

8. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Котенко А.А. Журн. орган. химии. -1988. -24, № 7. -С. 1480—1485.

9. Katritzky A.R., Short D.J., Boulton A.J. // J. Chem. Society -1960. -№ 4. -P. 1516—1518.

Институт физико-органической химии и углехимии
НАН Украины, Донецк

Поступила 23.01.2005

УДК 547.856.1

К.В. Зябрев, А.Я. Ильченко, Ю.Л. Сломинский, А.И. Толмачев

ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ 2,2-ДИФТОР-1,3,2-ДИОКСАБОРИНОВОГО КОМПЛЕКСА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ 2-АЦЕТИЛДИМЕДОНА

Синтезированы симметричные и несимметричные полиметиновые красители на основе 2,2-дифтор-1,3,2-диоксаборинового комплекса, полученного из 2-ацетилдимедона и трехфтористого бора. Изучено распределение электронной плотности в полиметиновых цепях бориновых красителей и показано, что оно такое же, как и в обычных катионных цианиновых красителях. Найдено, что введение карбонильной группы в хромофор красителя с 2,2-дифтор-1,3,2-диоксабориновой группировкой углубляет его окраску вопреки правилу Ферстера–Дьюара–Нотта. Количественно определена электронодонорность бориновых гетероостатков. Показано, что синтезированные красители проявляют значительную устойчивость в спиртовых и водно-спиртовых растворах.

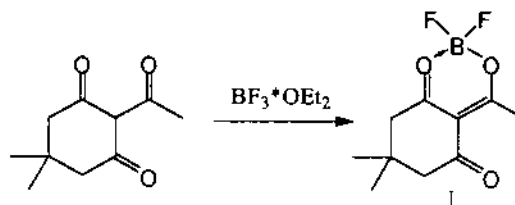
Известно, что β -дикетоны способны конденсироваться с трехфтористым бором с образованием замещенных 2,2-дифтор-1,3,2-диоксаборинов [1]. Эти комплексы обладают высокой реакционной способностью содержащихся в них метильных групп по отношению к электрофильным реагентам. Благодаря этому на их основе могут быть получены полиметиновые красители (ПК) как симметричного, так и несимметричного строения [2].

Красители данного типа характеризуются, как правило, интенсивной флуоресценцией. Они также запатентованы как оптические сенсibilizаторы электрофотографических материалов [3], обладают нелинейно-оптическими свойствами [4]. Однако для них характерна, как правило, низкая стабильность по отношению к основаниям.

Хотя описано значительное число ПК такого типа, влияние функциональных групп на их спектральные и химические свойства исследовано мало. В работе [5] отмечается, что строение 3-ацетил-4-гидроксикумарина выражается только кетонольными формами, и полученные на его основе борные хелаты и ПК отличаются высокой стабильностью. Повышение стабильности и одновременно высокой активности метильной группы следует ожидать и от других хелатных комплексов бора, содержащих карбонильную группу.

В настоящей работе исследовано образова-

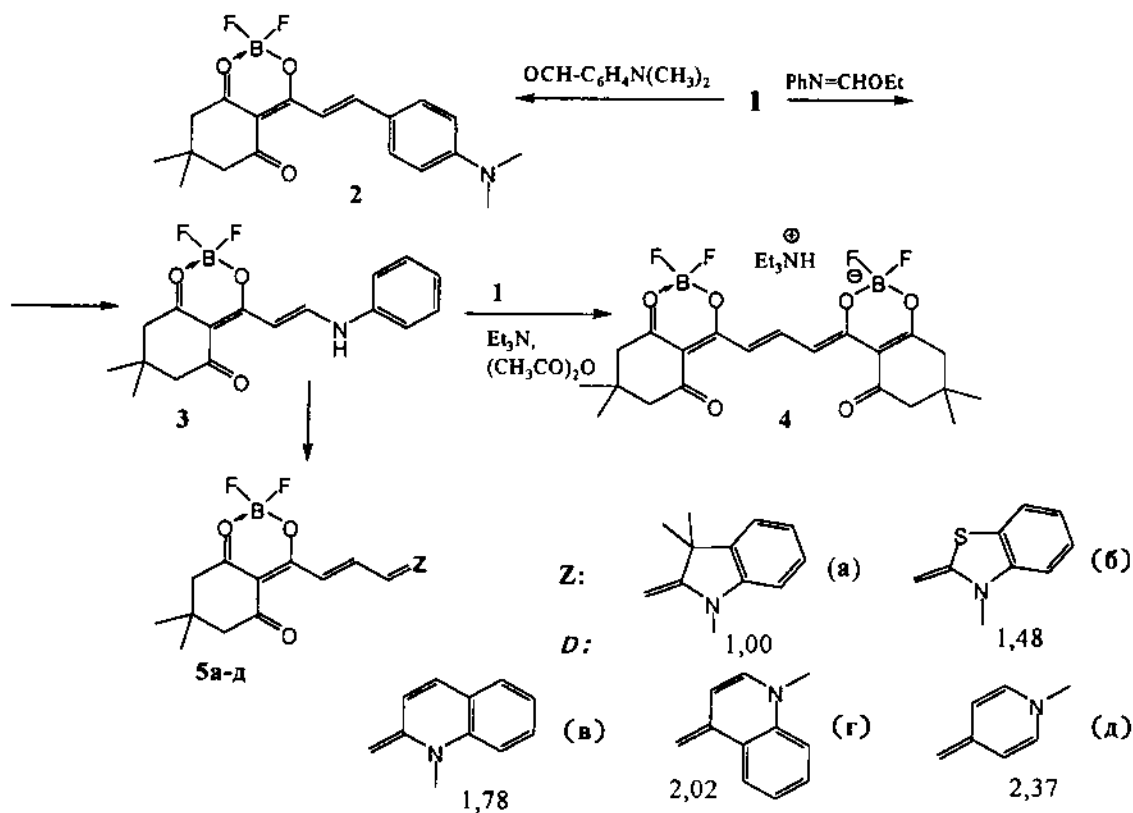
ние 2,2-дифтор-1,3,2-диоксаборина исходя из 2-ацетил-5,5-диметилциклогексан-1,3-диона (2-ацетилдимедона) и ПК на его основе. 4,7,7-Триметил-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (1) получен по схеме:



