

СИНТЕЗ НОВЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ ФЛУОРОФОРОВ ТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНОВОГО РЯДА

© 2023 г. А. Ю. Алексеева¹, М. Ю. Иевлев¹, Е. Г. Зиновьева¹,
О. В. Ершов¹, А. И. Ершова¹, И. Н. Бардасов^{1,*}

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

Поступило в редакцию 27 мая 2023 г.

После доработки 6 июля 2023 г.

Принято к печати 10 июля 2023 г.

Взаимодействием 4-амино-6-арил-2-галогенпиридин-3,5-дикарбонитрилов с этиловым эфиром тиогликолевой кислоты синтезирована серия новых эффективных флуорофоров тиено[2,3-*b*]пиридинового ряда. Длинноволновые полосы поглощения растворов (ДМСО) полученных соединений находятся на границе УФ и видимой областей спектра (λ_{abs} 375–388 нм) и подвержены неоднозначному влиянию электронных эффектов заместителей, что было объяснено с помощью квантово-химических расчетов. Максимумы испускания, в свою очередь, располагаются в желто-зеленой области (λ_{em} 490–510 нм) и смещаются гипсохромно при наличии электронодонорных групп, несколько увеличивая свою интенсивность (Φ_{em} 37.8–60.6%). Выявлено, что присутствие нитрогруппы вызывает полное тушение фотolumинесценции как в растворе, так и в твердом состоянии. Кроме того, положение максимума испускания (λ_{em} 473–505 нм) и его интенсивность (Φ_{em} 3.6–72.7%) сильно зависят от полярности и основных свойств среды, что установлено с использованием эмпирической модели Каталана.

Ключевые слова: тиено[2,3-*b*]пиридины, флуоресценция, сольватохромизм, нуклеофильное замещение

DOI: 10.31857/S0044460X23080061, **EDN:** IXJBIE

Производные тиено[2,3-*b*]пиридина занимают важное место в химии гетероциклических соединений благодаря своим оптическим свойствам и биологической активности [1]. Среди соединений, содержащих тиено[2,3-*b*]пиридиновый фрагмент, найдены представители, являющиеся ингибиторами переносчика мочевины [2], агонистами фарнезоидного рецептора (FXR) [3], усилителями щелочной фосфатазы для лечения остеопороза [4], положительными аллостерическими модуляторами мускаринового ацетилхолинового рецептора (M_4 РАМ) [5], антиагрегантами [6], ингибиторами печеночного глюконеогенеза [7], противораковыми [8–10] и противомикробными агентами [11, 12].

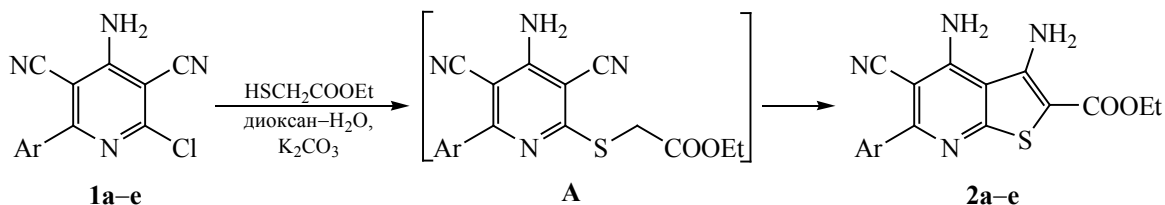
Оптические свойства производных тиено[2,3-*b*]пиридина представлены в литературе единичными публикациями, в то время как среди данных

веществ есть соединения, обладающие фотохромными свойствами [13], демонстрирующие эффективную флуоресценцию в растворах [14, 15] и в твердом состоянии [16, 17], а также электролюминесценцию в синей и зеленой областях [18, 19]. Некоторые азокрасители на основе тиено[2,3-*b*]пиридина применяются в качестве дисперсных красителей и показывают хорошую стойкость на полиэфирных волокнах [20].

В настоящей работе нами представлен синтез и спектрально-люминесцентные свойства новых эффективных флуорофоров тиено[2,3-*b*]пиридинового ряда **2**, полученных на основе 4-амино-6-арил-2-галогенпиридин-3,5-дикарбонитрилов **1** [21–23].

Основными способами получения производных 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоновой

Схема 1.



Ar = Ph (**a**), 2-ClC₆H₄ (**b**), 2-NO₂C₆H₄ (**в**), 4-MeC₆H₄ (**г**), 4-MeOC₆H₄ (**д**), 4-Me₂NC₆H₄ (**е**).

кислоты являются алкилирование пиридин-2-тионов производными моногалогенуксусной кислоты [2, 4, 6–9, 11, 24–27] и взаимодействие 2-галогенникотинитрилов с производными тиогликолевой кислоты [4, 5, 10, 12, 15, 24, 27]. Вариацией последнего подхода могут являться tandemные реакции, где при действии тиолят-аниона на полицианозамещенные субстраты происходит поэтапное формирование пиридинового и тиофенового колец [28, 29]. Таким образом исключается необходимость предварительного синтеза 2-галогенникотинитрилов. Оба подхода получили широкое распространение и используются в зависимости от доступности исходных соединений.

Синтезированные нами ранее 4-амино-6-арил-2-галогенпиридин-3,5-дикарбонитрилы **1** с донорными заместителями в бензольном кольце проявляют интенсивную флуоресценцию с квантовыми выходами до 92% [23]. С целью получения новых эффективных флуорофоров с фрагментом тиено[2,3-*b*]пиридина нами проведена реакция соединений **1a–e** с этиловым эфиром тиогликолевой кислоты, в результате чего были выделены соответствующие этил-3,4-диамино-6-арил-5-цианотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилаты **2a–e** с выходами 68–89% (схема 1).

