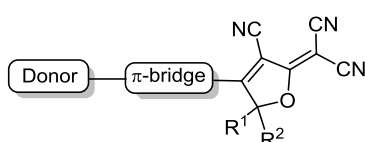


2-(Дициано)метилден-4-метил-3-циано-2,5-дигидрофураны в синтезе перспективных нелинейно-оптических хромофоров (микрообзор)

Сирина М. Шарипова¹, Алексей А. Калинин^{1*}

¹ Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН,
ул. Академика Арбузова, 8, Казань 420088; e-mail: kalinin@iorg.ru

Поступило 29.03.2016
Принято 22.04.2016



Обобщены работы по синтезу перспективных нелинейно-оптических хромофоров за последние 5–10 лет. В фокусе – исследования по хромофорам, в которых донорный фрагмент молекулы соединен посредством полиенового или содержащего один-два пятичленных гетероцикла мостика с 2-(дициано)-метилден-3-циано-2,5-дигидрофуран-4-ильным (ТЦФ) акцепторным фрагментом.

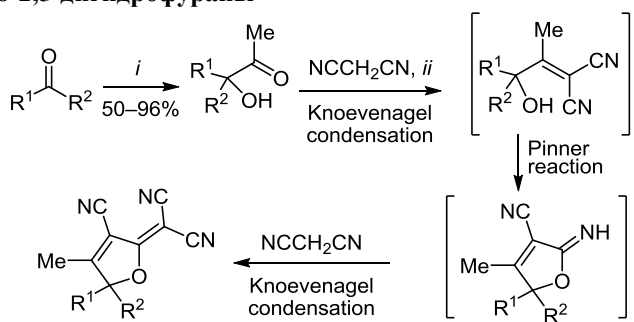
Введение

Органические хромофоры дали мощный стимул созданию материалов, проявляющих высокий нелинейно-оптический (НЛО) отклик, являясь его молекулярными источниками. Такие материалы применяются для создания устройств для хранения и высокоскоростной обработки информации.¹ Рассматриваемые в настоящем обзоре хромофоры

демонстрируют в составе композиционных материалов электро-оптический коэффициент (ЭОК) свыше 30 пм/В, характерный для эталонного НЛО материала – кристалла ниобата лития.¹ Столь высокий НЛО эффект непосредственно связан с наличием сильного акцепторного неплоского ТЦФ фрагмента в молекуле хромофора.

5,5-Дизамещенные 2-(дициано)метилден-4-метил-3-циано-2,5-дигидрофураны

5,5-Дизамещенные 2-(дициано)метилден-4-метил-3-циано-2,5-дигидрофураны были получены в результате взаимодействия α -кетолов с 2 экв. малонитрила в присутствии основания.² Синтез 5,5-диметильного производного ($R^1 = R^2 = \text{Me}$) на основе коммерчески доступного 3-гидрокси-3-метилбутан-2-она проводят при комнатной температуре,^{2a,b} при нагревании,^{2c} в условиях микроволнового излучения^{2b} в присутствии NaOEt ,^{2a-c} LiOEt ,^{2c} MgOEt ,^{2c} Py ^{2d} или без использования основания.^{2c} Простые условия его получения состоят во взаимодействии исходных соединений в пиридине в присутствии каталитических количеств AcOH при комнатной температуре.^{2d} Методы синтеза других α -кетолов разработаны исходя из кетонов, этилвинилового эфира и $t\text{-BuLi}$, из которых получены в том числе 5- CF_3 -замещенные 2,5-дигидрофураны,^{2f,g} усиливающие акцепторные свойства ТЦФ фрагмента в составе хромофора.



i: 1. $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OEt})_2$, $-10 \div +20^\circ\text{C}$, THF; 2. HCl

ii: NaOEt , EtOH, rt, 20 h (69–75%); or NaOEt , MW, 8 min, (76%); or $\text{Mg}(\text{OEt})_2$, EtOH, 60°C , 8–72 h (72–91%); or Py, AcOH, rt, 24 h (80%); or LiOEt , THF, Δ , 10–36 h (16–71%)