Метильная группа в положении 4 борного комплекса 1 оказывается активной по отношению к электрофильным реагентам. Можно было ожидать также прохождения реакций по метиленовой группе в положении 8, на что указывало большее значение химического сдвига ($\delta=2.91$ м.д.) в спектре ЯМР ^1H , чем значение химического сдвига метильной группы ($\delta=2.78$ м.д.).

Но оказалось, что реакции проходят только по метильной группе, возможно, из-за стерических затруднений, создаваемых двумя метильными группами в положении 7.

Используя стандартные пути превращений, применяемые в синтезах ПК, из соединения 1 получены краситель-стирил 2, β -анилиновинильное производное 3, а из последнего — симметричный



краситель 4 и несимметричные красители 5 а–д.

Симметричный триметинцианин 4 может быть получен также конденсацией комплекса 1 с триэтил-*o*-формиатом, но выход при этом ниже.

Для сравнения спектральных и химических свойств получены также красители симметричного (7) и несимметричного строения (8 а,б) из комплекса ацетилацетона и трехфтористого бора (схема ниже).

Краситель 7 получен только качественно для оценки его максимума поглощения ($\lambda_{\text{макс}}=519$ нм в ацетонитриле).

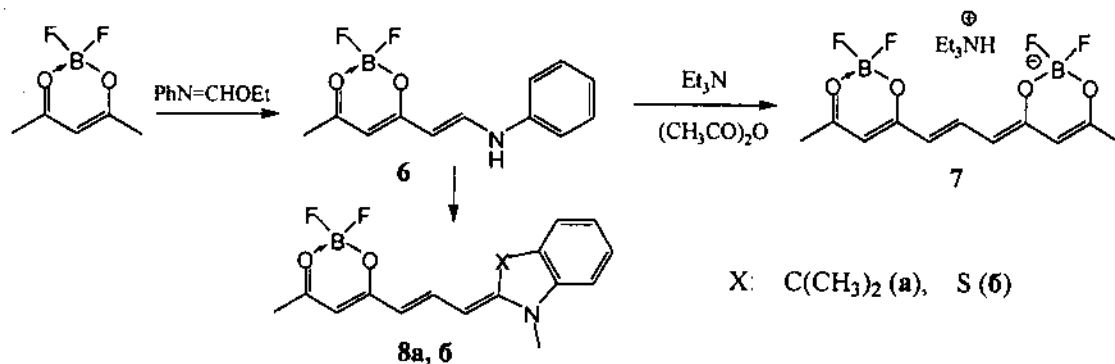
В табл. 1 приведены максимумы поглощения полученных полиметиновых красителей в различных по полярности растворителях и де-

виации несимметричных красителей.

Девиации несимметричных красителей для растворов в ацетонитриле позволяют оценить электронодонорность D гетероциклических остатков в шкале, предложенной в работе [6]. На схеме получения красителей 5 а–д приведены взятые из работы [6] значения D для содержащих в них остатков азотсодержащихся гетероциклов. Для *p*-диметиламинофенильного остатка $D=0$. Девиации несимметричных красителей находятся в следующей зависимости от разности электронодонорности двух концевых групп [6]:

$$\Delta\lambda = 36(\Delta D)^2 - 6(\Delta D)^3.$$

По девиациям, приведенным в табл. 1, мож-

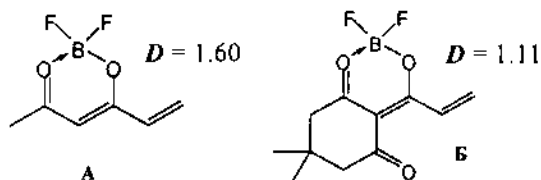


Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики красителей 2—8

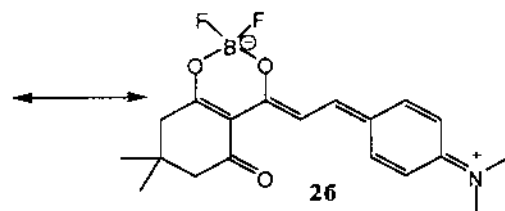
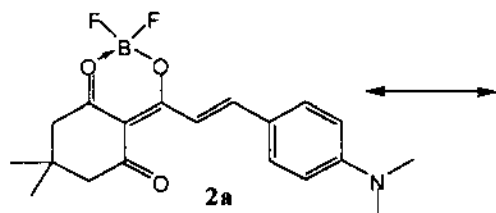
Краситель	λ_{\max} , нм (lg ϵ)				Девияция $\Delta\lambda_{\max}$, нм
	CH ₃ CN	EtOH	CH ₂ Cl ₂	C ₆ H ₆	
2	535 (4.85)	535	534	525	30
3	407 (4.66)	—	—	—	
4	520 (5.24)	519	525	530	
5 а	532 (5.06)	532	534	531	0
5 б	538 (4.99)	540	545	546	1
5 в	551 (4.98)	554	565	575	12
5 г	591 (4.90)	596	616	628	18
5 д	507 (4.89)	508	552	572	47
6	402 (4.84)				
7	519				
8 а	518 (5.05)	518	518	509	14
8 б	536 (5.01)	536	537	530	2

но найти, что дифтордиоксaborиновые остатки имеют следующие электронодонорности:

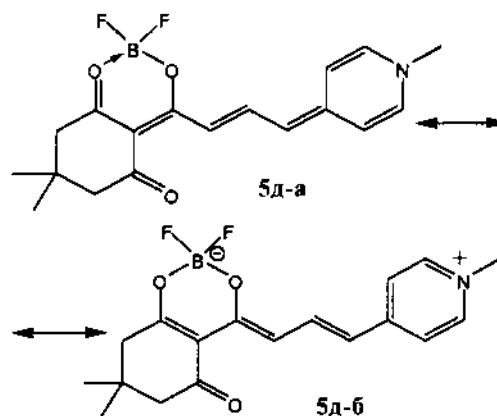


Следовательно, концевой остаток А ($D=1.60$) в красителях 8 а,б является более электронодонорным, чем бензотиазольный остаток ($D=1.48$) и менее электронодонорный, чем 2-хинолиновый ($D=1.78$). Остаток Б ($D=1.11$) в красителях 2 и 5 а–д является более электронодонорным, чем индолиновый ($D=1.00$) и менее электронодонорным, чем бензотиазольный ($D=1.48$).

Вычисленные значения D для дифтордиоксaborиниевых остатков А и Б объясняют характер сольватохромии полученных на их основе ПК несимметричного строения (табл. 1). Так, в красителе-стириле 2 из двух граничных структур преобладает структура 2 а вследствие большей электронодонорности борсодержащего остатка Б ($D=1.11$) по сравнению с диметиламинофенильным ($D=$



В более полярных растворителях (ацетонитрил, этанол) увеличивается вклад граничной структуры 2 б с разделенными зарядами, электронная симметрия молекулы возрастает, поэтому окраска красителя 2 углубляется (положительная сольватохромия). Для красителя 5 д из-за большей электронодонорности пиридиновой группы ($D=2.30$) характерно преобладание структуры 5 д–б с разделением зарядов:

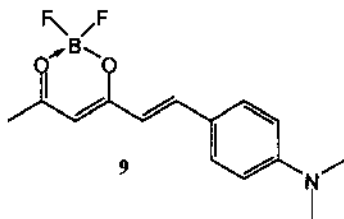


В полярных растворителях доля этой структуры еще больше увеличивается, электронная симметрия еще больше нарушается и окраска красителя становится более коротковолновой (отрицательная сольватохромия). В индолиновом производном 5 а, когда электронодонорности концевых групп близки (D 1.11 и 1.00), максимум поглощения является наиболее длинноволновым в растворителе средней полярности — хлористом метиле ($\lambda_{\max}=534$ нм) и становится более коротковолновым при переходе к растворителю с меньшей полярностью — бензолу ($\lambda_{\max}=531$ нм) и к растворителю с большей полярностью — ацетонитрилу ($\lambda_{\max}=532$ нм). Аналогичной является сольватохромия красителя 8 б, но уже с бензотиазольным остатком, так как основности концевых групп только в этом случае являются близкими (D 1.60 и 1.78), а в индолиновом производном 8 а наблюдается положительная сольватохромия.

