

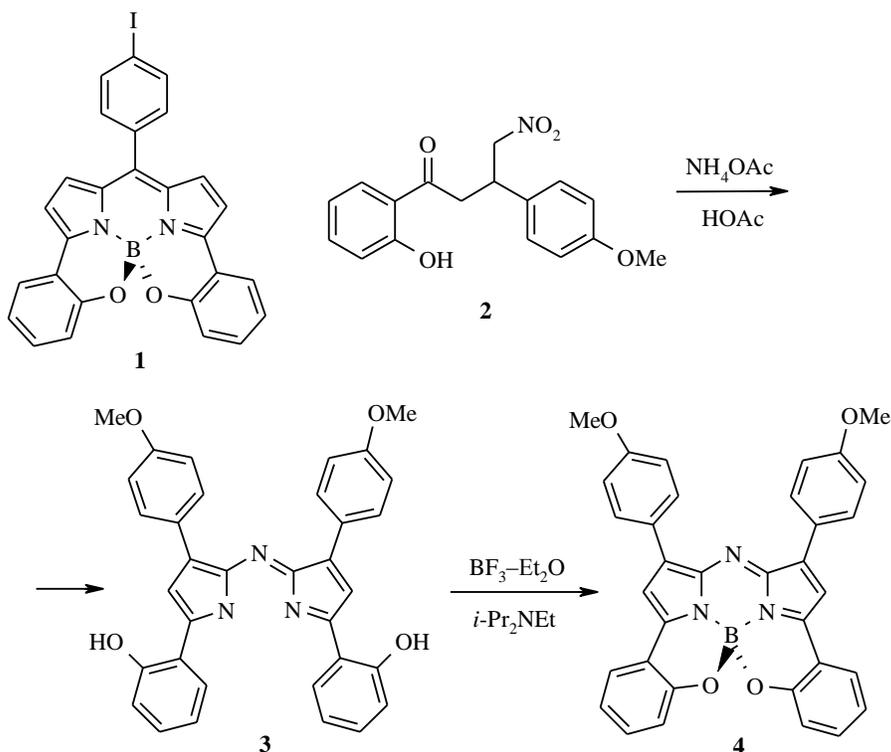
АЗАДИПИРРОМЕТЕНОВЫЙ КРАСИТЕЛЬ С ПОЛНОСТЬЮ ХЕЛАТИРОВАННЫМ АТОМОМ БОРА

Ключевые слова: азадипиррометеновый краситель, дипиррометеновый краситель, BODIPY.

Из большого разнообразия подходов к модифицированию базовой структуры борных комплексов дипиррометеновых красителей, известных также как 4-бора-3а,4а-диаза-*s*-индацены или BODIPY (BDP), выделяется своей оригинальностью способ, предложенный в работе [1]. Структура **1**, описанная в этой работе, представляет собой дипиррометен с полностью хелатированным атомом бора.

Этот краситель окрашен значительно глубже и интенсивнее по сравнению с исходным дифторборилпроизводным, также существенно изменяются его флуоресцентные свойства (здесь и далее все спектральные свойства приведены для хлороформенных растворов). Но, пожалуй, самое интересное, что у красителя **1** возникает спиральная хиральность – первый пример для соединений такого типа.

Азадипиррометены препаративно более доступны, потому что для их синтеза не нужны соответствующим образом замещенные пирролы. Исходя из известной схемы (например [2]), мы получили азааналог красителя **1**.



1 – λ_{\max} 630 нм (ϵ 46 000), λ_{em} 654 нм, ϕ 0.41; **3** – λ_{\max} 623 нм (ϵ 54 000);
4 – λ_{\max} 726 нм (ϵ 70 000), λ_{em} = 741 нм, ϕ 0.38

Как и ожидалось, краситель **4** окрашен глубже и интенсивнее своего аналога **1**, а квантовый выход в 38% для ближней ИК области очень высок, что ставит препаративно доступный азадипиррометен **4** в ряд наиболее эффективных длинноволновых люминофоров.

Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе Varian VXR-300 (300 МГц), внутренний стандарт ТМС, электронные спектры поглощения – на спектрофотометре Shimadzu UV-3100, спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse.

[5-(2-Гидроксифенил)-3-(4-метоксифенил)-1Н-пиррол-2-ил][5-(2-гидрокси-фенил)-3-(4-метоксифенил)пиррол-2-илиден]амин (3). Смесь 1.5 г (5 ммоль) нитрокетона **2**, 7.7 г (100 ммоль) ацетата аммония и 18 мл уксусной кислоты нагревают при 100 °С в течение 4 ч. После охлаждения осадок отфильтровывают и промывают уксусной кислотой. Выход 0.41 г (38%). Т. пл. >250 °С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО), δ, м. д. (*J*, Гц): 3.85 (6Н, с, 2ОСН₃); 7.03 (6Н, м, Н аром.); 7.13 (2Н, д, *J* = 8.1, Н аром.); 7.37 (2Н, т, *J* = 7.8, Н аром.); 7.65 (2Н, с, Н-4); 8.05 (6Н, м, Н аром.); 11.7 (2Н, уш. с, ОН). Найдено, %: С 75.32; Н 4.94; N 7.81. С₃₄Н₂₇N₃O₄. Вычислено, %: С 75.40; Н 5.02; N 7.76.

Борный хелат [5-(2-гидроксифенил)-3-(4-метоксифенил)-1Н-пиррол-2-ил]-[5-(2-гидроксифенил)-3-(4-метоксифенил)пиррол-2-илиден]амин (4). Смесь 0.27 г (0.5 ммоль) дипиррометена **3**, 0.64 г (5 ммоль) диизопропилэтиламина и 1.06 г (7.5 ммоль) эфирата трехфтористого бора кипятят 1 ч в 40 мл безводного толуола. После этого раствор промывают водой, высушивают над сульфатом натрия, упаривают и хроматографируют на оксиде алюминия (элюент четырех-хлористый углерод–этилацетат). Выход 0.14 г (50%). Т. пл. >250 °С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 3.91 (6Н, с, 2ОСН₃); 7.01 (6Н, м, Н аром.); 7.09 (2Н, д, *J* = 7.5, Н аром.); 7.13 (2Н, с, Н-4); 7.40 (2Н, т, *J* = 8.4, Н аром.); 7.85 (2Н, д, *J* = 7.8, Н аром.); 8.13 (2Н, д, *J* = 9.0, Н аром.). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 549 [M]⁺ (100). Найдено, %: С 74.82; Н 4.51; N 7.81. С₃₄Н₂₄ВN₃O₄. Вычислено, %: С 74.33; Н 4.40; N 7.65.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Kim, А. Burghart, М. В. Welch, J. Reibenspies, К. Burges, *Chem. Commun.*, 1889 (1999).
2. М. J. Hall, S. O. McDonnel, J. Killoran, D. F. O'Shea, *J. Org. Chem.*, **70**, 5571 (2005).

Ю. П. Ковтун, В. П. Якубовский, М. П. Шандура

*Институт органической химии
НАН Украины, Киев 02094
e-mail: kovtun@ioch.kiev.ua*

*Поступило 23.05.2007
После доработки 12.02.2008*