Реакция на первом этапе включает нуклеофильное замещение атома галогена под действием основания и образование промежуточного этил-2-[(4-амино-6-арил-3,5-дицианопиридин-2-ил)тио]ацетата **A**, который затем претерпевает циклизацию Торпа–Циглера с образованием тиофенового кольца.

Синтезированные соединения **2a–e** представляют собой кристаллические вещества белого и светло-желтого цвета, хорошо растворимые в

большинстве органических растворителей. Спектры поглощения соединений **2a–e**, зарегистрированные в растворе ДМСО (5×10^{-5} М.), представлены двумя выраженными максимумами в области 272–374 нм и 375–388 нм. При этом достаточно необычным является тот факт, что положение длинноволновой полосы подвержено неоднозначному влиянию электронных эффектов заместителей в бензольном кольце (табл. 1, рис. 1). Для нее наблюдается bathochromный сдвиг как в случае соединения **2в** с акцепторной нитрогруппой (386 нм), так и в случае соединения **2е** с донорной диметиламиногруппой (388 нм). В свою очередь, коротковолновый максимум, напротив, испытывает ожидаемое bathochromное смещение в случае наличия донорных заместителей в бензольном кольце и гипсохромное – в присутствии акцепторов. Наиболее сильно этот эффект проявляется в спектре соединения **2е** с диметиламиногруппой: обе полосы поглощения находятся в интервале 370–390 нм.

Для изучения природы электронных переходов, а также с целью установления причин неоднозначного эффекта заместителей при арильном фрагменте на положение длинноволновой полосы поглощения, были проведены квантово-химические расчеты. Первоначально, была оптимизирована геометрия молекул **2a–e** в основном состоянии в газовой фазе с использованием теории функционала плотности (DFT) и обменно-корреляционного функционала PBE0 в базисе 6-311G(d,p), который дополнялся диффузными функциями для всех атомов, кроме атомов водорода. После чего методом нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) были определены энергии первых ше-

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные свойства соединений **2a–e**

№	λ_{abs} , нм	$\varepsilon \times 10^4$, л/(моль·см)	λ_{em} , нм ^a	Стоксов сдвиг, см ⁻¹ (нм)	Φ_{em} , % ^b	$\lambda_{\text{em}}(\text{ТФ})$, нм	$I_{\text{отн}}(\text{ТФ})^b$
2a	281, 381	2.47, 1.17	510	6639 (129)	37.8	471	0.635
2б	272, 375	2.46, 1.37	503	6786 (128)	45.3	494	0.392
2в	279, 386	2.80, 1.06	—	—	—	—	—
2г	286, 381	2.81, 1.41	505	6445 (124)	46.5	457	0.365
2д	301, 381	2.80, 1.62	497	6126 (116)	56.3	476	0.556
2e	374, 388	2.67, 2.67	490	5365 (102)	60.6	480	1.00

^a λ_{ex} 370 нм.^b Относительный квантовый выход флуоресценции (Φ_{em}) в растворе ДМСО был определен с использованием раствора хинина в 0.05 М. серной кислоте в качестве стандарта при λ_{ex} 370 нм [30].^b Относительная интенсивность флуоресценции образцов в твердой фазе (ТФ), λ_{ex} 370 нм.

сти возбуждений, а также соответствующие им силы осциллятора, описывающие вероятность каждого вертикального электронного перехода.

В результате расчетов установлено, что для всех исследуемых соединений первое возбуждение, главным образом, определяется одноэлектронным переходом ВЗМО→НСМО. Причем, для соединений **2a–в** ВЗМО преимущественно локализована на тиено[2,3-*b*]пиридиновой системе, а НСМО – частично на арильном заместителе при пиридиновом цикле (табл. 2). Таким образом, акцепторные свойства нитрогруппы облегчают данный электронный переход, что объясняет экспериментально наблюдаемый батохромный сдвиг полосы поглощения до 386 нм. В свою очередь, для структур **2г–e** наблюдается обратная ситуация:

ВЗМО в значительной степени распределена по сопряженному арильному заместителю, а НСМО более локализована на тиено[2,3-*b*]пиридиновом фрагменте и примыкающей к нему сложноэфирной группе. В связи с этим, электронный переход ВЗМО→НСМО для соединений **2г–e** облегчается с увеличением электронодонорной силы заместителя при фенильном кольце, что также коррелирует с наблюдаемым батохромным сдвигом для соединения **2e** до 388 нм.

Согласно квантово-химическим расчетам, для соединений **2a, б, г–e** характерно локальное возбуждение сопряженной тиено[2,3-*b*]пиридиновой системы, которое не сопровождается значительным перераспределением электронной плотности. Следовательно, от данных структур можно ожи-