Для более глубокой интерпретации спектров поглощения и электронной структуры полученных красителей нами проведены квантово-химические расчеты методом Паризера–Парра–Попла

(ППП) с новыми параметрами, принятыми в работах [7, 8]. Для несимметричных красителей приняты среднее из двух интегралов (γ_{CC}), а также уменьшенные потенциалы (I_O) и увеличенные потенциалы (I_N), учитывающие различия в электронодонорностях концевых групп [8]. В табл. 2 приведены принятые для расчета параметры атомов (γ), потенциалы ионизации (I_p), одноцентровые интегралы электронного отталкивания (γ_{rr}), экспериментальные и рассчитанные максимумы поглощения, силы осцилляторов (f).

Для сравнения приведены также результаты расчета молекулы красителя 9:



Из табл. 2 видно, что рассчитанные максимумы поглощения близки к экспериментальным. Сравнение данных, относящихся к красителям 7 и 4, 9 и 2, 8 а и 5 а, показывает, что введение карбонильной группы как заместителя в хромофор углубляет окраску, вопреки правилу Ферстера–Дьюара–Нотта [9–11]. По-видимому, ее влияние следует объяснить созданием нового хромофора с участием этой группы, а не просто возмущением основного хромофора.

Нами сопоставлены расчетные данные также с данными ПМР-спектров. Рассчитанные π -заряды на атомах углерода метиновых групп полиметиновой цепи q_α , q_β , q_γ в красителях 4, 5 а и 8 а согласуются с величинами химических сдвигов для протонов этих групп. В наиболее слабом поле (при 8.43–9.04 м.д.) наблюдаются триплетные сигналы протонов в β -положении, в которых, согласно расчетам, найдены наибольшие положительные π -заряды на атомах углерода ($q_\beta=0.206$ –0.231); в α - и γ -положениях наблюдаются дублетные сигналы протонов (6.00–7.44 м.д.), а π -заряды на атомах углерода в этих положениях равны (–0.037)–(–0.101). Константы спин-спиновых расщеплений протонов в цепи ($^3J_{H,H}=13.5$ –13.8 Гц) указывают на транс-транс положения протонов. В табл. 3 сопоставлены π -заряды атомов углерода

Т а б л и ц а 2

Параметры и результаты расчетов молекул красителей методом ППП

Краситель	Параметры I_p и γ_{rr} , эВ	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{эксп}}$, нм (CH ₃ CN)	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{расч}}$, нм (f)
7	$I_C=11.16$; $I_O=34.12$; $\gamma_{CC}=7.80$; $\gamma_{OO}=10.00$	519	519.3 (0.948)
4	$I_{=O}=13.60$; $\gamma_{=O,=O}=8.00$	520	525.5 (0.854)
9	$I_O=32.12$; $I_N=21.20$; $\gamma_{CC}=7.00$	496	498.6 (0.722)
2	$I_O=32.75$; $I_N=19.94$; $\gamma_{CC}=7.00$	535	532.6 (0.424)
8 а	$I_O=33.12$; $I_N=21.30$; $\gamma_{CC}=7.00$; $\gamma_{NN}=7.20$	518	517.0 (0.691)
5 а	$I_O=33.62$; $I_N=20.30$; $\gamma_{CC}=7.00$; $\gamma_{NN}=7.20$	532	534.2 (0.739)

Т а б л и ц а 3

Величины химических сдвигов β -протонов и заряды на β -углеродных атомах полиметиновой цепи

Краситель	δH_β , м.д.	q_β
4	9.041	0.231
5 а	8.576	0.206
8 а	8.432	0.210
Индокарбоцианин	8.450 [12]	0.175
Оксакарбоцианин	8.300 [13]	0.189
Тиакрбоцианин	7.790 [13]	0.134

да и химические сдвиги протонов в β -положении трехметиновых красителей 4, 5 а, 8 а и симметричных трехметинцианинов с ядрами индоленина, бензоксазола, бензтиазола.

Из данных табл. 3 видна тенденция увеличения химических сдвигов протонов δH_β по мере увеличения положительного заряда на атомах углерода в β -положении полиметиновой цепи: минимальные химсдвиги и заряды в тиакрбоцианине и максимальные — в красителе 4. Таким образом, можно сказать, что результаты расчета электронной структуры и спектров поглощения методом ППП с принятыми нами параметрами согласуются с данными как электронных спектров, так и спектров ПМР.

Из рассчитанных данных и данных ПМР спектров можно прийти к выводу, что хотя симметричные красители, производные 2,2-дифтор-1,3,2(2H)-диоксаборина, формально являются анионными, а несимметричные — внутриионидными, электронное строение их полиметиновых цепей такое же, как и в обычных катионных цианиновых красителях.

Некоторые синтезированные красители проявляют в бензольных растворах интенсивную флуоресценцию. В табл. 4 приведены максимумы флуоресценции ($\lambda_{\text{макс}}^{\Phi}$) и величины стоксовых сдвигов (S) красителей 2, 4, 5 а, 5 б.

Увеличение значений стоксового сдвига в ряду соединений 4–5 б–5 а–2 происходит, как и в случае катионных несимметричных ПК [14], симбатно увеличению электронной асимметрии их молекул, что также соответствует росту девиаций в этой же последовательности.

