

Содержание

1	Введение	3
2	Обзор литературы	4
2.1	Нелинейно-оптические хромофоры и их применение	4
2.2	Сопряженные донорно-акцепторные хромофоры	4
2.2.1	Донорные блоки	5
2.2.2	Акцепторные блоки	6
2.3	Подходы к синтезу триарилпиразолинов	6
2.3.1	Синтез триарилпиразолинов из халконов и арилгидразинов	6
2.3.2	Синтез пиразолинов [3 + 2] циклоприсоединением	7
2.3.3	Синтез производных триарилпиразолинов	8
3	Результаты и обсуждение	10
3.1	Красители на основе <i>пара</i> -диалкиламинобензальдегидов	10
3.2	Красители на основе полифтортриарилпиразолинов	12
4	Экспериментальная часть	15
5	Заключение	18
	Список литературы	19

1 Введение

Увеличивающиеся объемы передаваемой информации ставят задачу создания новых методов ее обработки, в том числе оптических. Большую перспективу имеют электрооптические (ЭО) модуляторы, основанные на композициях хромофор-полимер. Рабочей средой в таких устройствах является органический донорно-акцепторный хромофор, проявляющий нелинейность второго порядка.

Органические нелинейно-оптические (НЛО) материалы обладают важным преимуществом относительно неорганических — большими значениями НЛО восприимчивости второго порядка и, соответственно, меньшими величинами управляющих напряжений, и относительно полупроводниковых — высокой температурной стабильностью спектральных ЭО свойств.

Отличительным свойством органических НЛО материалов является возможность получения хромофоров, поглощающих в заданной области спектра. В настоящее время актуальны разработки материалов, работающих в двух спектральных областях: 1300–1550 нм (область нулевой дисперсии кварцевого оптического волокна) и 830–900 нм (окно прозрачности атмосферы).

Важными являются также пленкообразующие свойства органических хромофоров, так как эффективность работы ЭО модулятора зависит, в том числе, от эффективности ориентации молекул хромофора в полимерной матрице. С этой целью в структуру хромофоров вводятся разветвленные (дендроидные) заместители, препятствующие агрегации молекул хромофора в полимере при больших концентрациях.

Синтез хромофоров для ЭО модуляторов является одним из основных направлений научной тематики в Лаборатории органических светочувствительных материалов НИОХ СО РАН. В качестве таких хромофоров используются полиметиновые красители биполярной структуры с различной длиной полиметиновой цепи. Ранее в лаборатории был синтезирован ряд новых хромофоров для спектральной области 720–760 нм с использованием полифторированных триарилпиразолинов в качестве донорных блоков [1].

Целью данной работы является синтез новых нелинейных хромофоров на основе полифторированных триарилпиразолинов. Таким образом, были сформулированы следующие задачи:

1. Разработать подход к синтезу нелинейных хромофоров на основе полифторированных триарилпиразолинов, замещенных бифункциональными нуклеофилами для области 500–600 нм и для ИК-области.
2. Оптимизировать методику введения в молекулу хромофора дендроидных заместителей.

2 Обзор литературы

2.1 Нелинейно-оптические хромофоры и их применение

Материалы на основе нелинейных донорно-акцепторных хромофоров применяются в электрооптических (ЭО) модуляторах. Электрооптический модулятор — устройство сопряжения между электрическими и оптическими системами связи, позволяющее преобразовывать электрический сигнал в оптический [2].

Большинство современных коммерческих образцов ЭО модуляторов основаны на неорганических нелинейно-оптических материалах, например на ниобате лития. Неорганические НЛО материалы по сравнению с органическими имеют ряд недостатков: низкая нелинейная восприимчивость и, как следствие, высокие значения управляющих напряжений, зависимость НЛО свойств от температуры и ограниченность полосы модулируемого излучения.

Таким образом, применение органических материалов полимер-хромофор позволяет создавать более эффективные ЭО модуляторы с использованием методов фотолитографии и микропечати [3].

2.2 Сопряженные донорно-акцепторные хромофоры

Сопряжённые донорно-акцепторные хромофоры представляют большой интерес из-за их электрооптических свойств: система сопряженных двойных связей позволяет образовать низколежащую НСМО и реализовать внутримолекулярный перенос заряда. Они применяются в таких областях, как органическая электроника, электрооптика, фотовольтаика [4].

Общая структура донорно-акцепторного хромофора представлена на Рис. 2.1 и включает в себя донорный блок (**D**), π -сопряженный мостик (π) и акцепторный блок (**A**).

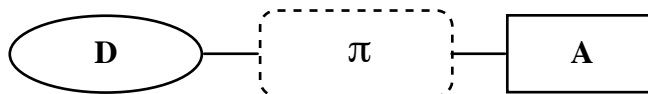


Рис. 2.1: Общая структура донорно-акцепторных хромофоров

Внутримолекулярный перенос заряда хорошо заметен при сравнении спектров поглощения анилина, нитробензола, *пара*- и *мета*-нитроанилина (Рис. 2.2). В спектре *пара*-нитроанилина присутствует интенсивная полоса переноса заряда из-за сопряжения, присутствующего в молекуле и возможности образования цвиттерионной резонансной структуры. В спектре *мета*-нитроанилина соответствующая полоса имеет гораздо меньшую интенсивность из-за отсутствия сопряжения между нитрогруппой и аминогруппой [4].

Донорно-акцепторные хромофоры могут иметь различные организации: линейную (дипольную) — $D-\pi-A$, квадрупольную — $D-\pi-A-\pi-D$ или $A-\pi-D-\pi-A$, октапольную —

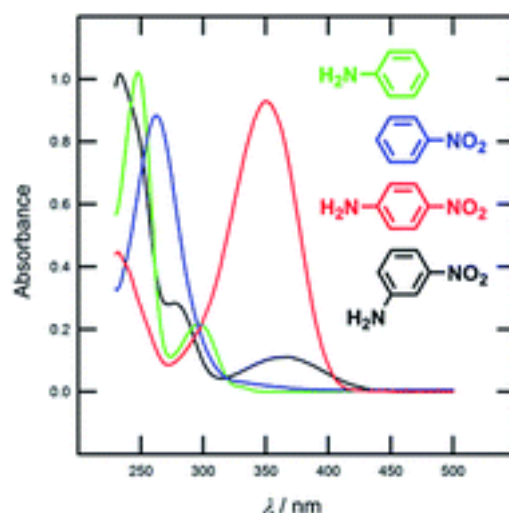


Рис. 2.2: Сравнение спектров поглощения анилина, нитробензола, *пара*- и *мета*-нитроанилина [4]

(D- π)₃-A или (A- π)₃-D. В литературе описаны хромофоры с более редкими структурами, такие как V-образная **1** [5], Y-образная [6], H-образная **2** [7] и X-образная **3** [8—10].

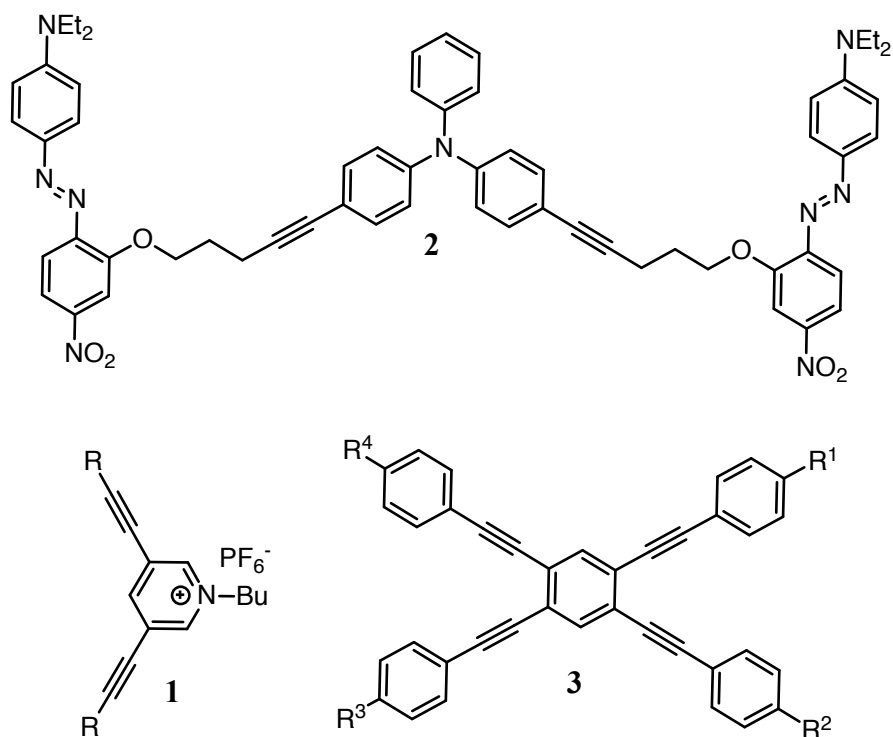


Рис. 2.3: Различные структуры нелинейных хромофоров

2.2.1 Донорные блоки

В качестве доноров в молекулах донорно-акцепторных хромофоров могут использоваться +I/+M заместители (OH, OR, NH₂, NR₂), электрон-избыточные гетероциклы: производные тиафена [11], метиленпираны [12], а также металлоцены [13; 14].

