

СИНТЕЗ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ С ПИРИДИНОМ, СОДЕРЖАЩИМ ТЕТРАЦИАНОБУТАДИЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

© 2023 г. С. С. Чунихин¹, О. В. Ершов^{1,*}

¹ Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова, Московский пр. 15, Чебоксары, 428015 Россия
*e-mail: oleg.ershov@mail.ru

Поступило в редакцию 19 марта 2023 г.
После доработки 10 мая 2023 г.
Принято к печати 11 мая 2023 г.

Разработан способ получения шести новых солей на основе циклических аминов и пиридином, содержащим тетрацианобутадиеновый фрагмент, – 2-(дицианометилиден)-5-метил-6-фенил-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрилом, выступающим в качестве органического аниона. Были охарактеризованы корреляции между параметрами твердофазного испускания синтезированных соединений и строением входящего в состав катиона.

Ключевые слова: нитрилы, полицианосоединения, пиридин, флуоресценция

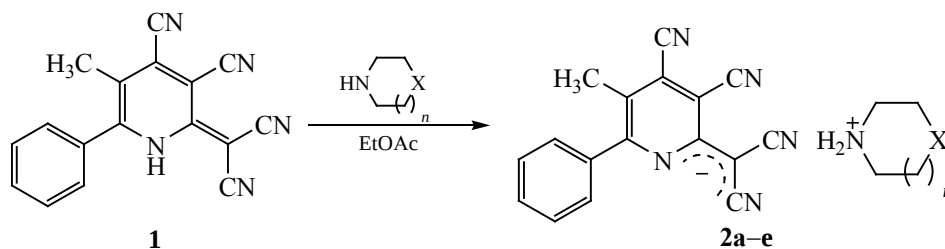
DOI: 10.31857/S0044460X23060070, **EDN:** FLDXQN

В настоящее время циклические амины находят широкое применение в различных областях современной науки. Так производные пирролидина, пиперидина и азепана, отличающиеся размером цикла, используются для создания ионных жидкостей [1–5], а также солей, которые находят применение в качестве агентов, обладающих антибактериальной [6] и антиоксидантной активностью [7, 8], сенситизаторов для ячеек Гретцеля [9], электролитов в составе литиевых батарей [10] и суперконденсаторов [11, 12]. Шестичленные амины, содержащие дополнительный гетероатом, такие как морфолин, тиоморфолин и пиперазин используются также при создании ионных жидкостей [13, 14, 15], нелинейно-оптических материалов [16], агентов для визуализации тканей миокарда [17], а также при фотодинамической терапии раковых клеток [18]. Циклические амины часто применяются в качестве реагента или катализатора [19–21]. В связи с активными темпами их использования в различных сферах разработка

методов их идентификации является актуальным направлением исследования. В настоящее время известны подходы, на основе электрохимического определения пиперидина с использованием материалов на основе наностержней из оксида цинка [22, 23] или полимеров 3,4-этилендиокситиофена и стиролсульфоната [24]. Для определения морфолина используют электрохимический подход, с применением графеновых нанотрубок [25], или угольных электродов, созданных методом трафаретной печати [26, 27].

Ранее нами предложен способ получения пиридинов, содержащих тетрацианобутадиеновый фрагмент (4-CN-TCPy), – 2-(дицианометилиден)-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрилов [28]. Было показано, что соответствующее 6-фенил-5-метилпроизводное TSPy легко образует соли с этиламинами [29] и металлами IА группы [30], при этом их твердотельная фотолюминесценция напрямую зависит от катиона. На основе получен данных был предложен способ идентифи-

Схема 1.



X = CH₂, n = 0 (**a**), 1 (**б**), 2 (**в**); X = O, n = 1 (**г**); X = S, n = 1 (**д**); X = NH, n = 1 (**е**).

кации паров этиламинов с помощью специальных тест-трубок [29]. В связи с этим в настоящем исследовании были изучены возможности спектрофлуориметрического определения циклических аминов при помощи анализа твердофазной флуоресценции солей соответствующих аминов, содержащих ТСПу в качестве органического аниона.

Реакцию 2-(дидианометилен)-5-метил-6-фенил-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрила **1** [28] с циклическими аминами проводили при комнатной температуре в среде этилацетата в течение

1–5 мин. Выход целевых соединений **2a–e** составил 84–96% (схема 1).