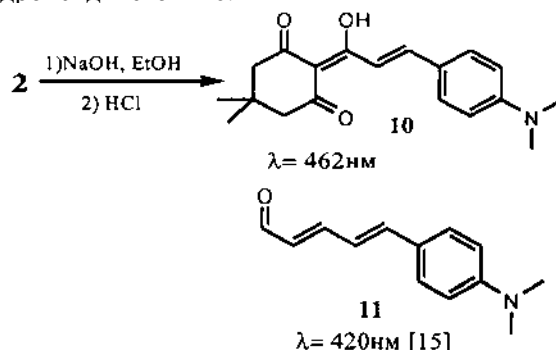
Т а б л и ц а 4

Флуоресцентные характеристики красителей

Краситель	$\lambda_{\text{макс}}^{\Phi}$, нм (C ₆ H ₆)	S , см ⁻¹
2	562	1254
5 а	546	517
5 б	556	329
4	538	281

Важной характеристикой красителей, применяемых в качестве флуоресцентных меток в биологических исследованиях, является их стабильность в растворах. Нами проведено исследование стабильности красителей 5 б, 8 б и 2 в метаноле и водном метаноле (10 % воды) в темноте и при рассеянном дневном свете (концентрация 2·10⁻⁵ г/л). Оказалось, что растворы красителя 5 б в темноте не изменяют интенсивности своей окраски в течение 48 ч. На свету за то же время интенсивность уменьшается на 2.1 и 1.0 % соответственно в метаноле и водном метаноле. Аналогичные растворы красителя 8 б менее стабильны: интенсивность их окраски в темноте за 48 ч снижается в метаноле на 1.3 %, в водном метаноле — на 1.0 %, а при рассеянном дневном свете — соответственно, на 6.0 и 3.6 %. Наименее стабильным оказался краситель-стирил 2: интенсивность окраски в темноте снижается соответственно на 12.7 и 14.7 %, а при рассеянном дневном свете — на 41.0 и 63.0 %. Разрушение, очевидно, связано с расщеплением диоксаборинового кольца. Наибольшая легкость гидролиза красителя-стирила 2 объясняется тем, что на атомах углерода его бороинового цикла сосредоточен больший положительный заряд по сравнению с другими красителями вследствие того, что *n*-диметиламинофенильный остаток является наименее электронодонорным. Действительно, процесс сопровождается появле-

нием поглощения в области 430—470 нм. При количественном гидролизе красителя 2 выделен гидроксидикетон 10:



Такое строение продукта гидролиза следует из данных его элементного анализа, спектра ЯМР ¹H, электронной спектроскопии. Если бы продукт имел изомерное строение с енольной гидроксильной группой в 6-звенном цикле, соединение должно было бы поглощать выше, а не глубже, чем альдегид 11, так как обладает более короткой цепью сопряжения.

Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на спектрометре Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт ТМС, электронные спектры поглощения — на спектрофотометре Shimadzu UV-3100 в концентрации 2·10⁻⁵ моль/л, кварцевая кювета 1×1 см, спектры люминесценции на флуориметре Cary Eclipse, кварцевая кювета 1×1 см. Константы, данные элементного анализа и спектров ЯМР ¹H соединений 1—10 приведены в табл. 5, 6.

2-Ацетил-5,5-диметил-1,3-циклогександион (2-ацетилдимедон) получен описанным ранее способом [16].

4,6-Диметил-2,2-дифтор-(2H)-1,3,2-диоксаборин получен, как было описано ранее [17].

4,7,7-Триметил-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (1). Смесь 18.22 г (0.1 моль) 2-ацетилдимедона и 13.9 мл эфирата трехфтористого бора нагревали до 60 °С в течение 4 ч, охлаждали и затвердевшую массу растирали с эфиром, кристаллический осадок отфильтровывали, промывали эфиром. Получали 13.8 г достаточно чистого продукта, пригодного для дальнейших превращений. Для анализа соединения перекристаллизовывали.

4-[2-(4-Диметиламинофенил)-винил]-7,7-диметил-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (2). Смесь 1.38 г (6 ммоль) (1) и 0.75 г (5 ммоль) *n*-диметиламинобензальдегида и 3 мл уксусного ангидрида нагревали до 75 °С в течение 45 мин, охлаждали, добавляли к ней

