66, 128.86, 131.08, 134.07, 134.56, 137.99, 140.51, 144.56, 161.65, 163.33. Масс-спектр, m/z : 392.0850 $[M + Na]^+$ (вычислено для $C_{18}H_{15}N_3NaO_6$: 392.0853).

Метил-1-[4-(трифторметил)-2-нитрофенил]-1H-индазол-3-карбоксилат (3д). Выход 0.328 г (90%), бежевые кристаллы, т. пл. 182–185°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.98 с (3H, CH_3), 7.53 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 7.65 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 7.76 д (1H, Ar, J 8.0 Гц), 8.24 д (1H, Ar, J 8.0 Гц), 8.32 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 8.39 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 8.68 с (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 52.92, 111.33, 122.00, 122.58, 123.92, 125.36, 129.58, 130.82, 131.93, 134.55, 138.83, 145.59, 162.31. Масс-спектр, m/z : 388.0516 $[M + Na]^+$ (вычислено для $C_{16}H_{10}F_3N_3NaO_4$: 388.0516).

Метил-1-[4-(морфолин-4-сульфонил)-2-нитрофенил]-1H-индазол-3-карбоксилат (3е). Выход 0.343 г (77%), желтый порошок, т. пл. 226–230°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.10 с (4H, CH_2), 3.69 с (4H, CH_2), 3.98 с (3H, CH_3), 7.54 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 7.66 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 7.81 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 8.18–8.34 м (3H, Ar), 8.49 с (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 52.29, 110.86, 121.92, 123.26, 124.76, 125.33, 128.87, 129.48, 133.10, 134.25, 135.97, 138.22, 140.57, 144.72, 161.64. Масс-спектр,

m/z : 469.0787 [$M + Na$]⁺ (вычислено для $C_{19}H_{18}N_4NaO_7S$: 469.0788).

Метил-1-(3-нитропиридин-2-ил)-1H-индазол-3-карбоксилат (3ж). Выход 0.229 г (77%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 143–146°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.97 с (3H, CH_3), 7.55 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 7.70 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 7.78–7.89 м (1H, Ar), 8.23 д (1H, Ar, J 8.0 Гц), 8.27 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 8.68 д (1H, Ar, J 8.0 Гц), 8.93 д (1H, Ar, J 4.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 52.36, 113.32, 121.76, 123.52, 124.13, 125.13, 129.14, 135.57, 138.41, 139.51, 139.72, 142.64, 151.82, 161.46. Масс-спектр, m/z : 321.0598 [$M + Na$]⁺ (вычислено для $C_{14}H_{10}N_4NaO_4$: 321.0594).

Метил-1-(5-бром-3-нитро-пиридин-2-ил)-1H-индазол-3-карбоксилат (3з). Выход 0.312 г (83%), светло-оранжевые кристаллы, т. пл. 159–162°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.96 с (3H, CH_3), 7.54 т (1H, Ar, J 7.2 Гц), 7.69 т (1H, Ar, J 8.0 Гц), 8.21 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 8.25 д (1H, Ar, J 8.8 Гц), 9.02 с (1H, Ar), 9.07 с (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 52.37, 117.90, 121.80, 123.53, 125.25, 137.53, 138.74, 139.08, 139.64, 141.44, 161.32. Масс-спектр, m/z : 398.9705 [$M + Na$]⁺ (вычислено для $C_{14}H_9BrN_4NaO_4$: 398.9699).

Общая методика синтеза метил-1-(2-аминоарил)-1H-индазол-3-карбоксилатов 4а–з. К смеси $SnCl_2$ (3.5 ммоль) в конц. HCl (2 мл) и этанола (2 мл) прибавляли соответствующий 1-(2-нитроарил)-1H-индазол-3-карбоксилат **3** (0.01 моль). Реакционную массу перемешивали при 50°C 3–4 ч. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и перекристаллизовывали из смеси этанол–ДМФА.

Метил-1-(2-аминофенил)-1H-индазол-3-карбоксилат (4а). Выход 0.225 г (84%), светло-желтый порошок, т. пл. 128–130°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.96 с (3H, CH_3), 5.13 с (2H, NH_2), 6.72 т (1H, Ar, J 7.2 Гц), 6.96 д (1H, Ar, J 8.0 Гц), 7.20 д (1H, Ar, J 7.6 Гц), 7.26 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 7.34 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 7.41 т (1H, Ar, J 7.2 Гц), 7.50 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 8.18 д (1H, Ar, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 51.75, 111.15, 116.73, 116.93, 121.35, 123.04, 123.48, 127.39, 130.05, 135.76, 140.91, 143.36, 162.32. Масс-спектр, m/z : 290.0908 [$M + Na$]⁺ (вычислено для $C_{15}H_{13}N_3NaO_2$: 290.0900).