Полученные соли **2a–e** представляют собой окрашенные кристаллические вещества, обладающие твердофазной флуоресценцией (табл. 1). Спектры флуоресценции соединений **2** были зарегистрированы в порошке при комнатной температуре. Было обнаружено, что в ряду солей, содержащих циклические амины в качестве катиона **2a–в**, увеличение размера цикла приводит к закономерному гипсохромному смещению максимумов ис-

Таблица 1. Данные по твердофазной флуоресценции соединений **2a–e**

Соединение	Катион	λ_{em}^a , нм	Интенсивность, у.е.
2a		607	45
2б		601	41
2в		597	38
2г		613	12
2д		585	24
2е		538	254

^a Максимум испускания твердофазной флуоресценции.

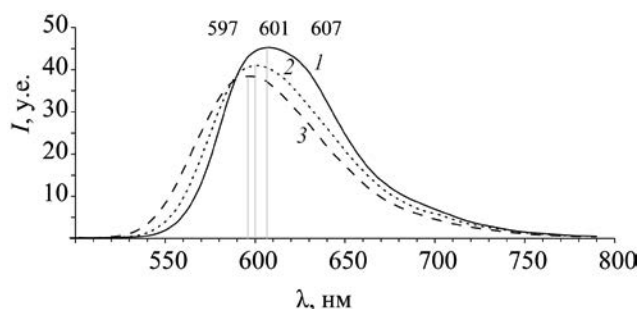


Рис. 1. Спектры твердофазной флуоресценции соединений **2а–в** (1–3).

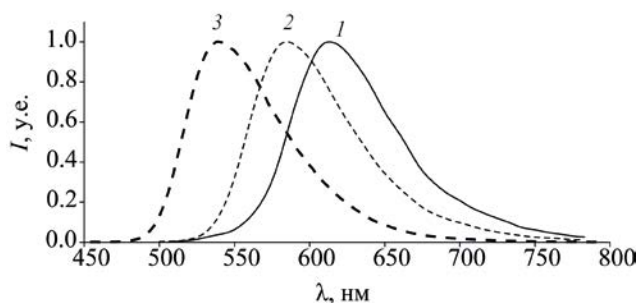


Рис. 2. Нормализованные спектры твердофазной флуоресценции соединений **2г–е** (1–3).

пускания (на 6 и 4 нм), сопровождающимся слабо выраженным гипохромным эффектом (табл. 1, рис. 1). Наряду с этим было обнаружено, что внедрение гетероатома в структуру катиона может приводить к значительным изменениям в расположении максимумов испускания, а также интенсивности флуоресценции солей. Так, для солей **2г–е**, содержащих в качестве катиона морфолин, тиоморфолин и пиперазин, максимумы испускания равны 613, 585 и 538 нм соответственно (табл. 1, рис. 2). Таким образом, относительно испускания соли морфолина **2г** флуоресценция производных **2д** и **2е** смещена гипохромно на 28 и 75 нм соответственно.

Анализ спектров испускания соединений **2а–е** также показал, что отличительной особенностью обладает соединение **2е**, для которого характерен мощный гиперхромный эффект. Так, интенсивность флуоресценции пиперазинового производного составляет 254 у. е., в то время как для солей **2а–д** этот показатель варьируется в диапазоне 12–45 у. е. (табл. 1, рис. 3).

Таким образом, в настоящей работе был представлен синтез шести солей с такими циклическими аминами как пирролидин, пиперидин, азепан, морфолин, тиоморфолин и пиперазин, содержащими 2-(дицианометилен)-5-метил-6-фенил-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрил в качестве органического аниона. Было обнаружено, что синтезированные соли представляют собой кристаллические вещества, характеризующиеся индивидуальными параметрами твердофазной флуоресценции. Благодаря этому соответствующие амины можно определять спектрофлуоримет-

рически, зная параметры испускания синтезированных на их основе солей.

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, рабочая частота – 500.13 МГц (^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 выполнен на СНН-анализаторе FlashEA 1112 СНН. Контроль за протеканием реакций и чистотой синтезированных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ (проявление с помощью УФ облучения, парами иода, термическим разложением). Температуры плавления веществ

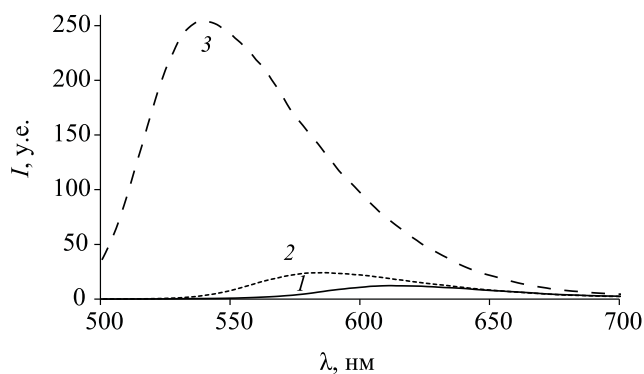


Рис. 3. Спектры твердофазной флуоресценции соединений **2г–е** (1–3).

