

УДК 547.31 + 547.74 + 547.77

# ФОРМИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИФТОРТРИФЕНИЛ-4,5-ДИГИДРО-1H-ПИРАЗОЛОВ: СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ДОНОРНЫХ БЛОКОВ В СТРУКТУРАХ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ

©2019 г. В. В. Шелковников<sup>a, b</sup>, Н. А. Орлова<sup>a, \*</sup>, И. Ю. Каргаполова<sup>a</sup>, К. Д. Ерин<sup>c</sup>,  
А. М. Максимов<sup>a</sup>, А. А. Черносов<sup>d</sup>

<sup>a</sup> ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»,  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9

<sup>b</sup> ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет»,  
630073, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса 20

<sup>c</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>d</sup> ФГБУН «Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН»,  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 8  
\*e-mail: ona@nioch.nsc.ru

Поступила в редакцию 10 апреля 2019 г.

После доработки 14 августа 2019 г.

Принята к публикации 15 августа 2019 г.

Синтезирован ряд новых формильных производных полифторсодержащих трифенил-4,5-дигидро-1H-пиразолов, замещенных во фторированном кольце остатками вторичных аминов различного строения. Полученные формилпиразолины использованы в качестве донорных блоков в синтезе донорно-акцепторных красителей – потенциальных нелинейно-оптических хромофоров для электрооптики. Исследовано влияние заместителей в донорном и акцепторном блоках на спектральные характеристики хромофоров.

**Ключевые слова:** формилирование полифтортриарилпиразолинов, донорно-акцепторные структуры, нелинейно-оптические хромофоры, спектры электронного поглощения.

**DOI:** 10.1134/S0514749219100082

Хромофоры биполярной структуры, обладающие высокой молекулярной поляризуемостью, являются перспективными соединениями для создания нелинейно-оптических (НЛО) материалов, используемых в электрооптических модуляторах [1–3]. Такими свойствами обладают полиметиновые красители несимметричного строения, содержащие в качестве концевых фрагментов сильную электроакцепторную и сильную электронодонорную группы [4–6]. В качестве исходных соединений для получения донорных фрагментов или блоков в таких красителях обычно используют *N,N*-диалкиламинозамещенные ароматические альдегиды. Мы предлагаем использовать в

качестве донорных фрагментов альдегиды ряда полифторированных триарилпиразолинов, которые можно рассматривать как гетероциклические аналоги *N,N*-диалкиламинобензальдегидов. Производные пиразола использовались как доноры в синтезе НЛО хромофоров [7], причем формильная группа находилась непосредственно в пиразольном цикле.

Синтезированные нами полифтортриарилпиразолины [8] обладают интенсивной флуоресценцией и повышенной фотостабильностью относительно соединений, не содержащих фтор. Наличие перфторфенильных колец дает возможность заме-

щения фтора на различные нуклеофильные группы [9, 10], предоставляя пути функционализации хромофоров. Ранее нами были получены формильные производные перфторфенилсодержащих пиразолинов, использованные в синтезе хромофоров стирилового типа с тиофлавилиевыми группами в качестве акцепторов [11]. В данной работе синтезированы новые альдегиды на основе полифтортриарилпиразолинов, замещенные во фторированном кольце нуклеофильными реагентами, для применения в синтезе НЛО хромофоров. В качестве нуклеофилов нами выбраны пиперидин и его производные, дибутиламин и пиперазин. Замещение *para*-атома фтора в группе  $C_6F_5$  электронодонорным фрагментом уменьшает акцепторность полифторированного кольца, а характер заместителя влияет на важные свойства конечного хромофора, такие как растворимость, термостабильность, пленкообразование и спектральные характеристики. Spiroциклический фрагмент обычно улучшает пленкообразующие свойства хромофоров. Дибутиламиногруппа способствует повышению растворимости хромофора и дает возможность сравнить его нелинейно-оптические и электрооптические характеристики с таковыми для аналогичного красителя, полученного из *para*-*N,N*-

дибутиламинобензальдегида [12]. Наличие функциональных групп в заместителе предоставляет дополнительные возможности для его модификации. Так, гидроксипиперидиновый фрагмент и пиперазиногруппа использованы далее в реакциях ацилирования, в том числе реагентом разветвленной (дендроидной) структуры.

Синтез альдегидов на основе полифтортриарилпиразолинов в общем случае включает 3 стадии, исходя из пентафторбензальацетофенона (**1a**): взаимодействие с фенилгидразином с образованием пиразолина **2a**, формилирование **2a** реагентом Вильсмайера до альдегида **3a** и последующую реакцию с аминами, приводящую к целевым альдегидам **3b–e**. Замещение фтора может быть осуществлено также в пиразолине **2a**, однако дальнейшая реакция соединения **2c** с реагентом Вильсмайера приводит к замещению гидроксильной группы на атом хлора и образованию альдегида **3f**. Пиперидиногруппа легко замещает фтор как в пиразолине **2a**, так и в альдегиде **3a**, а дибутиламиногруппу удалось ввести только в структуру исходного халкона **1a** (схема 1).

Известно, что на электрооптические свойства хромофоров заметное влияние оказывают так

Схема 1.

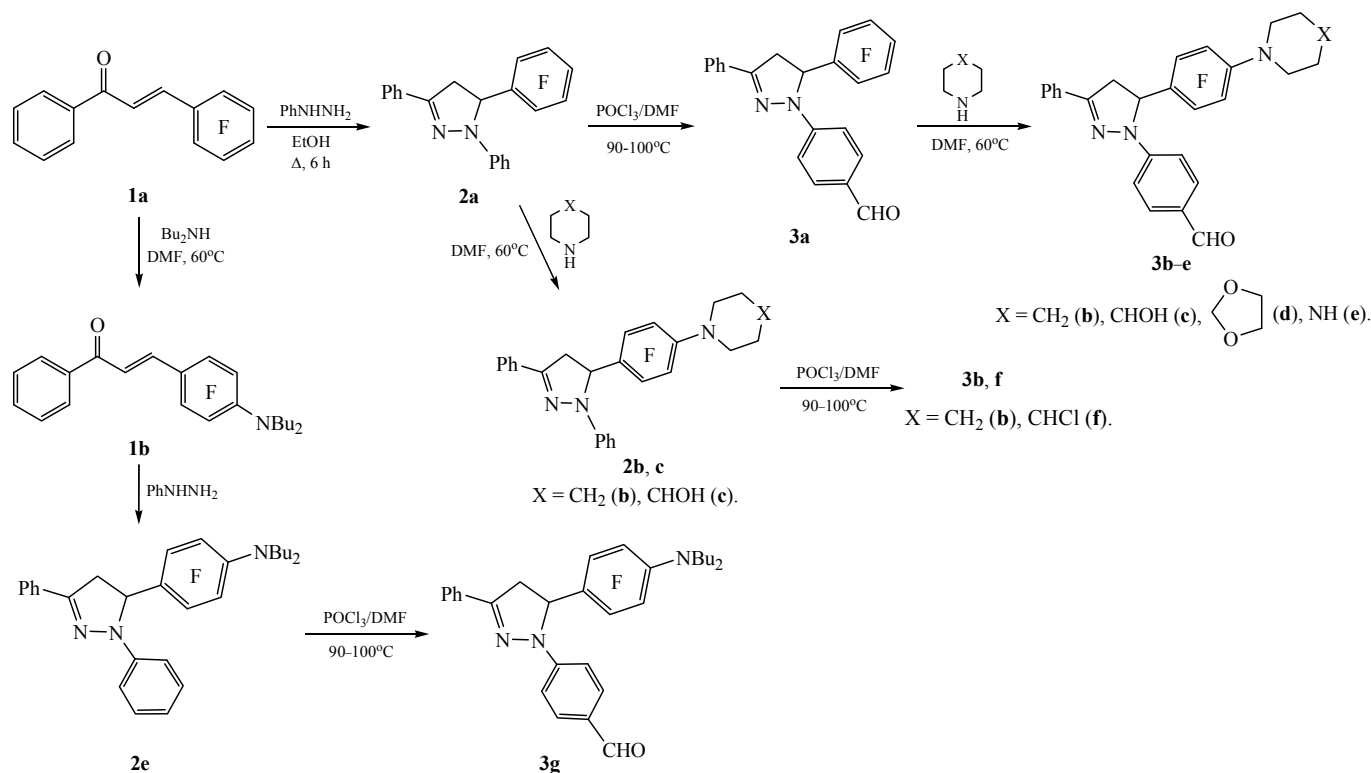
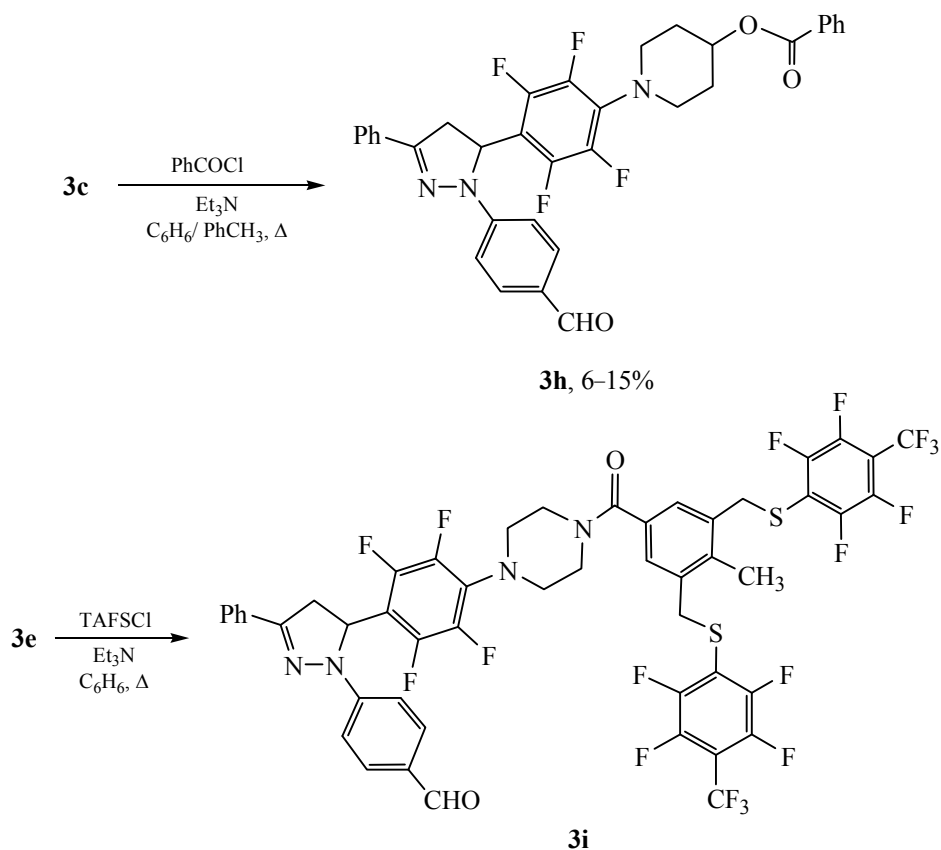


Схема 2.



