

Содержание

Список сокращений	2
1 Введение	3
2 Обзор литературы	4
2.1 Нелинейные хромофоры и их применение	4
2.2 Сопряженные донорно-акцепторные (<i>push-pull</i>) хромофоры	4
2.3 Донорные блоки	5
2.4 Акцепторные блоки	5
2.5 Влияние дендроидного заместителя	5
2.6 Подходы к синтезу триарилпиразолинов	5
3 Результаты и обсуждение	10
4 Экспериментальная часть	11
5 Заключение	12
Список литературы	13

Список сокращений

$\chi^{(n)}$ N-ый нелинейный коэффициент (макроскопический)

β Молекулярная нелинейная восприимчивость 2 порядка

r_{33} Главный элемент тензора электрооптического эффекта Поккелься

η Показатель преломления

push-pull Структуры с внутримолекулярным переносом заряда

HCMO Низшая Свободная Молекулярная Орбиталь

MS 4Å Молекулярные сита 4 Å

in situ В реакционной смеси

TCP 2-(3-циан-4-метил-5-оксо-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-илиден)малононитрил

DCI 2-(3,5,5-триметилциклогекс-2-ен-1-илиден)малононитрил

DMF N,N-диметилформаид (ДМФА)

1 Введение

2 Обзор литературы

2.1 Нелинейные хромофоры и их применение

Нелинейные оптические среды — это такие среды, в которых вектор поляризации \mathbf{P} зависит от напряженности внешнего электрического поля \mathbf{E} нелинейно:

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E}^2 + \dots, \quad (2.1.1)$$

где $\chi^{(n)}$ — n -ый нелинейный коэффициент.

Такое свойство этих сред позволяет проявляться нелинейными оптическим эффектам: генерации кратных гармоник, сложению частот, генерации разностной частоты и другим многофотонным процессам.

Нелинейность второго порядка позволяет управлять нелинейными эффектами с помощью внешнего электрического поля (эффект Поккельса). Она требует отсутствия центра симметрии в молекуле; на практике это достигается использованием асимметричного донорно-акцепторного хромофора. Второй нелинейный коэффициент образца $\chi^{(2)}$ зависит от молекулярной восприимчивости β следующим образом:

$$\chi^{(2)} \propto N\beta \langle \cos^3 \theta \rangle, \quad (2.1.2)$$

где N — плотность образца (м^{-3}), член $\langle \cos^3 \theta \rangle$ соответствует отклонению формы молекулы от сферы. Тогда основной элемент тензора электрооптического эффекта Поккельса r_{33} выражается как:

$$r_{33} = \frac{-2\chi^{(2)}}{\eta^4}, \quad (2.1.3)$$

где η — показатель преломления.

Таким образом, для максимизации нелинейных свойств хромофоров согласно уравнению 2.1.2 необходимо увеличивать как молекулярную восприимчивость β , которая зависит от структуры хромофора, так и произведение $N\langle \cos^3 \theta \rangle$, которое зависит от расположения молекул хромофора в матрице и межмолекулярного взаимодействия [1].

Дописать про применения

2.2 Сопряженные донорно-акцепторные (*push-pull*) хромофоры

Сопряженные 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 [2].

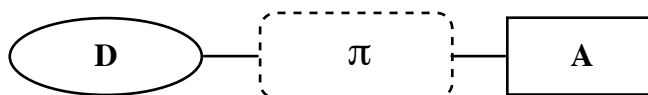


Рис. 2.2.1: Общая структура *push-pull* хромофоров

2.3 Донорные блоки

2.4 Акцепторные блоки

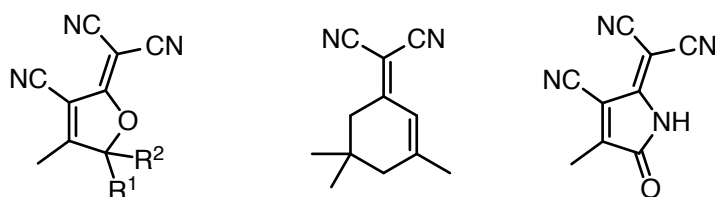


Рис. 2.4.1: Различные акцепторы [1]