определены на приборе OptiMelt MPA100. Спектры флуоресценции зарегистрированы на приборе Agilent Cary Eclipse.

2-(Дицианометилиден)-5-метил-3,4-дициано-6-фенил-2H-пиридин-1-ид пирролидиния (2а). 1 г (3.54 ммоль) 2-(дицианометилиден)-5-метил-6-фенил-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрила **1** растворяли в 5 мл этилацетата, после чего добавляли 0.254 г (3.54 ммоль) пирролидина. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 5 мин, после чего образовавшийся осадок отфильтровывали. Осадок промывали холодным этилацетатом и сушили в эксикаторе. Выход 1.10 г (88%), т. пл. 212–213°C (разл.), красные кристаллы. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2280, 2215, 2157, 1729, 1556. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д.: 1.79–1.87 м (4H, CH_2 , пиррол), 2.26 с (3H, CH_3), 3.06–3.12 м (4H, CH_2 , пиррол), 7.43–7.54 м (5H, Ph), 8.41 уш. с (2H, NH_2^+). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 283 (100) [M – пирролидин] $^+$. Найдено, %: C 70.77; H 5.66; N 23.58. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_6$. Вычислено, %: C 70.68; H 5.65; N 23.56.

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

2-(Дицианометилиден)-5-метил-3,4-дициано-6-фенил-2H-пиридин-1-ид пиперидиния (2б). Выход 1.21 г (93%), т. пл. 201–202°C (разл.), красные кристаллы. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2285, 2218, 2160, 1725, 1554. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д.: 1.55 к (2H, CH_2 , пирролидин, J 5.8 Гц), 1.64 квинтет (4H, CH_2 , пирролидин, J 5.6 Гц), 2.26 с (3H, CH_3), 2.97–3.04 м (4H, CH_2 , пирролидин), 7.44–7.54 м (5H, Ph), 8.20 уш. с (2H, NH_2^+). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO-}d_6$), δ_{C} , м. д.: 17.6, 21.5, 22.2, 40.6, 43.7, 91.9, 114.9, 115.3, 121.2, 125.8, 128.0, 128.7, 129.0, 158.6, 161.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 283 (100) [M – пиперидин] $^+$. Найдено, %: C 71.13; H 6.24; N 22.62. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_6$. Вычислено, %: C 71.20; H 6.23; N 22.60.

2-(Дицианометилиден)-5-метил-3,4-дициано-6-фенил-2H-пиридин-1-ид азепания (2в). Выход 1.22 г (90%), т. пл. 203–204°C (разл.), оранжевые кристаллы. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2217, 2193, 2159, 1728, 1555. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д.: 1.55–1.63 м (4H, CH_2 , азепан), 1.69–1.78 м (4H, CH_2 , азепан), 2.26 с (3H, CH_3), 3.04–3.11 м (4H, CH_2 азепан), 7.44–7.55 м (5H, Ph), 8.37 с (2H, NH_2^+). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 283 (100) [M –

азепан] $^+$. Найдено, %: C 71.85; H 6.29; N 21.86. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_6$. Вычислено, %: C 71.78; H 6.27; N 21.88.

2-(Дицианометилиден)-5-метил-3,4-дициано-6-фенил-2H-пиридин-1-ид морфолина (2г). Выход 1.21 г (93%), т. пл. 190–191°C (разл.), красные кристаллы. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2223, 2189, 2159, 1646, 1561. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д.: 2.26 с (3H, CH_3), 3.08–3.13 м (4H, CH_2 , морфолин), 3.72–3.78 м (4H, CH_2 , морфолин), 7.45–7.54 м (5H, Ph), 8.65 уш. с (2H, NH_2^+). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 283 (100) [M – морфолин] $^+$. Найдено, %: C 67.73; H 5.41; N 22.57. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: C 67.65; H 5.40; N 22.59.

2-(Дицианометилиден)-5-метил-3,4-дициано-6-фенил-2H-пиридин-1-ид тиоморфолина (2д). Выход 1.15 г (84%), т. пл. 234–235°C (разл.), оранжевые кристаллы. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3246, 2216, 2190, 2142, 1646, 1552. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д.: 2.26 с (3H, CH_3), 2.79–2.85 м (4H, CH_2 , тиоморфолин), 3.26–3.31 м (4H, CH_2 , тиоморфолин), 7.45–7.54 м (5H, Ph), 8.54 с (2H, NH_2^+). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 283 (100) [M – тиоморфолин] $^+$. Найдено, %: C 64.93; H 5.19; N 21.63. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}$. Вычислено, %: C 64.99; H 5.20; N 21.59.