$R^1 = \text{Me}, \text{CF}_3$; $R^2 = \text{Alk}, \text{Bn}, \text{Ar}, \text{Het}$



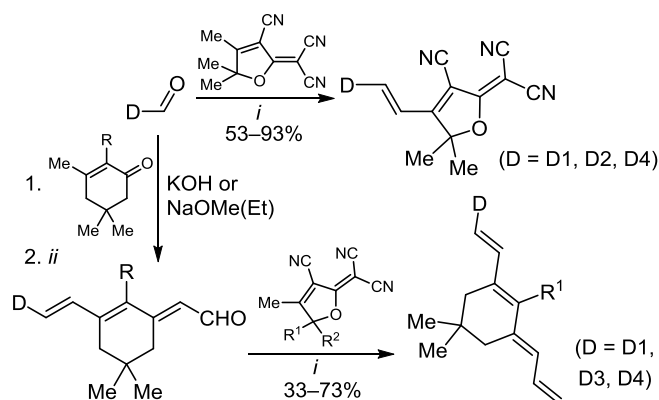
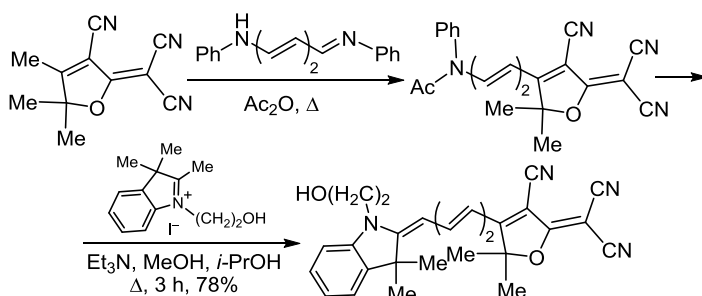
Сирина М. Шарипова родилась в 1956 г. в Татарстане, Россия. В 1979 г. окончила Казанский государственный университет. Область научных интересов: органическая химия, синтез НЛО хромофоров, полимерные НЛО материалы.



Алексей А. Калинин родился в 1975 г. в Нижегородской обл., Россия. В 1997 г. с отличием окончил Казанский университет, в 2000 г. защитил кандидатскую, а в 2014 – докторскую диссертацию по специальности органическая химия. Область научных интересов: органическая химия, химия гетероциклических соединений, НЛО хромофоров и материалы.

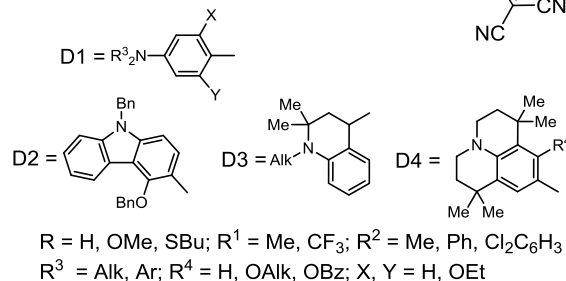
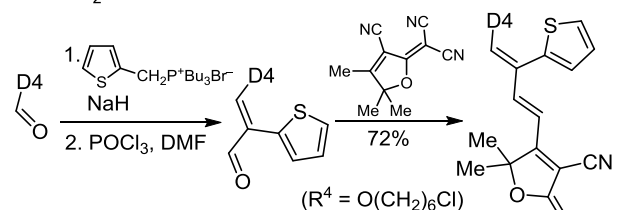
ТЦФ хромофоры с полиеновыми π -мостиками