Метил-1-(2-амино-4-цианофенил)-1H-индазол-3-карбоксилат (4б). Выход 0.169 г (59%),

светло-желтый порошок, т. пл. 176–182°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.96 с (3H, CH_3), 5.69 с (1H, NH_2), 7.10 д (1H, Ar, J 8.0 Гц), 7.31 с (1H, Ar), 7.38–7.44 м (3H, Ar), 7.53 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 8.19 д (1H, Ar, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 51.91, 111.14, 112.44, 118.67, 118.83, 119.27, 121.52, 123.18, 123.77, 125.89, 127.78, 128.86, 136.55, 140.73, 145.07, 162.20. Масс-спектр, m/z : 315.0856 [$M + Na$]⁺ (вычислено для $C_{16}H_{12}N_4NaO_2$: 315.0852).

Метил-1-(2,4-диаминофенил)-1H-индазол-3-карбоксилат (4в). Выход 0.173 г (61%), белый порошок, т. пл. 176–180°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.95 с (3H, CH_3), 4.67 с (2H, NH_2), 5.20 с (2H, NH_2), 5.98 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 6.11 с (1H, Ar), 6.83 д (1H, Ar, J 8.0 Гц), 7.31 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 7.34–7.41 м (1H, Ar), 7.46 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 8.14 д (1H, Ar, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 51.63, 100.61, 101.02, 104.03, 111.24, 113.73, 121.16, 122.87, 123.22, 127.01, 127.98, 141.29, 144.76, 148.53, 162.42. Масс-спектр, m/z : 305.1014 [$M + Na$]⁺ (вычислено для $C_{15}H_{14}N_4NaO_2$: 305.1009).

Метил-1-[2-амино-4-(этоксикарбонил)фенил]-1H-индазол-3-карбоксилат (4г). Выход 0.299 г (88%), бежевый порошок, т. пл. 130–135°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.35 т (3H, CH_3 , J 6.8 Гц), 3.97 с (3H, CH_3), 4.34 к (2H, CH_2 , J 7.2 Гц), 5.49 с (2H, NH_2), 7.28 д (1H, Ar, J 8.0 Гц), 7.33–7.46 м (3H, Ar), 7.53 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 7.61 с (1H, Ar), 8.20 д (1H, Ar, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 166.17, 162.94, 145.01, 141.44, 136.95, 131.87, 128.40, 128.35, 126.60, 124.37, 123.84, 122.17, 117.84, 117.06, 111.94, 61.49, 52.54, 14.87. Масс-спектр, m/z : 362.1151 [$M + H$]⁺ (вычислено для $C_{18}H_{17}N_3NaO_4$: 362.1111).

Метил-1-[2-амино-4-(трифторметил)фенил]-1H-индазол-3-карбоксилат (4д). Выход 0.195 г (58%), светло-желтый порошок, т. пл. 154–157°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.97 с (3H, CH_3), 4.92 с (2H, NH_2), 6.99 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 7.29 с (1H, Ar), 7.38–7.45 м (3H, Ar), 7.52 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 8.20 д (1H, Ar, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 52.53, 111.82, 112.48, 113.32, 122.17, 123.85, 124.37, 125.86, 126.09, 128.38, 129.35, 130.98, 131.29, 141.52, 145.68, 162.93. Масс-спектр, m/z : 358.0775 [$M + Na$]⁺ (вычислено для $C_{16}H_{12}F_3N_3NaO_2$: 358.0774).

Метил-1-[2-амино-4-(морфолин-4-сульфонил)фенил]-1H-индазол-3-карбоксилат (4е).

Выход 0.337 г (81 %), светло-желтые кристаллы, т. пл. 227–231°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.98 с (4H, Alk), 3.68 с (4H, Alk), 3.98 с (3H, CH_3), 5.75 с (2H, NH_2), 7.00 д (1H, Ar, J 8.0 Гц), 7.35 с (1H, Ar), 7.41–7.57 м (4H, Ar), 8.21 д (1H, Ar, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 45.93, 51.86, 65.35, 111.25, 114.21, 115.00, 121.47, 123.15, 123.73, 125.65, 127.70, 128.52, 135.70, 136.47, 140.78, 145.02, 162.21. Масс-спектр, m/z : 439.1053 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{NaO}_5$: 439.1047).

