

Содержание

1	Введение	3
2	Обзор литературы	4
2.1	Различные типы хромофоров	4
2.2	Споряженные донорно-акцепторные (<i>push-pull</i>) хромофоров	4
2.3	Хромофоров с донорным блоком на основе триарилпиразолинов	4
2.4	Различные акцепторные блоки	4
2.5	Влияние дендроидного заместителя	4
2.6	Нелинейные хромофоров и их применение	4
2.7	Подходы к синтезу триарилпиразолинов	4
3	Результаты и обсуждение	8
4	Экспериментальная часть	9
5	Заключение	10
	Список литературы	11

Список сокращений

in situ В реакционной смеси

HCMO Низшая Свободная Молекулярная Орбиталь

MS 4Å Молекулярные сита 4 Å

push-pull Структуры с внутримолекулярным переносом заряда

1 Введение

2 Обзор литературы

2.1 Различные типы хромофоров

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

Спряженные донорно-акцепторные хромофоры представляют большой интерес из-за их электрооптических свойств: система сопряженных двойных связей позволяет образовать низколежащую НСМО и провести внутримолекулярный перенос заряда. Они применяются в таких областях, как органическая электроника, электрооптика, фотовольтаика [1].

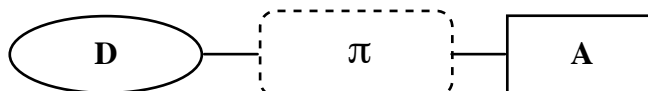


Рис. 2.2.1: Общая структура *push-pull* хромофоров

2.3 Хромофоры с донорным блоком на основе триарилпиразолинов

2.4 Различные акцепторные блоки

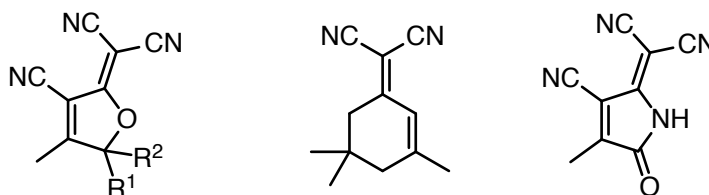


Рис. 2.4.1: Различные акцепторы [2]

2.5 Влияние дендроидного заместителя

2.6 Нелинейные хромофоры и их применение

2.7 Подходы к синтезу триарилпиразолинов

2-пиразолины (Рис. 2.7.1) были впервые синтезированы в 19 веке Фишером и Кнёвена-гелем 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 [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].

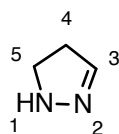


Рис. 2.7.1: Структура и нумерация атомов 2-пиразолина

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.

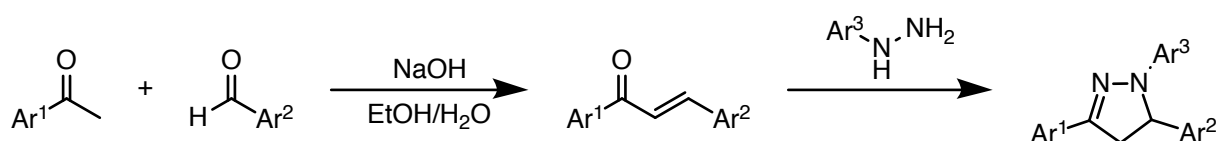


Схема 2.7.1: Синтез триарилпиразолинов с использованием халконов

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.

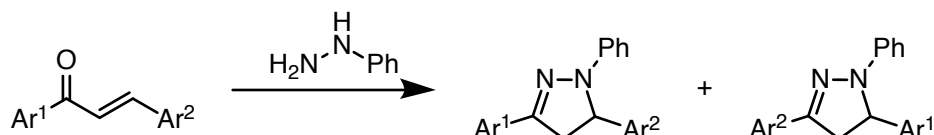


Схема 2.7.2: Образование двух региоизомеров 2-пиразолина

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

Азометиновые имиды можно представить в виде четырех резонансных структур (Рис. 2.7.2) — двух иминных и двух диазониевых. Чаще всего их изображают с зарядами,

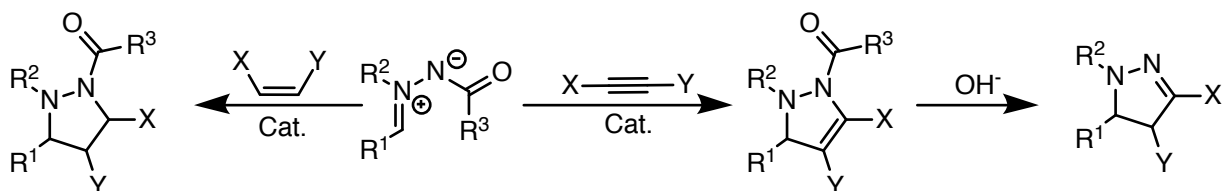


Схема 2.7.3: Синтез триарилпиразолинов с использованием [3 + 2] циклоприсоединения

локализованными на атомах азота, такое распределение зарядов соотносится с квантовомеханическими расчетами [10].