Впервые ли? Дицианоизофорон **1** был впервые получен Лемке [3] из изофорона **2** и малононитрила

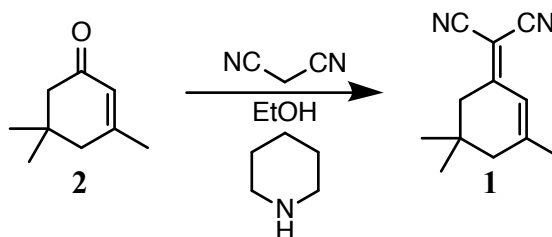


Схема 2.4.1: Получение дицианоизофорона

2.5 Влияние дендроидного заместителя

2.6 Подходы к синтезу триарилпиразолинов

2-пиразолины (Рис. 2.6.1) 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 [4] и целлюлозосульфоновую кислоту [5]. Также в качестве экологически чистых методов исследовались синтез в водных растворах [6], механохимический синтез [7], микроволновый синтез [8] и ультразвуковой синтез [9].

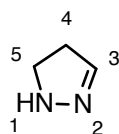


Рис. 2.6.1: Структура и нумерация атомов 2-пиразолина

2.6.1 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 [10], где таким способом была получена библиотека из 7680 соединений с различными заместителями во всех трех ароматических ядрах.

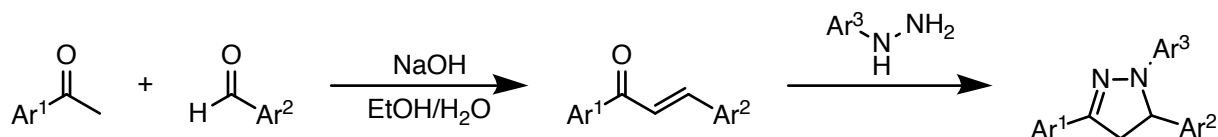


Схема 2.6.1: Синтез триарилпиразолинов с использованием халконов

2.6.2 Синтез пиразолинов [3 + 2] циклоприсоединением

Второй способ синтеза пиразолинов использует [3 + 2] циклоприсоединение илидов азометиновых иминов **3** 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] циклоприсоединения 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 [11].

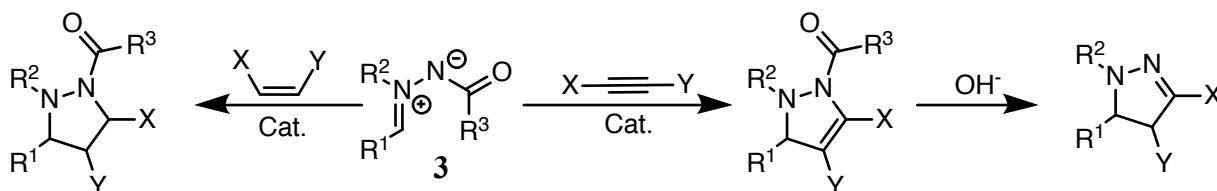


Схема 2.6.2: Синтез триарилпиразолинов с использованием [3 + 2] циклоприсоединения

Азометиновые ими́ды можно представить в виде четырех резонансных структур (Рис. 2.6.2) — двух иминных и двух диазониевых. Чаще всего их изображают с зарядами,

локализованными на атомах азота, такое распределение зарядов соотносится с квантовомеханическими расчетами [11].