Взаимодействие 2-(дициано)метилена-4,5,5-триметил-3-циано-2,5-дигидрофурана с (гетеро)ароматическими альдегидами (D-CHO) приводит к *транс*-этиленам, композиционные материалы на основе которых демонстрируют ЭОК 30–40 пм/В.³ Нарастание π -системы протекает в результате реакций альдегидов с изофороном и последующим введением еще одного виниленового фрагмента в одну или в две стадии, приводя к триенальдегидам, конденсация которых с дигидрофуранами дает хромофоры с тетраеновым мостиком.^{2f,4} Введение группы CF₃ в положение 5 фуранового цикла, объемных заместителей в анилиновом и/или циклогексеновом фрагменте, а также применение тетрагидроинолинового донорного фрагмента позволило создать материалы на основе таких хромофоров с ЭОК 200–300 пм/В.^{4d-g} Высокие НЛО свойства характерны для материалов на основе хромофоров с бутadiеновым мостиком.⁵ Хромофор с тиофеновым заместителем в π -мостике (ЭОК 337 пм/В) был получен из замещенного юлолидин-9-карбальдегида в три стадии в результате реакций Виттига, Вильсмайера и Кнёвенагеля,^{5a} синтез хромофора с индолилиновым донорным фрагментом (ЭОК 208 пм/В) основывался на первоначальной модификации источника акцепторного фрагмента.^{5b}



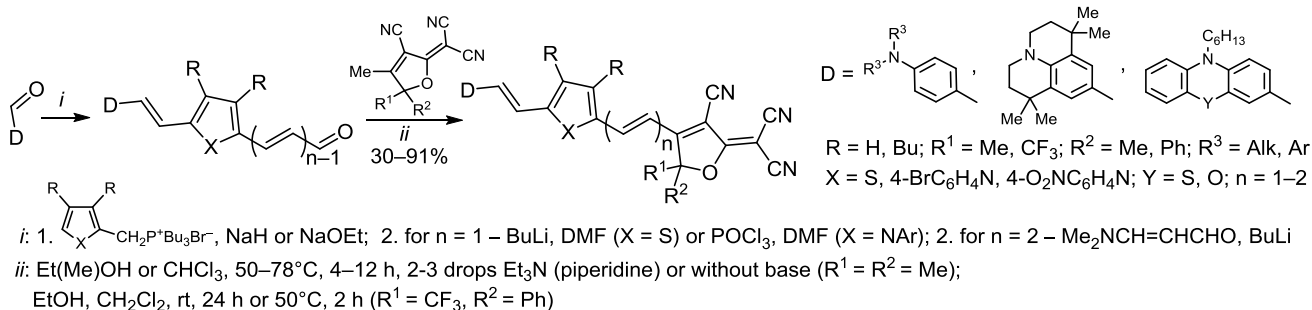
i: EtOH or CHCl₃, 2-3 drops Et₃N (piperidine) or without base, 70–78°C, 1.5–24 h

ii: C₆H₁₁N=CHMe, LiN(*i*-Pr)₂ or 2. LiCH₂CN than *i*-Bu₂AlH or NCCH₂PO(OAlk)₂, NaH; than *i*-Bu₂AlH

**ТЦФ хромофоры с винил(бутadiенил)гетарилвинильными π -мостиками**

Формилирование юлолидинилтиенилэтиленов,^{5a,6} а также диалкиламинофенил-^{4b,7} феноксазин- и фенотиазин-тиенилэтиленов⁸ по тиофеновому циклу с образованием альдегидов с X = S (не по двойной связи, как представлено в предыдущем разделе) протекает в результате литирования и взаимодействия с ДМФА. В отличие от них, арилпирролилэтилены в условиях реакции Вильсмайера формилируются по пиррольному циклу, приводя к альдегидам с X = NAr.⁹ Конденсацией последних и дигидрофуранов получены хромофоры, композиционные материалы на основе