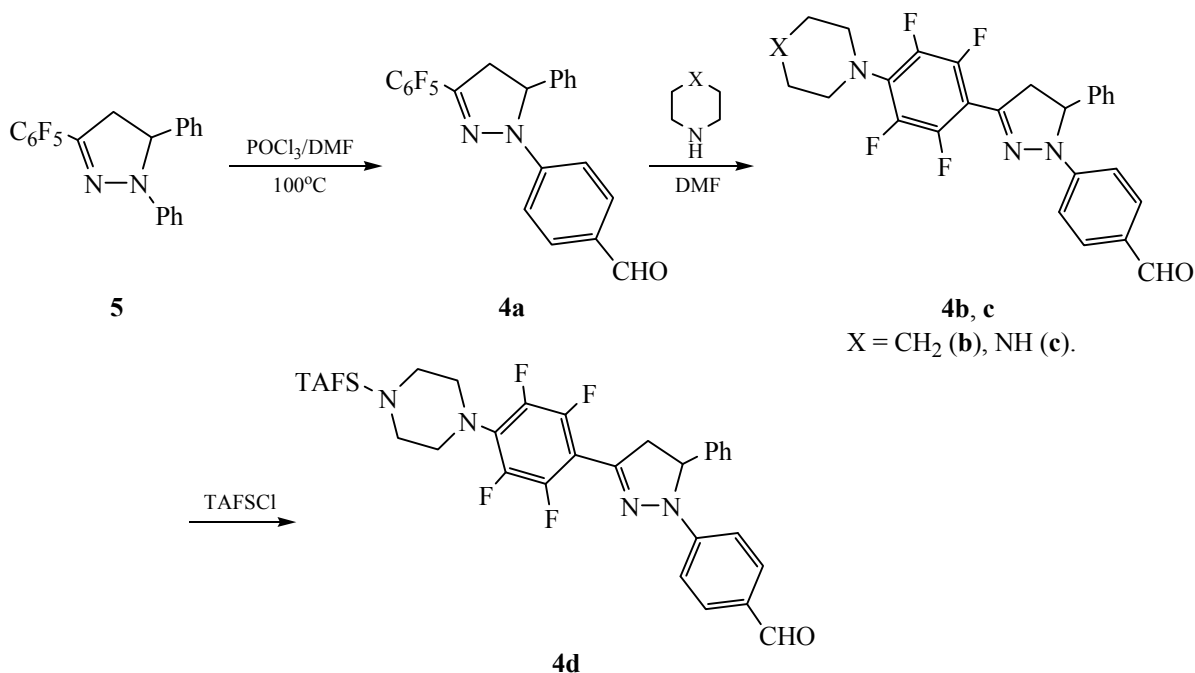
называемые разделительные группы объемного строения, в том числе разветвленные (дендроидные) остатки, вводимые как в донорную, так и в акцепторную часть молекулы [12]. Для модификации донорной части нами проведено ацилирование гидроксипиперидиногруппы в альдегиде **3c** хлористым бензоилом при кипячении в бензоле или толуоле в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$ . Выход эфира **3h** оказался низким в обоих случаях и составил 6% в бензоле и 15% в толуоле, в основном реакционная смесь содержала исходный альдегид **3c**. Ацилирование пиперазинозамещенного альдегида **3e** дендроидным реагентом – хлорангидридом 4-метил-3,5-бис[(4'-трифторметил-2',3',5',6'-тетрафторфенилсульфанил)метил]-бензойной кислоты (TAFSCI – Toluic Acid, Fluorinated Sulfide, Chloroanhydride) – в бензоле в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  приводит к амиду **3i** (схема 2).

Для сравнения реакционной способности региоизомерных альдегидов, содержащих полифторированные кольца в положениях 3 и 5 пирролинового цикла, и для сопоставления спектральных характеристик полученных из них хро-

мофоров мы синтезировали по аналогичной схеме альдегиды **4a–c**, исходя из пирролина **5** (схема 3).

Формильные производные полифторпирролинов **3b–i** и **4b, d** использованы далее как донорные фрагменты в синтезе хромофоров. В качестве электроакцепторных групп в синтезе НЛО хромофоров преимущественно применяют пятичленные гетероциклы на основе фурана или пиррола с акцепторными заместителями – циан-группами и/или трифторметильными остатками. Ранее было показано [12], что хромофоры с производными пиррола в качестве акцепторов имеют значительный батохромный сдвиг длинноволновых максимумов поглощения (до 100 нм) относительно производных фурана, поэтому мы использовали в качестве акцепторной группы 5-дицианометил-3-метил-2-оксо-4-циано-3-пирролин (**6**) (общепринятая аббревиатура TCP) [12]. Конденсацией синтезированных нами альдегидов с TCP получен ряд красителей **7a–d**, модифицированных далее по группе NH гетероцикла реакцией с диэтилсульфатом, бензилхлоридом и хлорангидридами кислот – хлористым бензоилом и

Схема 3.



TAFSCI – с образованием целевых хромофоров **8a–j** (схема 4). Нам не удалось ввести в молекулу хромофора 2 дендроидных фрагмента одновременным ацилированием гидроксильной группы в донорной части и гетероциклического атома азота в акцепторном блоке: выделенный из реакционной смеси краситель содержал остаток TAFS только у атома азота. Однако ацилирование реагентом TAFSCI хромофора **7c** с дендроидной группой в пиперазиновом остатке привело к получению с красителя **8g** с 2 разветвленными фрагментами в донорной и акцепторной частях.

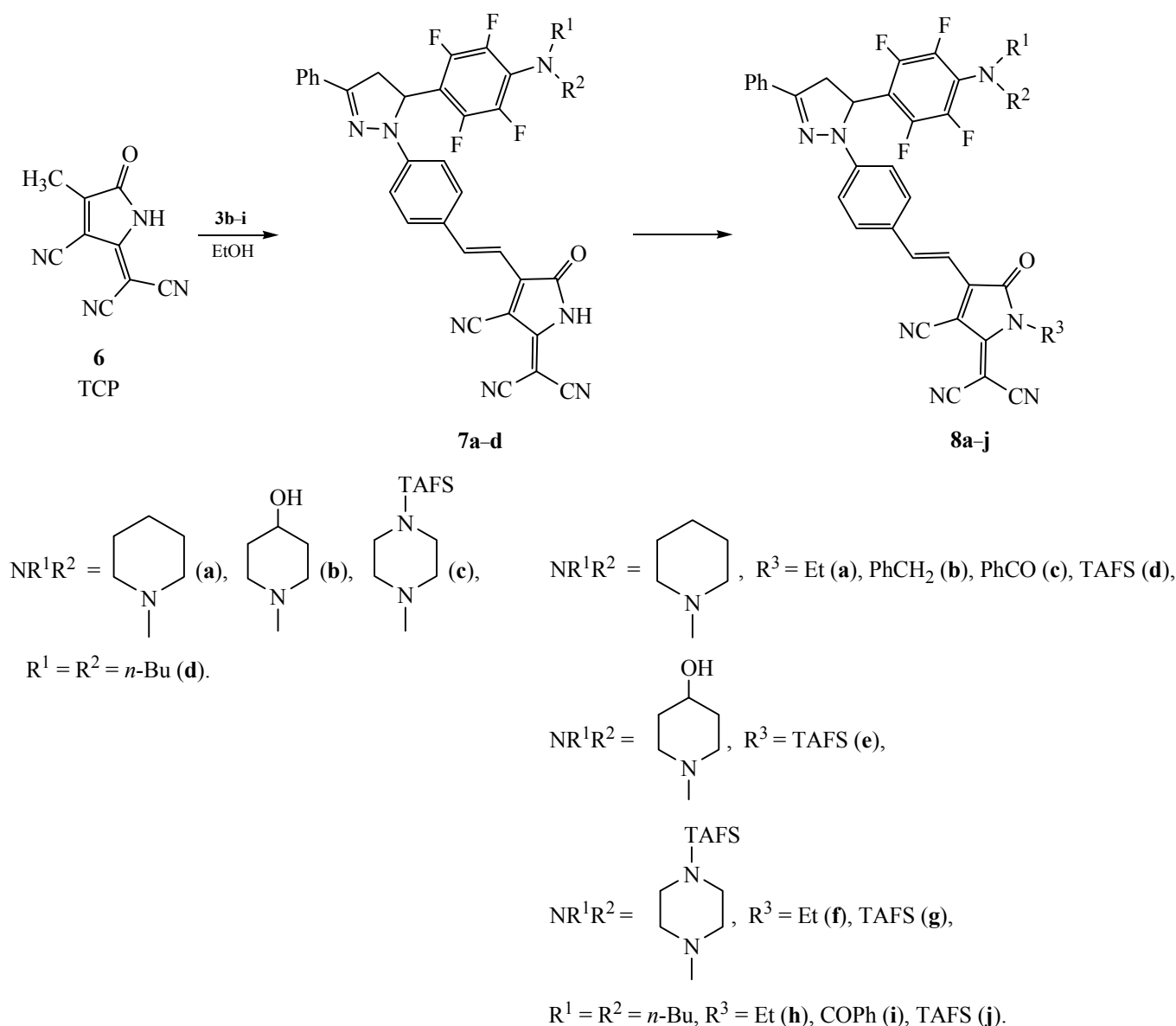
Из альдегидов **4b, d** по аналогичной схеме получены красители **9a, b** и **10a, b** (схема 5).

Выходы хромофоров **7** и **9** не превышают 50%, во всех случаях реакционные смеси содержат примесь ярко-оранжевого цвета. Такая примесь выделена нами при синтезе красителя **7a** из альдегида **3b** и ТСР. Показано, что это 2-амино-(4-{4-[5-(4-пиперидин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-1-ил}фенил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрил (**11**), продукт реакции альдегида **3b** с димером малонитрила – 2-амино-1,1,3-трицианопропен, который либо остается в реакционной смеси при получении ТСР, несмотря на двукратный избыток этилипирувата, либо находится с ним в равновесии (схема 6).

Для большинства альдегидов **3** оптимальным условием взаимодействия с ТСР является перемешивание при 50–55°C в течение 4–5 ч; при этом целевой хромофор **7** образуется с максимальным выходом. Так, выход красителя **7a** при кипячении реакционной смеси в течение 1 ч по [12] составляет 22%, а при 55°C – 42%. Альдегид **3d**, замещенный остатком 1,4-диокса-8-азаспиро[4.5]декана, независимо от условий дает следовые количества красителя; продукт реакции содержит преимущественно исходный альдегид. Низкой реакционной способностью по отношению к ТСР обладают также соединения **4b, d**, у которых фторированное фенильное кольцо находится в положении 3 пиразолинового цикла, сопряженном с альдегидной группой.

Структуры синтезированных красителей и их предшественников установлены по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F и подтверждены данными масс-спектрометрии. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H всех соединений содержат сигналы 3 протонов пиразолинового цикла в виде системы *ABX* с одной геминальной и двумя вицинальными константами спин-спинового взаимодействия (КССВ), а также сигналы ароматических протонов и протонов алифатических и алициклических фрагментов. В спектрах хромофоров имеются сигналы протонов при двойных связях в виде системы *AB* с КССВ ~16 Гц

Схема 4.

