

α -ТИОЗАМЕЩЕННЫЕ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТЫ ДИФТОРИДА БОРА

© 2023 г. И. В. Свистунова^{1,*}, Г. О. Третьякова^{1,2}, С. А. Тихонов³

¹ Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия

² Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022 Россия

³ Камчатский филиал Федерального исследовательского центра «Единая геофизическая служба Российской академии наук», Петропавловск-Камчатский, 683023 Россия

*e-mail: irasvist@gmail.com

Поступило в редакцию 20 апреля 2023 г.

После доработки 16 мая 2023 г.

Принято к печати 21 мая 2023 г.

При обработке тетракетона, в котором две дибензоилметановые группы соединены дисульфидным мостиком через центральные (α) атомы углерода, был получен двухъядерный комплекс, содержащий бордибензоилметанатные фрагменты. Подобно ароматическим дисульфидам данное соединение расщепляется под действием хлористого сульфурита и брома с образованием сульфенилхлоридного или сульфенилбромидного производных. Показано, что эти соединения вступают в обычные для сульфенилгалогенидов реакции замещения и присоединения, позволяя получать бордибензоилметанатные комплексы, содержащие различные функциональные группы, связанные с хелатным циклом через центральный атом углерода. По результатам изучения УФ спектров поглощения полученных соединений сделано предположение о характере взаимодействия α - и β -заместителей с хелатным циклом.

Ключевые слова: β -дикетонаты дифторида бора, α -тиозамещенные дибензоилметанаты дифторида бора, УФ спектры поглощения

DOI: 10.31857/S0044460X23060112, **EDN:** FMIFGK

В последние годы объектом пристального внимания многих исследователей стали оптические свойства β -дикетонатов дифторида бора. Некоторые из этих комплексов проявляют агрегационно-индуцированную люминесценцию [1], термохромизм [2, 3], сольватохромизм [4–6], механохромизм [7–9], фосфоресценцию при комнатной температуре [10, 11]. Это позволило использовать β -дикетонатные комплексы дифторида бора в качестве лазерных красителей [12, 13], материалов для нелинейной оптики [14] и органических светодиодов [15]. Известно, что появление люминесцентных свойств в β -дикетонатных комплексах дифторида бора происходит при расширении π -электронной системы хелатного цикла за счет сопряжения с ароматическими заместителями,

находящимися у β -углеродных атомов [16]. Простейшим люминофором такого типа является дибензоилметанат дифторида бора $F_2B(dbmH)$. Представляло интерес выяснить, как повлияет на оптические свойства этого комплекса введение к центральному атому углерода хелатного цикла заместителя, способного взаимодействовать с π -электронной системой хелатного цикла.

В настоящее время в литературе отсутствуют сведения о дибензоилметанатных комплексах дифторида бора, содержащих неуглеродный заместитель у центрального атома углерода хелатного цикла (α). Единственным исключением является двухъядерный комплекс, в котором борацетилацетонатный цикл и бордибензоилметанатный цикл соединены через атом серы $F_2Bacac-S-dbmbF_2$

Схема 1.

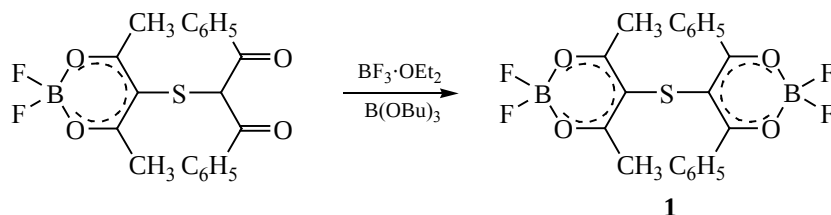
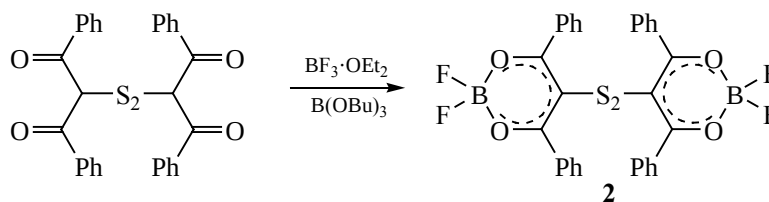


Схема 2.