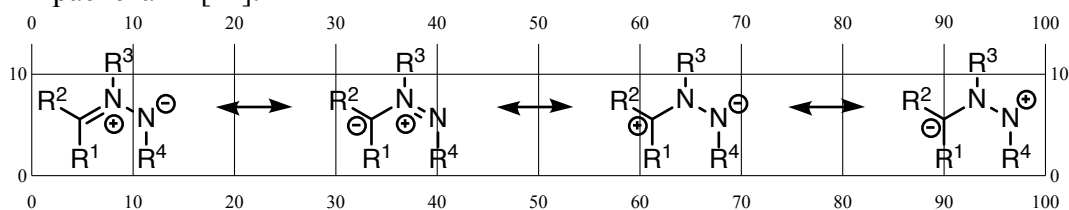


Рис. 2.6.2: Резонансные структуры илидов азометиновых иминов

Существует несколько способов получения илидов азометиновых иминов в основном *in situ*, включающие генерацию из гидразонов **4** с последующим [3 + 2] циклоприсоединением, генерацию из энгидразинов **5**, взаимодействие 1,2-дизамещенных гидразинов **6** с карбенами, взаимодействие азосоединений **7** с диазоалканами **8**, окисление N,N,N'-тризамещенных гидразинов **9**, 1,4-силаторпный сдвиг в α -силилнитрозаминах и α -силилнитрозамидах **10** и метатезис 1,2-диарилдiazен-1-оксидов **11** [12].