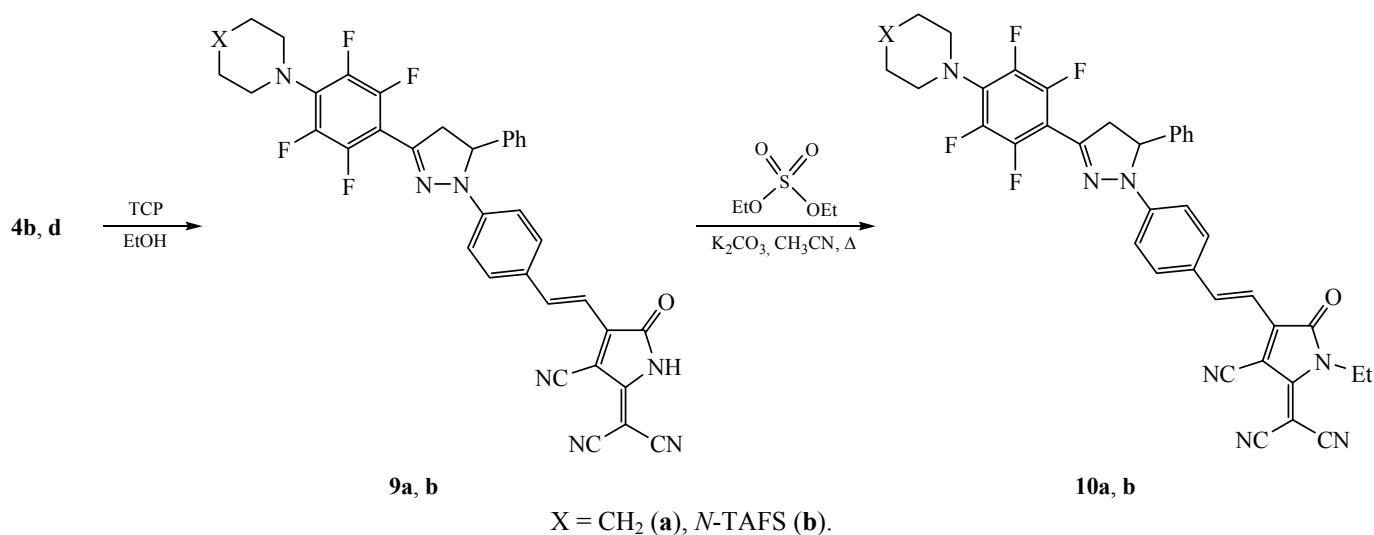


(*E*-изомеры). Сигналы групп NH в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  хромофоров **7**, снятых в ДМСО- $d_6$ , проявляются в виде уширенного слабополюсного сигнала с химическим сдвигом около 12.7 м.д. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  содержат 2 сигнала 4 попарно симметричных атомов фтора в *para*-замещенном тетрафторфенильном кольце. Для соединений, содержащих фторированное кольцо в положении 5, сигналы *ortho*-атомов фтора сильно уширены, очевидно, из-за стерических препятствий со стороны фенила в положении 1; в спектрах 3-региоизомеров уширения сигналов не наблюдается. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений с заместителем TAFS дополнительно содержат триплеты группы  $\text{CF}_3$  в области свыше 100 м.д. и сигналы ароматических атомов фтора.

На рис. 1 приведены спектры поглощения красителя **8h** концентрации порядка  $10^{-4}$  М в хлороформе и его аналога **12** [12], содержащего донорный дибутиламинофениленовый фрагмент (рис. 2).

Как видно из рис. 1, спектры поглощения красителей **8h** и **12** в разбавленном растворе практически совпадают. Наиболее интенсивная длинноволновая полоса поглощения является полосой внутримолекулярного переноса заряда с участием орбиталей донорных и акцепторных групп. Так как акцепторные части красителей одинаковы, это означает, что донорная способность пиразолинового фрагмента в Д-А хромофоре аналогична

Схема 5.

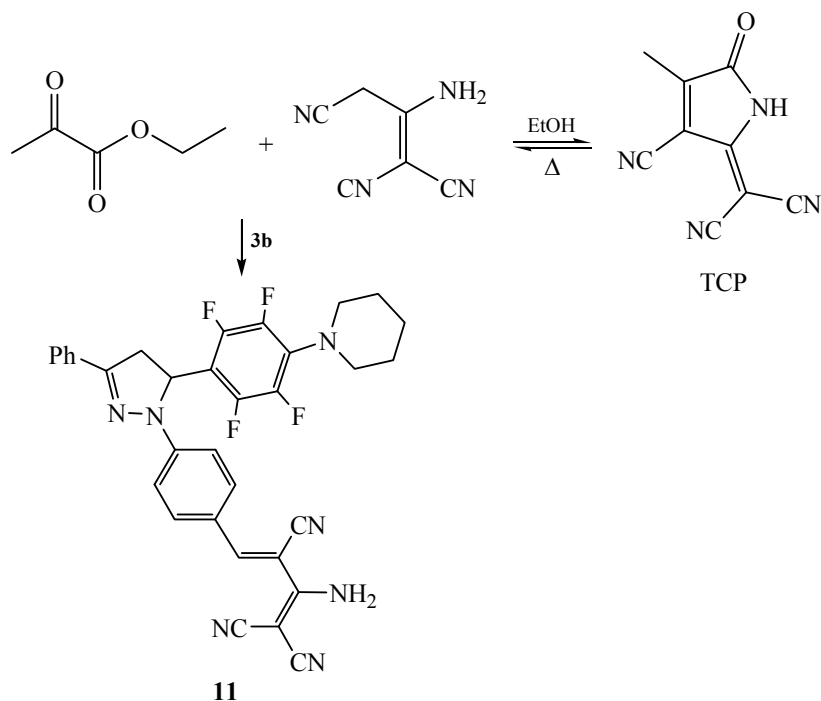


таковой для *N,N*-диалкиламинофениленового фрагмента, поэтому триарилпиразолиновые производные с полифторированными кольцами могут быть применены в качестве эффективных доноров при конструировании НЛЮ хромофоров. Таблица содержит значения длинноволновых максимумов в спектрах поглощения и коэффициенты экстинкции синтезированных красителей.

Данные таблицы позволяют сделать выводы о влиянии структуры хромофора на положение

длинноволнового максимума в ЭСП. Природа нуклеофила во фторированном кольце красителей **7a–d** (пиперидин, пиперазин, гидроксипиперидин, дибутиламин) не влияет существенно на спектральный сдвиг хромофора: максимумы поглощения находятся в области 725–735 нм, причем наибольшее влияние оказывает 4-гидроксипиперидиногруппа. Заметно влияние природы заместителя при амидном атоме азота в акцепторном TCP фрагменте на спектры поглощения полученных красителей. Так, краситель **7a**, содержащий

Схема 6.



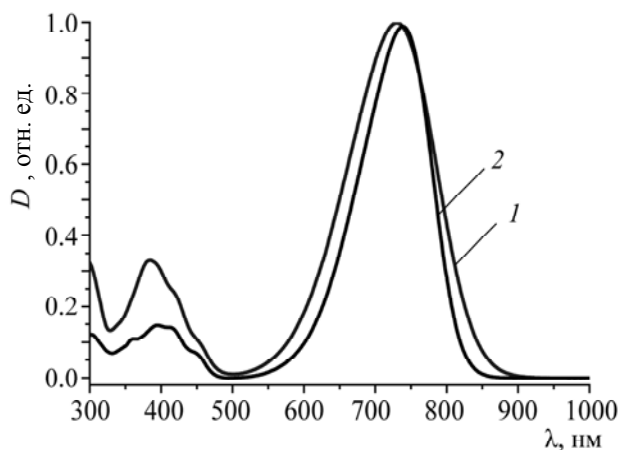


Рис. 1. Нормализованные спектры поглощения красителей **8h** (кривая 1) и **12** (кривая 2) в хлороформе.

группу NH, имеет максимум поглощения при 728 нм, а замещение водорода этильной, бензильной, бензоильной группой и TAFS фрагментом последовательно приводит к батохромному смещению спектра поглощения до 738, 743, 756 и 768 нм, то есть спектральный сдвиг нарастает по мере увеличения акцепторной способности заместителя. Влияние заместителей в донорной части хромофоров на спектральные характеристики зависит от положения полифторфенильной группы в пирролиновом цикле (3- или 5-региоизомеры) и от характера заместителя во фторированном кольце. Так, пиперидиногруппа не влияет на положение максимума поглощения у обоих региоизомеров (ср. данные для **7a** и **9a**, **8a** и **10a**), в то время как хромофоры, замещенные TAFS-пиперазиновым остатком, отличаются положением максимума поглощения: у 3-изомеров наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг относительно 5-изомеров (ср. **7c** и **9b**, **8f** и **10b**). Очевидно, введение акцепторного дендроидного заместителя TAFS в донорный блок через алициклический спейсер незначительно влияет на спектры поглощения красителя. В частности, краситель **8g**, содержащий заместитель TAFS как в донорной, так и в акцепторной части, поглощает при 760 нм, что близко к поглощению при 763 нм для красителя **8j**, содержащего TAFS только в акцепторной части.

Измерение НЛО характеристик в материалах для электрооптических модуляторов стремятся проводить на длине волны 1310 нм в области прозрачности оптического волокна. Смещение спектра поглощения ближе к данной длине волны

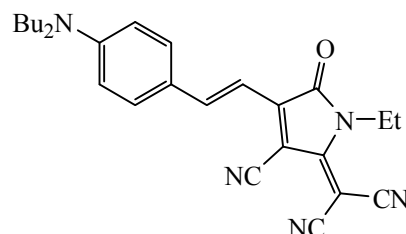


Рис. 2. Структура (*E*)-2-{4-[4-(дибутиламино)стирил]-5-оксо-3-циано-1-этил-1*H*-пиррол-2(5*H*)-илиден} малонитрила (**12**).

как за счет увеличения цепи сопряжения, так и за счет повышения электроноакцепторных свойств акцепторного блока красителя играет положительную роль. Усиление акцепторной способности ТСР блока за счет введения дополнительных акцепторных заместителей усиливает разделение заряда при возбуждении Д–А хромофора и на молекулярном уровне приводит к увеличению его гиперполяризуемости. Связь больших значений нелинейной восприимчивости и внутримолекулярного переноса заряда прослежена на большом количестве примеров [13].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектрально-аналитические данные синтезированных соединений получены в Химическом исследовательском центре коллективного пользования СО РАН. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  зарегистрированы на приборе Bruker AV-300 (Германия) (300.13 и 282.37 МГц соответственно). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  в качестве внутреннего стандарта использовали остаточные протоны  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta_{\text{H}}$  7.24 м.д.), в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  –  $\text{C}_6\text{F}_6$ . Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре «Hewlett Packard 8453» (США) в хлороформе. Масс-спектры для соединений с молекулярными массами до 800 Да записаны на масс-спектрометре высокого разрешения Thermo Electron DFS GC-MS (США) в условиях прямого ввода с ионизирующим напряжением 70 эВ. Масс-спектрометрический анализ соединений с молекулярной массой свыше 1000 Да проводился в Центре масс-спектрометрического анализа ИХБФМ СО РАН с использованием масс-спектрометра Autoflex Speed MALDI-TOF «Bruker Daltonic» (Германия) в режиме положительного отраженного иона, частота лазера – 1000 Гц, ускоряющее напряжение – 19 кВ.