Метил-1-(3-аминопиридин-2-ил)-1H-индазол-3-карбоксилат (4ж).

Выход 0.183 г (68%), бежевый порошок, т. пл. 145–149°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.99 с (3H, CH_3), 5.96 с (2H, NH_2), 7.20–7.31 м (1H, Ar), 7.40 д (1H, Ar, J 8.0 Гц), 7.46 т (1H, Ar, J 7.2 Гц), 7.57 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 7.86 д. д (1H, Ar, J 4.4, 2.0 Гц), 8.10 д (1H, Ar, J 8.4 Гц), 8.21 д (1H, Ar, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 51.97, 113.86, 121.19, 122.80, 124.17, 124.24, 124.74, 127.81, 135.16, 136.21, 137.91, 140.29, 162.01. Масс-спектр, m/z : 291.0854 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{NaO}_2$: 291.0852).

Метил-1-(3-амино-5-бромпиридин-2-ил)-1H-индазол-3-карбоксилат (4з).

Выход 0.264 г (76%), желтый порошок, т. пл. 176–180°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.99 с (3H, CH_3), 6.23 с (2H, NH_2), 7.47 т (1H, Ar, J 7.6 Гц), 7.54–7.65 м (2H, Ar), 7.92 с (1H, Ar), 8.09 д (1H, Ar, J 8.0 Гц), 8.21 д (1H, Ar, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 52.01, 113.76, 119.06, 121.26, 122.80, 124.32, 125.85, 128.00, 134.74, 135.04, 135.55, 139.34, 140.23, 161.87. Масс-спектр, m/z : 368.9960 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrN}_4\text{NaO}_2$: 368.9958).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шетнев Антон Андреевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4389-461X>

Панова Валерия Анатольевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4775-5326>

Тарасенко Марина Владимировна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5720-2664>

Жмыхова Маргарита Владимировна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9716-1203>

Байков Сергей Валентинович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8912-5816>

Филимонов Сергей Иванович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9903-4099>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00203) с использованием оборудования ресурсных центров «Методы анализа состава вещества» и «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Y.M., Yang J.S., Liu Q.H. // Chem Pharm Bull. 2004. Vol. 52. P. 454. doi 10.1248/cpb.52.454
2. Atta-ur-Rahman Malik S., Hasan S.S., Choudhary M.I., Ni C.-Z., Clardy J. // Tetrahedron Lett. 1995. Vol. 36. P. 1993. doi 10.1016/0040-4039(95)00210-4
3. Fischer J., Ganellin C.R. // John Wiley & Sons. 2006. P. 448. doi 10.1002/3527608001
4. Scott L.J. // Drugs. 2017. Vol. 77. P. 1029. doi 10.1007/s40265-017-0752-y
5. Shen T.Y. // Ann. Rep. Med. Chem. 1968. Vol. 3. P. 215. doi 10.1016/S0065-7743(08)61326-3
6. Gaikwad D.D., Chapollikar A.D., Devkate C.G., Warad K.D., Tayade A.P., Pawar R.P., Domb A.J. // Eur. J. Med. Chem. 2015. Vol. 90. P. 707. doi 10.1016/j.ejmech.2014.11.029
7. Dong J., Zhang Q., Wang Z., Huang G., Li S. // ChemMedChem. 2018. Vol. 13. N 15. P. 1490. doi 10.1002/cmdc.201800253
8. Wan Y.C., He S.Z., Li W., Tang Z.L. // Anti-Cancer Agents Med. Chem. 2018. Vol. 18. P. 1228.
9. Zhang S.G., Liang C.G., Zhang W.H. // Molecules. 2018. Vol. 23. N 11. P. 2783. doi 10.3390/molecules23112783
10. Kim O.S., Jang J.H., Kim H.T., Han S.J., Tsui G.C., Joo J.M. // Org. Lett. 2017. Vol. 19. N 6. P. 1450. doi 10.1021/acs.orglett.7b00410
11. Janardhanan J.C., Mishra R.K., Das G., Sini S., Jayamurthy P., Suresh C. H., Praveen V.K., Manoj N., Babu B.P. // Asian J. Org. Chem. 2018. Vol. 7. P. 2094. doi 10.1002/ajoc.201800413
12. Pakjoo V., Roshani M., Pordel M., Hoseini T. // Arkivoc. 2012. Vol. 9. P. 195. doi 10.3998/ark.5550190.0013.917
13. Cheng Y., Li G., Liu Y., Shi Y., Gao G., Wu D., Lan J., You J. // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138. N 14. P. 4730. doi 10.1021/jacs.5b09241