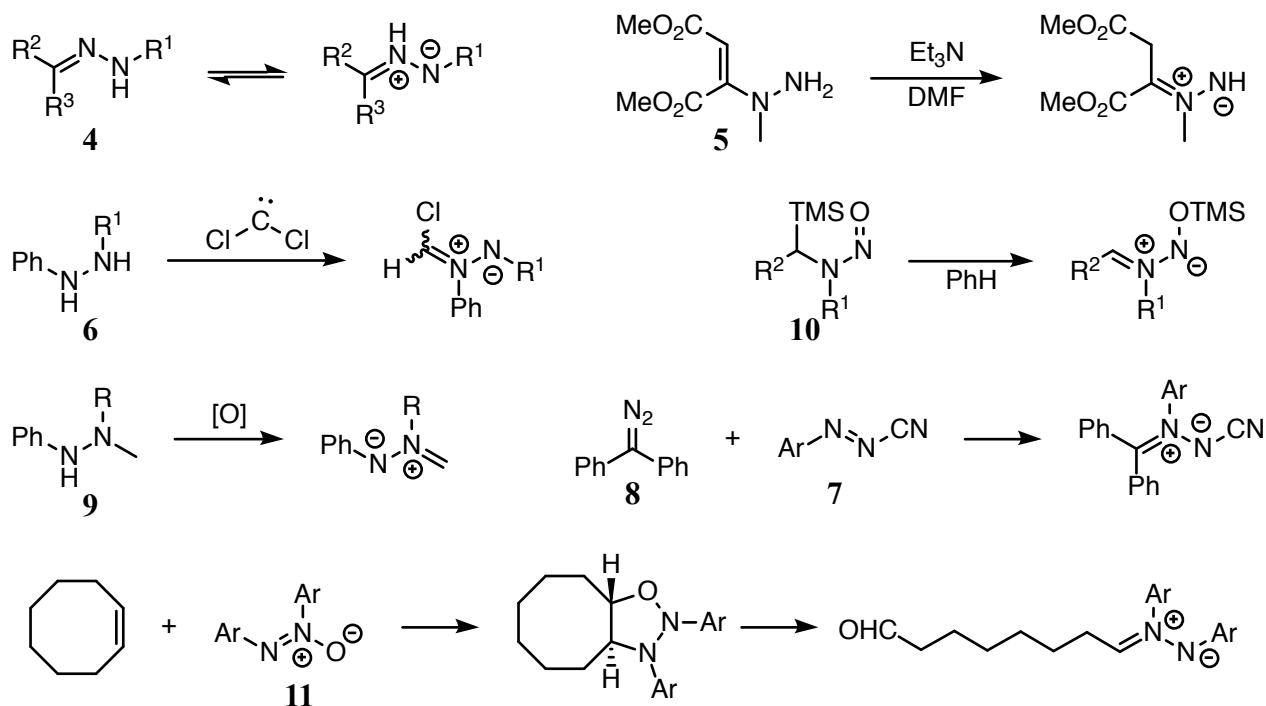


Схема 2.6.3: Различные способы получения илидов азометиновых иминов

Синтез пиразолинов, исходя из ациклических илидов азометиновых иминов, получаемых *in situ*, был подробно изучен в работе [13]. В этой работе было синтезировано более 18 пиразолинов и проведена оптимизация условий реакции: было изучено влияние различных солей Cu(I), заместителей лигандов и субстратов.

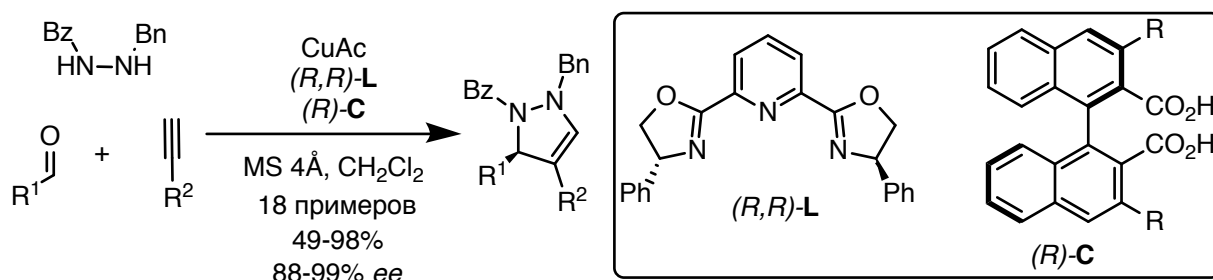


Схема 2.6.4: Эnantioселективный синтез пиразолинов с использованием [3 + 2] циклоприсоединения [13]

2.6.3 Синтез производных триарилпиразолинов

Получение полифторованных триарилпиразолинов несет в себе больше сложностей: в случае разных заместителей халкона часто не удается подобрать условия реакции таким образом, чтобы получать селективно один региоизомер — образуется смесь продуктов с разными заместителями в положениях 3 и 5 (Схема 2.6.5).

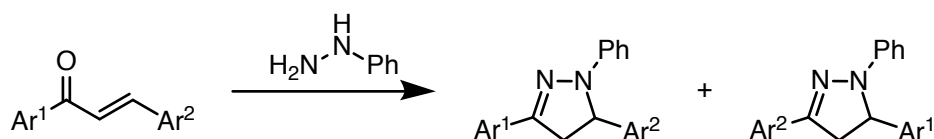


Схема 2.6.5: Образование двух региоизомеров 2-пиразолина

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 [14].

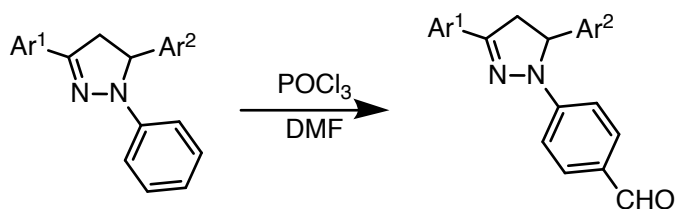


Схема 2.6.6: Формилирование триарилпиразолинов по Вильсмайеру

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

Вынести в отдельный подраздел?