Наиболее распространены донорные блоки на основе диалкил- и диариламинов. Доноры на основе диалкиламинов демонстрируют высокую донорную способность, легкость синтеза и дальнейшей функционализации. Диарилзамещенные амины по сравнению с диалкилзамещенными обладают меньшей донорной способностью из-за делокализации неподеленной пары азота и более сложны в функционализации, однако имеют большую температурную устойчивость [15].

В работах [1; 16] показано, что в качестве донорных блоков могут быть использованы производные ди- или триарилпиразолинов, которые рассматриваются как циклические аналоги N,N-диалкилпиразолинов.

2.2.2 Акцепторные блоки

Как акцепторы используются типичные группы с -I/-M эффектом, такие как CHO, NO₂, CN и другие. Также используются электрон-дефицитные гетероциклы: (ди)азины [17], бензотиазолы [6], имидазолы [18], пирролины [19].

2.3 Подходы к синтезу триарилпиразолинов

2-Пиразолины (Рис. 2.4) были впервые синтезированы в 19 веке Фишером и Кнёвенагелем реакцией α,β -ненасыщенных альдегидов и кетонов с фенилгидразином при кипячении в уксусной кислоте.

В недавнее время были предприняты попытки проводить реакцию в более экологичных условиях, используя в качестве циклизующего агента вольфрамсерную кислоту [20] и целлюлозосульфоновую кислоту [21]. Также в качестве экологически чистых методов исследовались синтез в водных растворах [22], механохимический синтез [23], микроволновый синтез [24] и ультразвуковой синтез [25].

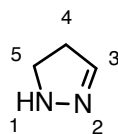


Рис. 2.4: Структура и нумерация атомов 2-пиразолина

2.3.1 Синтез триарилпиразолинов из халконов и арилгидразинов

Основным способом синтеза 1,3,5-триарилпиразолинов является реакция конденсации халконов с арилгидразинами. Установлено, что обычно первым вступает в реакцию вторичный атом азота, реагируя с двойной связью халкона. Далее второй атом азота реагирует с карбонильной группой, замыкая пиразолиновый цикл. Этот подход является достаточно общим, как было

показано в работе [26], где таким способом была получена библиотека из 7680 соединений с различными заместителями во всех трех ароматических ядрах.

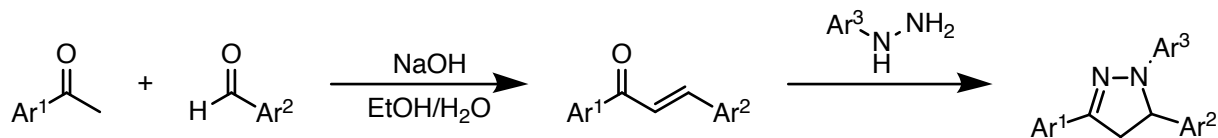


Схема 2.1: Синтез триарилпиразолинов с использованием халконов

2.3.2 Синтез пиразолинов [3 + 2] циклоприсоединением

Второй способ синтеза пиразолинов использует [3 + 2] циклоприсоединение илидов азометиновых иминов **4** к алкинам. Циклоприсоединение 1,3-диполей к диполярофилам является удобным способом получения пятичленных циклов. Наиболее известным примером таких реакций является присоединение азидов к алкинам. Считается, что [3 + 2] циклоприсоединение идет по согласованному механизму. Использование комплексов металлов с хиральными лигандами в качестве катализаторов позволяет селективно получать энантиомерно чистые пиразолины. Циклоприсоединение илидов азометиновых иминов к алкенам дает полностью насыщенные аналоги пиразолинов — пиразолидины [27].

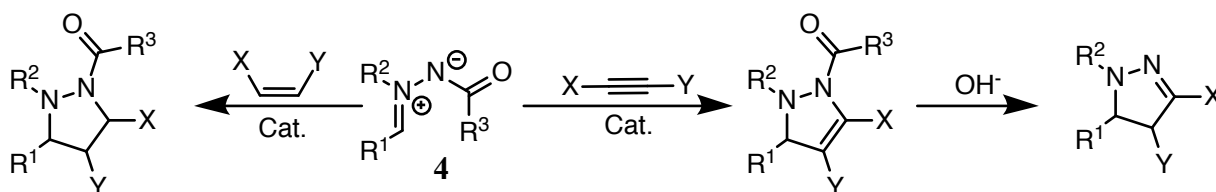


Схема 2.2: Синтез триарилпиразолинов с использованием [3 + 2] циклоприсоединения

Азометиновые имиды можно представить в виде четырех резонансных структур (Рис. 2.5) — двух иминных и двух диазониевых. Чаще всего их изображают с зарядами, локализованными на атомах азота, такое распределение зарядов соотносится с квантовомеханическими расчетами [27].

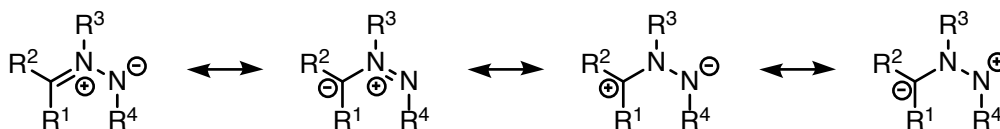


Рис. 2.5: Резонансные структуры илидов азометиновых иминов

Существует несколько способов получения илидов азометиновых иминов в основном *in situ*, включающие генерацию из гидразонов **5** с последующим [3 + 2] циклоприсоединением, генерацию из энгидразинов **6**, взаимодействие 1,2-дизамещенных гидразинов **7** с карбенами,

взаимодействие азосоединений **8** с диазоалканами **9**, окисление N,N,N'-тризамещенных гидразинов **10**, 1,4-силатропный сдвиг в α -силилнитрозаминах и α -силилнитрозамидах **11** и метатезис 1,2-диарилдiazен-1-оксидов **12** [28].