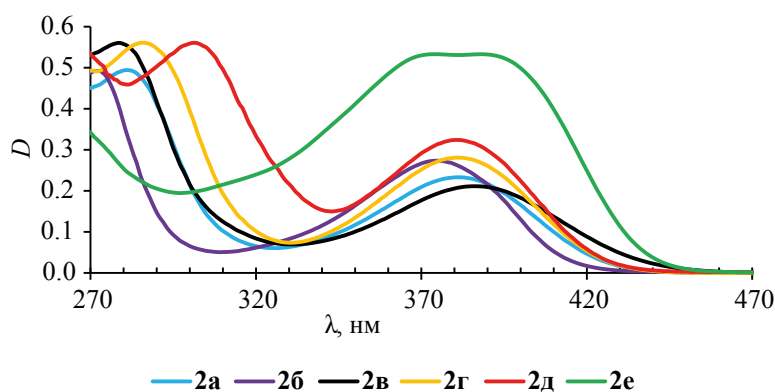
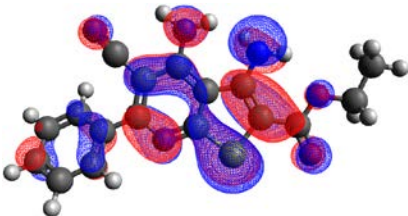
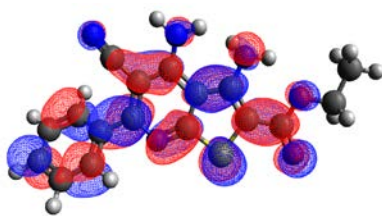
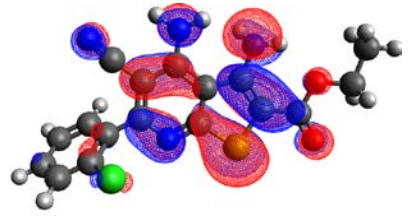
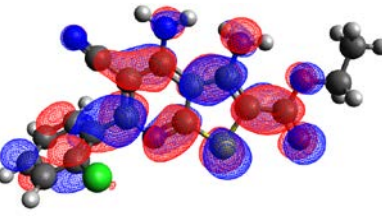
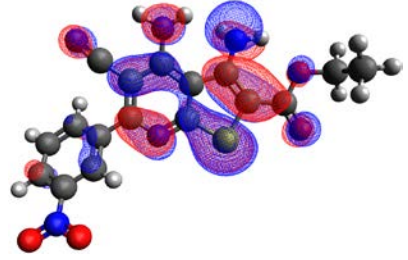
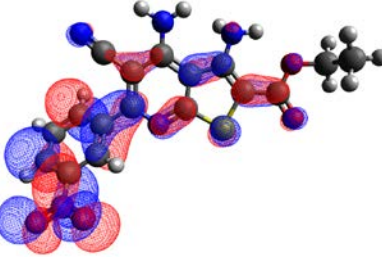
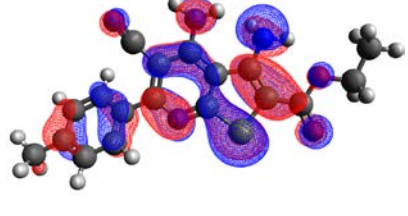
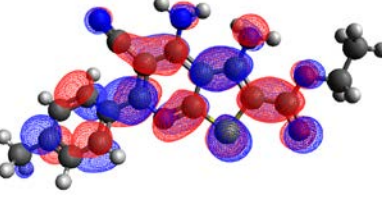
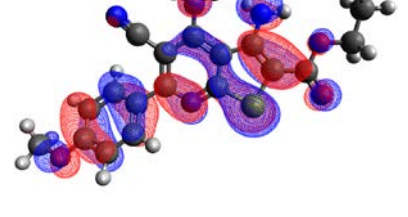
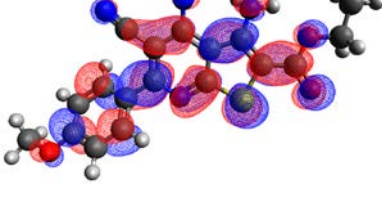
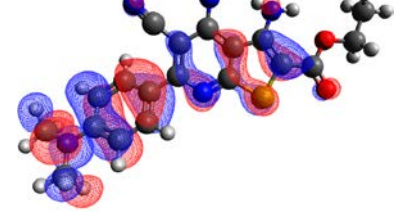
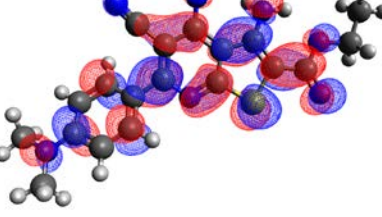
**Рис. 1.** Спектры поглощения соединений **2a–e**.

Таблица 2. Визуализация рассчитанных методом PBE0/6-311G(d,p) граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО, НСМО) для соединений **2a–e**

№	ВЗМО	НСМО
2a		
2б		
2в		
2г		
2д		
2e		

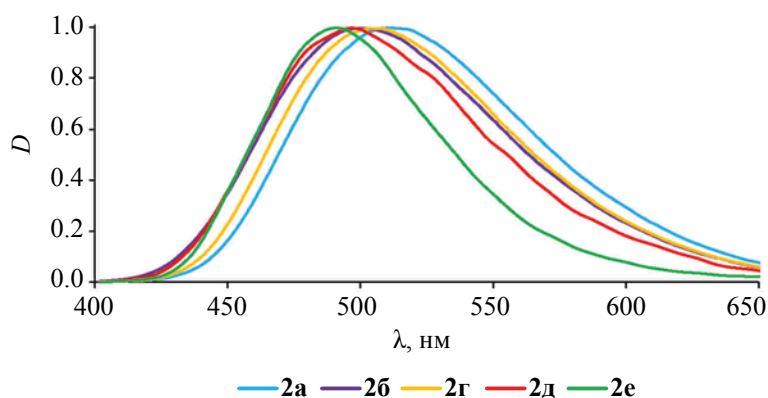


Рис. 2. Нормализованные спектры флуоресценции соединений **2а–е**.

