

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-МОРФОЛИНОПРОИЗВОДНЫХ ДИНИТРИЛА ЦИНХОМЕРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. А. И. Ершова^а, М. Ю. Иевлев^а, В. Н. Максимова^а, О. В. Ершов^{а,*}

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

Поступило в редакцию 23 июня 2022 г.

После доработки 9 июля 2022 г.

Принято к печати 10 июля 2022 г.

Разработан способ получения 2-морфолинопроизводных динитрила цинхомероновой кислоты (2-морфолинопиридин-3,4-дикарбонитрилов). Исследованы оптические свойства в растворе и в твердом состоянии. Синтезированные соединения обладают флуоресценцией в растворе и твердом состоянии от синей до зеленой области спектра в зависимости от заместителей в пятом и шестом положениях пиридинового цикла. Установлено, что в бензоле относительный квантовый выход достигает 50%.

Ключевые слова: пиридины, аминопиридины, нуклеофильное замещение, флуоресценция, нитрилы

DOI: 10.31857/S0044460X22120198, **EDN:** MWJLCP

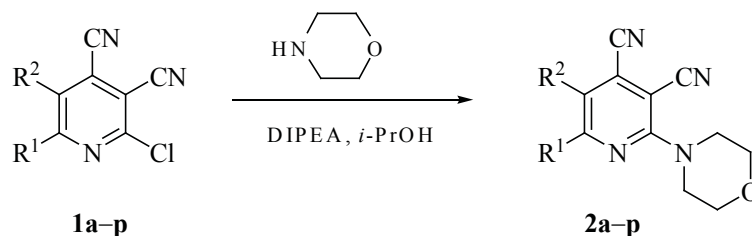
Органические материалы с интенсивной люминесценцией вызывают все больший интерес в связи с их широким спектром применения. Среди всего многообразия флуоресцентных молекул отдельно следует выделить соединения цианопиридинового ряда ввиду их теоретического и практического интереса. Например, они находят применение в фотовольтаике [1–3], светоизлучающих диодах (OLED) [4–7], нелинейно-оптических материалах (NLO) [8, 9], в качестве красителей [10], сенсоров для обнаружения ионов аминов или металлов [11–13].

Среди органических соединений можно выделить три типа фотолюминесцентных веществ. Первый тип – это органические флуоресцентные молекулы, чаще всего с плоскими и полициклическими сопряженными каркасами, которые демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию в разбавленном растворе, но слабую эмиссию в твердом состоянии из-за тушения, вызванного агрегацией (ACQ) [14, 15]. Второй тип – это органические соединения, флуоресценция которых

индуцирована агрегацией (AIE). В этом случае молекулы не излучают или излучают совсем слабо в разбавленном растворе, но флуоресцируют в агрегированном состоянии [16–18]. Значительно реже встречаются молекулы третьего типа, флуорофоры с сильной эмиссией как в растворе, так и в твердом состоянии (dual-state emission, DSE). ACQ и AIE-эффекты значительно ограничивают практическое применение люминесцентных материалов в области оптоэлектронных устройств. DSE-Молекулы являются более универсальными и, вследствие этого, находят более широкое применение [19–24].

Ранее нами было показано, что соединения с базовым фрагментом динитрила цинхомероновой кислоты проявляют флуоресцентные свойства как в растворах, так и в твердом состоянии [21–23]. Например, были получены производные 2-(пирролидин-1-ил)-, 2-(пиперидин-1-ил)- и 2-(азепан-1-ил)-пиридин-3,4-дикарбонитрила относительный квантовый выход которых в неполярных растворителях достигал 80%, а в твердом виде – 79% [21].

Схема 1.



$R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}$ (**a**), $R^1 = R^2 = \text{Me}$ (**б**), $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{Et}$ (**в**), $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_3$ (**г**),
 $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_4$ (**д**), $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_5$ (**е**), $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_6$ (**ж**), $R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_{10}$ (**з**),
 $R^1 = c\text{-Pr}, R^2 = \text{H}$ (**и**), $R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{H}$ (**к**), $R^1 = 3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3, R^2 = \text{H}$ (**л**),
 $R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{Me}$ (**м**), $R^1 = R^2 = \text{Ph}$ (**н**), $R^1 = 4\text{-(MeO)C}_6\text{H}_4, R^2 = \text{Me}$ (**о**),

$R^1 = \text{фур-2-ил}, R^2 = \text{H}$ (**п**), $R^1 + R^2 =$
(р).