В синтезе использовались коммерчески доступные реактивы: акрилоил хлористый 97% (Aldrich), 4-гидроксипиперидин 97% (Alfa Aesar),

Данные электронных спектров поглощения хромофоров **7a–d**, **8a–j**, **9a, b** и **10a, b** в хлороформе.

Показатель	Соединение								
	<b>7a</b>	<b>7b</b>	<b>7c</b>	<b>7d</b>	<b>8a</b>	<b>8b</b>	<b>8c</b>	<b>8d</b>	<b>8e</b>
$R^1R^2N$				Bu <sub>2</sub> N					
$R^3$	H	H	H	H	Et	PhCH <sub>2</sub>	PhCO	TAFS	TAFS
$\lambda_{max}$ , нм	728	735	726	725	731	743	754	769	765
log $\epsilon$	4.84	<sup>a</sup>	4.86	4.81	4.85	4.87	4.87	4.91	4.89
	<b>8f</b>	<b>8g</b>	<b>8h</b>	<b>8i</b>	<b>8j</b>	<b>9a</b>	<b>9b</b>	<b>10a</b>	<b>10b</b>
$R^1R^2N$			Bu <sub>2</sub> N	Bu <sub>2</sub> N	Bu <sub>2</sub> N				
$R^3$	Et	TAFS	Et	PhCO	TAFS	H	H	Et	Et
$\lambda_{max}$ , нм	724	760	730	757	763	728	714	733	716
log $\epsilon$	4.80	4.82	4.81	4.91	4.88	4.80	4.83	4.82	<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Без концентрации.

*N,N*-дибутиламин 99.5% (Aldrich), 1,4-диокса-8-азаспиро[4.5]декан 98% (Aldrich), диэтилсульфат > 99% (Fluka), пиперазин 99% (Aldrich), пиперидин «ч» (Реахим), триэтиламин 99.5% (AppliChem), фенилгидразин 97% (Acros Organics), этилпируват 98% (Alfa Aesar).

Обозначения гетероциклических протонов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H: руг – протоны пиразолина, рір – протоны пиперидина, ррз – протоны пиперазина.

**1,3-Дифенил-5-перфторфенил-4,5-дигидро-1H-пиразол (2a)** получен по [9], **1,5-дифенил-3-перфторфенил-4,5-дигидро-1H-пиразол (5)** синтезирован по [11].

**Хлорангидрид 4-метил-3,5-бис[(4'-трифторметил-2',3',5',6'-тетрафторфенилсульфанил)-метил]бензойной кислоты (TAFSCI)**. Суспензию 0.23 г (0.35 ммоль) 4-метил-3,5-бис[(4'-трифторметил-2',3',5',6'-тетрафторфенилсульфанил)метил]-



бензойной кислоты [14] в 10.1 г (84.7 ммоль)  $\text{SOCl}_2$  кипятили 5 ч и оставляли на ночь; реакционная масса становится прозрачной. Из реакционной смеси удаляли на ротационном испарителе избыток  $\text{SOCl}_2$  и летучие продукты реакции, остаток нагревали в вакууме масляного насоса при 30–40°C; при этом целевой продукт становился кристаллическим. Выход 0.22 г (93%), бесцветные кристаллы, т.пл. 74°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.58 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.30 с (4H,  $2\text{CH}_2$ ), 7.55 с ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м.д.: 22.1, 32.0, 107.1 (2:2:3).  $[M]^+$  677.9543.  $\text{C}_{24}\text{H}_9\text{ClF}_{14}\text{OS}_2$ .  $M$  677.9554.

**3-(4-Дибутиламино-2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-фенилпроп-2-ен-1-он (1b).** К раствору 5.22 г (17.5 ммоль) пентафторбензальдегида (1a) в 30 мл ДМФА прибавляли 5.93 мл (4.52 г, 35.0 ммоль) дибутиламина и перемешивали при 50–55°C в течение 5 ч. Реакционную смесь охлаждали, продукт обрабатывали эфиром, экстракт промывали водным раствором хлористого аммония, водой, сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , эфир удаляли в вакууме водоструйного насоса. Выход 6.35 г (89%), масло кремового цвета. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.87 т (6H,  $2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 1.20–1.35 м (4H,  $2\text{CH}_2$ ), 1.42–1.55 м (4H,  $2\text{CH}_2$ ), 3.24 т (4H,  $2\text{NCH}_2$ ,  $J$  7.3 Гц), 7.44–7.59 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.74 д, 7.81 д (по 1H, система  $AB$ ,  $J$  16.1 Гц), 7.96–8.03 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 10.75, 20.08 (1:1).  $[M]^+$  407.1873.  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{F}_5\text{NO}$ .  $M$  407.1867.

**Взаимодействие 1,3-дифенил-5-перфторфенил-4,5-дигидро-1H-пиразола (2a) с производными пиперидина (общая методика).** К суспензии 2.0 г (5.15 ммоль) соединения 2a в 5 мл ДМФА прибавляли 10.30 ммоль реагента и нагревали с перемешиванием при температуре бани 60°C в течение 4 ч. Реакционную смесь охлаждали в холодильнике или выливали на лед, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и небольшим количеством гексана, сушили на воздухе.

**1-[4-(1,3-Дифенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]пиперидин (2b).** Выход 69%, идентичен полученному в [8] по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ , т.пл. 182–183°C (182–184°C [8]).

**1-[4-(1,3-Дифенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-пиперидин-4-ол (2c).** Выход 41%, идентичен полученному в [10] по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ , т.пл. 140–143°C (142–145°C [10]).

**8-[4-(1,3-Дифенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-1,4-диоксо-8-азаспиро[4,5]декан (2d).** Выход 60%, порошок желтого цвета, т.пл. 204–206°C (бензол–гексан, 1:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.81–1.88 м (4H,  $2\text{CH}_{2\text{рир}}$ ), 3.29–3.40 м (5H,  $2\text{CH}_{2\text{рир}}$ ,  $1\text{H}_{\text{рир}}$ ), 3.86 д.д ( $1\text{H}_{\text{рир}}$ ,  $J$  17.0, 13.2 Гц), 4.02 с (4H,  $2\text{CH}_{2\text{диоксолане}}$ ), 5.72 д.д ( $1\text{H}_{\text{рир}}$ ,  $J$  13.2, 6.6 Гц), 6.85 т ( $1\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.3 Гц), 7.11–7.16 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.23–7.31 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.34–7.49 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.74–7.82 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.19, 16.79 (1:1).  $[M]^+$  511.1879.  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{F}_4\text{N}_3\text{O}_2$ .  $M$  511.1877.

**N,N-Дибутил-4-(1,3-дифенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-ил)-2,3,5,6-тетрафторанилин (2e).** К 2.04 г (5.0 ммоль) халкона 1b в 70 мл уксусной кислоты прибавляли 2.95 мл (3.24 г, 30 ммоль) фенилгидразина и кипятили 6 ч. Реакционную смесь охлаждали в холодильнике, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе. Получали 1.74 г пиразолина 2e. Из фильтра дополнительно выделяли 0.54 г продукта с содержанием пиразолина 2e 80% (по спектрам ЯМР). Суммарный выход 2.17 г (87%), бесцветный порошок, т.пл. 127–129°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.85 т (6H,  $2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 1.18–1.32 м (4H,  $2\text{CH}_2$ ), 1.33–1.46 м (4H,  $2\text{CH}_2$ ), 3.11 т (4H,  $2\text{NCH}_2$ ,  $J$  7.2 Гц), 3.33 д.д, 3.82 д.д, 5.67 д.д (по 1H, система  $ABX$ ,  $3\text{H}_{\text{рир}}$ ,  $J$  17.3, 13.1, 6.6 Гц), 6.77–6.84 м ( $1\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.06–7.42 м ( $7\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.70–7.76 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 12.67, 16.43 (1:1).  $[M]^+$  497.2444.  $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{F}_4\text{N}_3$ .  $M$  497.2449.

**Формилирование пиразолинов 2a-e, 5** проводили по методу [11], продукты очищали колоночной хроматографией на  $\text{SiO}_2$  в хлористом метиле. Получали следующие альдегиды.

**4-({5-[4-(Пиперидин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил}-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)бензальдегид (3b).** Выход 74%, кремовый порошок, т.пл. 203–205°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.51–1.72 м (6H,  $3\text{CH}_{2\text{рир}}$ ), 3.11–3.20 м (4H,  $2\text{CH}_{2\text{рир}}$ ), 3.33 д.д, 3.87 д.д, 5.74 д.д (по 1H, система  $ABX$ ,  $3\text{H}_{\text{рир}}$ ,  $J$  17.4, 12.9, 5.8 Гц), 7.12 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.36–7.45 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.68–7.78 м ( $4\text{H}_{\text{аром}}$ ), 9.76 с (1H, CHO). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.30, 16.21 (1:1).  $[M]^+$  481.1770.  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{F}_4\text{N}_3\text{O}$ .  $M$  481.1772.

**4-({5-[2,3,5,6-Тetraфтор-4-(4-хлорпиперидин-1-ил)фенил]-3-фенил}-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)бензальдегид (3f).** Выход 62%, светло-желтые иглы, т.пл. 190–192°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ ,

м.д.: 1.88–2.01 м ( $2H_{\text{pip}}$ ), 2.09–2.20 м ( $2H_{\text{pip}}$ ), 3.06–3.18 ( $2H_{\text{pip}}$ ), 3.35 д.д., 3.90 д.д., 5.76 д.д. (по  $1H$ , система  $ABX$ ,  $3H_{\text{pyr}}$ ,  $J$  17.9, 13.0, 5.6 Гц), 3.40–3.51 м ( $2H_{\text{pip}}$ ), 4.14–4.24 м ( $1H$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), 7.10–7.15 м ( $2H_{\text{аром}}$ ), 7.37–7.46 м ( $3H_{\text{аром}}$ ), 7.69–7.78 м ( $4H_{\text{аром}}$ ), 9.76 с ( $1H$ ,  $\text{CHO}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.76, 16.89 (1:1).  $[M]^+$  515.1377.  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ClF}_4\text{N}_3\text{O}$ .  $M$  515.1382.