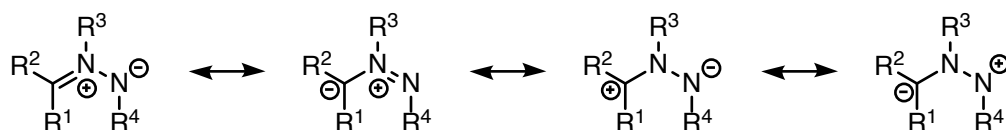


Рис. 2.7.2: Резонансные структуры илидов азометиновых иминов

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 α -силилнитрозаминах и α -силилнитрозамидах и метатезис 1,2-диарилдiazен-1-оксидов [11].

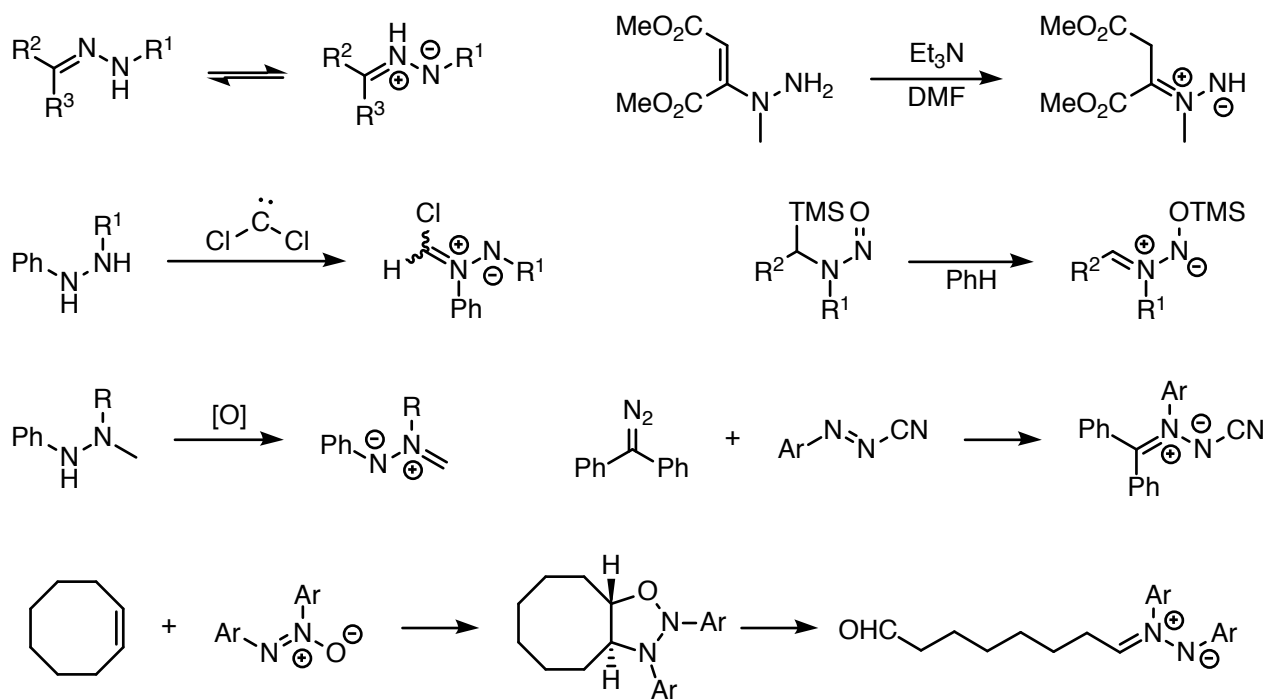


Схема 2.7.4: Различные способы получения илидов азометиновых иминов

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.

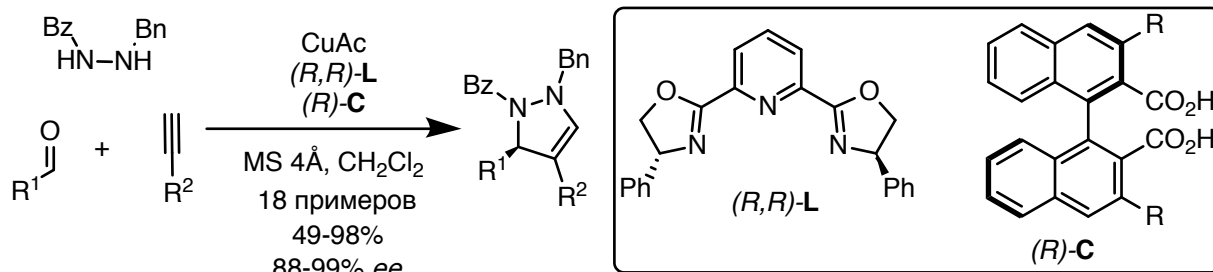


Схема 2.7.5: Энантиоселективный синтез пиразолинов с использованием [3 + 2] циклоприсоединения [12]

3 Результаты и обсуждение

4 Экспериментальная часть

5 Заключение

Список литературы

1. *Bureš F.* Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules // RSC Adv. — 2014. — Т. 4, № 102. — С. 58826—58851.
2. *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.
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., 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.
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.