С целью получения новых соединений с уникальным свойством эффективно флуоресцировать в растворе и в твердом состоянии (DSE) были разработаны способ получения новых производных динитрила цинхомероновой кислоты – 2-морфолинопиридин-3,4-дикарбонитрилов. Метод синтеза основан на взаимодействии производных

2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрила **1a-p** [25] и морфолина в присутствии диизопропилэтиламина (DIPEA) в среде изопропилового спирта (схема 1). Выход целевых соединений **2** составил 69–97%.

В первую очередь были изучены сольватохромные свойства синтезированных 2-морфолинопиридин-3,4-дикарбонитрилов **2a-p** на примере со-

Таблица 1. Сольватохромные свойства 5-метил-2-морфолино-6-фенилпиридин-3,4-дикарбонитрила **2м**

Растворитель	$\lambda_{\text{abs}}, \text{нм}^{\text{a}}$	$\epsilon, \text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{em}}, \text{нм}^{\text{б}}$	Стоксов сдвиг		$\Phi_{\text{F}}, \%^{\text{в}}$
				нм	см^{-1}	
Бензол	383	5200	455	72	4132	25
	281	19860				
Дихлорметан	385	7980	469	84	4652	16
	280	35240				
1,4-Диоксан	380	6120	477	97	5351	15
	280	27840				
AcOEt	380	4220	478	98	5395	11
	280	19660				
MeCN	380	4780	491	111	5949	2
	280	22260				
EtOH	380	4820	490	110	5908	0.5
	280	21720				
ДМФА	385	3940	490	105	5566	0.1
	280	18300				

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

^б Спектры фотолюминесценции растворов с концентрацией 10^{-6} М. ($\lambda_{\text{возб}} 425$ нм).

^в Относительный квантовый выход был измерен с использованием раствора сульфата хинина в 0.05 М. H_2SO_4 ($\lambda_{\text{возб}} 350$ нм).

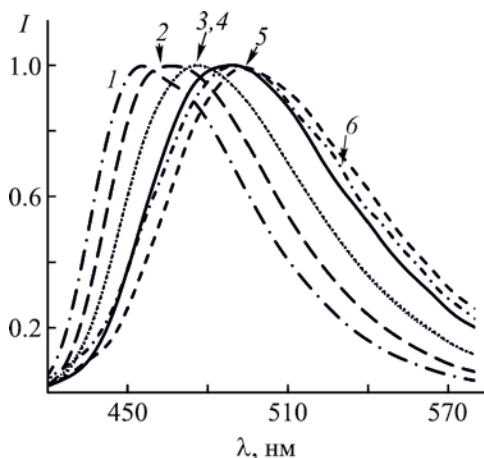


Рис. 1. Нормализованные спектры флуоресценции **2м** в различных растворителях. 1 – бензол, 2 – дихлорметан, 3 – диоксан, 4 – AcOEt, 5 – MeCN, 6 – EtOH, 7 – ДМФА.

единения **2м** (табл. 1, рис. 1). Было установлено, что его растворы являются практически бесцветными и характеризуются максимумами оптического поглощения при 280–281 и 380–385 нм, которые не испытывают значительного влияния от смены растворителя. В свою очередь, полоса флуоресценции соединения **2м** смещается bathochромно с увеличением полярности среды. Так, максимум флуоресценции в бензоле находится при 455 нм, а в ДМФА – при 490 нм, что соответствует изменению окраски свечения с синей на сине-зеленую. Причем с ростом полярности среды также снижается эффективность фотолуминесценции. Относительный квантовый выход испускания (Φ_F) в неполярном бензоле составил 25%, в то время как в полярных этаноле и ДМФА он составил менее 1%. Большой Stokes сдвиг (72–111 нм), который также увеличивается при переходе от неполярных растворителей к полярным свидетельствует о реализации внутримолекулярного переноса заряда в возбужденном состоянии от электронодонорного фрагмента на акцепторные нитрильные группы.

Исследование структурного обрамления соединений **2** показало, что заместители в пятом и шестом положениях пиридинового цикла оказывают