**4-[5-(4-Дибутиламино-2,3,5,6-тетрафторфенил)-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил]бензальдегид (3g).** Выход 66%, бесцветный порошок, т.пл. 175–178°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.84 т ( $6H$ ,  $2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 1.17–1.31 м ( $4H$ ,  $2\text{CH}_2$ ), 1.34–1.46 м ( $4H$ ,  $2\text{CH}_2$ ), 3.11 т ( $4H$ ,  $2\text{NCH}_2$ ,  $J$  7.3 Гц), 3.37 д.д., 3.88 д.д., 5.75 д.д. (по  $1H$ , система  $ABX$ ,  $3H_{\text{pyr}}$ ,  $J$  17.4, 12.8, 5.7 Гц), 7.11–7.16 м ( $2H_{\text{аром}}$ ), 7.35–7.46 м ( $3H_{\text{аром}}$ ), 7.70–7.78 м ( $4H_{\text{аром}}$ ), 9.75 с ( $1H$ ,  $\text{CHO}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.07, 16.29 (1:1).  $[M]^+$  525.2402.  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{F}_4\text{N}_3\text{O}$ .  $M$  525.2398.

**4-(3-Перфторфенил-5-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)бензальдегид (4a).** Выход 56%, желтый порошок, т.пл. 124–127°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.28 д.д., 3.99 д.д., 5.43 д.д. (по  $1H$ , система  $ABX$ ,  $3H_{\text{pyr}}$ ,  $J$  18.0, 12.4, 5.8 Гц), 7.10 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.6 Гц), 7.22–7.34 м ( $5H_{\text{аром}}$ ), 7.68 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.6 Гц), 9.74 с ( $1H$ ,  $\text{CHO}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.21, 8.86, 23.24 (2:1:2) соотношение интенсивностей 2:1:2.  $[M]^+$  416.0954.  $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{F}_5\text{N}_2\text{O}$ .  $M$  416.0943.

**Взаимодействие альдегидов 3a и 4a с алициклическими аминами (общая методика).** К суспензии 0.42 г (1 ммоль) альдегида в 5 мл ДМФА прибавляли 2 ммоль амина и нагревали с перемешиванием 6 ч при 60°C. Реакционную смесь выливали на лед, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и небольшим количеством гексана. Очистку проводили колоночной хроматографией на  $\text{SiO}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**4-{5-[4-(Пиперидин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил}-бензальдегид (3b).** Получали взаимодействием альдегида 3a с пиперидином, выход 67%, аналогичен соединению, полученному формилированием пиразолина 2b, по т.пл. и спектрам ЯМР.

**4-{5-[4-(4-Гидроксипиперидин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил}бензальдегид (3c).** Получали из соединения 3a и 4-гидроксипиперидина, выход 65%,

желтый порошок, т.пл. 217–220°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ )  $\delta$ , м.д.: 1.37–1.52 м ( $2H_{\text{pip}}$ ), 1.73–1.84 м ( $2H_{\text{pip}}$ ), 2.97–3.09 м ( $2H_{\text{pip}}$ ), 3.25–3.32 м ( $2H_{\text{pip}}$ ), 3.53 д.д., 4.00 д.д., 5.97 д.д. (по  $1H$ , система  $ABX$ ,  $3H_{\text{pyr}}$ ,  $J$  17.8, 12.8, 5.2 Гц), 3.57–3.67 м ( $1H_{\text{pip}}$ ), 4.71 д ( $1H$ ,  $\text{OH}$ ,  $J$  4.2 Гц), 7.09 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.41–7.53 м ( $3H_{\text{аром}}$ ), 7.75 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.78–7.84 м ( $2H_{\text{аром}}$ ), 9.71 с ( $1H$ ,  $\text{CHO}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.8, 17.24 (1:1).  $[M]^+$  497.1719.  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{F}_4\text{N}_3\text{O}_2$ .  $M$  497.1721.

**4-{5-[4-(1,4-Диокса-8-азаспиро[4,5]дец-8-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил}бензальдегид (3d).** Получали реакцией альдегида 3a с 1,4-диокса-8-азаспиро[4,5]-деканом, выход 0.32 г (39%), бесцветный порошок, т.пл. 222–225°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 1.70–1.85 м ( $4H_{\text{pip}}$ ), 3.23–3.41 м ( $4H_{\text{pip}}$ ,  $1H_{\text{pyr}}$ ), 3.87 д.д. ( $1H_{\text{pyr}}$ ,  $J$  17.6, 13.0 Гц), 3.97 с ( $4H_{\text{dioxolane}}$ ), 5.75 д.д. ( $1H_{\text{pyr}}$ ,  $J$  13.0, 5.6 Гц), 7.13 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.0 Гц), 7.37–7.45 м ( $3H_{\text{аром}}$ ), 7.68–7.78 м ( $4H_{\text{аром}}$ ), 9.74 с ( $1H$ ,  $\text{CHO}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.55, 16.54 (1:1).  $[M]^+$  539.1825.  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{F}_4\text{N}_3\text{O}_3$ .  $M$  539.1827.

**4-{5-[4-(4-Пиперазин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил}-бензальдегид (3e).** Получали из альдегида 3a и пиперазина, выход 0.35 г (72%), кремовый порошок, т.пл. 215–218°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ )  $\delta$ , м.д.: 2.68–2.81 м ( $4H$ ,  $2\text{CH}_2_{\text{ppz}}$ ), 3.04–3.14 м ( $4H$ ,  $2\text{CH}_2_{\text{ppz}}$ ), 3.52 д.д., 4.02 д.д., 5.98 д.д. (по  $1H$ , система  $ABX$ ,  $3H_{\text{pyr}}$ ,  $J$  18.0, 12.8, 5.2 Гц), 7.11 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.6 Гц), 7.41–7.52 м ( $3H_{\text{аром}}$ ), 7.75 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.6 Гц), 7.78–7.83 м ( $2H_{\text{аром}}$ ), 9.71 с ( $1H$ ,  $\text{CHO}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.51, 17.28 (1:1).  $[M]^+$  482.1730.  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{F}_4\text{N}_4\text{O}$ .  $M$  482.1724.

**4-{3-[4-(Пиперидин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-5-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил}-бензальдегид (4b).** Получали взаимодействием альдегида 4a с пиперидином, выход 83%, желтые кристаллы, т.пл. 135–137°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.57–1.71 м ( $6H$ ,  $3\text{CH}_2_{\text{pip}}$ ), 3.20–3.31 м ( $5H$ ,  $2\text{CH}_2_{\text{pip}}$ ,  $1H_{\text{pyr}}$ ), 3.96 д.д. ( $1H_{\text{pyr}}$ ,  $J$  18.2, 12.3 Гц), 5.35 д.д. ( $1H_{\text{pyr}}$ ,  $J$  12.3, 5.7 Гц), 7.08 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.8 Гц), 7.20–7.37 м ( $5H_{\text{аром}}$ ), 7.66 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.8 Гц), 9.73 с ( $1H$ ,  $\text{CHO}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 9.92, 20.73 (1:1).  $[M]^+$  481.1766.  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{F}_4\text{N}_3\text{O}$ .  $M$  481.1772.

**4-{3-[4-(Пиперазин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-5-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил}-**

**бензальдегид (4с).** Получали реакцией альдегида **4а** с пиперазином, выход 57%, порошок желтого цвета, т.пл. 70–72°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.90–3.10 м ( $4\text{H}_{\text{ppz}}$ ), 3.17–3.43 м ( $6\text{H}$ ,  $4\text{H}_{\text{ppz}}$ ,  $\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $\text{NH}$ ), 3.94 д.д ( $1\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  18.4, 12.4 Гц), 5.35 д.д ( $1\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  12.4, 5.4 Гц), 6.97–7.12 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.17–7.38 м ( $5\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.61–7.70 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 9.72 с ( $1\text{H}$ ,  $\text{CHO}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 10.12, 21.19 (1:1).  $[\text{M}]^+$  482.1716.  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{F}_4\text{N}_4\text{O}$ .  $M$  482.1724.

**Ацилирование альдегидов 3с, е, 4с (общая методика).** К суспензии 0.4 ммоль альдегида в 10 мл абсолютного бензола прибавляли 0.8 ммоль (0.11 мл) триэтиламина, нагревали до растворения осадка (~40°C) и прибавляли по каплям раствор 0.5 ммоль хлористого бензоила или TAFSCl в 5 мл бензола. Смесь кипятили 5 ч, охлаждали, обрабатывали бензолом, бензольный раствор промывали водой, сушили  $\text{MgSO}_4$ , бензол удаляли в вакууме. Остаток растворяли в хлороформе и очищали хроматографированием на колонке с  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , собирая ярко-желтую фракцию альдегида.

**4-{5-[4-Бензоилоксипиперидин-1-ил]-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил}бензальдегид (3h).** Получали из альдегида **3с** и хлористого бензоила кипячением в бензоле или толуоле, выход 6% в бензоле и 15% в толуоле, светло-желтый порошок, т.пл. 179–181°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.85–1.99 м ( $2\text{H}_{\text{pip}}$ ), 2.02–2.14 м ( $2\text{H}_{\text{pip}}$ ), 3.17–3.29 м ( $2\text{H}_{\text{pip}}$ ), 3.34 д.д, 3.89 д.д, 5.75 д.д (по  $1\text{H}$ , система  $ABX$ ,  $3\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  17.8, 13.1, 5.7 Гц), 3.40–3.52 м ( $2\text{H}_{\text{pip}}$ ), 5.15–5.24 м ( $1\text{H}$ ,  $\text{CHOCOPh}$ ), 7.0–7.17 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.38–7.47 м ( $5\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.52–7.59 м ( $1\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.69–7.79 м ( $4\text{H}_{\text{аром}}$ ), 8.00–8.07 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 9.75 с ( $1\text{H}$ ,  $\text{CHO}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.73, 16.80 (1:1).  $[\text{M}]^+$  601.1984.  $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{F}_4\text{N}_3\text{O}_3$ .  $M$  601.1983.

**4-{5-[4-(4-{4-Метил-3,5-бис[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенилтио]-метил}бензоил)пиперазин-1-ил]-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил}бензальдегид (3i).** Получали из соединения **3е** и TAFSCl, выход 51%, светло-желтый порошок, т.пл. 120–123°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.54 с ( $3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 3.05–4.03 м ( $8\text{H}_{\text{ppz}}$ ,  $2\text{H}_{\text{pyr}}$ ), 4.23 с ( $4\text{H}$ ,  $2\text{SCH}_2$ ), 5.78 д.д ( $1\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  12.8, 5.5 Гц), 7.09–7.17 м ( $4\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.38–7.46 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.69–7.79 м ( $4\text{H}_{\text{аром}}$ ), 9.76 с ( $1\text{H}$ ,  $\text{CHO}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.75, 17.54, 21.98, 30.35, 105.39 (1:1:2:2:3). MALDI-TOF:  $[\text{M} - \text{H}]^+$  1123.03.  $\text{C}_{50}\text{H}_{30}\text{F}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ .  $M$  1124.15.