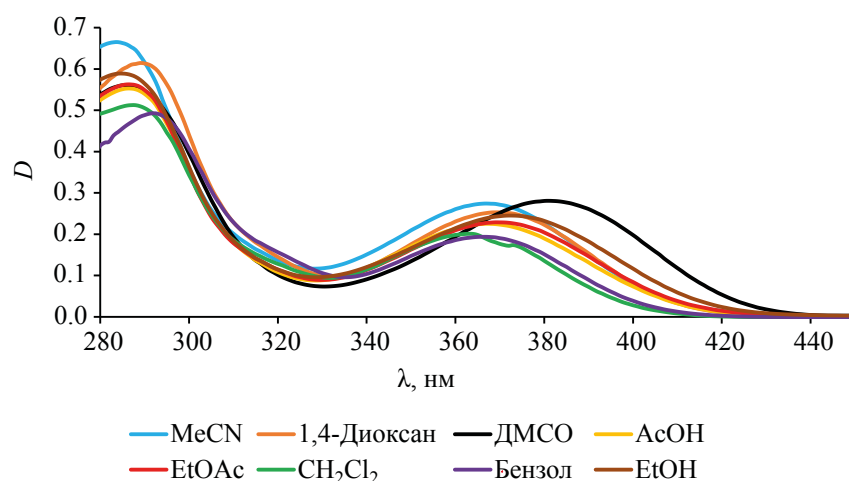


Рис. 3. Спектры поглощения соединения **2г** в различных растворителях.

дать высокой вероятности излучательной релаксации и наличия флуоресцентных свойств. Нами проведены исследования фотолуминесценции соединений **2а–е** в растворе ДМСО (5×10^{-5} М.). Установлено, что их спектры испускания характеризуются единственным максимумом при 490–510 нм, при этом наличие донорных заместителей приводит к некоторому ее гипсохромному смещению и увеличению квантового выхода (табл. 1, рис. 2), что также согласуется с проведенными квантово-химическими расчетами. Стоит отметить, что в отличие от исходных соединений **1**, синтезированные тиено[2,3-*b*]пиридины **2а, б, г–е** демонстрируют интенсивную флуоресценцию в растворе даже при отсутствии донорных за-

местителей в бензольном кольце, причем слабая фотолуминесценция в области 457–494 нм также сохраняется для этих соединений и в кристаллическом состоянии (табл. 1). Впрочем, наличие акцепторного заместителя в структуре **2в** приводит к полному тушению испускания как в растворе, так и в твердой фазе, по-видимому, из-за более выраженного переноса заряда в актах фотовозбуждения и релаксации.

Исследование сольватохромных свойств на примере соединения **2г** выявило ожидаемое гипсохромное смещение длинноволнового максимума поглощения при переходе от ДМСО к менее полярным средам (табл. 3, рис. 3). С увеличени-

Таблица 3. Оптические свойства соединения **2г** в разных растворителях

Растворитель	λ_{abs} , нм	$\epsilon \times 10^4$, л/(моль·см)	λ_{em} , нм ^а	Стоксов сдвиг, см ⁻¹ (нм)	Φ_{em} , % ^б
ДМСО	286, 381	2.80, 1.40	505	6445 (124)	46.5
1,4-Диоксан	289, 369	3.07, 1.27	476	6092 (107)	72.4
Ацетонитрил	284, 367	3.33, 1.37	490	6840 (123)	48.1
Дихлорметан	287, 363	2.56, 1.00	479	6671 (116)	57.1
Этилацетат	286, 369	2.81, 1.14	483	6396 (114)	60.3
Уксусная к-та	286, 367	2.76, 1.13	486	6672 (119)	3.6
Бензол	292, 367	2.46, 0.97	473	6106 (106)	72.7
Этанол	285, 372	2.94, 1.23	490	6474 (118)	47.0

^а λ_{ex} 370 нм.

^б Относительный квантовый выход флуоресценции (Φ_{em}) в растворе ДМСО определен с использованием раствора хинина в 0.05 М. серной кислоте в качестве стандарта при λ_{ex} 370 нм [30].

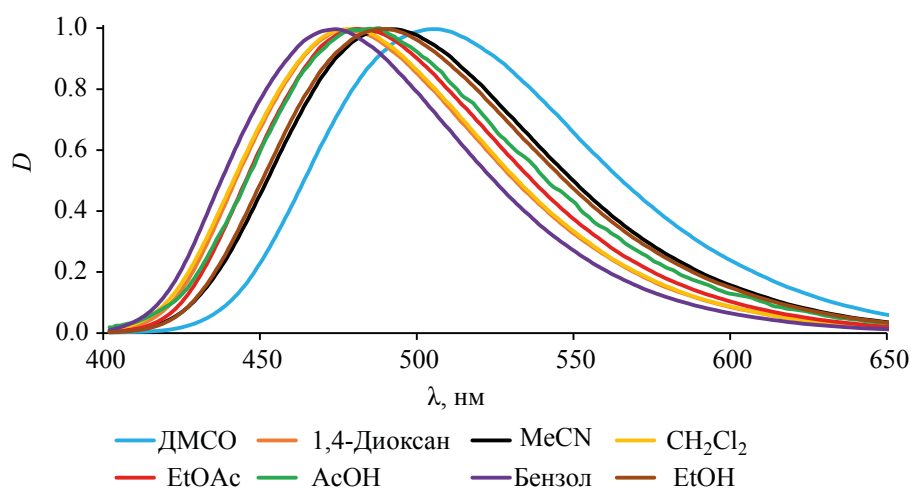
ем полярности растворителя также наблюдается снижение квантового выхода флуоресценции, а при использовании уксусной кислоты испускание практически пропадает. В свою очередь, максимумы флуоресценции не продемонстрировали удовлетворительной линейной зависимости от полярности растворителя (табл. 3, рис. 4). Поэтому для описания сольватофлуорохромизма нами использована эмпирическая модель Каталана, включающая кроме параметров поляризуемости (SP) и диполярности (SdP) среды, также ее кислотные (SA) и основные свойства (SB) [31]. Выведенное методом множественного регрессионного анализа с использованием экспериментальных значений λ_{em} (табл. 3) уравнение Каталана (1) показало, что

помимо критериев полярности растворителя (SP и SdP) на энергию испускания соединения **2г** значительное влияние оказывает также основность системы (SB).

$$\lambda_{\text{em}} = 429 + 40.6SP + 26.5SdP + 5.0SA + 22.3SB. \quad (1)$$

Рассчитанные с помощью уравнения (1) максимумы фотолуминесценции соединения **2г** в различных растворителях (рис. 5) хорошо согласуются с экспериментальными (R^2 0.9373), что подтверждает корректность используемой модели для объяснения величины батохромного сдвига.