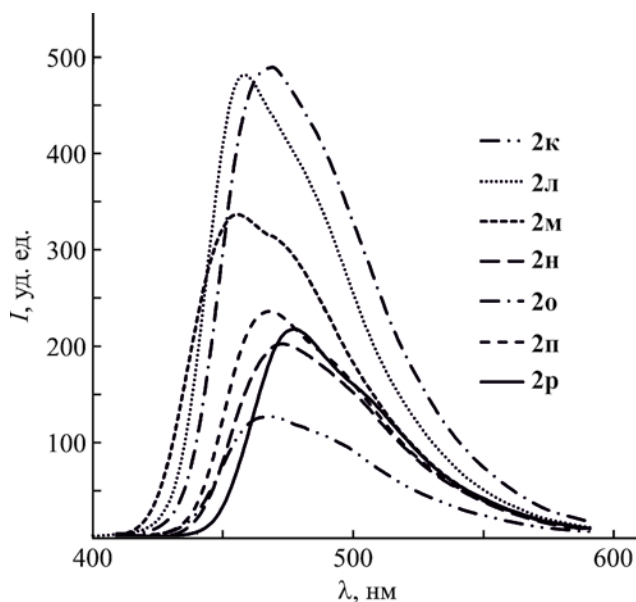


Рис. 2. Спектры флуоресценции в бензоле соединений **2к-р**, содержащих ароматические заместители.

незначительное влияние на спектры поглощения (табл. 2). Большинство соединений характеризуется двумя выраженными максимумами при 280–282 и 375–383 нм, и только введение ароматического заместителя приводит к bathochромному смещению длинноволновой полосы до 396–408 нм. Область испускания данных соединений варьируется от 447 до 477 нм, что соответствует синей и сине-зеленой фотолуминесценции. Наибольший квантовый выход флуоресценции 38–50% был отмечен для производных **2г-з, р**, содержащих аннелированный циклический фрагмент, что может быть связано с повышением конформационной жесткости молекул и уменьшением вероятности безызлучательной релаксации. Это предположение также подтверждается меньшими значениями квантовых выходов 18–24% для производных **2а-в**, содержащих алкильные фрагменты. Арилсодержащие производные **2к-п** характеризуются промежуточной эффективностью флуоресценции 25–47%, однако смещенной в более длинноволновую область (рис. 2). Сочетание ароматического фрагмента в шестом положении пиридиновой системы, который пространственно зафиксирован с помощью циклического фрагмента в соединении **2р** приво-

Таблица 2. Спектрально-флуоресцентные свойства соединений **2а–р** в бензоле

№	λ_{abs} , нм ^а	ϵ , М. ⁻¹ ·см ⁻¹	λ_{em} , нм ^б	Стоксов сдвиг		Φ_F , % ^в
				нм	см ⁻¹	
2а	375	4840	453	78	4592	18
	281	20160				
2б	377	5100	459	82	4739	21
	280	26500				
2в	382	3660	455	73	4200	24
	281	15720				
2г	389	6040	459	70	3920	50
	282	22700				
2д	380	4780	455	75	4338	46
	281	23420				
2е	381	3760	453	72	4172	48
	284	15000				
2ж	384	3960	455	71	4064	49
	281	16580				
2з	384	6640	457	73	4160	38
	280	27620				
2и	378	6240	447	69	4084	19
	281	23920				
2к	396	4940	468	72	3885	26
	292	17780				
	404	11400				
2л	351	7680	458	54	2918	31
	278	14740				
2м	383	5200	455	72	4132	25
	281	19860				
2н	402	7660	473	71	3734	26
	297	28880				
	394	7200				
2о	322	8340	469	75	4059	41
	287	17460				
	402	8460				
2п	382	12340	468	66	3508	14
	298	14120				
2р	408	8220	477	69	3545	47
	297	19460				

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

^б Спектры фотолюминесценции растворов с концентрацией 10^{-6} М. ($\lambda_{\text{возб}}$ 425 нм).

^в Относительный квантовый выход был измерен с использованием раствора сульфата хирина в 0.05 М. H_2SO_4 ($\lambda_{\text{возб}}$ 350 нм).

дит к наибольшему сдвигу полосы флуоресценции и достаточно высокой интенсивности испускания.

Спектры флуоресценции соединений **2** были также зарегистрированы в порошке при комнатной температуре (табл. 3, рис. 3, 4). Установлено, что

синтезированные соединения обладают интенсивной фотолюминесценцией в сине-зеленой области спектра с максимумами в диапазоне 463–529 нм, для инициации которой может использоваться как УФ, так и коротковолновое видимое облучение.

Таблица 3. Спектрально-люминесцентные характеристики соединений **2а–р** в твердом виде

№	$\lambda_{\text{эм}}, \text{нм}^{\text{а}}$	$I_{\text{отн}}, \text{уд. ед.}$	№	$\lambda_{\text{эм}}, \text{нм}^{\text{а}}$	$I_{\text{отн}}, \text{уд. ед.}$
2а	506	228	2и	463	563
2б	483	694	2к	497	662
2в	479	343	2л	491	169
2г	509	112	2м	479	599
2д	489	436	2н	513	306
2е	470	568	2о	498	346
2ж	468	860	2п	513	30
2з	481	335	2р	529	471

^а Спектры фотолюминесценции зарегистрированы при длине волны возбуждения 450 нм.