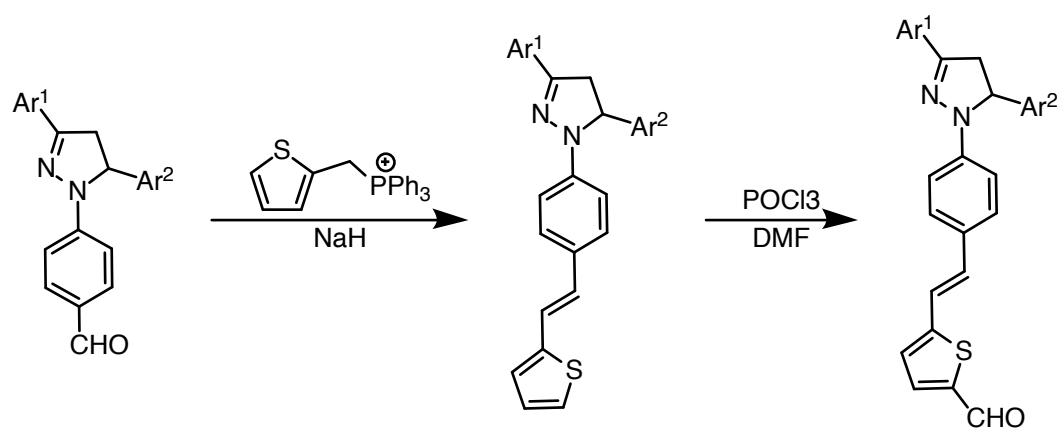


Схема 2.6.7: Дальнейшая функционализация донорной части на примере тиюфенового мостикового блока

3 Результаты и обсуждение

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; 19F, 282.37 МГц) и Bruker AV-400 (1H, 400.13 МГц) в дейтерохлороформе, ДМСО-d6 и ацетоне-d6. Значения химических сдвигов протонов приведены относительно сигналов остаточных протонов растворителей. При регистрации спектров ЯМР 19F в качестве внутреннего стандарта использовали C6F6. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Hewlett Packard 8453, спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian). Масс-спектры высокого разрешения получены на приборе DFS (Thermo Fisher Scientific) в режиме прямого ввода, энергия ионизации 70 эВ.

4-(3,5-бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-(4-гидроксипиперидин-1-ил)фенил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)бензальдегид (12a)

((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 (13a)

4-(3,5-бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-(пиперазин-1-ил)фенил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)бензальдегид (12b)

(E)-((1-(4-(2-(3-(дицианометилен)-5,5-диметилциклогекс-1-ен-1-ил)винил)фенил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-3,5-диил)бис(2,3,5,6-тетрафтор-4,1-фенилен))бис(пиперидин-1,4-диил)дибензоат (14a)

(E)-2-(3-(4-(3,5-бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-(4-гидроксипиперидин-1-ил)фенил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)стирил)-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-илиден)малононитрил (14a)

5 Заключение

Список литературы

1. *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. — Т. 110, № 1. — С. 25—55.
2. *Bureš F.* Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules // *RSC Adv.* — 2014. — Т. 4, № 102. — С. 58826—58851.
3. *Lemke R.* Knoevenagel-Kondensationen in Dimethylformamid // *Synthesis*. — 1974. — Т. 1974, № 05. — С. 359—361.
4. *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. — Т. 62, № 1. — С. 17—20.
5. *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. — Т. 5, № 127. — С. 104695—104707.
6. *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. — Т. 17, № 2. — С. 842—847.
7. 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. — Т. 6, № 2. — С. 123—127.
8. Synthesis, characterization and pharmacological study of 4,5-dihydropyrazolines carrying pyrimidine moiety / A. Adhikari [и др.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*. — 2012. — Т. 55. — С. 467—474.
9. 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.
10. Automated parallel synthesis of chalcone-based screening libraries / D. G. Powers [и др.] // *Tetrahedron*. — 1998. — Т. 54, № 16. — С. 4085—4096.
11. Metal-catalyzed [3+2] cycloadditions of azomethine imines / U. Grošelj [и др.] // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. — 2018. — Т. 54, № 3. — С. 214—240.
12. *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.

13. *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.
14. Синтез несимметричных тиофлавилиевых красителей на основе производный юлолидина и полифторированных трифенилпиразолинов / И. Каргаполова [и др.] // *Журнал органической химии*. — 2016. — Т. 52. — С. 10—14.