

## Содержание

<b>Список сокращений</b>	<b>2</b>
<b>1 Введение</b>	<b>3</b>
<b>2 Обзор литературы</b>	<b>4</b>
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
<b>3 Результаты и обсуждение</b>	<b>9</b>
<b>4 Экспериментальная часть</b>	<b>10</b>
<b>5 Заключение</b>	<b>11</b>
<b>Список литературы</b>	<b>12</b>

## Список сокращений

*push-pull* Структуры с внутримолекулярным переносом заряда

**HCMO** Низшая Свободная Молекулярная Орбиталь

**MS 4 Å** 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

# **1 Введение**

## 2 Обзор литературы

### 2.1 Нелинейные хромофоры и их применение

Нелинейные оптические среды — это такие среды, в которых вектор поляризации зависит от внешнего электрического поля нелинейно:

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

Такое свойство этих сред позволяет проявляться нелинейными оптическим эффектам: генерации кратных гармоник, сложению частот, генерации разностной частоты и другие многофотонные процессы.

Нелинейность второго порядка позволяет генерировать вторую гармонику и управлять интенсивностью нелинейных эффектов 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  $\beta$  следующим образом:

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

а основной элемент тензора электрооптического эффекта Поккельса  $r_{33}$  выражается как:

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

Таким образом, для максимизации нелинейных свойств хромофоров согласно уравнению 2.1.2 необходимо увеличивать как молекулярную восприимчивость  $\beta$ , 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].

### 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].

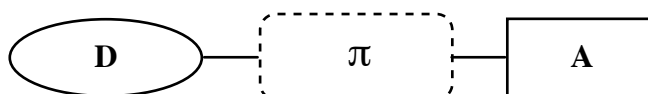


Рис. 2.2.1: Общая структура *push-pull* хромофоров

## 2.3 Донорные блоки

## 2.4 Акцепторные блоки

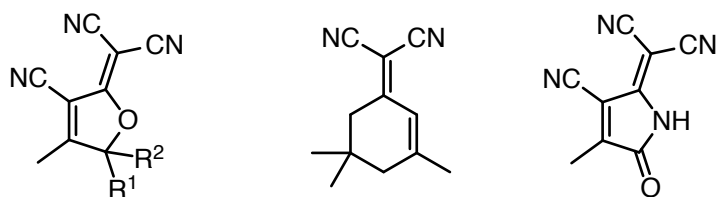


Рис. 2.4.1: Различные акцепторы [1]

## 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  $\alpha, \beta$ -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 [3] и целлюлозосульфоновую кислоту [4]. Также в качестве экологически чистых методов исследовались синтез в водных растворах [5], механохимический синтез [6], микроволновый синтез [7] и ультразвуковой синтез [8].

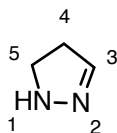


Рис. 2.6.1: Структура и нумерация атомов 2-пиразолина

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

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.

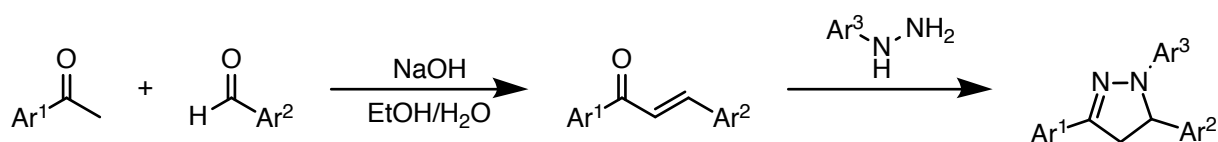


Схема 2.6.1: Синтез триарилпиразолинов с использованием халконов

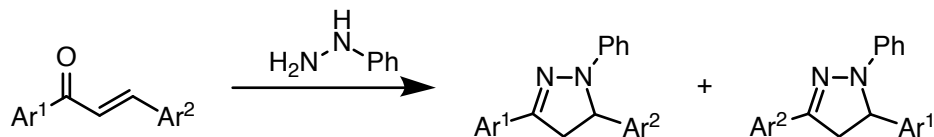


Схема 2.6.2: Образование двух региоизомеров 2-пиразолина

Второй способ синтеза пиразолинов использует  $[3 + 2]$  циклоприсоединение илидов азометиновых иминов к алкинам.  $[3 + 2]$  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 энантимерно чистые пиразолины. Циклоприсоединение илидов азометиновых иминов к алкенам дает полностью насыщенные аналоги пиразолинов — пиразолидины [10].

Какой-то несогласованный абзац

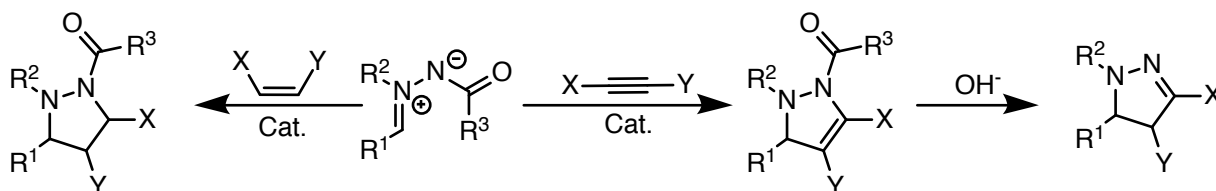


Схема 2.6.3: Синтез триарилпиразолинов с использованием  $[3 + 2]$  циклоприсоединения

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 [10].