Спектры возбуждения являются сплошными и характеризуются наличием двух выраженных максимумов в области 330–360 и 420–470 нм. Подробный анализ полос испускания выявил, что прямая корреляция между положением максимума флуоресценции и природой электронных эффектов заместителей при пиридиновом цикле в положениях C^5 и C^6 отсутствует. Более значительную роль, судя по всему, играет стерический фактор. Так, молекулы, характеризующиеся более плоским строением, обладают самым длинноволновым испусканием, по всей видимости из-за возможности формирования стопок и более эффективного ме-

жмолекулярного π -стекинга, по сравнению с молекулами с пространственно-объемными заместителями **2е–и**, а также соединениями с ароматическим фрагментами в шестом положении, которые частично или полностью выведены из сопряжения влиянием вицинально-расположенного фрагмента (**2м**, **о**). Для таких соединений межмолекулярная агрегация затрудняется, что приводит к более коротковолновой твердофазной флуоресценции в схожей области с раствором. Присутствие донорной метоксигруппы в ароматическом фрагменте, находящемся в шестом положении пиридинового цикла смещает полосу испускания батохромно по

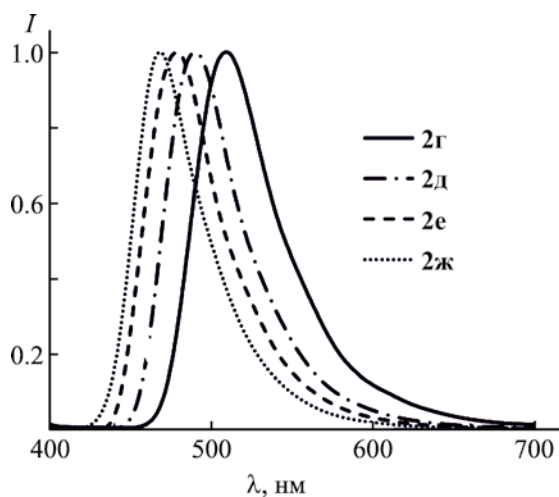


Рис. 3. Нормализованные спектры флуоресценции соединений **2г–ж**, содержащих аннелированные к пиридину циклические фрагменты различного размера, в порошке.

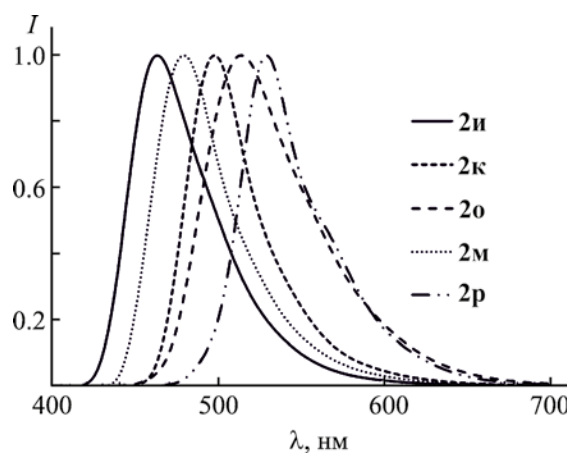


Рис. 4. Нормализованные спектры флуоресценции соединений **2и, к, о, м, р**, содержащих ароматический или циклопропильный заместитель, в порошке.

сравнению с незамещенным 6-фенилпиридинпроизводным. С увеличением размера сочлененного с пиридином цикла отмечается небольшое гипсохромное смещение полосы фотолюминесценции. Так производное циклопента[*b*]пиридина **2г** флуоресцирует при 509 нм, тетрагидрохинолиновое производное **2д** – при 489 нм, циклогепта[*b*]пиридин **2е** и циклоокта[*b*]пиридин **2ж** – при 470 и 468 нм соответственно (рис. 3).

Таким образом, был разработан способ получения новых производных 2-морфолинопиридин-3,4-дикарбонитрила и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства. Получены соединения, обладающие уникальным свойством эффективно флуоресцировать в растворе и твердом состоянии (DSE).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле) на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-2201. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500 [500.13 (^1H), 125.76 МГц (^{13}C)], растворитель – ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры снимали на приборе Shimadzu GCMS-QP2020 (энергия ионизирующих электронов – 70 эВ). Элементный анализ выполняли на CHN-анализаторе FlashEA 1112 CHN. Контроль протекания реакций и чистоты синтезированных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ (проявление с помощью УФ облучения, парами иода, термическим разложением). Температуры плавления веществ определяли на приборе Opti-Melt MPA100. Спектры поглощения снимали на приборе Agilent Cary 60 UV-Vis Spectrophotometer. Спектры флуоресценции регистрировали на приборе Agilent Cary Eclipse.