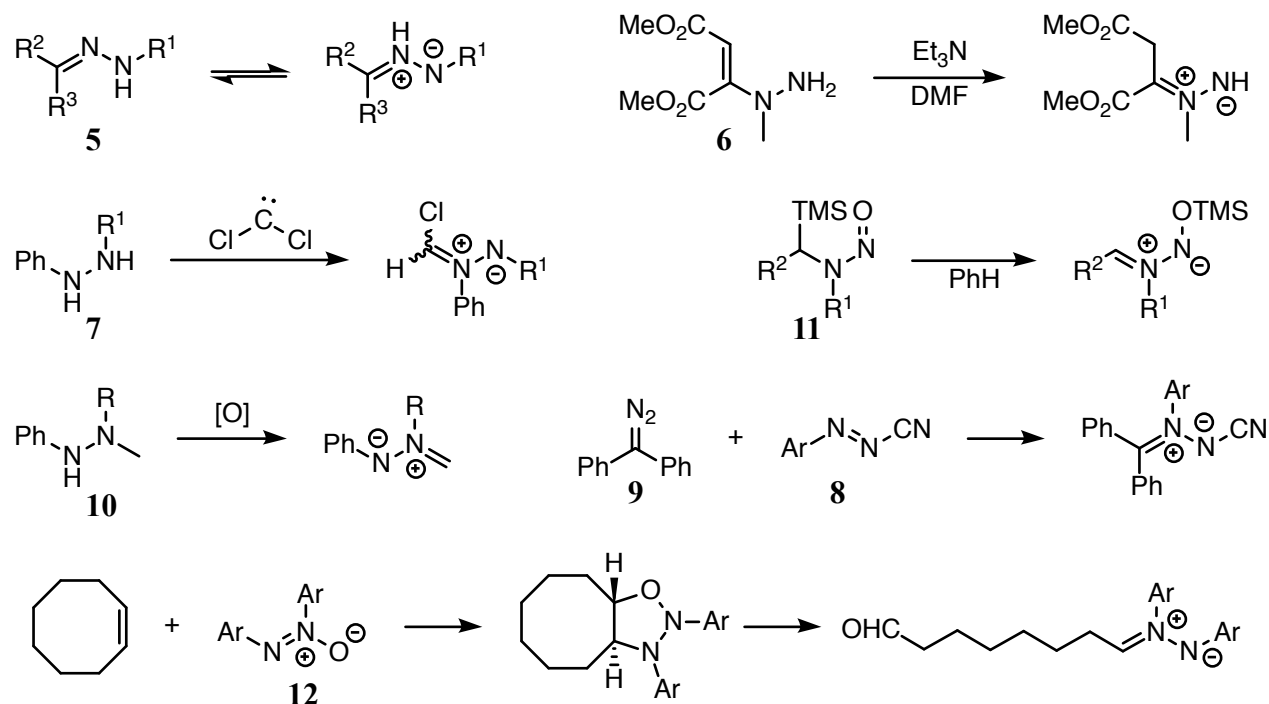


Схема 2.3: Различные способы получения илидов азометиновых иминов

Синтез пиразолинов, исходя из ациклических илидов азометиновых иминов, получаемых *in situ*, был подробно изучен в работе [29]. В этой работе было синтезировано более 18 пиразолинов и проведена оптимизация условий реакции: было изучено влияние различных солей Cu(I) и заместителей лигандов и субстратов.

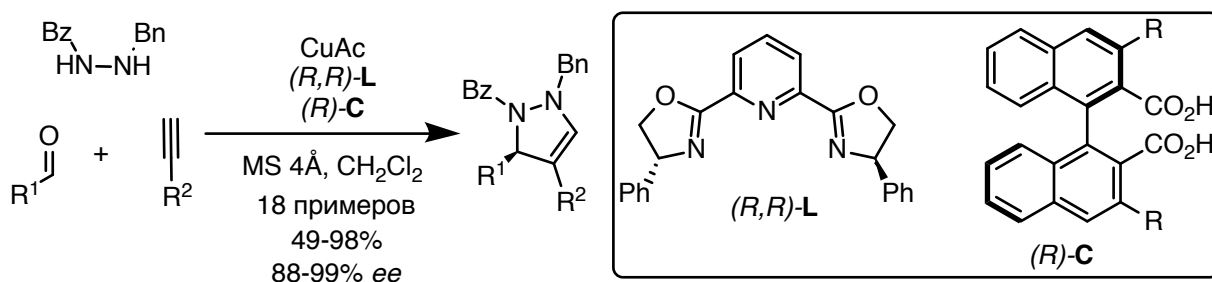


Схема 2.4: Энантиоселективный синтез пиразолинов с использованием [3 + 2] циклоприсоединения [29]

2.3.3 Синтез производных триарилпиразолинов

Получение полифторированных триарилпиразолинов несет в себе больше сложностей: в случае разных заместителей халкона часто не удается подобрать условия реакции таким об-

разом, чтобы получать селективно один региоизомер — образуется смесь продуктов с разными заместителями в положениях 3 и 5 (Схема 2.5) [30].

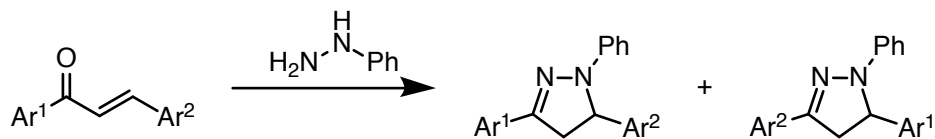


Схема 2.5: Образование двух региоизомеров 2-пиразолина

Для дальнейшего синтеза хромофора полученный триарилпиразолин необходимо функционализировать. Общепринятым является подход к синтезу, в котором донорная и акцепторная часть соединяются друг с другом с помощью конденсации Кнёвенагеля. Следовательно, необходимо формилировать ароматическое кольцо в положении 1 триарилпиразолина. Удобным способом формилирования является классическая реакция Вильсмайера [31].

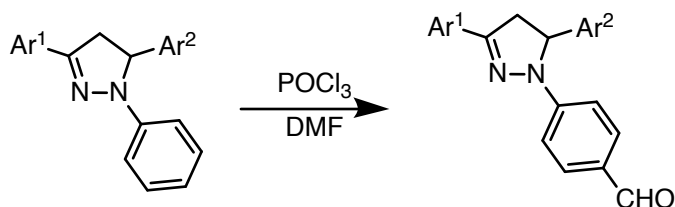


Схема 2.6: Формилирование триарилпиразолинов по Вильсмайеру

Аналогично действуют, если требуемая молекула содержит мостиковый блок. После формилирования к молекуле триарилпиразолина присоединяют промежуточную часть с помощью, например, реакции Виттига.

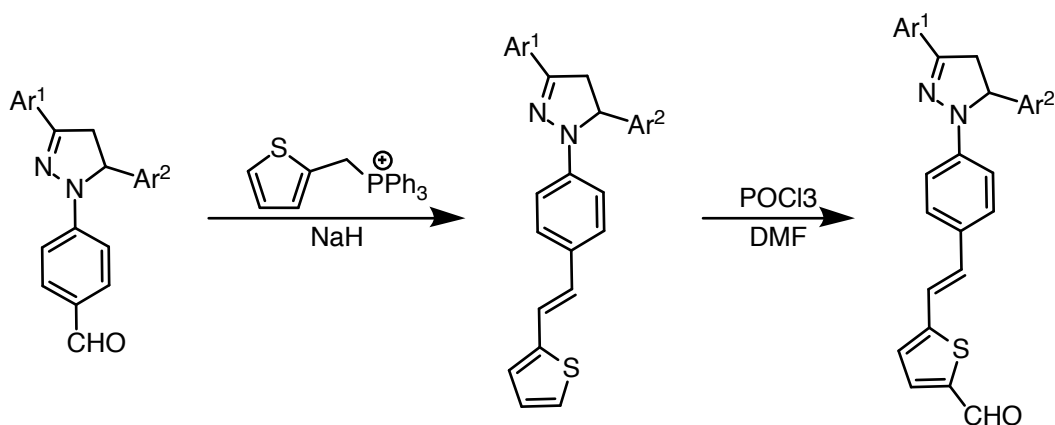


Схема 2.7: Дальнейшая функционализация донорной части на примере тиюфенового мостикового блока

Также пентафторфенильные группы в молекуле позволяют вводить различные нуклеофилы в *пара*-положение с помощью ароматического нуклеофильного замещения.

3 Результаты и обсуждение

3.1 Красители на основе *para*-диалкиламинобензальдегидов

Синтез хромофоров для ИК области спектра требует построения более длинной полиметиновой цепи по сравнению с синтезированными ранее красителями. Чаще других используют остатки тиафена. Так, в работе [19] описан синтез красителя **13** с использованием *N,N*-дибутиламинобензальдегида в качестве донора с удлинённой тиафенсодержащей полиметиновой цепью и *N*-замещённого трицианопирролина (ТСП) в качестве акцептора.