2-(Дицианометилиден)-5-метил-3,4-дициано-6-фенил-2H-пиридин-1-ид пиперазина (2е). Выход 1.25 г (96%), т. пл. 279–280°C (разл.), желтые кристаллы. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2217, 2193, 2159, 1728, 1553. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д.: 2.26 с (3H, CH_3), 2.84 с (8H, CH_2 , пиперазин), 5.02 уш. с (3H, $\text{NH} + \text{NH}_2^+$), 7.46–7.54 м (5H, Ph). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 283 (100) [M – пиперазин] $^+$. Найдено, %: C 67.90; H 5.70; N 26.40. $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{N}_7$. Вычислено, %: C 67.88; H 5.72; N 26.42.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чунихин Сергей Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9130-5349>

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 № FEGR-2023-0004).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MacFarlane D.R., Forsyth S.A., Golding J., Deacon G.B. // *Green Chem.* 2002. Vol. 4. N 5. P. 444. doi 10.1039/B205641K
2. Letaief S., Detelleir C. // *Clays Clay Miner.* 2008. Vol. 56. N 1. P. 82. doi 10.1346/CCMN.2008.0560107
3. Triolo A., Russina O., Fazio B., Appetecchi G.B., Carewska M., Passerini S. // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 130. N 16. P. 164521. doi 10.1063/1.3119977
4. Lava K., Binnemans K., Cardinaels T. // *J. Phys. Chem. (B).* 2009. Vol. 113. N 28. P. 9506. doi 10.1021/jp903667e
5. Lethesh K.C., Shah S.N., Ayodele O.B., Mutalib M.I.A., Uemura Y. // *J. Mol. Liq.* 2016. Vol. 221. P. 1140. doi 10.1016/j.molliq.2016.06.092
6. Iwai N., Nakayama K., Kitazume T. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2011. Vol. 21. N 6. P. 1728. doi 10.1016/j.bmcl.2011.01.081
7. Kleszczyńska H., Sarapuk J., Oświęcimska M., Witek S. // *Polish J. Environ. Stud.* 2000. Vol. 9, N 6. P. 475.
8. Kleszczyńska H., Oświęcimska M., Bonarska D., Sarapuk J. // *Zeitschrift fur Naturforsch. (C).* 2002. Vol. 57. N 3–4. P. 344. doi 10.1515/znc-2002-3-424
9. Lin Y.H., Sakai N., Dal P., Wu J., Sansom H.C., Ramadan A.J., Mahesh S., Liu J., Oliver R.D.J., Lim J., Aspitarte L., Sharma K., Madhu P.K., Morales-Vilches A.B., Nayak P.K., Bai S., Gao F., Grovener C.R.M., Johnston M.B., Labram J.G., Durrant J.R., Ball J.M., Wenger B., Stannowski B., Snaith H.J. // *Science.* 2020. Vol. 369. N 6499. P. 96. doi 10.1126/science.aba1628
10. Salem N., Nicodemou L., Abu-Lebdeh Y., Davidson I.J. // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 159. N 2. P. A172. doi 10.1149/2.102202jes
11. Pohlmann S., Olyschläger T., Goodrich P., Vicente J.A., Jacquemin J., Balducci A. // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 153. P. 426. doi 10.1016/j.electacta.2014.11.189
12. Pohlmann S., Olyschläger T., Goodrich P., Alvarez Vicente J., Jacquemin J., Balducci A. // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 273. P. 931. doi 10.1016/j.jpowsour.2014.09.167
13. Kim K.S., Park S.Y., Choi S., Lee H. // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 155. N 2. P. 385. doi 10.1016/j.jpowsour.2005.05.018
14. Kim K.S., Choi S., Dembereinyamba D., Lee H., Oh J., Lee B.B., Mun S.J. // *Chem. Commun.* 2004. Vol. 4, N 7. P. 828. doi 10.1039/B400198B
15. Yeon S.H., Kim K.S., Choi S., Lee H., Kim H.S., Kim H. // *Electrochim. Acta.* 2005. Vol. 50. N 27. P. 5399. doi 10.1016/j.electacta.2005.03.020
16. Rajkumar R., Praveen Kumar P. // *J. Mol. Struct.* 2019. Vol. 1179. P. 108. doi 10.1016/j.molstruc.2018.10.085
17. Elmaleh D.R., Padmanabhan S., Hassan M.A., Correia J.A., Herman L.W., Hanson R.N., Strauss H.W. // *Nucl. Med. Biol.* 1993. Vol. 20. N 4. P. 427. doi 10.1016/0969-8051(93)90073-4
18. Sengee G.I., Badraa N., Young K.S. // *Int. J. Mol. Sci.* 2008. Vol. 9, N 8. P. 1407. doi 10.3390/ijms9081407
19. Дяченко В.Д., Чернега А.Н., Дяченко С.В. // *ЖОХ.* 2012. Т. 82. Вып. 4. С. 634; Dyachenko V.D., Dyachenko S.V., Chernega A.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. Vol. 82. N 4. P. 634. doi 10.1134/S1070363212040184
20. Курскова А.О., Доценко В.В., Фролов К.А., Аксенов Н.А., Аксенова И.В., Щербakov С.В., Овчаров С.Н., Кривоколыско Д.С., Кривоколыско С.Г. // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. Вып. 6. С. 847; Kurskova A.O., Frolov K.A., Krivokolysko S.G., Dotsenko V.V., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Shcherbakov S.V., Ovcharov S.N., Krivokolysko D.S. // *Rus. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 6. P. 971. doi 10.1134/S1070363221060037
21. Носова Н.В., Лежнина Д.Д., Гейн О.Н., Новикова В.В., Гейн В.Л. // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. Вып. 10. С. 1479; Nosova N.V., Lezhnina D.D., Gein O.N., Novikova V.V., Gein V.L. // *Rus. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 10. P. 1817. doi 10.1134/S1070363221060037
22. Khan R., Periyayya U., Kim G.C., Lee I.H. // *Solid State Sci.* 2019. Vol. 97. P. 105986. doi 10.1016/j.solidstatesciences.2019.105986
23. Ameen S., Akhtar M.S., Shin H.S. // *Mater. Lett.* 2015. Vol. 148. P. 188. doi 10.1016/j.matlet.2015.02.049
24. Kamel A.H., Galal H.R., Awwad N.S. // *Anal. Methods.* 2018. Vol. 10. N 45. P. 5406. doi 10.1039/c8ay01811a