6-Метил-2-морфолинопиридин-3,4-дикарбонитрил (2а). 2-Хлорпиридин **1а** (0.01 моль) суспендировали в 5 мл *i*-PrOH, затем по каплям добавляли морфолин (0.011 моль) и DIPEA (0.011 моль). Реакционную смесь перемешивали 24 ч при комнатной температуре. После завершения реакции (контроль ТСХ) смесь охлаждали и выпавший в осадок продукт отфильтровывали, промывали ледяной водой и *i*-PrOH. Полученный продукт перекристаллизовывали из *i*-PrOH.

Выход 82%, т. пл. 175–176°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2214 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.45 с (3H, CH_3), 3.69–3.74 м [8H, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$], 7.32 с (1H, CH_{py}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 228 (63) [M]⁺. Найдено, %: С 63.15; Н 5.30; N 24.55. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 63.04; Н 5.27; N 24.49.

Соединения **2б–р** получали аналогично.

5,6-Диметил-2-морфолинопиридин-3,4-дикарбонитрил (2б). Выход 94%, т. пл. 155–156°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2218 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.34 с (3H, CH_3), 2.47 с (3H, CH_3), 3.64–3.67 м [4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$], 3.69–3.72 м [4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 242 (52) [M]⁺. Найдено, %: С 64.45; Н 5.82; N 23.13. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 64.52; Н 5.78; N 23.17.

6-Метил-2-морфолино-5-этилпиридин-3,4-дикарбонитрил (2в). Выход 92%, т. пл. 136–137°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.14 т (3H, CH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.5 Гц), 2.52 с (3H, CH_3), 2.73 к (2H, CH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.5 Гц), 3.64–3.68 м [4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$], 3.69–3.73 м [4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 256 (40) [M]⁺. Найдено, %: С 65.61; Н 6.29; N 21.86. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 65.55; Н 6.32; N 21.71.

2-Морфолино-6,7-дигидро-5H-циклопента[*b*]пиридин-3,4-дикарбонитрил (2г). Выход 96%, т. пл. 133–134°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2211 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.20–2.25 м (2H, CH_2), 2.92–2.98 м (4H, CH_2), 3.63–3.66 м [4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$], 3.70–3.73 м [4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 254 (43) [M]⁺. Найдено, %: С 66.13; Н 5.55; N 22.03. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 66.06; Н 5.58; N 21.97.

2-Морфолино-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3,4-дикарбонитрил (2д). Выход 92%, т. пл. 146–147°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2212 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.77–1.82 м (4H, CH_2), 2.76–2.79 м (4H, CH_2), 3.60–3.63 м [4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$], 3.69–3.72 м [4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 268 (28) [M]⁺. Найдено, %: С 67.15; Н 6.01; N 20.88. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 67.20; Н 5.97; N 20.93.

2-Морфолино-6,7,8,9-тетрагидро-5H-циклопента[*b*]пиридин-3,4-дикарбонитрил (2е). Выход 82%, т. пл. 138–139°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2211 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.60–

1.64 м (4Н, CH₂), 1.79–1.83 м (2Н, CH₂), 2.89–2.92 м (2Н, CH₂), 2.94–2.97 м (2Н, CH₂), 3.66–3.69 м [4Н, O(CH₂)₄N], 3.6–3.72 м [4Н, O(CH₂)₄N]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 282 (34) [M]⁺. Найдено, %: С 68.06; Н 6.43; N 19.84. C₁₆H₁₈N₄O. Вычислено, %: С 67.94; Н 6.39; N 19.89.

2-Морфолино-5,6,7,8,9,10-гексагидроциклоокта[б]пиридин-3,4-дикарбонитрил (2ж). Выход 87%, т. пл. 154–155°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2217 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.35–1.38 м (4Н, CH₂), 1.66–1.71 м (4Н, CH₂), 2.88–2.91 м (4Н, CH₂), 3.66–3.69 м [4Н, O(CH₂)₄N], 3.70–3.73 м [4Н, O(CH₂)₄N]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 296 (47) [M]⁺. Найдено, %: С 68.90; Н 6.80; N 18.90. C₁₇H₂₀N₄O. Вычислено, %: С 68.82; Н 6.81; N 18.95.