**4-{(3-[4-(4-{4-Метил-3,5-бис[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенилтио]-метил}бензоил)пиперазин-1-ил]-2,3,5,6-тетрафторфенил)-5-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил}бензальдегид (4d).** Получали реакцией альдегида **4с** с TAFSCl, выход 77%, порошок желтого цвета, т.пл. 190–193°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.54 с ( $3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 3.15–3.60 м ( $7\text{H}$ ,  $6\text{H}_{\text{ppz}}$ ,  $1\text{H}_{\text{pyr}}$ ), 3.68–3.92 м ( $2\text{H}_{\text{ppz}}$ ), 3.99 д.д ( $1\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  17.6, 12.4 Гц), 5.38 д.д ( $1\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  12.4, 5.6 Гц), 7.08–7.36 м ( $9\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.62–7.70 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 9.74 с ( $1\text{H}$ ,  $\text{CHO}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 10.69, 21.70, 21.95, 30.57, 105.37 (1:1:2:2:3). MALDI-TOF:  $[\text{M}]^+$  1124.21.  $\text{C}_{50}\text{H}_{30}\text{F}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ .  $M$  1124.15.

**Синтез хромофоров 7а–е, 9а, б (общая методика).** Раствор TSP, приготовленный по [12] из 0.15 мл (1.38 ммоль) этилпирувата и 0.09 г (0.68 ммоль) 2-амино-1,1,3-трицианопроп-1-ена кипячением в 5 мл абсолютного этанола, охлаждали до 50–55°C, прибавляли 0.48 ммоль альдегида **3b–h**, **4с** и перемешивали при этой температуре в токе аргона в течение 3–5 ч, контролируя образование красителя по ТСХ на пластинах Sorbfil. Смесь охлаждали, осаждали диэтиловым эфиром, выпавший осадок зеленого цвета отфильтровывали, промывали эфиром и сушили на воздухе.

**(E)-2-[4-(4-{5-[4-(Пиперидин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил}стирил)-5-оксо-3-циано-1H-пиррол-2-(5H)-илиден]малонитрил (7а).** Получали взаимодействием альдегида **3b** с TSP, выход 42%, сине-зеленый порошок, т.разл. ~300°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.51–1.62 м ( $6\text{H}_{\text{pip}}$ ), 3.11–3.18 м ( $4\text{H}_{\text{pip}}$ ), 3.57 д.д, 4.03 д.д, 6.03 д.д (по  $1\text{H}$ , система  $ABX$ ,  $3\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  17.4, 12.7, 4.4 Гц), 9.96–7.14 м ( $3\text{H}$ ,  $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $\text{CH=}$ ), 7.42–7.55 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.70–7.87 м ( $4\text{H}_{\text{аром}}$ ), 8.35 д ( $1\text{H}$ ,  $\text{CH=}$ ,  $J$  16.0 Гц), 12.65 уш.с ( $1\text{H}$ ,  $\text{NH}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.72, 17.28 (1:1).  $[\text{M}]^+$  647.2048.  $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{F}_4\text{N}_7\text{O}$ .  $M$  647.2051.

Эфирный раствор, полученный промыванием осадка, упаривали в вакууме и хроматографировали на  $\text{SiO}_2$  в хлороформе, собирая ярко-оранжевую фракцию. Получали **2-амино-4-{4-[5-(4-пиперидин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил}фенил)бута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрил (11)**. Выход 0.09 г (30%), порошок оранжевого цвета, т.пл. 179–182°C. ЭСП,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\log \epsilon$ ): 486 (4.64). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$

[(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO], δ, м.д.: 1.51–1.72 м (6H, 3CH<sub>2</sub>pip), 3.14–3.24 м (4H, 2CH<sub>2</sub>pip), 3.60 д.д, 4.15 д.д, 6.03 д.д (по 1H, система ABX, 3H<sub>pyr</sub>, J 18.2, 12.7, 5.3 Гц), 7.22 д (2H<sub>аром</sub>, J 8.9 Гц), 7.40–7.53 м (3H<sub>аром</sub>), 7.80–7.92 м (3H, 2H<sub>аром</sub>, CH=), 7.92–8.05 м (2H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO], δ, м.д.: 12.55, 17.89 (1:1). [M]<sup>+</sup> 595.2111. C<sub>33</sub>H<sub>25</sub>F<sub>4</sub>N<sub>7</sub>. M 595.2102.

При кипячении **3b** с ТСР в течение 1 ч выход красителя **7a** составил 22%, выход соединения **11** – 26%.

**(E)-2-[4-(4-{5-[4-(4-Гидроксипиперидин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил}стирил)-5-оксо-3-циано-1H-пиррол-2(5H)-илиден]-малонитрил (7b)**. Получали взаимодействием соединения **3c** с ТСР, выход 42%, порошок сине-зеленого цвета, т.пл. > 300°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 1.37–1.53 м (2H<sub>pip</sub>), 1.72–1.85 м (2H<sub>pip</sub>), 2.97–3.10 м (2H<sub>pip</sub>), 3.50–3.67 м (2H<sub>pip</sub>, 1H<sub>pyr</sub>), 4.03 д.д (1H<sub>pyr</sub>, J 17.6, 12.4 Гц), 6.01 д.д (1H<sub>pyr</sub>, J 12.4, 5.0 Гц), 6.98–7.14 м (3H, 2H<sub>аром</sub>, CH=), 7.43–7.56 м (3H<sub>аром</sub>), 7.72–7.88 м (4H<sub>аром</sub>), 8.33 д (1H, CH=, J 15.2 Гц), 12.65 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 11.88, 17.29; сигналы равной интенсивности. [M]<sup>+</sup> 663.2004. C<sub>36</sub>H<sub>25</sub>F<sub>4</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>. M 663.2000.

**(E)-2-[4-(4-{5-[4-(4-Метил-3,5-бис[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)-фенилтио]метил]-бензоил)пиперазин-1-ил]-2,3,5,6-тетрафторфенил}-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)-стирил]-5-оксо-3-циано-1H-пиррол-2(5H)-илиден]-малонитрил (7c)**. Получали реакцией альдегида **3i** с ТСР, выход 31%, порошок сине-зеленого цвета, т.пл. 262–265°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 2.51 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.12–3.53 м (6H<sub>ppz</sub>, 1H<sub>pyr</sub>), 3.72–3.99 м (2H<sub>ppz</sub>, 1H<sub>pyr</sub>), 4.34 с (4H, 2CH<sub>2</sub>), 6.06 д.д (1H<sub>pyr</sub>, J 12.6, 5.2 Гц), 6.98–7.11 м (5H, H<sub>аром</sub>, CH=), 7.46–7.54 м (3H<sub>аром</sub>), 7.72–7.86 м (4H<sub>аром</sub>), 8.32 д (1H, CH=, J 15.4 Гц). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 11.98, 17.65, 20.93, 31.34, 106.93 (1:1:2:2:3). MALDI-TOF: [M]<sup>+</sup> 1290.15. C<sub>59</sub>H<sub>32</sub>F<sub>18</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. M 1290.18.

**(E)-2-(4-{4-[5-(4-Дибутиламино-2,3,5,6-тетрафторфенил)-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил]стирил}-5-оксо-3-циано-1H-пиррол-2(5H)-илиден)малонитрил (7d)**. Получали кипячением альдегида **3g** и ТСР в течение 1.5 ч, выход 18%, порошок сине-зеленого цвета, т.разл. ~290°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 0.81 т (6H, 2CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 1.16–1.26 м (4H, 2CH<sub>2</sub>), 1.32–1.41 м (4H, 2CH<sub>2</sub>), 3.07–3.15 м (4H, 2CH<sub>2</sub>), 3.65 д.д, 4.03

д.д, 6.04 д.д (по 1H, система ABX, 3H<sub>pyr</sub>, J 17.6, 12.5, 2.8 Гц), 7.00–7.11 м (2H<sub>аром</sub>, CH=), 7.45–7.54 м (3H<sub>аром</sub>), 7.74–7.86 м (4H<sub>аром</sub>), 8.3 д (1H, CH=, J 15.4 Гц), 12.67 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 13.20, 17.35 (1:1). [M]<sup>+</sup> 691.2668. C<sub>39</sub>H<sub>33</sub>F<sub>4</sub>N<sub>7</sub>O. M 691.2627.

**(E)-2-[4-(4-{3-[4-Пиперидин-1-ил]-2,3,5,6-тетрафторфенил}-5-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)стирил]-5-оксо-3-циано-1H-пиррол-2(5H)-илиден}малонитрил (9a)**. Получали взаимодействием альдегида **4b** с ТСР при 50–52°C в течение 12 ч, выход 23%, зеленый порошок, т.разл. ~260°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 1.52–1.69 м (6H, 3CH<sub>2</sub>pip), 3.14–3.32 м (5H, 2CH<sub>2</sub>pip, H<sub>pyr</sub>), 4.10 д.д (1H<sub>pyr</sub>, J 18.2, 12.0 Гц), 5.78 д.д (1H<sub>pyr</sub>, J 12.0, 5.0 Гц), 6.98–7.45 м (8H<sub>аром</sub>), 7.70–7.88 м (3H<sub>аром</sub>), 12.72 уш.с (NH). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 10.80, 21.90 (1:1). [M]<sup>+</sup> 647.2049. C<sub>36</sub>H<sub>25</sub>F<sub>4</sub>N<sub>7</sub>O. M 647.2051.

**(E)-2-[4-(4-{3-[4-(4-{4-Метил-3,5-бис[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)-фенилтио]метил]-бензоил)пиперазин-1-ил]-2,3,5,6-тетрафторфенил}-5-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)-стирил]-5-оксо-3-циано-1H-пиррол-2(5H)-илиден]-малонитрил (9b)**. Получали взаимодействием альдегида **4c** с ТСР при 45–50°C в течение 22 ч, выход 11%, сине-зеленый порошок, т.пл. 238–241°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 2.55 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.20–3.94 м (8H<sub>ppz</sub>, 1H<sub>pyr</sub>), 4.04 д.д (1H<sub>pyr</sub>, J 15.4, 11.8 Гц), 4.24 с (4H, 2CH<sub>2</sub>), 5.46 д.д (1H<sub>pyr</sub>, J 11.8, 4.8 Гц), 7.00 д (1H, CH=, J 15.5 Гц), 7.06–7.42 м (7H<sub>аром</sub>), 7.48–7.60 м (2H<sub>аром</sub>), 8.40–8.52 м (2H, CH=, NH). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 10.77, 22.09, 22.63, 30.54, 105.53 (1:2:1:2:3). MALDI-TOF: [M]<sup>+</sup> 1290.14. C<sub>59</sub>H<sub>32</sub>F<sub>18</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. M 1290.18.

**Модификация хромофоров 7, 9 (общая методика)**. Суспензию 0.11 ммоль красителя **7a–d**, **9a** и 0.31 ммоль свежепрокаленного K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 3 мл сухого ацетонитрила кипятили 10 мин с перемешиванием в токе аргона; получали реакционную массу темно-фиолетового цвета. Прибавляли 0.21 ммоль реагента (цвет реакционной смеси становился темно-зеленым) и кипятили 1 ч, при исчезновении зеленой окраски к реакционной смеси прибавляли еще 0.21 ммоль реагента и кипятили 30 мин. Реакционную массу охлаждали, продукт осаждали диэтиловым эфиром, осадок отфильтровывали, промывали водой для удаления поташа и сушили на воздухе. Краситель очищали хроматографированием на колонке с SiO<sub>2</sub> в хло-

ристом метилена, собирая первую ярко-зеленую фракцию.