Таким образом, нами были синтезированы новые эффективные флуорофоры тиено[2,3-*b*]-


Рис. 4. Нормализованные спектры флуоресценции соединения **2г** в различных растворителях.

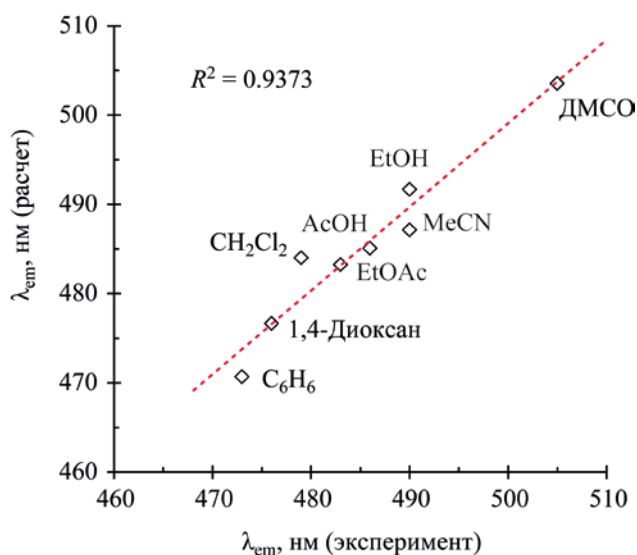


Рис. 5. Сравнение максимумов испускания ($\lambda_{\text{эм}}$) соединения **2г** в различных растворителях, наблюдаемых экспериментально и рассчитанных по уравнению (1).

пиридинового ряда на основе реакции 4-амино-6-арил-2-бромпиридин-3,5-дикарбонитрилов с этиловым эфиром тиогликолевой кислоты, а также проведены исследования их спектрально-люминесцентных свойств в растворе и в кристаллическом состоянии. Полученные тиено[2,3-*b*]-пиридины продемонстрировали наличие интенсивной флуоресценции с максимумом в диапазоне 490–510 нм, эффективность которой в неполярных средах достигает 73%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир тиогликолевой кислоты (99%), малононитрил (99%), карбонат калия (ХЧ), 1,4-диоксан (ХЧ), соляная кислота (ХЧ) являются коммерческими продуктами.

ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре ФСМ-2201 (Россия) в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометрах Bruker DRX-500 (США) и Bruker DRX-400 (США) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Shimadzu GCMS-QP2020 (ионизация ЭУ, 70 эВ) (Япония). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе

ре Thermo Scientific FlashEA 1112 (США). Температуры плавления определены на автоматическом приборе OptiMelt MPA100 (США). Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ, (элюент – EtOAc, проявление УФ облучением, парами иода и термическим разложением). Спектры поглощения сняты на спектрофотометре Cary 60 (США). Спектры флуоресценции сняты на приборе Cary Eclipse (США).

Соединения **1а–г** синтезированы по методике [21], соединения **1д, е** синтезированы по методике [23].

Общая методика получения 3,4-диамино-6-арил-5-цианотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилатов 2а–е. Смесь соединения **1** (1 ммоль), этилового эфира тиогликолевой кислоты (2 ммоль) и карбоната калия (1 ммоль) кипятили в 5 мл смеси 1,4-диоксан–вода (2:1, по объему) в течение 1 ч. После окончания реакции (ТСХ) смесь нейтрализовали соляной кислотой. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из 1,4-диоксана.

Этил-3,4-диамино-6-фенил-5-цианотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2а). Выход 78%, т. пл. 237–238°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1669 ср ($\text{C}=\text{O}$), 2205 ср ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3381 ш (NH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.29 т (3H, OCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 4.27 к (2H, OCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 7.24 с (2H, NH_2), 7.51–7.54 м (5H, C_6H_5 , NH_2), 7.76–7.79 м (2H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , $\delta_{\text{с}}$, м. д.: 15.02 (OCH_2CH_3), 60.73 (OCH_2CH_3), 87.07, 93.56 (C^5 , C^2), 109.93 ($\text{C}^{3\text{a}}$), 117.61 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 128.87 (C_6H_5), 129.37 (C_6H_5), 130.54, 138.26, 150.11, 154.85 ($\text{C}^{1\text{a}}$, C^3 , C_6H_5), 161.99, 164.56, 164.97 ($\text{C}=\text{O}$, C^4 , C^6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 338 (100) $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 60.48; Н 4.13; N 16.48. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 60.34; Н 4.17; N 16.56.

Этил-3,4-диамино-6-(2-хлорфенил)-5-цианотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2б). Выход 80%, т. пл. 227–228°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1643 с ($\text{C}=\text{O}$), 2216 ср ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3275 ср , 3309 ср , 3362 ср (NH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.29 т (3H, OCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 4.27 к (2H, OCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 7.25 с (2H, NH_2), 7.47–7.56 м (3H, C_6H_4), 7.61 с (2H, NH_2), 7.63 д (1H, C_6H_4 , $^3J_{\text{HH}}$ 2.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , $\delta_{\text{с}}$, м. д.: 14.43 (OCH_2CH_3), 60.22

(OCH₂CH₃), 88.89, 93.28 (C⁵, C²), 109.90 (C^{3a}), 115.88 (C≡N), 127.31 (C₆H₄), 129.49 (C₆H₄), 130.65 (C₆H₄), 131.06 (C₆H₄), 131.44, 137.20, 149.51, 153.42 (C^{1a}, C³, C₆H₄), 160.43 (C=O), 163.65 (C⁴), 164.36 (C⁶). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 374 (39) [M]⁺, 372 (100) [M]⁺. Найдено, %: C 54.90; H 3.47; N 14.95. C₁₇H₁₃ClN₄O₂S. Вычислено, %: C 54.77; H 3.51; N 15.03.