2-Морфолино-5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-декагидроциклододека[б]пиридин-3,4-дикарбонитрил (2з). Выход 69%, т. пл. 137–138°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2222 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.25–1.45 м (10Н, CH₂), 1.46–1.56 м (2Н, CH₂), 1.63–1.69 м (2Н, CH₂), 1.75–1.82 м (2Н, CH₂), 2.70–2.76 м (2Н, CH₂), 2.78–2.83 м (2Н, CH₂), 3.69–3.74 м [8Н, O(CH₂)₄N]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 352 (14) [M]⁺. Найдено, %: С 71.56; Н 8.01; N 15.90. C₂₁H₂₈N₄O. Вычислено, %: С 71.49; Н 7.96; N 15.98.

2-Морфолино-6-циклопропилпиридин-3,4-дикарбонитрил (2и). Выход 79%, т. пл. 179–180°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2218 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.01–1.14 м (4Н, CH₂), 2.11–2.19 м (1Н, CH), 3.65–3.71 м [8Н, O(CH₂)₄N], 7.41 с (1Н, CH_{Py}). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 12.0, 17.5, 47.5, 65.7, 89.6, 115.1, 115.2, 115.9, 125.5, 159.2, 168.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 254 (29) [M]⁺. Найдено, %: С 66.13; Н 5.55; N 22.03. C₁₄H₁₄N₄O. Вычислено, %: С 66.20; Н 5.58; N 21.97.

2-Морфолино-6-фенилпиридин-3,4-дикарбонитрил (2к). Выход 88%, т. пл. 200–201°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2210 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 3.75–3.79 м [4Н, O(CH₂)₄N], 3.82–3.85 м [4Н, O(CH₂)₄N], 7.52–7.57 м (3Н, Ph), 8.09 с (1Н, CH_{Py}), 8.17–8.20 м (2Н, Ph). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 290 (56) [M]⁺. Найдено, %: С 70.33; Н 4.86; N 19.30. C₁₇H₁₄N₄O. Вычислено, %: С 70.26; Н 4.88; N 19.34.

6-(3,4-Диметоксифенил)-2-морфолинопиридин-3,4-дикарбонитрил (2л). Выход 84%,

т. пл. 215–216°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2209 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 3.75–3.78 м [4Н, O(CH₂)₄N], 3.79–3.82 м [4Н, O(CH₂)₄N], 3.84 с (3Н, CH₃O), 3.86 с (3Н, CH₃O), 7.10 д (1Н, C₆H₃, ³J_{HH} 8.5 Гц), 7.72 д (1Н, C₆H₃, ⁴J_{HH} 2.1 Гц), 7.82 д. д (1Н, C₆H₃, ³J_{HH} 8.5, ⁴J_{HH} 2.1 Гц), 8.11 с (1Н, CH_{Py}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 350 (34) [M]⁺. Найдено, %: С 65.13; Н 5.18; N 15.99. C₁₉H₁₈N₄O₃. Вычислено, %: С 65.19; Н 5.20; N 15.95.

5-Метил-2-морфолино-6-фенилпиридин-3,4-дикарбонитрил (2м). Выход 97%, т. пл. 134–135°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2207 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.41 с (3Н, CH₃), 3.68–3.71 м [4Н, O(CH₂)₄N], 3.71–3.73 м [4Н, O(CH₂)₄N], 7.51–7.54 м (3Н, Ph), 7.61–7.64 м (2Н, Ph). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 304 (57) [M]⁺. Найдено, %: С 71.04; Н 5.30; N 18.41. C₁₈H₁₆N₄O. Вычислено, %: С 70.99; Н 5.27; N 18.46.

2-Морфолино-5,6-дифенилпиридин-3,4-дикарбонитрил (2н). Выход 87%, т. пл. 223–224°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2215 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 3.75–3.80 м [4Н, O(CH₂)₄N], 3.80–3.85 м [4Н, O(CH₂)₄N], 7.23–7.32 м (6Н, 2Ph), 7.37–7.41 м (2Н, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 47.7, 65.8, 92.2, 114.6, 115.9, 127.7, 127.9, 128.5, 128.6, 128.7, 129.3, 129.6, 130.1, 134.8, 137.7, 157.8, 159.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 366 (70) [M]⁺. Найдено, %: С 75.39; Н 4.95; N 15.29. C₂₃H₁₈N₄O. Вычислено, %: С 75.28; Н 4.91; N 15.32.