Т а б л и ц а 5

Константы, данные элементного анализа и спектров ЯМР ^1H соединений 1—5

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	Вычислено, %				Найдено, %				Данные ЯМР ^1H
			C	H	F	N(S)	C	H	F	N(S)	
1 (<i>i</i> -PrOH)	113	60	52.22	5.70	16.52		52.32	5.50	16.33		Ацетон- d_6 : 1.13 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.53 (с, 6-CH_2); 2.78 (с, 8-CH_2)
2 (<i>i</i> -PrOH)	201	76	62.83	6.66	10.46	3.86	63.00	6.70	10.34	3.89	Ацетон- d_6 : 1.13 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.51 (с, CH_2); 2.79 (с, CH_2); 3.20 (с, $2\text{CH}_3\text{N}$); 6.84–6.93 (м, $2\text{H}_{\text{аром}}$); 7.74–7.80 (м, $2\text{H}_{\text{аром}}$); 8.17 (д, H_{α} , $^3J_{\text{HH}}=14.5$ Гц); 8.34 (д, H_{β} , $^3J_{\text{HH}}=14.5$ Гц)
3 (EtOH)	198	59	61.29	5.45	11.41	4.20	61.35	5.20	11.42	4.22	Ацетон- d_6 : 1.09 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.42 (с, CH_2); 2.67 (с, CH_2); 7.26–7.58 (м, H_{α} , $\text{H}_{\text{аром}}$); 8.89–9.03 (м, H_{β}); 10.92–10.98 (уш.д, NH)
4 (<i>i</i> -PrOH)	205	45	56.77	6.88	13.30		56.76	6.98	13.20		Ацетон- d_6 : 1.08 (с, $4\text{CH}_3\text{C}$); 1.43 (т, $3\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.37 (с, 2CH_2); 2.58 (с, 2CH_2); 3.48 (к, $3\text{CH}_2\text{CH}_3$); 7.36–7.42 (д, H_{α} , H_{γ} , $^3J_{\text{HH}}=13.5$ Гц); 9.041 (т, H_{β} , $^3J_{\text{HH}}=13.5$ Гц)
5 а (<i>i</i> -PrOH)	264	93	66.52	6.80	9.15	3.37	66.36	6.66	9.04	3.43	ДМСО- d_6 : 1.02 (с, 2CH_3); 1.62 (с, 2CH_3); 2.36 (с, CH_2); 2.61 (с, CH_2); 3.65 (с, CH_3N); 6.38–6.42 (д, H_{γ} , $^3J_{\text{HH}}=13.5$ Гц); 7.27–7.61 (м, $4\text{H}_{\text{аром}}$, H_{α}); 8.58 (т, H_{β} , $^3J_{\text{HH}}=13.2$ Гц)
5 б (AcOH)	286	70	59.57	5.00	9.42	3.47 (7.95)	60.08	5.07	9.49	3.62	ДМСО- d_6 : 1.00 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.32 (с, CH_2); 2.55 (с, CH_2); 3.94 (с, CH_3N); 6.79 (д, H_{γ} , $^3J_{\text{HH}}=14.1$ Гц); 7.16–8.06 (м, $4\text{H}_{\text{аром}}$, H_{α}); (7.98) 8.24 (т, H_{β} , $^3J_{\text{HH}}=12.6$ Гц)
5 в (AcOH)	287	75	66.52	5.58	9.57	3.53	66.50	5.60	9.48	3.53	ДМСО- d_6 : 1.00 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.31 (с, CH_2); 2.51 (с, CH_2); 4.12 (с, CH_3N); 6.67 (д, H_{γ} , $^3J_{\text{HH}}=14.4$ Гц); 7.17–8.33 (м, $6\text{H}_{\text{аром}}$, H_{α}); 8.47 (т, H_{β} , $^3J_{\text{HH}}=13.5$ Гц)
5 г (AcOH)	277	93	66.52	5.58	9.57	3.53	66.60	5.66	9.74	3.37	ДМСО- d_6 : 1.02 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.06 (с, CH_2); 2.31 (с, CH_2); 4.23 (с, CH_3N); 7.11–8.65 (м, H_{γ} , $6\text{H}_{\text{аром}}$, H_{α} , H_{β})
5 д (CH_3CN)	260	56	62.27	5.81	10.94	4.03	62.03	5.62	11.05	4.03	ДМСО- d_6 : 0.98 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.25 (с, CH_2); 2.42 (с, CH_2); 4.03 (с, CH_3N); 6.25–8.36 (м, H_{γ} , $4\text{H}_{\text{аром}}$, H_{α} , H_{β})

25 мл охлажденного до -20°C изопропанола и выдерживали 12 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали холодным изопропанолом и перекристаллизовывали с активированным углем. Получали 1.65 г продукта.

4-(2-Анилиновинил)-7,7-диметил-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (3). Смесь 4.6 г (20 ммоль) (1) и 3.3 г (22 ммоль) этилового эфира *N*-фенил иминомурьяниной кислоты (этилизоформанилида) нагревали до 60°C в течение 3.5 ч, охлаждали, полученную массу растирали с эфиром, осадок отфильт-

ровывали, промывали эфиром и перекристаллизовывали. Получали 3.93 г продукта.