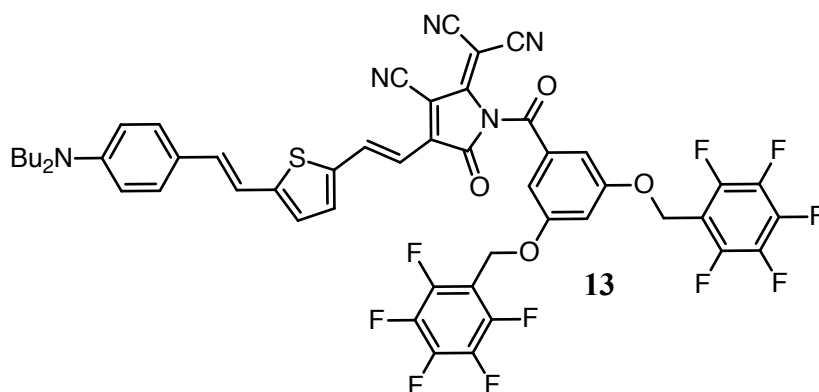


Рис. 3.1: Структура оригинального хромофора

Мы воспроизвели этот синтез, однако в качестве дендроидного заместителя в структуру хромофора был введен новый дендроидный заместитель TAFS, синтезированный авторами [1].

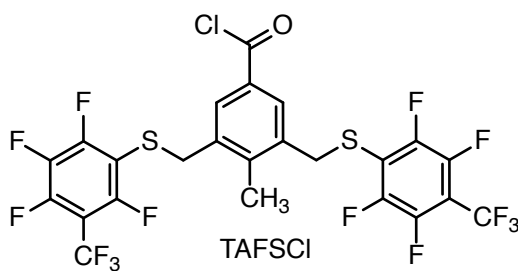


Рис. 3.2: Структура TAFS

Схема синтеза хромофора **14a** приведена ниже (Схема 3.1). Максимум поглощения красителя в CHCl_3 составляет 936 нм. Структура соединения подтверждена данными спектров ЯМР ^1H и ^{19}F . Характеристическими сигналами в спектре ЯМР ^1H соединения **14a** являются два дублета при 8.46 и 6.83 м.д., образующие *AX*-систему двойной связи, и два дублета при 7.19 и 7.01 м.д., принадлежащие *AB*-системе второй двойной связи. Константы спин-спиновой взаимодействия (14.8 и 15.6 Гц соответственно) подтверждают (*E*)-конфигурации обеих связей. Два дублета при 7.43 и 7.08 м.д. с КССВ 4.2 Гц принадлежат протонам тиафена. Кроме того,

спектр содержит сигналы протонов двух N-бутильных групп и ароматических протонов пара-фениленового кольца. Спектр ЯМР ^{19}F соответствует структуре TAFS-фрагмента.

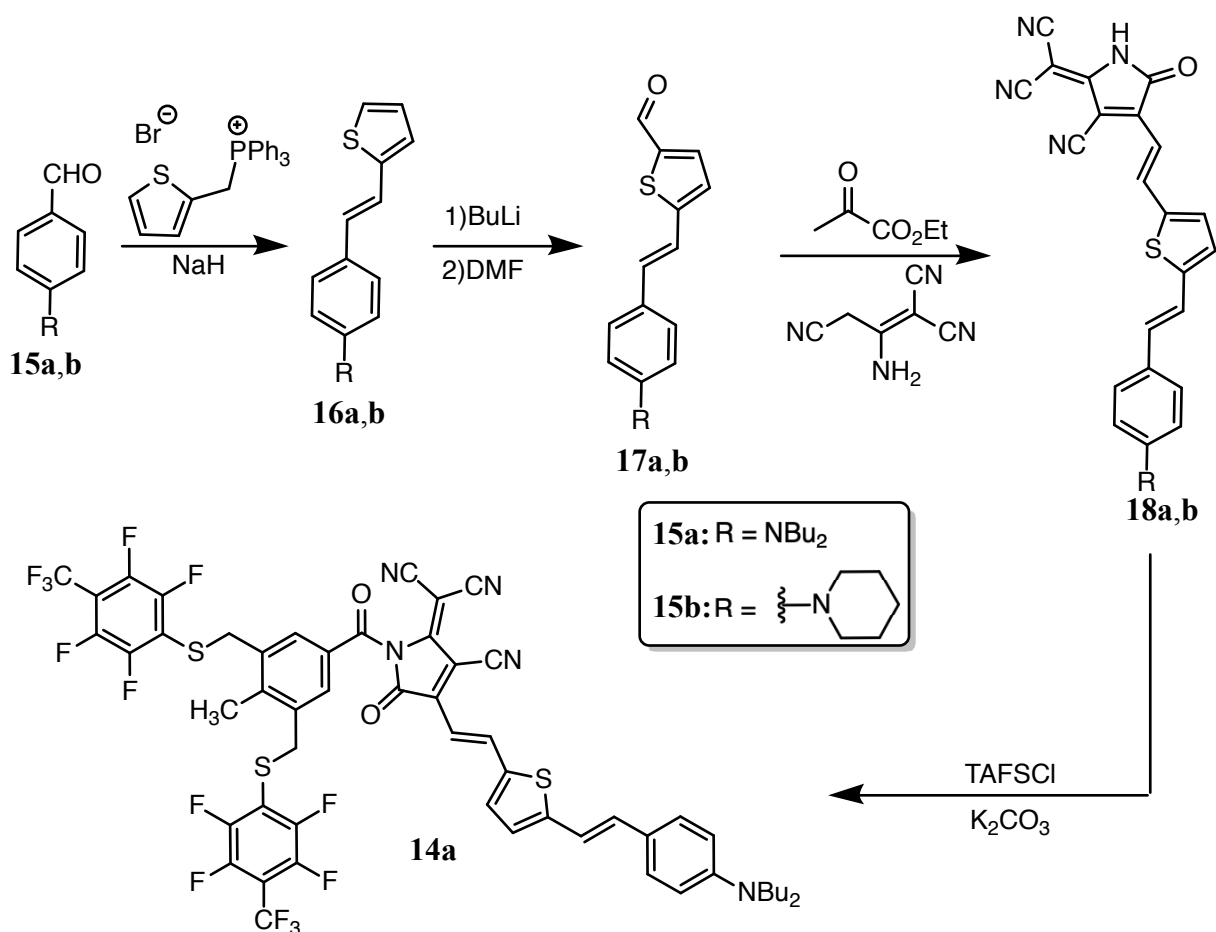


Схема 3.1

При выделении хромофора **18a** была получена примесь красно-фиолетового цвета. Мы предполагаем на основании данных спектра ЯМР ^1H , что это продукт **19a** конденсации альдегида **17a** с димером малонитрила. Ранее подобные продукты были выделены при конденсации других альдегидов с TCP [1].

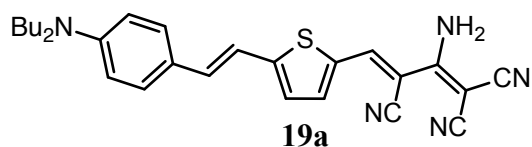


Рис. 3.3: Структура продукта конденсации с димером малонитрила

Аналогичным способом был синтезирован новый пиперидинозамещенный краситель **18b**. Целевой продукт был получен с меньшим выходом, поскольку образуется гораздо больше побочного продукта на стадии конденсации с TCP.

3.2 Красители на основе полифтортриарилпиразолинов

Ранее было показано [1; 16], что формильные производные триарилпиразолинов, содержащих полифторфенильные остатки в положениях 5 или 3 пиразолинового цикла, могут служить эффективными донорами в синтезе сопряженных донорно-акцепторных хромофоров с поглощением при 720–760 нм. В развитие этой тематики была поставлена задача синтеза Д-А хромофоров с использованием декафторзамещенных производных триарилпиразолина. Наличие двух пентафторфенильных групп дает дополнительные возможности для модификации донорного фрагмента.

Альдегид **20** был наработан по литературной методике [30; 31]. Его получение представляет собой многостадийный процесс (Схема 3.2). Альдольно-кетоновой конденсацией пентафторацетофенона **21** с пентафторбензальдегидом **22** получали декафторхалкон **23**, который переводили в пиразолин **24** конденсацией с фенилгидразином. Далее кольцо в положении 1 пиразолина **24** формилировали реакцией Вильсмайера, получая альдегид **20**.