Этил-3,4-диамино-6-(3-нитрофенил)-5-цианотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2в). Выход 68%, т. пл. 260–261°C (разл.). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1640 ср (C=O), 2205 ср (C≡N), 3247 ш, 3364 ш (NH₂). Спектр ЯМР ¹H, *δ*, м. д.: 1.29 т (3H, OCH₂CH₃, ³*J*_{HH} 7.1 Гц), 4.27 к (2H, OCH₂CH₃, ³*J*_{HH} 7.1 Гц), 7.26 с (2H, NH₂), 7.65 с (2H, NH₂), 7.84 т (1H, C₆H₄, ³*J*_{HH} 8.0 Гц), 8.27 д (1H, C₆H₄, ³*J*_{HH} 7.9 Гц), 8.39 д. д (1H, C₆H₄, ³*J*_{HH} 7.8, ⁴*J*_{HH} 2.0 Гц), 8.59 т (1H, C₆H₄, ⁴*J*_{HH} 2.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, *δ*_C, м. д.: 15.00 (OCH₂CH₃), 60.81 (OCH₂CH₃), 87.23, 94.03 (C⁵, C²), 110.37 (C^{3a}), 117.32 (C≡N), 124.09 (C₆H₄), 125.20 (C₆H₄), 130.66 (C₆H₄), 135.82 (C₆H₄), 139.58, 148.22, 149.97, 154.85 (C^{1a}, C³, C₆H₄), 159.47, 164.42, 164.89 (C=O, C⁴, C⁶). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 383 (100) [M]⁺. Найдено, %: C 54.90; H 3.47; N 14.95. C₁₇H₁₃ClN₄O₂S. Вычислено, %: C 54.77; H 3.51; N 15.03.

Этил-3,4-диамино-6-(*n*-толил)-5-цианотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2г). Выход 82%, т. пл. 260–261°C (разл.). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1645 с (C=O), 2223 ср (C≡N), 3240 ср, 3349 ср (NH₂). Спектр ЯМР ¹H, *δ*, м. д.: 1.29 т (3H, OCH₂CH₃, ³*J*_{HH} 7.1 Гц), 2.39 с (3H, CH₃), 4.27 к (2H, OCH₂CH₃, ³*J*_{HH} 7.1 Гц), 7.23 с (2H, NH₂), 7.33 д (2H, C₆H₄, ³*J*_{HH} 8.0 Гц), 7.49 с (2H, NH₂), 7.69 д (2H, C₆H₄, ³*J*_{HH} 8.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, *δ*_C, м. д.: 15.02 (OCH₂CH₃), 21.57 (4-H₃C-C₆H₄), 60.70 (OCH₂CH₃), 86.86, 93.47 (C⁵, C²), 109.80 (C^{3a}), 117.71 (C≡N), 129.32 (C₆H₄), 129.42 (C₆H₄), 135.43, 140.34, 150.12, 154.88 (C^{1a}, C³, C₆H₄), 161.88, 164.60, 164.97 (C=O, C⁴, C⁶). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 352 (100) [M]⁺. Найдено, %: C 61.50; H 4.51; N 15.81. C₁₈H₁₆N₄O₂S. Вычислено, %: C 61.35; H 4.58; N 15.90.

Этил-3,4-диамино-6-(4-метоксифенил)-5-цианотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2д). Выход 85%, т. пл. 257–258°C (разл.). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1646 ср (C=O), 2195 ср, 2202 ср (C≡N), 3301 ш, 3353 ш (NH₂). Спектр ЯМР ¹H, *δ*, м. д.: 1.27 т (3H, OCH₂CH₃, ³*J*_{HH} 7.8 Гц), 3.25 с (3H, OCH₃),

4.26 к (2H, OCH₂CH₃, ³*J*_{HH} 7.8 Гц), 7.06 д (2H, C₆H₄, ³*J*_{HH} 8.3 Гц), 7.15 с (2H, NH₂), 7.37 с (2H, NH₂), 7.77 д (2H, C₆H₄, ³*J*_{HH} 8.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, *δ*_C, м. д.: 15.01 (OCH₂CH₃), 55.95 (4-H₃CO-C₆H₄), 60.67 (OCH₂CH₃), 86.49, 93.31 (C⁵, C²), 109.58 (C^{3a}), 114.24 (C₆H₄), 117.89 (C≡N), 131.00 (C₆H₄), 130.45, 150.15, 154.93, (C^{1a}, C³, C₆H₄), 161.31, 161.39, 164.63, 164.98 (C₆H₄, C=O, C⁴, C⁶). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 368 (100) [M]⁺. Найдено, %: C 58.53; H 4.42; N 15.29. C₁₈H₁₆N₄O₃S. Вычислено, %: C 58.68; H 4.38; N 15.21.