5-Метил-6-(4-метоксифенил)-2-морфолинопиридин-3,4-дикарбонитрил (2о). Выход 95%, т. пл. 175–176°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2202 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.42 с (3Н, CH₃), 3.66–3.69 м [4Н, O(CH₂)₄N], 3.70–3.73 м [4Н, O(CH₂)₄N], 3.82 с (3Н, CH₃O), 7.05 д (2Н, C₆H₄, ³J_{HH} 8.8 Гц), 7.61 д (2Н, C₆H₄, ³J_{HH} 8.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 18.3, 48.3, 55.8, 66.3, 92.2, 114.2, 115.2, 116.4, 124.5, 127.8, 130.6, 131.4, 157.9, 160.9, 161.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 334 (45) [M]⁺. Найдено, %: С 68.25; Н 5.43; N 16.76. C₁₉H₁₈N₄O₂. Вычислено, %: С 68.17; Н 5.41; N 16.80.

2-Морфолино-6-(фуран-2-ил)пиридин-3,4-дикарбонитрил (2п). Выход 71%, т. пл. 120–121°C (разл.) (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2207 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 3.73–3.76 м [4Н, O(CH₂)₄N], 3.78–3.81 м [4Н, O(CH₂)₄N], 6.76 д. д (1Н, Fu, ³J_{HH} 3.5, ⁴J_{HH} 1.6 Гц), 7.45 д (1Н, Fu, ³J_{HH}

3.5 Гц), 7.71 с (1H, CH₂), 8.01 д (1H, Fu, ⁴J_{HH} 1.6 Гц). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 280 (31) [M]⁺. Найдено, %: С 64.28; Н 4.32; N 19.99. С₁₅Н₁₂Н₄О₂. Вычислено, %: С 64.21; Н 4.29; N 20.03.

2-Морфолино-5,6-дегидробензо[*h*]хинолин-3,4-дикарбонитрил (2р). Выход 92%, т. пл. 314–315°C (*i*-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2217 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.93–3.03 (4H, 2CH₂), 3.72–3.80 м [8H, O(CH₂)₄N], 7.35–7.43 м (2H, C₆H₄), 7.45–7.49 м (1H, C₆H₄), 8.15–8.19 м (1H, C₆H₄). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 316 (87) [M]⁺. Найдено, %: С 72.13; Н 5.10; N 17.71. С₁₉Н₁₆Н₄О. Вычислено, %: С 72.18; Н 5.09; N 17.74.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ершова Анастасия Игоревна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4095-6122>

Иевлев Михаил Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0741-2254>

Максимова Вероника Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1612-086X>