Триэтиламмоний 7,7-диметил-4-[3-(7,7-диметил-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин-4-илиден)-пропенил]-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборинат (4). Смесь 0.33 г (1 ммоль) (3) и 0.23 г (1 ммоль) (1) растворяли в 1.5 мл уксусного ангидрида при нагревании до $40\text{--}45^\circ\text{C}$ и прикапывали к ней 0.2 мл триэтиламина. Смесь нагревали при 60°C в течение 20 мин, охлаждали и добавляли к ней 40 мл воды. Смесь выдержива-

Т а б л и ц а 6

Константы, данные элементного анализа и спектров ЯМР ^1H соединений 6, 8, 10

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	Вычислено, %				Найдено, %				Данные ЯМР ^1H
			C	H	F	N(S)	C	H	F	N(S)	
6 (<i>i</i> -PrOH)	173	50	57.41	4.82	15.13	5.58	57.03 57.18	4.80 4.95	15.11 15.09	5.56 5.59	Ацетон- d_6 : 2.08 (с, CH_3C); 5.61 (д, H_γ , $^3J_{\text{HH}}=12.3$ Гц); 7.21–7.50 (м, $6\text{H}_{\text{аром}}$); 8.61 (м, H_β); 10.21 (уш.д, NH)
8 а (<i>i</i> -PrOH)	196	45	65.28	6.09	11.47	4.23	65.00 65.10	6.10 6.12	11.34 11.42	4.19 4.21	Ацетон- d_6 : 1.66 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.12 (с, CH_3C); 3.50 (с, CH_3N); 5.84–5.88 (м, $2\text{H}_{\text{аром}}$); 6.00 (д, H_γ); 7.14–7.50 (м, $3\text{H}_{\text{аром}}$, H_α); 8.43 (т, H_β , $^3J_{\text{HH}}=13.5$ Гц)
8 б (<i>i</i> -PrOH)	227	60	56.10	4.39	11.83	4.36 (9.98)	56.02 56.22	4.27 4.28	11.82 11.78	4.36 4.42 (10.51) (10.68)	Ацетон- d_6 : 2.06 (с, CH_3C); 3.81 (с, CH_3N); 5.71 (м, $\text{H}_{\text{аром}}$, H_γ); 6.22 (д, H_α); 7.32–7.85 (м, $4\text{H}_{\text{аром}}$); 8.1 (т, H_β , $^3J_{\text{HH}}=13.2$ Гц)
10 (<i>i</i> -PrOH)	148	75	72.82	7.40		4.47	72.92 72.95	7.26 7.30		4.54 4.56	Бензол- d_6 : 0.66 (с, $2\text{CH}_3\text{C}$); 2.13 (с, CH_2); 2.18 (с, CH_2); 2.29 (с, CH_3N); 6.21 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$, $^3J_{\text{HH}}=9$ Гц); 7.51 (д, $2\text{H}_{\text{аром}}$, $^3J_{\text{HH}}=9$ Гц); 8.39 (д, H_α , $^3J_{\text{HH}}=15.9$ Гц); 8.95 (д, H_β , $^3J_{\text{HH}}=15.3$ Гц); 19.46 (с, HO)

ли 24 ч, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали. Получали 0.26 г продукта.

7,7-Диметил-4-[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигидроиндол-2-илиден)-пропенил]-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (5 а). Смесь 0.33 г (1 ммоль) (3) и 0.26 г (1 ммоль) тетрафторбората 1,2,3,3-тетраметил-(3H)-индолия растворяли при нагревании в 1.5 мл уксусного ангидрида и прикапывали к ней 0.2 мл триэтиламина. Смесь нагревали до 100°C в течение 20 мин, охлаждали и к реакционной массе добавляли 30 мл эфира. Смесь выдерживали 2–3 ч. Эфирный раствор декантировали, остаток промывали 2×20 мл эфиром и растирали с 10 мл изопропанола для кристаллизации. Кристаллический продукт отфильтровывали, промывали изопропанолом и перекристаллизовывали. Получали 0.39 г продукта.

7,7-Диметил-4-[3-(3-метил-(3H)-бензотиазол-2-илиден)-пропенил]-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (5 б), 7,7-диметил-4-[3-(1-метил-(1H)-хинолин-2-илиден)-пропенил]-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (5 в), 7,7-диметил-4-[3-(1-метил-(1H)-хинолин-4-илиден)-пропенил]-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (5 г) и 7,7-диметил-4-[3-(1-метил-

(1H)-пиридин-4-илиден)-пропенил]-5-оксо-2,2-дифтор-5,6,7,8-тетрагидро-(2H)-бензо-1,3,2-диоксаборин (5 д) были получены аналогично 5 а соответственно из толуолсульфоната 2,3-диметилбензотиазолия, толуолсульфоната 1,2-диметилхинолиния, толуолсульфоната 1,4-диметилхинолиния и иодида 1,4-диметилпиридиния.

4-(2-Анилиновинил)-6-метил-2,2-дифтор-(2H)-1,3,2-диоксаборин (6). Смесь 1.63 г (11 ммоль) 4,6-диметил-2,2-дифтор-(2H)-1,3,2-диоксаборина и 1.49 г этилизоформанилида нагревали до 60°C в течение 3 ч, охлаждали, растирали с эфиром и осадок отфильтровывали. Соединение перекристаллизовывали с углем. Получали 1.25 г продукта.