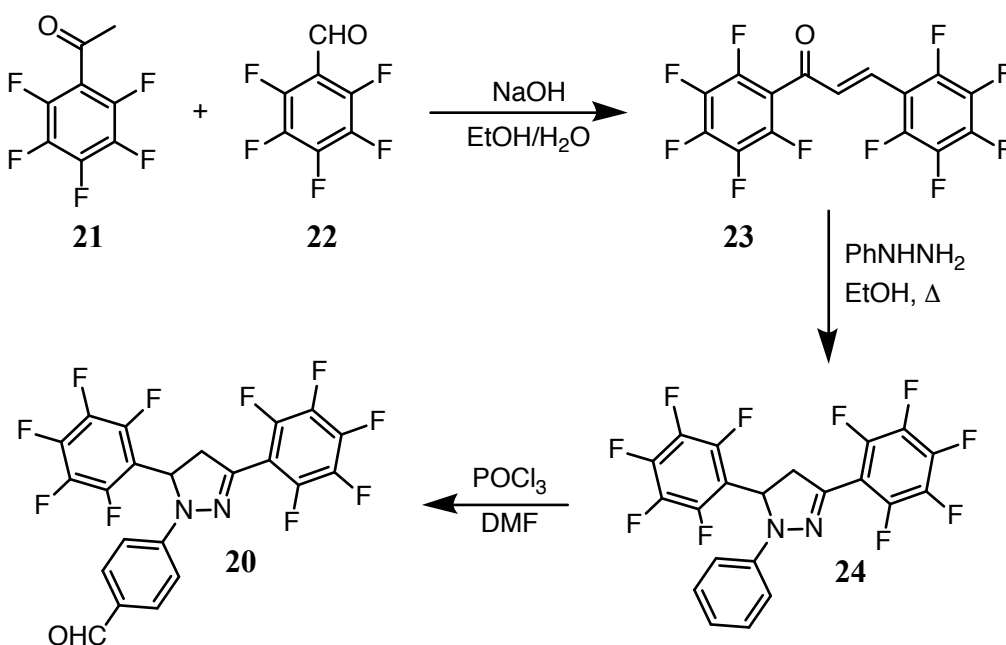


Схема 3.2: Синтез декафторпиразолина

Далее атом фтора в *пара*-положении обоих колец замещали на бифункциональный нуклеофил: 4-гидроксипиперидин или пиперазин (Схема 3.3). При 60 °С реакция замещения фтора в обеих пентафторфенильных группах на остатки 4-гидроксипиперидина не идет до конца, в смеси присутствует примесь исходного соединения. Поэтому реакционную смесь выдерживали при 100 °С. Из реакционной смеси были выделены два соединения — целевой альдегид с двумя гидроксипиперидиновыми остатками и альдегид, содержащий в одном из колец диметиламиногруппу. Установить место вступления диметиламиногруппы представляет ближайшую зада-

чу. Пиперазин вводили при тех же условиях, однако в реакции образуется преимущественно продукт олигомеризации. По видимому, требуется бóльший избыток пиперазина.

Спектры ЯМР продукта **25a** явно отражают их структуру. В спектре ЯМР ^1H наблюдаются сигнал альдегдного протона; сигналы системы $AA'BB'$ *para*-фениленового кольца; три дублета дублетов, соответствующие системе ABX пиразолинового кольца; в сильном поле — мультиплеты, соответствующие протонам пиперидиногруппы, в том числе сложный мультиплет, принадлежащий протону $\text{CH}-\text{OH}$. Спектр ^{19}F также имеет характерный вид и содержит уширенный синглет, который соответствует атомам фтора в *ortho*-положении кольца в 5 положении пиразолина. Считается, что это уширение связано с взаимодействием этих атомов фтора с ароматическим кольцом в 1 положении пиразолина.

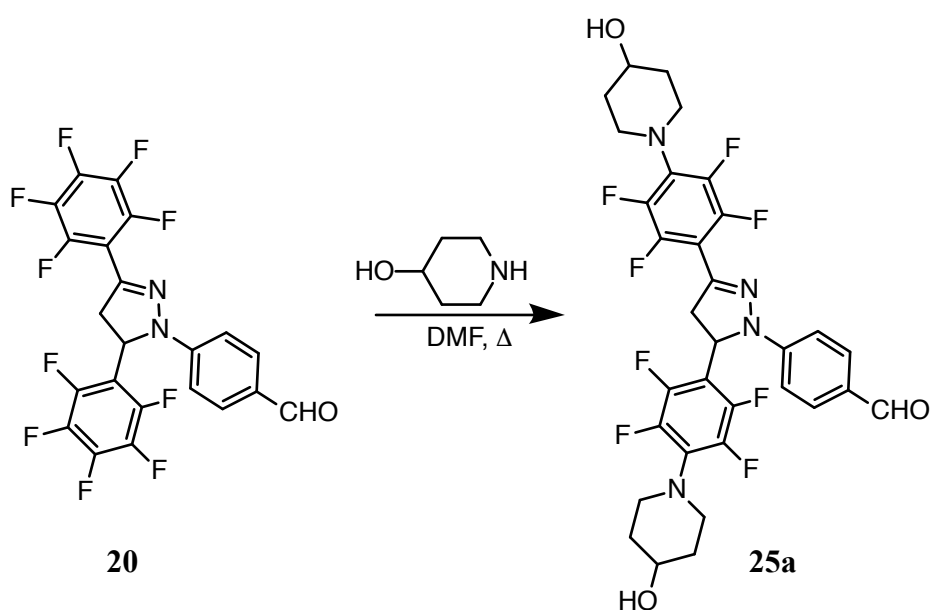


Схема 3.3: Замещение атомов фтора на остатки 4-гидроксипиперидина

После этого гидроксигруппу альдегида **25a** ацилировали (Схема 3.4). Были испытаны два подхода: бензоилирование большим избытком хлористым бензоилом с большим избытком триэтиламина и бензоилирование с катализом DMAP и стехиометрическими количествами триэтиламина и хлористого бензоила. Было обнаружено, что реакция с использованием DMAP идет быстрее. О полном ацилировании OH -групп можно судить по смещению сигнала протонов $\text{CH}-\text{OH}$ в слабое поле.

Также мы исследовали альтернативную последовательность реакций: конденсацию альдегида **25a** с дицианоизофороном и последующее ацилирование полученного OH -красителя **28a** (Схема 3.5). Мы обнаружили, что при длительной выдержке реакционной смеси вместо пиразолина **27a** образуется соответствующий пиразол.