25. Oliveira S.M., Santos Castro Assis K.L., Paiva V.M., Hashempour M., Bestetti M., Araújo J.R., D'Elia E. // Bull. Mater. Sci. 2022. Vol. 45. N 2. Art. 100. doi 10.1007/s12034-022-02669-6
26. Kolliopoulos A. V., Metters J.P., Banks C.E. // Environ. Sci. Water Res. Technol. 2015. Vol. 1. N 1. P. 40. doi 10.1039/C4EW00033A
27. Oliveira S.M., Siguemura A., Lima H.O., Souza F.C., Magalhães A.A.O., Toledo R.M., D'Elia E. // J. Braz. Chem. Soc. 2014. Vol. 25. N 8. P. 1399. doi 10.5935/0103-5053.20140122
28. Chunikhin S.S., Ershov O. V., Ievlev M.Y., Belikov M.Y., Tafeenko V.A. // Dye. Pigment. 2018. Vol. 156. P. 357. doi 10.1016/j.dyepig.2018.04.024
29. Ershov O. V., Chunikhin S.S., Ievlev M.Y., Belikov M.Y., Tafeenko V.A. // CrystEngComm. 2019. Vol. 21. N 36. P. 5500. doi 10.1039/c9ce01089k
30. Chunikhin S.S., Ershov O.V., Yatsenko A.V., Tafeenko V.A., Dmitrieva N.E., Ievlev M.Y. // CrystEngComm. 2021. Vol. 23. N 15. P. 2816. doi 10.1039/D1CE00028D

Synthesis and Fluorescence Properties of Salts of Cyclic Amines with Tetracyanobutadiene-Containing Pyridine

S. S. Chunikhin^a and O. V. Ershov^{a,*}

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

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

Received March 19, 2023; revised May 10, 2023; accepted May 11, 2023

A method was developed for the preparation of six new salts based on cyclic amines and pyridine containing a tetracyanobutadiene fragment, 2-(dicyanomethylidene)-5-methyl-6-phenyl-1,2-dihydropyridine-3,4-dicarbonitrile, acting as an organic anion. Correlations between the parameters of solid-phase emission of the synthesized compounds and the structure of the cation included in the composition were characterized.

Keywords: nitriles, polycyano compounds, pyridine, fluorescence