6-Метил-4-[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигидроиндол-2-илиден)-пропенил]-2,2-дифтор-(2H)-1,3,2-диоксаборин (8 а). Смесь 0.5 г (2 ммоль) (6), 0.5 г (1.9 ммоль) тетрафторбората 1,2,3,3-тетраметил-(3H)-индолия, 0.49 г (6 ммоль) безводного ацетата натрия и 2.5 мл уксусного ангидрида нагревали до 80°C в течение 1 ч, охлаждали и добавляли к ней 45 мл воды, выдерживали 12 ч, отфильтровывали образовавшийся осадок, который промывали водой. Соединение перекристаллизовывали с углем. Получали 0.29 г продукта.

6-Метил-4-[3-(3-метил-(3H)-бензотиазол-2-илиден)-пропенил]-2,2-дифтор-(2H)-1,3,2-диокса-

борин (8 б) получали аналогічно соединению 8 а из толуолсульфоната 2,3-диметилбензотиазолия.

2-[3-(4-Диметиламинофенил)-1-гидроксиаллилен]-5,5-диметил-1,3-циклогександион (10). К раствору 0.2 г (5 ммоль) гидроксида натрия в 20 мл изопропанол добавляли 0.36 г (1 ммоль) соединения 2 и смесь кипятили в течение 4 ч, охлаждали, изопропанол удаляли в вакууме. К остатку добавляли 20 мл воды, осадок отфильтровывали и фильтрат подкисляли до pH 6 5%-й соляной кислотой. Отфильтровывали образовавшийся осадок, промывали водой. Получали 0.23 г аналитически чистого продукта.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано симетричні та несиметричні поліметинові барвники на основі 2,2-дифторо-1,3,2-діоксaborинового комплексу, отриманого з 2-ацетилдимедона та трифториду бора. Досліджено розподілення електронної густини в поліметинових ланцюгах боринових барвників і показано, що воно таке ж саме, як і в звичайних катіонних ціанінових барвниках. Знайдено, що введення карбонільної групи у хромофор боринового барвника поглиблює його забарвлення всупереч правилу Фьорстера–Д'юара–Нотта. Кількісно визначена електронодонорність боринових гетерозалишків. Показано, що синтезовані барвники проявляють значну стійкість у спиртових та водно-спиртових розчинах.

SUMMARY. Symmetrical and unsymmetrical polymethine dyes have been synthesized, based on 2,2-difluoro-1,3,2-dioxaborine complex formed from 2-acetyldimedone and BF_3 . Distribution of electron density in polymethine chains of borine dyes has been investigated and shown to be the same in usual cationic cyanine dyes. It has been found that putting a carbonyl group into the chromophoric system of borine dyes shifts absorption

peaks towards the long-wavelength region against the Forster–Dewar–Knott's rule. The electron donosity of boron heteroresidues has been quantitatively estimated. Synthesized dyes shown to have significant stability in alcohol and aqueous-alcohol mediums.

1. Van Allan J.A., Reynolds G.A. // J. Heterocycl. Chem. -1969. -6. -P. 29—35.
2. Маркин В.С., Абраменко П.И., Бойко И.И. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва. -1984. -29, № 4. -С. 457—459.
3. Заявка № 3593284/12 СССР / В.С. Маркин, И.И. Бойко, П.И. Абраменко и др. -Опубл. 07.02.84.
4. Kammler R., Bourhill G., Jin Y. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1996. -92, № 6. -P. 945—947.
5. Traven V.F., Chibisova T.A., Manaev A.V. // Dyes and Pigments. -2003. -58. -P. 41—46.
6. Ильченко А.Я. // Укр. хим. журн. -1976. -42, № 2. -С. 160—163.
7. Ильченко А.Я. // Журн. орган. фарм. химии. -2004. -2, № 1. -С. 45—47.
8. Ильченко А.Я. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 8. -С. 103—107.
9. Forster Th. // Z. Phys.Chem. -1940. -48. -S. 12—31.
10. Dewar M.J.S. // J. Chem. Soc. -1950. -P. 2329—2334.
11. Knott E.B. // Ibid. -1951. -P. 1024—1028.
12. Комаров И.В., Туров А.В., Корнилов М.Ю. и др. // Журн. орган. химии. -1989. -59. -С. 2356—2361.
13. Dahne S., Ranft J. // Angew. Chem. -1963. -75. -S. 1175.
14. Иценко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. -Киев: Наук. думка, 1994.
15. Konig W., Schramek W., Rosch G. // Ber. -1928. -61. -S. 2074—2080.
16. Dieckmann W., Stein R. // Ibid. -1904. -37. -S. 3370—3384.
17. Коптева Т.С., Медведева В.Г., Родионов А.Н. и др. // Журн. орган. химии. -1978. -48. -С. 1587—1590.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 10.12.2004