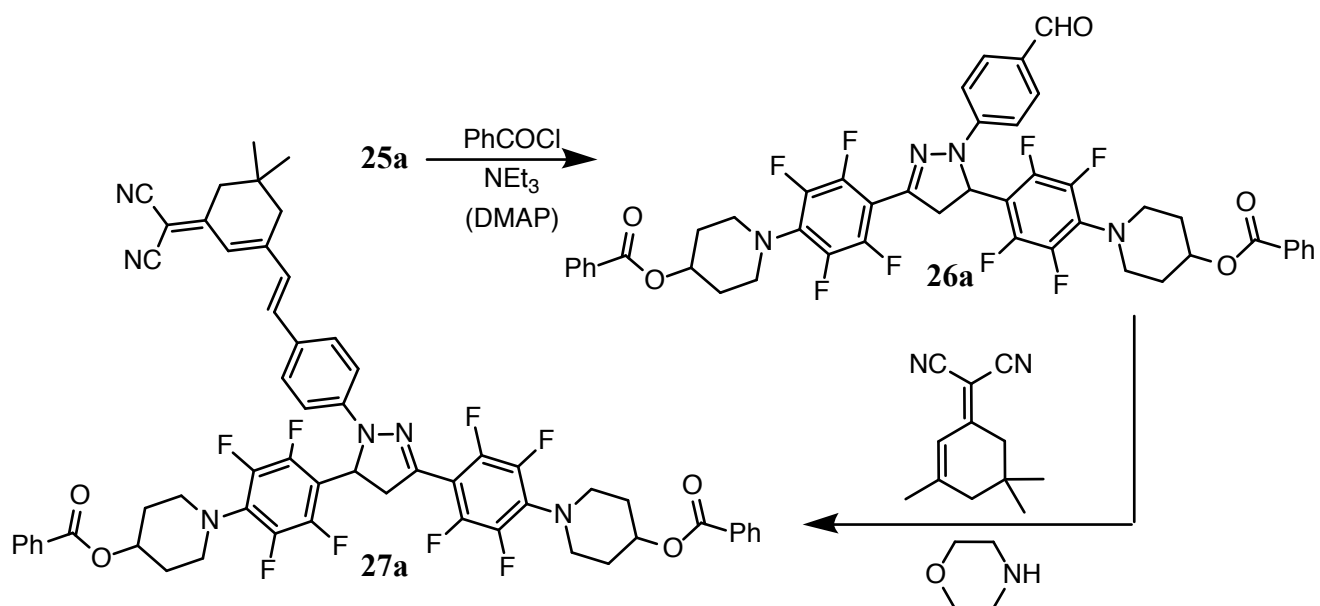


Схема 3.4

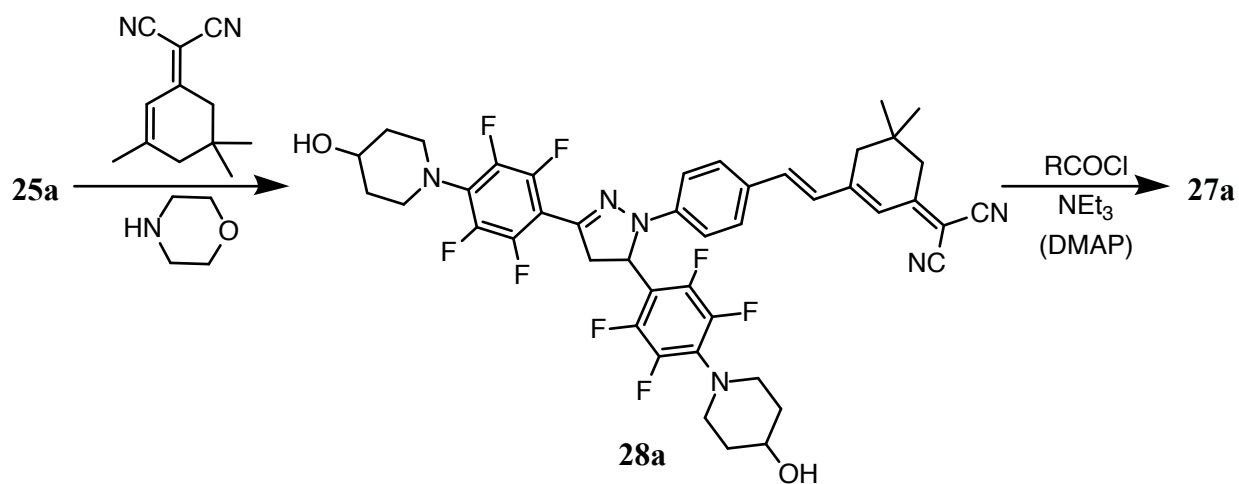


Схема 3.5

Образование пиразола вместо пиразолина может быть связано со свойством DMAP ускорять перенос протонов. На образование пиразола указывает отсутствие в ^1H ЯМР спектре сигналов ABX -системы пиразолина и отсутствие в спектре ^{19}F уширенного синглета.

4 Экспериментальная часть

Спектральные данные получены в Исследовательском химическом центре коллективного пользования СО РАН. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker AV-300 (^1H , 300.13 МГц; ^{19}F , 282.37 МГц) и Bruker AV-400 (^1H , 400.13 МГц) в дейтерохлороформе, $\text{DMSO-}d_6$ и ацетоне- d_6 . Значения химических сдвигов протонов приведены относительно сигналов остаточных протонов растворителей. При регистрации спектров ЯМР ^{19}F в качестве внутреннего стандарта использовали C_6F_6 . Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали в режиме широкополосной развязки (broadband decoupling, BB). Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Hewlett Packard 8453. Масс-спектры высокого разрешения получены на приборе DFS (Thermo Fisher Scientific) в режиме прямого ввода, энергия ионизации 70 эВ.

Хромофор **18a** был получен по методике описанной в [19]. Соединение идентично описанному по данным спектров ЯМР. Альдегид **20** синтезировали по [30; 31].

2-(1-(4-Метил-3,5-бис{[(2,3,5,5-тетрафтор-4-трифторметилфенил)тио]метил}-бензоил)-4-{(E)-2-[5-((E)-4-дибутиламиностирил)тиофен-2-ил]винил}-1,5-дигидро-5-оксо-3-циано-2H-пиррол-2-илиден)малононитрил (14a). К раствору 0.10 г (0.20 ммоль) соединения **18a** в 6 мл ацетонитрила в атмосфере аргона прибавляли 0.08 г (0.8 ммоль) прокаленного карбоната калия и кипятили 10 минут. После этого добавляли 0.14 г (0.21 ммоль) TAFSCl и кипятили 30 минут. Далее добавили еще столько же TAFSCl и кипятили еще 30 минут. Ацетонитрил удаляли в вакууме, твердый остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — CH_2Cl_2 . Собирали сине-зеленую фракцию, элюент удаляли в вакууме, остаток промывали диэтиловым эфиром. Темно-синий порошок, выход 0.05 г (22 %). $T_{\text{пл.}} \approx 220^\circ\text{C}$ (с разложением). ЭСП (CHCl_3) λ_{max} 936 нм. МС (MALDI-TOF) Найдено $[\text{M}^+ - \text{H}]$: 1148.33. $\text{C}_{54}\text{H}_{37}\text{F}_{14}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_3$. Рассчитано: М 1149.19. ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м.д.: 8.46 (д, 1 H, CH= , $J = 14.8$ Гц), 7.54 (с, 2 H, 2 H_{Ar}), 7.43 (д, 1 H, H_{thio} , $J = 4.2$ Гц), 7.40 (д, 2 H, 2 H_{Ar} , $J = 8.9$ Гц), 7.19 (д, 1 H, CH= , $J = 15.7$ Гц), 7.08 (д, 1 H, H_{thio} , $J = 4.2$ Гц), 7.01 (д, 1 H, CH= , $J = 15.7$ Гц), 6.83 (д, 1 H, CH= , $J = 14.8$ Гц), 6.62 (д, 2 H, 2 H_{Ar} , $J = 8.9$ Гц), 4.27 (с, 4 H, 2 Ar-CH_2), 3.38 – 3.27 (м, 4 H, 2 N-CH_2), 2.68 (с, 3 H, Ar-CH_3), 1.67 – 1.53 (м, 4 H, 2 CH_2), 1.45 – 1.26 (м, 4 H, 2 CH_2), 1.01 – 0.90 (м, 6 H, 2 CH_3). ЯМР ^{19}F (CDCl_3) δ , м.д.:]105.57 – 105.31 (м, 6 F), 30.41 – 29.99 (м, 4 F), 22.47 – 22.05 (м, 4 F).

(E)-1-4-[2-(Тиофен-2-ил)винил]фенилпиперидин (16b). К суспензии 2.79 г (6.34 ммоль) бромид трифенил(тиофен-2-илметил)фосфония в 8 мл сухого ТГФ прибавляли в атмосфере аргона 1.00 г (5.28 ммоль) альдегида **15b**, 2.10 г (52.8 ммоль) гидрида натрия (60 % суспензия в минеральном масле) и еще 8 мл ТГФ. Смесь перемешивали 36 часов при комнатной температуре, выливали в 300 мл насыщенного водного раствора хлорида аммония со льдом, осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и

гексаном. Высушенный осадок очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — хлористый метилен : гексан, градиент 1:3 — 1:0. Собирали желтые флуоресцирующие фракции. Повторно очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — хлористый метилен : гексан, градиент 1:2 — 2:1. Темно-желтый порошок, выход 0.82 г (58 %), $T_{пл}$ 147–150 °С. ЯМР 1H ($CDCl_3$) δ , м.д.: 7.34 (д, 2 H, $2H_{Ar}$, $J = 8.6$ Гц), 7.11 (д, 1 H, H_{thio} , $J = 4.7$ Гц), 7.06 (д, 1 H, $CH=$, $J = 16.1$ Гц), 7.00 – 6.80 (м, 5 H, $2H_{Ar}$, $2H_{thio}$, $CH=$), 3.25 – 3.09 (м, 4 H, $2CH_2$), 1.69 (с, 6 H, $3CH_2$).