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства образования и науки России (проект № 0849-2020-0003).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. You J., Lo M.-F., Liu W., Ng T.-W., Lai S.-L., Wang P., Lee C.-S. // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. N 11. P. 5107. doi 10.1039/C2JM15287H
2. Ooyama Y., Inoue S., Nagano T., Kushimoto K., Ohshita J., Itae I., Komaguchi K., Harima Y. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. N 32. P. 7429. doi 10.1002/anie.201102552
3. Вербицкий Е.В., Слепухин П.А., Субботина Ю.О., Валова М.С., Щепочкин А.В., Чепракова Е.М., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н. // *ХГС. Т. 50. № 6.* С. 883; Verbitskiy E.V., Slepukhin P.A., Subbotina Y.O., Valova M.S., Schepochkin A.V., Cheprakova E.M., Rusinov G.L., Charushin V.N. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2014. Vol. 50. N 6. P. 814. doi 10.1007/s10593-014-1536-x
4. Liu W., Chen Z., Zheng C.-J., Liu X.-K., Wang K., Li F., Dong Y.-P., Ou X.-M., Zhang X.-H. // *J. Mater. Chem. (C)*. 2015. Vol. 3. N 34. P. 8817. doi 10.1039/C5TC01415H
5. Li W., Li J., Liu D., Li D., Wang F. // *CS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8. N 33. P. 21497. doi 10.1021/acsami.6b04395
6. You J., Lai S.-L., Liu W., Ng T.-W., Wang P., Lee C.-S. // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. N 18. P. 8922. doi 10.1039/C2JM00078D
7. Li N., Wang P., Lai S.-L., Liu W., Lee C.-S., Lee S.-T., Liu Z. // *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. N 4. P. 527. doi 10.1002/adma.200902430
8. Janjua M.R.S.A., Guan W., Yan L., Su Z.-M., Karim A., Akbar J. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 2020. N 22. P. 3466. doi 10.1002/ejic.201000428
9. Indirapriyadharshini V.K., Ramamurthy P., Raghukumar V., Ramakrishnan V.T. // *Spectrochimica Acta (A)*. 2002. Vol. 58. N 8. P. 1535. doi 10.1016/S1386-1425(01)00616-3
10. Bowman M.D., Jacobson M.M., Blackwell H.E. // *Org. Lett.* 2006. Vol. 8. N 8. P. 1645. doi 10.1021/ol0602708
11. Ershov O.V., Chumikhin S.S., Ievlev M.Y., Belikov M.Y., Tafeenko V.A. // *CrystEngComm*. 2019. Vol. 21. N 36. P. 5500. doi 10.1039/C9CE01089K
12. Koner R.R., Sinha S., Kumar S., Nandi C.K., Ghosh S. // *Tetrahedron Lett.* 2012. Vol. 53. N 18. P. 2302. doi 10.1016/j.tetlet.2012.02.094
13. Yan J., Li J., Hao P., Qiu F., Liu M., Zhang Q., Shi D. // *Dyes Pigm.* 2015. Vol. 116. P. 97. doi 10.1016/j.dyepig.2015.01.005
14. Förster T., Kasper K. // *Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1955. Vol. 59. N 10. P. 976. doi 10.1002/bbpc.19550591018
15. Qi J., Hu X., Dong X., Lu Y., Lu H., Zhao W., Wu W. // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2019. Vol. 143. P. 206. doi 10.1016/j.addr.2019.05.009
16. Mei J., Nelson L. C., Leung N.L.C., Kwok R.T.K., Jacky W.Y., Lam J.W.Y., Tang B.Z. // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115. N 21. P. 11718. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00263
17. Suman G.R., Pandey M., Chakravarthy A.S.J. // *Mater. Chem. Front.* 2021. Vol. 5. N 4. P. 1541. doi 10.1039/D0QM00825G
18. Zhao Z., Zhang H., Lam J.W.Y., Tang B.Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. Vol. 59. N 25. P. 9888. doi 10.1002/anie.201916729
19. Belmonte-Vázquez J.L., Amador-Sánchez Y.A., Rodríguez-Cortés L.A., Rodríguez-Molina B. // *Chem.*

- Mater. 2021. Vol. 33. N 18. P. 7160. doi 10.1021/acs.chemmater.1c02460
20. Ershova A.I., Alekseeva A.U., Ershov O.V., Ievlev M.Y., Bardasov I.N. // *Dyes Pigm.* 2022. Vol. 197. P. 109914. doi 10.1016/j.dyepig.2021.109914
21. Ershova A.I., Ievlev M.Y., Maksimova V.N., Belikov M.Y., Ershov O.V. // *ChemistrySelect.* 2020. Vol. 5. N 24. P. 7243. doi 10.1002/slct.202001710
22. Ershov O.V., Ievlev M.Y., Belikov M.Y., Naidenova A.I., Maksimova V.N., Tafeenko V.A. // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. N 55. P. 34886. doi 10.1039/C7RA06217F
23. Ershov O.V., Shishlikova M.A., Ievlev M.Y., Belikov M.Y., Maksimova V.N. // *Tetrahedron.* 2019. Vol. 75. N 34. P. 130465. doi 10.1016/j.tet.2019.130465
24. Yu F., Zhao H., Li Y., Xia G., Wang H. // *Mater. Chem. Front.* 2022. Vol. 6. N 2. P. 155. doi 10.1039/D1QM01306H
25. Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu., Lipin K.V., Naydenova A.I., Tafeenko V.A. // *RSC Advances.* 2016. Vol. 6. N 85. P. 82227. doi 10.1039/C6RA16787J

Synthesis and Optical Properties of 2-Morpholinocinchomeric Dinitrile Derivatives

A. I. Ershova^a, M. Yu. Ievlev^a, V. N. Maksimova^a, and O. V. Ershov^{a,*}

^a I.N. Ulyanov Chuvash State University, Cheboksary, 428015 Russia

*e-mail: oleg.ershov@mail.ru

Received June 23, 2022; revised July 9, 2022; accepted July 10, 2022

A method for the preparation of 2-morpholinocinchomeric dinitrile derivatives (2-morpholinopyridine-3,4-dicarbonitriles) was developed. The optical properties of the obtained products were investigated both in solution and the solid state. It was found that the synthesized compounds exhibit fluorescence both in solution and the solid state from the blue to green region of the spectrum, depending on the substituents at the fifth and sixth positions of the pyridine ring. It was found that the relative quantum yield in benzene reaches 50%.

Keywords: pyridines, aminopyridines, nucleophilic substitution, fluorescence, nitriles