Этил-3,4-диамино-6-[4-(диметиламино)фенил]-5-цианотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилат (2е). Выход 72%, т. пл. 269–270°C (разл.). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 1644 с (C=O), 2299 ср (C≡N), 3315 ш, 3371 ш (NH₂). Спектр ЯМР ¹H, *δ*, м. д.: 1.28 т (3H, OCH₂CH₃, ³*J*_{HH} 7.1 Гц), 2.99 с [6H, N(CH₃)₂], 4.27 к (2H, OCH₂CH₃, ³*J*_{HH} 7.1 Гц), 6.78 д (2H, C₆H₄, ³*J*_{HH} 8.6 Гц), 7.14 с (2H, NH₂), 7.28 с (2H, NH₂), 7.74 д (2H, C₆H₄, ³*J*_{HH} 8.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, *δ*_C, м. д.: 15.08 (OCH₂CH₃), 40.42 [4-(H₃C)₂N-C₆H₄], 60.63 (OCH₂CH₃), 85.61, 92.99 (C⁵, C²), 109.14 (C^{3a}), 111.77 (C₆H₄), 118.35 (C≡N), 130.61 (C₆H₄), 124.95, 150.32, 152.08, 155.14 (C^{1a}, C³, C₆H₄), 161.62, 164.85, 165.07 (C=O, C⁴, C⁶). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 381 (100) [M]⁺, 309 (58) [M – COOC₂H₅]⁺. Найдено, %: C 59.98; H 5.02; N 15.81. C₁₉H₁₉N₅O₂S. Вычислено, %: C 59.83; H 4.96; N 18.28.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Зиновьева Елена Геннадьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5591-4446>

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

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

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

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.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X23080061 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доценко В.В., Бурый Д.С., Лукина Д.Ю., Кривоколыско С.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 10. С. 1829; Dotsenko V.V., Buryi D.S., Lukina D.Y., Krivokolysko S.G. // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. [N 10. P. 1829. doi 10.1007/S11172-020-2969-2
2. Zhao Y., Li M., Li B., Zhang S., Su A., Xing Y., Ge Z., Li R., Yang B. // Eur. J. Med. Chem. 2019. Vol. 172. P. 131. doi 10.1016/J.EJMECH.2019.03.060
3. Qin T., Gao X., Lei L., Zhang W., Feng J., Wang X., Shen Z., Liu Z., Huan Y., Wu S., Xia J., Zhang L. // Eur. J. Med. Chem. 2023. Vol. 245. P. 114903. doi 10.1016/J.EJMECH.2022.114903
4. Saito K., Shinozuka T., Nakao A., Kiho T., Kunikata T., Shiiki T., Nagai Y., Naito S. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2019. Vol. 29. N 14. P. 1769. doi 10.1016/J.BMCL.2019.05.014
5. Chopko T.C., Han C., Gregro A.R., Engers D.W., Felts A.S., Poslusney M.S., Bollinger K.A., Morrison R.D., Bubser M., Lamsal A., Luscombe V.B., Cho H.P., Schnetz-Boutaud N.C., Rodriguez A.L., Chang S., Daniels J.S., Stec D.F., Niswender C.M., Jones C.K., Wood M.R., Wood M.W., Duggan M.E., Brandon N.J., Conn P.J., Bridges T.M., Lindsley C.W., Melancon B.J. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2019. Vol. 29. N 16. P. 2224. doi 10.1016/J.BMCL.2019.06.032
6. Binsaleh N.K., Wigley C.A., Whitehead K.A., van Rensburg M., Reynisson J., Pilkington L.I., Barker D., Jones S., Dempsey-Hibbert N.C. // Eur. J. Med. Chem. 2018. Vol. 143. P. 1997. doi 10.1016/J.EJMECH.2017.11.014
7. Ma F., Liu J., Zhou T., Lei M., Chen J., Wang X., Zhang Y., Shen X., Hu L. // Eur. J. Med. Chem. 2018. Vol. 152. P. 307. doi 10.1016/J.EJMECH.2018.04.028
8. Racha H., Vadla B., Peddolla K., Betala S. // J. Heterocycl. Chem. 2019. Vol. 56. N 6. P. 1844. doi 10.1002/JHET.3566
9. Bhoomandla S., Gunda S.K., Kotoori S., Kanuparth P.R. // J. Heterocycl. Chem. 2019. Vol. 56. N 7. P. 1986. doi 10.1002/JHET.3578
10. Sirakanyan S.N., Spinelli D., Geronikaki A., Hako-byan E.K., Sahakyan H., Arabyan E., Zakaryan H., Nersesyan L.E., Aharonyan A.S., Danielyan I.S., Muradyan R.E., Hovakimyan A.A. // Molecules. 2019. Vol. 24. P. 3952. doi 10.3390/MOLECULES24213952
11. Mohi El-Deen E.M., Abd El-Meguid E.A., Hasabelnaby S., Karam E.A., Nossier E.S. // Molecules. 2019. Vol. 24. P. 3650. doi 10.3390/MOLECULES24203650
12. Kumar G.S., Poornachandra Y., Reddy K.R., Kumar C.G., Narsaiah B. // Synth. Commun. 2017. Vol. 47. N 20. P. 1864. doi 10.1080/00397911.2017.1354379
13. Gerwien A., Reinhardt T., Mayer P., Dube H. // Org. Lett. 2018. Vol. 20. N 1. P. 232. doi 10.1021/ACS.ORGLETT.7B03574
14. Mast N., Erb W., Nauton L., Moreau P., Mongin O., Roisnel T., Macaigne M., Robert T., Bach S., Picot L., Thiéry V., Hurvois J.P., Mongin F. // New J. Chem. 2022. Vol. 47. N 1. P. 258. doi 10.1039/d2nj04567b
15. 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
16. Abuelhassan S., Bakhite E.A., Abdel-Rahman A.E., El-Mahdy A.F.M., Saddik A.A., Marae I.S., Abdel-Hafez S.H., Tolba M. // J. Heterocycl. Chem. 2023. Vol. 60. N 3. P. 458. doi 10.1002/jhet.4600
17. EL-Mahdy A.F.M., Bakhite E.A., Abdel-Hafez S.H., Ibrahim O.F., Abdu-Allah H.H.M., Marae I.S. // J. Heterocycl. Chem. 2022. Vol. 59. N 2. P. 359. doi 10.1002/JHET.4391
18. Won Lee C., Yeob Lee J. // Chem. Commun. 2013. Vol. 49. N 14. P. 1446. doi 10.1039/c2cc38049h
19. Shi Y., Yang G., Shen B., Yang Y., Yan L., Yang F., Liu J., Liao X., Yu P., Bin Z., You J. // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 143. N 49. doi 10.1021/jacs.1c11277
20. Ho Y.W. // Dye. Pigment. 2005. Vol. 64. N 3. P. 223. doi 10.1016/J.DYEPIG.2004.06.007
21. Bardasov I.N., Mihailov D.L., Alekseeva A.U., Ershov O.V., Nasakin O.E. // Tetrahedron Lett. 2013. Vol. 54. N 1. P. 21. doi 10.1016/J.TETLET.2012.10.015
22. Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Ershov O.V. // Tetrahedron Lett. 2018. Vol. 59. N 14. P. 1398. doi 10.1016/J.TETLET.2018.02.069
23. Ershova A.I., Alekseeva A.U., Ershov O.V., Ievlev M.Y., Bardasov I.N. // Dyes and Pigments. 2022. Vol. 197. P. 109914. doi 10.1016/J.DYEPIG.2021.109914
24. Литвинов В.П., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 4. С. 847;