14. Ding X., Bai J., Wang H., Zhao B., Li J., Ren F. // *Tetrahedron*. 2017. Vol. 73. P. 172. doi 10.1016/j.tet.2016.11.066
15. Zhang R., Liu Z., Peng Q., Zhou Y., Xu L., Pan X. // *Org. Biomol. Chem.* 2018. Vol. 16. P. 1816. doi 10.1039/c8ob00128f
16. Xu L., Du S., Li Z., Tian Z. // *Heterocycles*. 2018. Vol. 96. N 1. P. 74. doi 10.3987/com-17-13826
17. Liang Y., Zhang X., MacMillan D.W.C. // *Nature*. 2018. Vol. 559. P. 83. doi 10.1038/s41586-018-0234-8
18. Antilla J.C., Baskin J.M., Barder T.E., Buchwald S.L. // *J. Org. Chem.* 2004. Vol. 69. N 17. P. 5578. doi 10.1021/jo049658b
19. Gamonal A., Brunet E., Juanes O., Rodriguez-Ubis J.C. // *J. Photochem. Photobiol. (A)*. 2017. Vol. 342. P. 53. doi 10.1016/j.jphotochem.2017.03.037
20. Reddy A.V., Gogireddy S., Dubey P.K., Reddy M.B., Veeresh B. // *J. Chem. Sci.* 2015. Vol. 127. P. 433. doi 10.1007/s12039-015-0792-3
21. Panova V.A., Korsakov M.K., Shetnev A.A., Filimonov S.I. // *Mendeleev Commun.* 2019. Vol. 29. N 1. P. 114. doi 10.1016/j.mencom.2019.01.039
22. Панова В.А., Ивановский С.А., Шетнев А.А., Чиркова Ж.В., Судзиловская Т.Н., Филимонов С.И. // *Изв. АН. Сер хим.* 2020. № 10. С. 1965; Panova V.A., Ivanovskii S.A., Shetnev A.A., Chirkova Zh.V., Sudzilovskaya T.N., Filimonov S.I. // *Russ Chem Bull.* 2020. Vol. 69. P. 1965. doi 10.1007/s11172-020-2986-1
23. Panova V.A., Filimonov S.I., Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Shetnev A. A., Korsakov M.K., Petzer A., Petzer J.P. // *Bioorg. Chem.* 2020. Vol. 108. P. 104563. doi 10.1016/j.bioorg.2020.104563
24. Gierschner J., Park S.Y. // *J. Mater. Chem. (C)*. 2013. Vol. 1. P. 5818. doi 10.1039/C3TC31062K
25. Nishio S., Higashiguchi K., Matsuda K. // *Asian J. Org. Chem.* 2014. Vol. 3. P. 686. doi 10.1002/ajoc.201402024

Synthesis and Photoluminescent Properties of 2-(3-Carboxymethylindazol-1-yl)anilines

A. A. Shetnev^{a,*}, V. A. Panova^a, P. M. Kutuzova^b, M. V. Tarasenko^a, M. V. Zhmykhova^c,
S. V. Baykov^c, and S. I. Filimonov^d

^a K.D. Ushinsky Yaroslavl State Pedagogical University, Yaroslavl, 150000 Russia

^b P.G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

^c Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, 198504 Russia

^d Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, 150023 Russia

*e-mail: a.shetnev@yspu.org

Received April 15, 2021; revised May 11, 2021; accepted May 14, 2021

A two-stage method for the preparation of 2-(3-carboxymethylindazol-1-yl)anilines using the *N*-arylation reaction of 3-carboxymethylindazoles with *o*-nitrohaloarenes and subsequent reduction of nitro-containing intermediates with tin(II) chloride was developed. The experimental results showed that the use of the synthesized compounds as fluorophores in the visible region of the spectrum is promising.

Keywords: heterocycles, *N*-arylation, reduction, photoluminescence