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

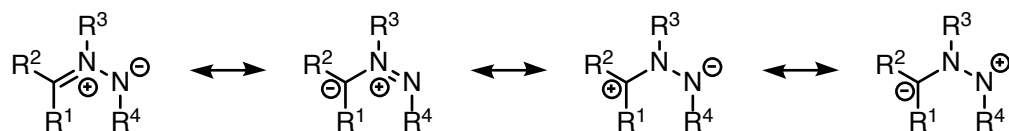


Рис. 2.6.2: Резонансные структуры илидов азометиновых иминов

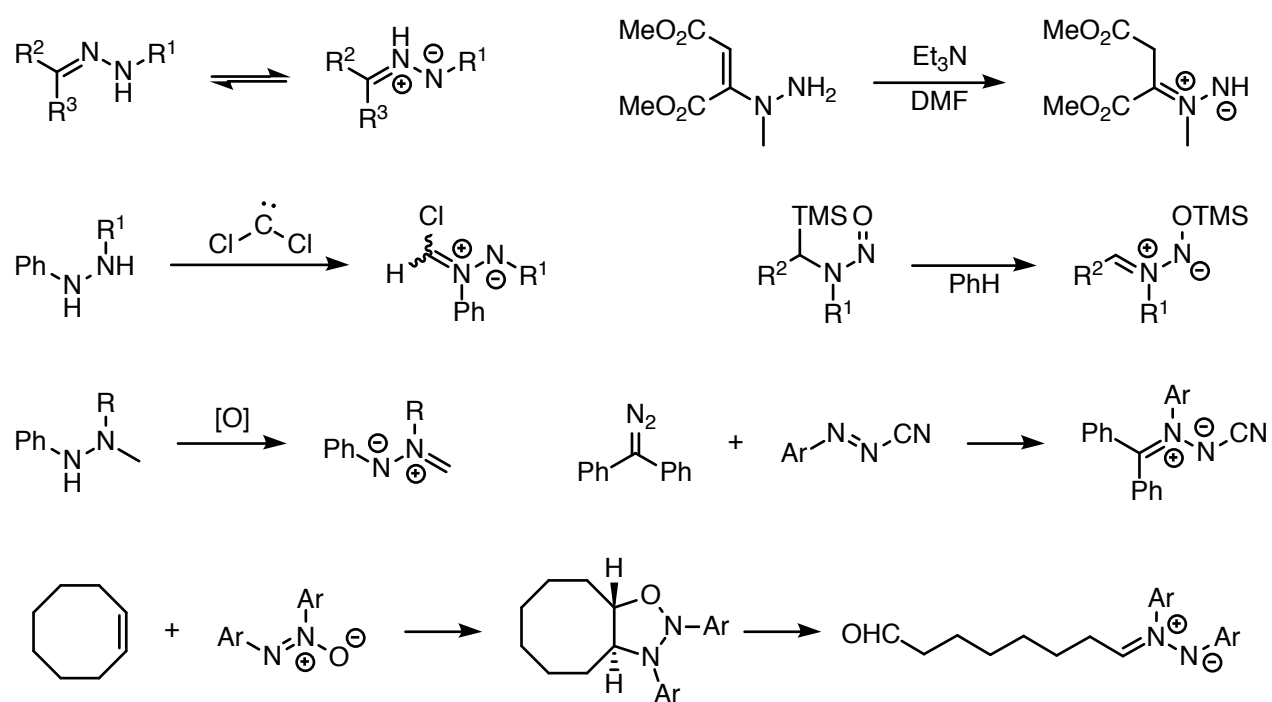


Схема 2.6.4: Различные способы получения илидов азометиновых иминов

Синтез пиразолинов, исходя из ациклических илидов азометиновых иминов, получаемых *in situ*, был подробно изучен в работе [12]. В этой работе было синтезировано более 18 пиразолинов и проведена оптимизация условий реакции: было изучено влияние различных солей Cu(I), заместителей лигандов и субстратов.

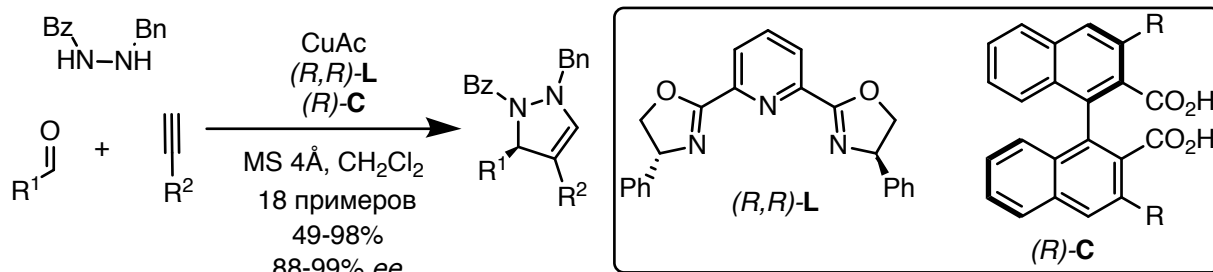


Схема 2.6.5: Энантиоселективный синтез пиразолинов с использованием [3 + 2] циклоприсоединения [12]



### **3 Результаты и обсуждение**

## **4 Экспериментальная часть**

## **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. *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.
4. *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.
5. *Marković V., Joković 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Automated parallel synthesis of chalcone-based screening libraries / D. G. Powers [и др.] // *Tetrahedron*. — 1998. — Т. 54, № 16. — С. 4085—4096.
10. Metal-catalyzed [3+2] cycloadditions of azomethine imines / U. Grošelj [и др.] // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. — 2018. — Т. 54, № 3. — С. 214—240.
11. *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.

12. *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. — T. 135, № 31. — C. 11473—11476.