**(E)-2-[4-(4-{5-[4-(Пиперидин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пирозол-1-ил}стирил)-5-оксо-3-циано-1-этил-1H-пиррол-2(5H)-илиден]малононитрил (8a).** Получали из хромофора **7a** и диэтилсульфата, выход 62%, порошок зеленого цвета, т.пл. 297–299°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.31 т (3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.0 Гц), 1.54–1.68 м (6H,  $3\text{CH}_{2\text{pip}}$ ), 3.12–3.21 м (4H,  $2\text{CH}_{2\text{pip}}$ ), 3.37 д.д, 3.92 д.д, 5.79 д.д (по  $1\text{H}_{\text{pyr}}$ , система  $ABX$ ,  $J_1$  17.3, 12.6, 5.3 Гц), 4.10 кв (2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7 Гц), 7.02 д, 8.45 д (по 1H, система  $AB$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J$  15.4 Гц), 7.11 д, 7.57 д (по  $2\text{H}_{\text{аром}}$ , система  $AB$ ,  $J$  8.3 Гц), 7.37–7.48 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.71–7.83 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.6, 16.4 (1:1).  $[M]^+$  675.2358.  $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{F}_4\text{N}_7\text{O}$ .  $M$  675.2364.

**(E)-2-[4-(4-{5-[4-(Пиперидин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пирозол-1-ил}стирил)-1-бензил-5-оксо-3-циано-1H-пиррол-2(5H)-илиден]малононитрил (8b).** Получали из хромофора **7a** и бензилхлорида, выход 11%, порошок зеленого цвета, т.разл.  $\sim 270^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.56–1.68 м (6H,  $3\text{CH}_{2\text{pip}}$ ), 3.17–3.21 м (4H,  $2\text{CH}_{2\text{pip}}$ ), 3.38 д.д, 3.93 д.д, 5.80 д.д (по 1H, система  $ABX$ ,  $3\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  17.4, 12.6, 5.3 Гц), 5.31 с (2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 7.05–7.20 м (5H,  $4\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $\text{CH}=\text{}$ ), 7.29–7.39 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.40–7.48 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.60 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.8 Гц), 7.72–7.80 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 8.51 д (1H,  $\text{CH}=\text{}$ ,  $J$  15.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.64, 16.37 (1:1).  $[M]^+$  737.2538.  $\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{F}_4\text{N}_7\text{O}$ .  $M$  737.2521.

**(E)-2-[4-(4-{5-[4-(Пиперидин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пирозол-1-ил}стирил)-1-бензоил-5-оксо-3-циано-1H-пиррол-2(5H)-илиден]малононитрил (8c).** Получали реакцией хромофора **7a** с хлористым бензоилом, выход 72%, порошок зеленого цвета, т. разл.  $\sim 270^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.52–1.62 м (6H,  $3\text{CH}_{2\text{pip}}$ ), 3.12–3.20 м (4H,  $2\text{CH}_{2\text{pip}}$ ), 3.38 д.д, 3.93 д.д, 5.79 д.д (по 1H, система  $ABX$ ,  $3\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  17.5, 12.7, 5.1 Гц), 7.01–7.15 м (3H,  $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $\text{CH}=\text{}$ ), 7.40–7.47 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.50–7.60 м ( $4\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.68–7.81 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.90–7.97 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 8.39 д (1H,  $\text{CH}=\text{}$ ,  $J$  15.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.34, 16.37 (1:1).  $[M]^+$  751.2297.  $\text{C}_{43}\text{H}_{29}\text{F}_4\text{N}_7\text{O}_2$ .  $M$  751.2313.

**(E)-2-[(1-{4-Метил-3,5-бис[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенилтио]-метил}бензоил)-4-**

**(4-{5-[4-(пиперидин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пирозол-1-ил}стирил)-5-оксо-3-циано-1H-пиррол-2(5H)-илиден]малононитрил (8d).** Получали из красителя **7a** и TAFSCl, выход 33%, порошок зеленого цвета, т.пл. 225–228°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.55–1.67 м (6H,  $3\text{CH}_{2\text{pip}}$ ), 2.67 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.14–3.21 м (4H,  $2\text{CH}_{2\text{pip}}$ ), 3.40 д.д, 3.94 д.д, 5.82 д.д (по  $1\text{H}_{\text{pyr}}$ , система  $ABX$ ,  $J$  17.5, 12.5, 5.3 Гц), 4.27 с (4H,  $2\text{CH}_2$ ), 7.02 д, 8.37 д (по 1H, система  $AB$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J$  15.4 Гц), 7.13 д, 7.59 д (по  $2\text{H}_{\text{аром}}$ , система  $AB$ ,  $J$  9.0 Гц), 7.41–7.47 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.55 с ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.76–7.81 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 11.56, 16.23, 22.16, 30.10, 105.29 (1:1:2:2:3). MALDI-TOF: Найдено  $[M]^+$  1289.26.  $\text{C}_{60}\text{H}_{33}\text{F}_{18}\text{N}_7\text{O}_2\text{S}_2$ . Рассчитано:  $M$  1289.18.

**(E)-2-[(1-{4-Метил-3,5-бис[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенилтио]метил}бензоил)-4-(4-{5-[2,3,5,6-тетрафтор-4-(4-гидроксипиперидин-1-ил)фенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пирозол-1-ил}стирил)-5-оксо-3-циано-1H-пиррол-2(5H)-илиден]малононитрил (8e).** Получали из красителя **7b** и TAFSCl, выход 33%, порошок черного цвета, т.пл. 244–246°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.57–1.70 м (2H,  $\text{CH}_{2\text{pip}}$ ), 1.89–2.00 м (2H,  $\text{CH}_{2\text{pip}}$ ), 2.67 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.04–3.16 м (2H,  $\text{CH}_{2\text{pip}}$ ), 3.34–3.46 м (3H,  $\text{CH}_{2\text{pip}}$ ,  $1\text{H}_{\text{pyr}}$ ), 3.78–3.88 м (1H,  $\text{CH}_{\text{pip}}$ ), 3.94 д.д ( $1\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  18.0, 12.4 Гц), 4.26 с (4H,  $2\text{SCH}_2$ ), 5.82 д.д ( $1\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  12.4, 5.1 Гц), 7.04 д, 8.39 д (по 1H, система  $AB$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J$  15.4 Гц), 7.09–7.17 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.41–7.47 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.54 с ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.60 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.9 Гц), 7.74–7.81 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 12.01, 16.77, 22.30, 30.22, 105.42 (1:1:2:2:3). MALDI-TOF: Найдено  $[M]^+$  1305.19.  $\text{C}_{60}\text{H}_{33}\text{F}_{18}\text{N}_7\text{O}_3\text{S}_2$ . Рассчитано:  $M$  1305.18.

**(E)-2-[[4-(4-{5-[4-(4-{4-Метил-3,5-бис[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенилтио]метил}бензоил)пиперазин-1-ил]-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пирозол-1-ил}стирил)-5-оксо-3-циано-1-этил-1H-пиррол-2(5H)-илиден]малононитрил (8f).** Получали взаимодействием красителя **7c** с диэтилсульфатом, выход 15%, порошок зеленого цвета, т.пл. 240–242°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.31 т (3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 2.52 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.22 уш.с (6H,  $3\text{CH}_{2\text{ppz}}$ ), 3.39 д.д, 3.97 д.д, 5.83 д.д (по 1H, система  $ABX$ ,  $3\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  18.0, 12.8, 5.0 Гц), 3.51–3.88 м (2H,  $\text{CH}_{2\text{ppz}}$ ), 4.10 к (2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 4.23 с (4H,  $2\text{CH}_2$ ), 6.95 д, 8.42 д (по 1H, система  $AB$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J$  15.4 Гц), 7.05–7.15 м ( $4\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.41–7.48 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ),

7.57 д ( $2H_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.7 Гц), 7.74–7.80 м ( $2H_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 12.30, 17.63, 33.07, 30.44, 105.54 (1:1:2:2:3). MALDI-TOF:  $[M]^+$  1318.13.  $\text{C}_{61}\text{H}_{36}\text{F}_{18}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_2$ .  $M$  1318.21.

**(E)-2-[4-(4-{5-[4-(4-{4-Метил-3,5-бис[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)-фенилтио]метил}-бензоил)пиперазин-1-ил]-2,3,5,6-тетрафторфенил}-5-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)-стирил]-1-{4-метил-3,5-бис[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенилтио]метил}бензоил)-5-оксо-3-циано-1H-пиррол-2(5H)-илиден]-малононитрил (8g).** Получали из красителя **7с** и TAFSCl, выход 10%, порошок темно-зеленого цвета, т.пл. 140–142°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.53 с ( $3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 2.69 с ( $3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 3.04–3.86 м ( $9\text{H}$ ,  $4\text{CH}_{2\text{ppz}}$ ,  $1\text{H}_{\text{pyr}}$ ), 3.97 д.д. ( $1\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  18.2, 13.3 Гц), 4.22 с, 4.26 с (по  $4\text{H}$ ,  $\text{SCH}_2$ ), 5.85 д.д. ( $1\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  13.3, 5.2 Гц), 7.05 д, 8.38 д (по  $1\text{H}$ , система  $AB$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J$  15.6 Гц), 7.13 уш.с ( $4\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.37–7.67 м ( $7\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.73–7.82 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 12.42, 17.78, 21.96, 22.26, 30.18, 30.38, 105.50 (1:1:2:2:2:2:6). MALDI-TOF:  $[M]^+$  1932.30.  $\text{C}_{83}\text{H}_{40}\text{F}_{32}\text{N}_8\text{O}_3\text{S}_4$ .  $M$  1932.16.

**(E)-2-[(4-{4-[5-(4-Дибутиламино-2,3,5,6-тетрафторфенил)]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил}стирил)-5-оксо-3-циано-1-этил-1H-пиррол-2(5H)-илиден]малононитрил (8h).** Получали взаимодействием хромофора **7е** с диэтилсульфатом, выход 73%, темно-зеленый порошок с металлическим блеском, т.пл. 274–278°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.84 т ( $6\text{H}$ ,  $2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 1.17–1.46 м ( $11\text{H}$ ,  $2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.13 т ( $4\text{H}$ ,  $2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.4 Гц), 3.41 д.д., 3.95 д.д., 5.82 д.д. (по  $1\text{H}$ , система  $ABX$ ,  $3\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  18.0, 12.5, 5.3 Гц), 4.09 к ( $2\text{H}$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 6.98 д, 8.42 д (по  $1\text{H}$ , система  $AB$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J$  15.4 Гц), 7.07–7.13 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.41–7.46 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.56 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  9.0 Гц), 7.75–7.80 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.28, 16.42 (1:1).  $[M]^+$  719.2883.  $\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{F}_4\text{N}_7\text{O}$ .  $M$  719.2990.