(E)-5-[4-(Пиперидин-1-ил)стирил]тиофен-2-альдегид (17b). Раствор 0.70 г (2.6 ммоль) соединения **16b** в 15 мл сухого ТГФ в атмосфере аргона охлаждали до –80 °С и прибавляли по каплям 1.56 мл (3.9 ммоль) *n*-бутиллития (2.5 М раствор в гексане) в 4 мл ТГФ, выдерживали при этой температуре 1 час. Прибавляли по каплям раствор 0.3 мл (3.9 ммоль) ДМФА в 4 мл ТГФ и выдерживали еще час при той же температуре. Затем убирали баню и оставляли нагреваться до комнатной температуры, прибавляли по каплям 10 мл воды и оставляли на ночь. На следующий день отгоняли ТГФ, осадок из водной фазы отфильтровывали, фильтрат экстрагировали 2 раза по 40 мл хлористого метилена, сушили $MgSO_4$, растворитель удаляли в вакууме. Осадки объединяли и очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент — хлористый метилен. Собирали оранжевую фракцию. Темно-оранжевый порошок, выход 0.65 г (84 %). $T_{пл}$ 169–171 °С. ЯМР 1H ($CDCl_3$) δ , м.д.: 9.80 (с, 1 H, CHO), 7.61 (д, 1 H, H_{thio} , $J = 3.9$ Гц), 7.37 (д, 2 H, $2H_{Ar}$, $J = 8.8$ Гц), 7.11 – 6.98 (м, 3 H, $CH=CH$, система *AB*, H_{thio}), 6.87 (д, 2 H, $2H_{Ar}$, $J = 8.8$ Гц), 3.31 – 3.15 (м, 6 H, $3CH_2$), 1.73 – 1.64 (м, 4 H, $2CH_2$).

2-[4-((E)-2-{5-[4-(Пиперидин-1-ил)стирил]тиофен-2-ил}винил)-1,5-дигидро-5-оксо-3-циано-2H-пиррол-2-илиден]малононитрил (18b). К раствору 0.33 г (2.5 ммоль) димера малононитрила в 5 мл абсолютного этанола в атмосфере аргона прибавляли 0.47 мл (4.2 ммоль) этилпирувата. Реакционную смесь кипятили 1 час и прибавляли 0.50 г соединения **17b** в 10 мл абсолютного этанола. Кипятили еще 1 час, после этого этанол отгоняли в вакууме, остаток промывали хлористым метиленом. Темно-синий порошок, выход 0.33 г (43 %), использовали дальше без дополнительной очистки. ЭСП ($CHCl_3$) λ_{max} 838 нм.

4-3,5-Бис[2,3,5,6-тетрафтор-4-(4-гидроксипиперидин-1-ил)фенил]-4,5-дигидро-1H-пирозол-1-илбензальдегид (25a). Раствор 3.00 г (5.9 ммоль) альдегида **20** и 1.80 г (17.8 ммоль) 4-гидроксипиперидина в 50 мл сухого ДМФА нагревали до 100 °С, выдерживали при этой температуре 6 часов и оставляли на ночь. Реакционную смесь выливали в 400 мл воды со льдом, перемешивали до таяния льда и отфильтровывали осадок. Осадок на фильтре промывали водой до нейтральной реакции, затем гексаном и сушили на воздухе. Желто-оранжевый порошок, выход 3.70 г (93 %). Продукт очищали колоночной хроматографией на SiO_2 , элюент — CH_2Cl_2 : ацетонитрил, градиент 5:1 – 2:3. Собирали желтые фракции, анализировали ТСХ (CH_2Cl_2 : ацетонитрил, 2:1, $R_f \approx 0.25 - 0.3$). $T_{пл}$ 155–159 °С. **МС (DFS)**

Найдено $[M^+]$: 668.2023. $C_{32}H_{28}O_3N_4F_8$. Рассчитано: М 668.2028. ЯМР 1H (ацетон- d_6) δ , м.д.: 9.77 (с, 1 H, CHO), 7.76 (д, 2 H, $2H_{Ar}$, $J = 8.8$ Гц), 7.17 (д, 2 H, $2H_{Ar}$, $J = 8.8$ Гц), 5.98, 4.16, 3.90 (все дд, все по 1 H, система ABX пиразолина, $J = 18.2, 13.1, 5.3$ Гц), 3.86 – 3.69 (м, 3 H), 3.63 – 3.47 (м, 2 H), 3.47 – 3.31 (м, 2 H), 3.28 – 3.17 (м, 2 H), 3.17 – 3.03 (м, 2 H), 2.00 – 1.82 (м, 4 H), 1.77 – 1.50 (м, 4 H). ЯМР ^{19}F (ацетон- d_6) δ , м.д.: 22.27 (дд, 2 F, $J = 18.4, 6.9$ Гц), 18.05 (уш. с., 2 F), 12.62 (дд, 2 F, $J = 20.8, 6.5$ Гц), 11.67 (дд, 2 F, $J = 17.6, 6.0$ Гц). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$) δ , м.д.: 190.41, 147.40, 146.52, 146.02, 144.49, 144.05, 142.98, 141.03, 140.61, 131.67, 131.03, 130.93, 128.59, 112.66, 110.35, 110.22, 110.10, 104.00, 77.15, 76.90, 76.64, 67.18, 67.15, 51.57, 48.54, 48.51, 48.48, 48.44, 43.57, 34.85, 34.83.

[1-(4-Формилфенил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-3,5-диил]бис(2,3,5,6-тетрафтор-4,1-фенилен)бис(пиперидин-1,4-диил)дибензоат (26a). Способ 1 Суспензию 0.50 г (0.75 ммоль) альдегида **25a** в 10 мл сухого бензола доводили до кипения и прибавляли к ней 0.62 мл (4.5 ммоль) триэтиламина и 0.35 мл (3.0 ммоль) хлористого бензоила. После двух часов кипячения прибавляли еще столько же триэтиламина и хлористого бензоила и кипятили еще сутки. Реакционную смесь выливали в 100 мл воды и добавляли бензол до разделения фаз. Органическую фазу отделяли, сушили над Na_2SO_4 и удаляли растворитель в вакууме. Твердый остаток очищали колончной хроматографией на SiO_2 , элюент — бензол : $CHCl_3$, градиент 1:0 – 0:1. Собирали желтые фракции, элюент удаляли в вакууме и повторно очищали колончной хроматографией на SiO_2 , элюент — смесь бензол : CH_2Cl_2 1:1. Собирали желтые фракции, растворитель удаляли в вакууме. Желтое масло, выход 0.49 г (74 %).

Способ 2 К суспензии 0.20 г (0.3 ммоль) альдегида **25a** в 5 мл сухого бензола, прибавляли 0.11 мл (0.75 ммоль) хлористого бензоила, 0.13 мл (0.75 ммоль) триэтиламина и 2 мг DMAP. Реакционную смесь кипятили 6 часов, оставляли на ночь и удаляли растворитель в вакууме. Полученное масло очищали колончной хроматографией на SiO_2 , элюент — смесь ацетонитрил : CH_2Cl_2 , градиент 1:1 – 8:1, собирали желтую фракцию, элюент удаляли в вакууме, полученное масло промывали смесью гексана с диэтиловым эфиром 1:1. Светло-желтый порошок, выход 0.19 г (74 %). $T_{пл}$ 180–183 °C. МС (DFS) Найдено $[M^+]$: 876.2548. $C_{46}H_{36}O_5N_4F_8$. Рассчитано: М 876.2553. ЯМР 1H ($CDCl_3$) δ , м.д.: 9.77 (с, 1 H, CHO), 8.00 – 8.14 (м, 4 H_{Ar}), 7.73 (д, 2 H_{Ar} , $J = 8.4$ Гц), 7.61 – 7.52 (м, 2 H_{Ar}), 7.50 – 7.39 (м, 4 H_{Ar}), 7.13 (д, 2 H_{Ar} , $J = 8.4$ Гц), 5.75, 3.95 (оба дд, оба по 1 H, пиразолин, $J = 17.8, 13.0, 5.9$ Гц), 5.35 – 5.11 (м, 3 H, 2 CH–OH, пиразолин), 3.65 – 3.41 (м, 4 H), 3.41 – 3.13 (м, 4 H), 2.26 – 2.03 (м, 4 H), 2.03 – 1.87 (м, 4 H). ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$) δ , м.д.: 21.14 (д, 2 F, $J = 12.2$ Гц), 16.72 (уш. с, 2 F), 11.74 (с, 2 F), 11.14 – 9.71 (м, 2 F).