- Litvinov V.P., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. // Russ. Chem. Bull. 2005. Vol. 54. N 4. P. 864. doi 10.1007/S11172-005-0333-1
25. Dotsenko V.V., Buryi D.S., Lukina D.Y., Stolyarova A.N., Aksenov N.A., Aksenova I. V., Strelkov V.D., Dyadyuchenko L. V. // Monat. Chem. 2019. Vol. 150. N 11. P. 1973. doi 10.1007/S00706-019-02505-4
26. Дяченко И.В., Дяченко В.Д., Дороватовский П.В., Хрусталева В.Н., Ненайденко В.Г. // ЖОХ. 2005. Т. 54. № 10. С. 1423; Dyachenko I.V., Dyachenko V.D., Dorovatovskii P. V., Khrustalev V.N., Nenajdenko V.G. // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. N 10. P. 1435. doi 10.1134/S1070428018100019
27. El-Sayed A.M. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2006. Vol. 163. N 1. P. 29. doi 10.1080/10426500008046608
28. Доценко В.В., Исмиев А.И., Хрусталева А.Н., Фролов К.А., Кривоколыско С.Г., Чигорина Е.А., Снужко А.П., Громенко В.М., Бушмаринов И.С., Аскеров Р.К., Пехтерева Т.М., Суйков С.Ю., Панаянина Е.С., Мазепа А.В., Магерамов А.М. // ХГС. 2016. Т. 52. № 7. С. 473; Dotsenko V.V., Ismiev A.I., Khrustaleva A.N., Frolov K.A., Krivokolysko S.G., Chigorina E.A., Snizhko A.P., Gromenko V.M., Bushmarinov I.S., Askerov R.K., Pekhtereva T.M., Suykov S.Y., Papayanina E.S., Mazepa A.V., Magerramov A.M. // Chem. Heterocycl. Compd. 2016. Vol. 52. N 7. P. 473. doi 10.1007/S10593-016-1918-3
29. Григорьев А.А., Карпов С.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е., Грачева Ю.А., Тафеенко В.А. // ХГС. 2017. Т. 53. № 2. С. 230; Grigor'ev A.A., Karpov S.V., Kayukov Y.S., Nasakin O.E., Gracheva I.A., Tafenko V.A. // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. Vol. 53. N 2. P. 230. doi 10.1007/S10593-017-2044-6
30. Brouwer A.M. // Pure Appl. Chem. 2011. Vol. 83. N 12. P. 2213. doi 10.1351/PAC-REP-10-09-31
31. Catalan J. // J. Phys. Chem. (B). 2009. Vol. 113. N 17. P. 5951. doi 10.1021/jp8095727

Synthesis of New Efficient Fluorophores of Thieno[2,3-*b*]pyridine Series

A. U. Alekseeva^a, M. Yu. Ievlev^a, E. G. Zinovieva^a, O. V. Ershov^a,
A. I. Ershova^a, and I. N. Bardasov^{a,*}

^aI.N. Ulyanov Chuvash State University, Cheboksary, 428015 Russia

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

Received May 27, 2023; revised July 6, 2023; accepted July 10, 2023

The reaction of 4-amino-6-aryl-2-halopyridine-3,5-dicarbonitriles with thioglycolic acid ethyl ester was used to synthesize a series of new efficient fluorophores of thieno[2,3-*b*]pyridine series. The long-wavelength absorption bands of DMSO solutions of the prepared compounds are at the boundary of the UV and visible regions of the spectrum (λ_{abs} 375–388 nm) and show an ambiguous influence of the substituent electronic effect, that was explained by quantum chemical calculations. The emission maxima are in the yellow-green region (λ_{em} 490–510 nm) and they are blue-shifted in the presence of electron donor groups with slightly increasing intensity (Φ_{em} 37.8–60.6%). It was found that the nitro group presence causes a complete photoluminescence quenching both in solution and in the solid state. In addition, the position of the emission maximum (λ_{em} 473–505 nm) and its intensity (Φ_{em} 3.6–72.7%) strongly depend on the polarity and the basic properties of the medium, that was established using the Catalan empirical model.

Keywords: thieno[2,3-*b*]pyridines, fluorescence, solvatochromism, nucleophilic substitution