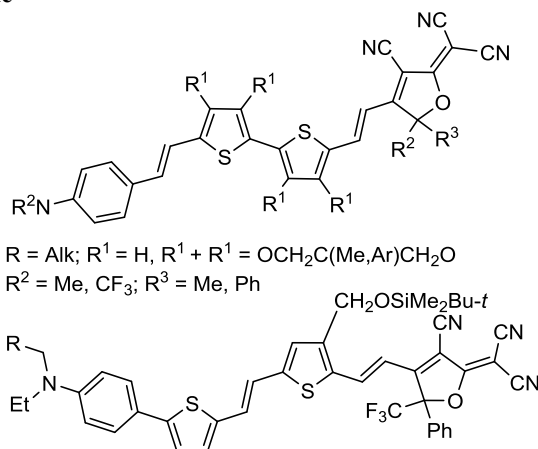
которых демонстрируют ЭОК от 30 до 270 пм/В. При этом более высокие значения (>100 пм/В) характерны для материалов на основе хромофоров с юлолидиновым донорным фрагментом как с тиофеновым, так и с пиррольным циклом в составе дивинилгетарильного мостика. Из альдегидов с n = 2 получены хромофоры^{4c} (D = R³N-C₆H₄, R = C₆H₁₃, R¹ = Me, R² = CyC₆H₄) с более протяженной π -системой, однако ЭО активность материалов на их основе оказалась сопоставимой с ЭО активностью материалов на основе близких по структуре соединений с n = 1.



ТЦФ хромофоры с двумя тиофеновыми циклами в π -мостике

Финальная стадия синтеза хромофоров с несколькими тиофеновыми фрагментами в составе π -мостика, соединенными либо непосредственно друг с другом,^{10a} либо через виниленовый фрагмент,^{10b} также состоит в конденсации Кнёвенагеля 5,5-дизамещенных 2-(дициано)-метилена-4-метил-3-циано-2,5-дигидрофуранов с соответствующими альдегидами. ЭОК материалов на их основе составляет 17–74 пм/В.

Одним из новых, активно развивающихся направлений исследований по НЛО хромофорам является введение конденсированных систем, в том числе тиенотиофеновой¹¹ и хиноксалиновой,¹² в состав дивинил-гетарильного π -мостика.



Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект №15-03-03048-а).