5 Заключение

В ходе работы были достигнуты следующие результаты:

1. Начата работа по синтезу донорных блоков, исходя из декафторзамещенного трифенилпиразолина.
2. Синтезированы красители конденсацией бифункционально замещенных октафтортрифенилпиразолинов с трицианоизофороном.
3. Исследованы альтернативные пути бензоилирования хромофоров как модельной реакции для введения дендроидных фрагментов.
4. Осуществлен синтез аналога известного хромофора с новым дендроидным заместителем TAFS, поглощающего в ИК области спектра (λ_{max} 936 нм).

Список литературы

1. Формильные производные аминзамещенных полифторфенил-4,5-дигидро-1H-пиразолов: синтез и использование в качестве донорных блоков в структурах нелинейно-оптических хромофоров / В. Шелковников [и др.] // Журнал органической химии. — 2019. — Т. 55, № 10. — С. 1551—1566.
2. *Афанасьев В.* Электрооптический модулятор по схеме интерферометра Маха-Цендера // Прикладная фотоника. — 2016. — Т. 3, № 4. — С. 341—369.
3. Recent Progress of Imprinted Polymer Photonic Waveguide Devices and Applications / X.-Y. Han [и др.] // Polymers. — 2018. — Т. 10, № 6. — С. 603.
4. *Bureš F.* Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules // RSC Adv. — 2014. — Т. 4, № 102. — С. 58826—58851.
5. Donor-(π -bridge)-azinium as D- π -A + one-dimensional and D- π -A + π -D multidimensional V-shaped chromophores / M. A. Ramírez [и др.] // Organic and Biomolecular Chemistry. — 2012. — Т. 10, № 8. — С. 1659—1669.
6. Benzothiazoles with tunable electron-withdrawing strength and reverse polarity: A route to triphenylamine-based chromophores with enhanced two-photon absorption / P. Hrobárik [и др.] // Journal of Organic Chemistry. — 2011. — Т. 76, № 21. — С. 8726—8736.
7. Changing the shape of chromophores from "h-type" to "star-type": Increasing the macroscopic NLO effects by a large degree / W. Wu [и др.] // Polymer Chemistry. — 2013. — Т. 4, № 2. — С. 378—386.
8. *Chase D. T., Young B. S., Haley M. M.* Incorporating BODIPY fluorophores into tetrakis(arylethynyl)benzenes // Journal of Organic Chemistry. — 2011. — Т. 76, № 10. — С. 4043—4051.
9. Property tuning in charge-transfer chromophores by systematic modulation of the spacer between donor and acceptor / F. Bureš [и др.] // Chemistry - A European Journal. — 2007. — Т. 13, № 19. — С. 5378—5387.
10. Dicyanopyrazine-derived push-pull chromophores for highly efficient photoredox catalysis / Y. Zhao [и др.] // RSC Advances. — 2014. — Т. 4, № 57. — С. 30062—30067.
11. *Perepichka I. F., Perepichka D. F.* Handbook of Thiophene-Based Materials //. — Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2009. — С. 865.
12. Methylene-pyran based dipolar and quadrupolar dyes: synthesis, electrochemical and photochemical properties / S. Gauthier [и др.] // Tetrahedron. — 2013. — Т. 69, № 39. — С. 8392—8399.

13. *Long N. J.* Organometallic Compounds for Nonlinear Optics—The Search for Enlightenment! // *Angewandte Chemie International Edition in English*. — 1995. — T. 34, № 1. — C. 21—38.
14. Dipolar Ferrocene and Ruthenocene Second-Order Nonlinear Optical Chromophores: A Time-Dependent Density Functional Theory Investigation of Their Absorption Spectra / S. Salman [и др.] // *Organometallics*. — 2013. — T. 32, № 20. — C. 6061—6068.
15. *Dalton L. R., Sullivan P. A., Bale D. H.* Electric Field Poled Organic Electro-optic Materials: State of the Art and Future Prospects // *Chemical Reviews*. — 2010. — T. 110, № 1. — C. 25—55.
16. Synthesis and nonlinear optical properties of donor-acceptor dyes based on triphenylpyrazolines as a donor block and dicyanoisophorone as acceptor / V. V. Shelkovnikov [и др.] // *Russian Chemical Bulletin*. — 2019. — T. 68, № 1. — C. 92—98.
17. *Achelle S., Baudequin C., Plé N.* Luminescent materials incorporating pyrazine or quinoxaline moieties // *Dyes and Pigments*. — 2013. — T. 98, № 3. — C. 575—600.
18. *Kulhánek J., Bureš F.* Imidazole as a parent Π -conjugated backbone in charge-transfer chromophores // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. — 2012. — T. 8. — C. 25—49.
19. Pyrroline chromophores for electro-optics / S. H. Jang [и др.] // *Chemistry of Materials*. — 2006. — T. 18, № 13. — C. 2982—2988.
20. *Rahmatzadeh S. S., Karami B., Khodabakhshi S.* A Modified and Practical Synthetic Route to Indazoles and Pyrazoles Using Tungstate Sulfuric Acid // *Journal of the Chinese Chemical Society*. — 2015. — T. 62, № 1. — C. 17—20.
21. *Daneshfar Z., Rostami A.* Cellulose sulfonic acid as a green, efficient, and reusable catalyst for Nazarov cyclization of unactivated dienones and pyrazoline synthesis // *RSC Advances*. — 2015. — T. 5, № 127. — C. 104695—104707.
22. *Marković V., Joksović M. D.* “On water” synthesis of N-unsubstituted pyrazoles: semicarbazide hydrochloride as an alternative to hydrazine for preparation of pyrazole-3-carboxylate derivatives and 3,5-disubstituted pyrazoles // *Green Chemistry*. — 2015. — T. 17, № 2. — C. 842—847.
23. An atom efficient, green synthesis of 2-pyrazoline derivatives under solvent-free conditions using grinding technique / S. B. Zangade [и др.] // *Green Chemistry Letters and Reviews*. — 2013. — T. 6, № 2. — C. 123—127.
24. Synthesis, characterization and pharmacological study of 4,5-dihydropyrazolines carrying pyrimidine moiety / A. Adhikari [и др.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*. — 2012. — T. 55. — C. 467—474.

25. Green synthesis and anti-infective activities of fluorinated pyrazoline derivatives / S. N. Shelke [и др.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. — 2012. — Т. 22, № 17. — С. 5727—5730.
26. Automated parallel synthesis of chalcone-based screening libraries / D. G. Powers [и др.] // *Tetrahedron*. — 1998. — Т. 54, № 16. — С. 4085—4096.
27. Metal-catalyzed [3+2] cycloadditions of azomethine imines / U. Grošelj [и др.] // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. — 2018. — Т. 54, № 3. — С. 214—240.
28. *Schantl J. G. Product Class 19: Azomethine Imines // Category 4. Compounds with Two Carbon Heteroatom Bonds*. Т. 27. — Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 2005. — С. 731—761.
29. *Hashimoto T., Takiguchi Y., Maruoka K. Catalytic Asymmetric Three-Component 1,3-Dipolar Cycloaddition of Aldehydes, Hydrazides, and Alkynes // Journal of the American Chemical Society*. — 2013. — Т. 135, № 31. — С. 11473—11476.
30. Взаимодействие полифторхалконов с гидразингидратом и фенилгидразином / К. Шмуйлович [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. — 2010. — Т. 5, № 7. — С. 1378—1382.
31. Синтез несимметричных тиофлавилиевых красителей на основе производный юлолидина и полифторированных трифенилпиразолинов / И. Каргаполова [и др.] // *Журнал органической химии*. — 2016. — Т. 52. — С. 10—14.