**(E)-2-[(4-{4-[5-(4-Дибутиламино-2,3,5,6-тетрафторфенил)]-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил}стирил)-1-бензоил-5-оксо-3-циано-1H-пиррол-2(5H)-илиден]малононитрил (8i).** Получали взаимодействием хромофора **7е** с хлористым бензоилом, выход 65%, порошок темно-зеленого цвета с металлическим блеском, т.разл. 255–257°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.84 т ( $6\text{H}$ ,  $2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 1.17–1.31 м ( $4\text{H}$ ,  $2\text{CH}_2$ ), 1.34–1.46 м ( $4\text{H}$ ,  $2\text{CH}_2$ ), 3.13 т ( $4\text{H}$ ,  $2\text{NCH}_2$ ,  $J$  7.3 Гц), 3.42 д.д., 3.96

д.д., 5.82 д.д. (по  $1\text{H}_{\text{pyr}}$ , система  $ABX$ ,  $J$  17.5, 12.5, 5.2 Гц), 7.02 д, 8.37 д (по  $1\text{H}$ , система  $AB$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J$  15.4 Гц), 7.08–7.15 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.40–7.47 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.51–7.59 м ( $4\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.69–7.82 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.91–7.96 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.35, 16.42 (1:1).  $[M]^+$  795.2943.  $\text{C}_{46}\text{H}_{37}\text{F}_4\text{N}_7\text{O}_2$ .  $M$  795.2939.

**(E)-2-[(4-{4-[5-(4-Дибутиламино-2,3,5,6-тетрафторфенил)-3-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил}стирил]-1-{4-метил-3,5-бис[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)-фенилтио]метил}бензоил)-5-оксо-3-циано-1H-пиррол-2(5H)-илиден]малононитрил (8j).** Получали из красителя **7е** и TAFSCl, выход 20%, порошок темно-зеленого цвета, т.разл. 236–237°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  [ $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ],  $\delta$ , м.д.: 0.83 т ( $6\text{H}$ ,  $2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.0 Гц), 1.18–1.31 м ( $4\text{H}$ ,  $2\text{CH}_2$ ), 1.37–1.48 м ( $4\text{H}$ ,  $2\text{CH}_2$ ), 2.78 с ( $3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 3.19 т ( $4\text{H}$ ,  $2\text{NCH}_2$ ,  $J$  7.5 Гц), 3.67 д.д., 4.20 д.д., 6.12 д.д. (по  $1\text{H}_{\text{pyr}}$ , система  $ABX$ ,  $J$  18.0, 12.8, 5.4 Гц), 4.52 с ( $4\text{H}$ ,  $2\text{SCH}_2$ ), 7.16 д, 8.38 д (по  $1\text{H}$ , система  $AB$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J$  15.6 Гц), 7.23 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.6 Гц), 7.46–7.52 м ( $3\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.78–7.83 м ( $4\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.88–7.92 м ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  [ $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ],  $\delta$ , м.д.: 14.64, 18.16, 22.42, 32.05, 107.64 (1:1:2:2:3). MALDI-TOF:  $[M-1]^+$  1040.14.  $\text{C}_{48}\text{H}_{33}\text{F}_{14}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_2$ .  $M$  1041.19.

**(E)-2-[(4-(4-{3-[4-Пиперидин-1-ил]-2,3,5,6-тетрафторфенил}-5-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)стирил]-5-оксо-3-циано-1-этил-1H-пиррол-2(5H)-илиден]малононитрил (10a).** Получали из хромофора **9а** и диэтилсульфата, выход 58%, ярко-зеленый порошок, т.пл. ~260°C (с разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.31 т ( $3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $J$  7.0 Гц), 1.57–1.73 м ( $6\text{H}$ ,  $3\text{CH}_{2\text{pip}}$ ), 3.23–3.31 м ( $5\text{H}$ ,  $2\text{CH}_{2\text{pip}}$ ,  $\text{H}_{\text{pyr}}$ ), 4.01 д.д. ( $1\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  18.0, 11.8 Гц), 4.11 к ( $2\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $J$  7.0 Гц), 5.41 д.д. ( $1\text{H}_{\text{pyr}}$ ,  $J$  11.8, 5.2 Гц), 6.99 д ( $1\text{H}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J$  15.6 Гц), 7.07 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.6 Гц), 7.18–7.38 м ( $5\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.51 д ( $2\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.9 Гц), 8.42 д ( $1\text{H}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J$  15.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 10.01, 21.31 (1:1).  $[M]^+$  675.2360.  $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{F}_4\text{N}_7\text{O}$ .  $M$  675.2364.

**(E)-2-[(4-(4-{3-[4-(4-{4-Метил-3,5-бис[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)-фенилтио]метил}-бензоил)пиперазин-1-ил]-2,3,5,6-тетрафторфенил}-5-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)стирил]-5-оксо-3-циано-1-этил-1H-пиррол-2(5H)-илиден]малононитрил (10b).** Выделяли в следовых количествах из продукта реакции красителя **9а** с диэтилсульфатом, порошок зеленого цвета. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.32 т ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  6.8 Гц), 2.55 с ( $3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 3.17–3.95 м

( $8H_{ppz}$ ,  $1H_{pyr}$ ), 3.96–4.20 м ( $3H$ ,  $NCH_2CH_3$ ,  $1H_{pyr}$ ), 4.24 с ( $4H$ ,  $2CH_2$ ), 5.46 д.д ( $1H_{pyr}$ ,  $J$  12.5, 5.0 Гц), 7.00 д, 8.42 д (по  $1H$ , система  $AB$ ,  $CH=CH$ ,  $J$  15.8 Гц), 7.03–7.40 м ( $11H_{аром}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 10.74, 22.11, 30.46, 105.52 (1:3:2:3).

В данной работе описан синтез серии новых альдегидов на основе полифторированных триарилпиразолинов. Показано, что они являются перспективными соединениями в качестве донорных блоков при получении донорно-акцепторных НЛО хромофоров с широкими возможностями для целенаправленной модификации.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-13-10156) и федерального бюджета (проект 0302-2019-0006). MALDI-TOF масс-спектрометрический анализ выполнен при частичной поддержке федерального бюджета (проект 0309-2019-0007).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Baehr-Jones T., Hochberg M., Wang G., Lawson R., Liao Y., Sullivan P.A., Dalton L., Jen A. K.-Y., Scherer A. *Optics Express*. **2005**, *13*, 5216. doi 10.1364/OPEX.13.005216
- Luo J., Jen A.K.-Y. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2013**, *19*, 3401012. doi 10.1109/JSTQE.2013.2268385
- Митяшев М.Б. *Вестник СибГУТИ*. **2015**, *2*, 178.
- Liu J., Gao W., Kityk I.V., Liu X., Zhen Zh. *Dyes Pigments*. **2015**, *122*, 74. doi 10.1016/j.dyepig.2015.06.007
- Cho M.J., Choi D.H., Sullivan Ph.A., Akelaitis A.J.P., Dalton L.R. *Prog. Polymer. Sci.* **2008**, *33*, 1013. doi 10.1016/j.progpolymsci.2008.07.007
- Wu J., Bo Sh., Liu J., Zhou T., Xiao H., Qiu L., Zhen Zh., Liu X. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9637. doi 10.1039/C2CC34747D
- Lanke S.K., Sekar N. *Dyes Pigments* **2016**, *126*, 62. doi 10.1016/j.dyepig.2015.11.014
- Шмуилович К.С., Орлова Н.А., Карпова Е.В., Шакиров М.М., Шелковников В.В. *Изв. АН. Сер. Хим.* **2010**, *7*, 1378. [Shmuilovich K.S., Orlova N.A., Karpova E.V., Shakirov M.M., Shelkovnikov V.V. *Rus. Chem. Bull., Int. Ed.* **2010**, *59*, 1408.] doi 10.1007/s11172-010-0255-4
- Бородина Е.А., Орлова Н.А., Шелковников В.В. *Изв. АН. Сер. Хим.* **2013**, *10*, 2226. [Borodina E.A., Orlova N.A., Shelkovnikov V.V. *Rus. Chem. Bull., Int. Ed.* **2013**, *62*, 2227.] doi 10.1007/s11172-013-0322-8
- Соболева Е.А., Орлова Н.А., Шелковников В.В. *ЖОрХ*, **2017**, *53*, 400. [Soboleva E.A., Orlova N.A., Shelkovnikov V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 398.] doi 10.1134/S1070428017030149
- Каргаполова И.Ю., Орлова Н.А., Ерин К.Д., Шелковников В.В. *ЖОрХ*. **2016**, *52*, 44. [Kargapolova I.Yu., Orlova N.A., Erin K.D., Shelkovnikov V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 37.] doi 10.1134/S1070428016010073
- Jang S.-H., Luo J., Tucker N.M., Leclercq A., Zojer E., Haller M.A., Kim T.-D., Kang J.-W., Firestone K., Bale D., Lao D., Benedict J.B., Cohen D., Kaminsky W., Kahr B., Bredas J.-L., Reid P., Dalton L.R., Jen A.K.-Y. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2982. doi 10.1021/cm052861i
- Коренева Л.Г., Золин В.Ф., Давыдов Б.Л. *Нелинейная оптика молекулярных кристаллов*. М.: Наука, **1985**, 186 с.
- Berezhnaya V.N., Maksimov A.M., Platonov V.E., Shelkovnikov V.V. *Mendeleev Commun.* **2018**, *28*, 442. doi 10.1016/j.mencom.2018.07.035

# Formyl Derivatives of Amino Substituted Polyfluorotriphenyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles: Synthesis and Use as Donor Blocks in the Structures of Nonlinear Optical Chromophores

V. V. Shelkovnikov<sup>a, b</sup>, N. A. Orlova<sup>a, \*</sup>, I. Yu. Kargapolova<sup>a</sup>, K. D. Erin<sup>c</sup>,  
A. M. Maksimov<sup>a</sup>, and A. A. Chernonosov<sup>d</sup>

<sup>a</sup> *Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 630090, Russia, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrent'eva 9*

*\*e-mail: ona@nioch.nsc.ru*

<sup>b</sup> *Novosibirsk State Technical University, 630073, Russia, Novosibirsk, pr. Karla Marksa 20*

<sup>c</sup> *National Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, pr. Lenina 30*

<sup>d</sup> *Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 630090, Russia, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrent'eva 8*

Received April 10, 2019; revised August 14, 2019; accepted August 15, 2019

New formyl derivatives of polyfluorinated triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazoles with secondary amine residues in fluorinated ring have been obtained. Such aldehydes have been used as donor blocks in donor – acceptor dyes – potential nonlinear optical chromophores for electro-optics. The effect of substituents in the donor and acceptor blocks on the spectral characteristics of chromophores was studied.

**Keywords:** polyfluorinated triarylpyrazolines, formyl derivatives, donor-acceptor structures, nonlinear optical chromophores, electron absorption spectra