Список литературы

- (a) Guenter, P. *Nonlinear Optical Effects and Materials*; Springer, 2002, 495 p. (b) Dalton, L. R.; Sullivan, P. A.; Bale, D. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 25.
- (a) Melikian, G.; Rouessac, F.; Alexandre, C. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 3045. (b) Villemin, D.; Liao, L. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 1771. (c) Zhang, T.; Guo, K. P.; Qiu, L.; Shen, Y. *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 1367. (d) Moerner, W. E.; Twieg, R. J.; Kline D. W.; He, M. US Patent 20070134737. (e) Avetisyan, A. A.; Alvandzhyan, A. G.; Avetisyan, K. S. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 1871. [*Журн. орган. химии* **2009**, *45*, 1872.] (f) Jen, K.-Y.; Jang, S.; Kang J.-W.; Luo, J.; Chen, B.; Liu, S.; Dalton L. R. US Patent 7425643. (g) He, M.; Leslie, T. M.; Sinicropi, J. A. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2393.
- (a) Xua, H.; Zhanga, M.; Zhanga, A.; Denga, G.; Si, P.; Huang, H.; Penga, C.; Fub, M.; Liua, J.; Qiua, L.; Zhena, Z.; Boa, S.; Liua, X. *Dyes Pigm.* **2014**, *102*, 142. (b) Zhou, T.; Liu, J.; Deng, G.; Wu, J.; Bo, S.; Qiu, L.; Liu, X.; Zhen, Z. *Mater. Lett.* **2013**, *97*, 117. (c) Wu, J.; Liu, J.; Zhou, T.; Bo, S.; Qiu, L.; Zhen, Z.; Liu, X. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 1416.
- (a) Zhang, C.; Dalton, L. R. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3043. (b) Cheng, Y.-J.; Luo, J.; Hau, S.; Bale, D. H.; Kim, T.-D.; Shi, Z.; Lao, D. B.; Tucker, N. M.; Tian, Y.; Dalton, L. R.; Reid, P. J.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1154. (c) He, M.; Leslie, T.; Garner, S.; DeRosa, M.; Cites, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8731. (d) Luo, J.; Huang, S.; Cheng, Y. J.; Kim, T. D.; Shi, Z.; Zhou, X. H.; Jen, A. K. Y. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4471. (e) Luo, J.; Cheng, Y.-J.; Kim, T.-D.; Hau, S.; Jang, S.-H.; Shi, Z.; Zhou, X.-H.; Jen, A. K.-Y. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1387. (f) Cheng, Y.-J.; Luo, J.; Huang, S.; Zhou, X.; Shi, Z.; Kim, T.-D.; Bale, D. H.; Takahashi, S.; Yick, A.; Polishak, B. M.; Jang, S.-H.; Dalton, L. R.; Reid, P. J.; Steier, W. H.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5047. (g) Zhou, X.-H.; Luo, J.; Davies, J. A.; Huang, S.; Jen, A. K. Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16390.
- (a) Wu, J.; Bo, S.; Liu, J.; Zhou, T.; Xiao, H.; Qiu, L.; Zhen, Z.; Liu, X. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9637. (b) Bhuiyan, M. D. H.; Gainsford, G. J.; Kutuvantavida, Y.; Quilty, J. W.; Kay, A. J.; Williams, G. V. M.; Waterland, M. R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *548*, 272.
- (a) Wang, H.; Liu, F.; Yang, Y.; Xu, H.; Peng, C.; Bo, S.; Zhen, Z.; Liu, X.; Qiu, L. *Dyes Pigm.* **2015**, *112*, 42. (b) Wu, J.; Peng, C.; Xiao, H.; Bo, S.; Qiu, L.; Zhen, Z.; Liu, X. *Dyes Pigm.* **2014**, *104*, 15. (c) Yang, Yu.; Liu, F.; Wang, H.; Zhang, M.; Xu, H.; Bo, S.; Liu, J.; Qiu, L.; Zhena, Z.; Liu, X. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20209.
- (a) Robinson, B. H.; Dalton, L. R.; Harper, A. W.; Ren, A.; Wang, F.; Zhang, C.; Todorova, G.; Lee, M.; Aniszfeld, R.; Garner, S.; Chen, A.; Steier, W. H.; Houbrecht, S.; Persoons, A.; Ledoux, I.; Zyss J.; Jen, A. K. Y. *Chem. Phys.* **1999**, *245*, 35. (b) Liao, Yi; Anderson, C. A.; Sullivan, P. A.; Akelaitis, A. J. P.; Robinson, B. H.; Dalton, L. R. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1062.
- Liu, F.; Wang, H.; Yang, Y.; Xu, H.; Yang, D.; Bo, S.; Liu, J.; Zhen, Z.; Liu, X.; Qiu, L. *Dyes Pigm.* **2015**, *114*, 196.
- Liu, F.; Wang, H.; Yang, Y.; Xu, H.; Zhang, M.; Zhang, A.; Bo, S.; Zhen, Z.; Liu, X.; Qiu, L. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7785.
- (a) Hammond, S. R.; Clot, O.; Firestone, K. A.; Bale, D. H.; Lao, D.; Haller, M.; Phelan, G. D.; Carlson, B.; Jen, A. K.-Y.; Reid, P. J.; Dalton, L. R. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3425. (b) Akelaitis, A. J. P.; Olbricht, B. C.; Sullivan, P. A.; Liao, Y.; Lee, S. K.; Bale, D. H.; Lao, D. B.; Kaminsky, W.; Eichinger, B. E.; Choi, D. H.; Reid, P. J.; Dalton, L. R. *Opt. Mater.* **2008**, *30*, 1504.
- Zhang, A.; Xiao, H.; Cong, S.; Zhang, M.; Zhang, H.; Bo, S.; Wang, Q.; Zhen, Z.; Liu, X. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 370.
- Levitskaya, A. I.; Kalinin, A. A.; Fominykh, O. D.; Balakina, M. Yu. *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1074*, 91.