[17]. Данный комплекс был получен в результате реакции хелатирования дибензоилметана, содержащего заместитель у центрального атома углерода (схема 1).

Для расширения круга замещенных дибензоилметанатных комплексов мы использовали прием, ранее отработанный на примере ацетилацетонатных комплексов [18]: получение двухъядерного борфторидного комплекса, в котором хелатные циклы соединены дисульфидной группой, из соответствующего тетракетона; расщепление дисульфидного мостика галогенирующими агентами с образованием сульфенилгалогенидов, которые подобно ароматическим аналогам вступают в широкий круг превращений в мягких условиях.

Тетракетон, в котором две дибензоилметанатные группы соединены дисульфидным мостиком через центральные атомы углерода, был описан в работе [19]. При обработке этого соединения смесью эфира трифтористого бора и трибутилбората с хорошим выходом был получен двухъядерный комплекс **2** (схема 2).

Комплекс **2** является стабильным малорастворимым в бензоле и хлороформе кристаллическим веществом желтого цвета, которое в отличие от незамещенного дибензоилметаната, не люминесцирует.

Результаты элементного анализа показали, что комплекс **2** выделяется совместно с молекулами растворителя, из которого производится его кристаллизация. Нами были получены аддукты с молекулами хлороформа, толуола, этилацетата. При перекристаллизации из смеси этилацетат–петролейный эфир был получен аддукт с метилциклопентаном, который являлся основным компонентом использованного петролейного эфира.

Комплекс обладает низкой летучестью, что не позволяет исследовать его методами хромато–масс–спектрометрии. В спектре ЯМР ^1H наблюдаются только сигналы ароматических протонов, а также молекул захваченного растворителя. В некоторых случаях молекулы растворителя можно наблюдать в ИК спектрах: этилацетат (1743 см^{-1}), метилциклопентан ($2946, 2866\text{ см}^{-1}$). До сих пор ИК спектры дибензоилметанатов дифторида бора, содержащих заместитель у α -углеродного атома, не были описаны. Спектр комплекса **2** существенно отличается от спектра $\text{F}_2\text{B}(\text{dbmH})$. Вместо одной интенсивной полосы в области $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, обусловленной колебаниями хелатированных групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ в незамещенном комплексе, в спектре комплекса **2** присутствует дублетная полоса в области 1500 см^{-1} и интенсивная полоса в области 1430 см^{-1} . Мы полагаем, что дублетная полоса обусловлена колебаниями группы

Схема 5.

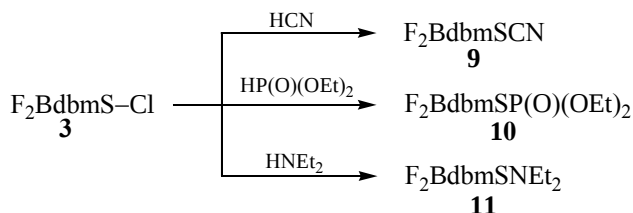
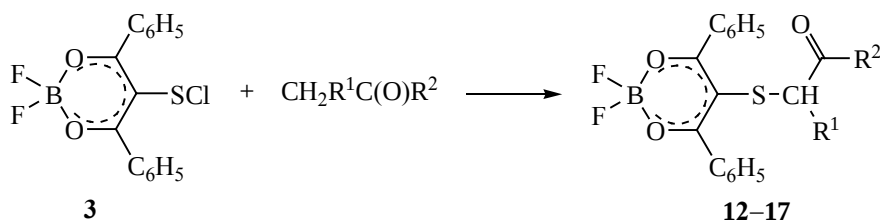


Схема 6.



$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ (**12**), C_6H_5 (**13**); $\text{R}^1, \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_3$ (**14**); $\text{R}^1 = \text{C(O)CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ (**15**), OEt (**16**); $\text{R}^1 = \text{C(O)C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ (**17**).

смолообразных веществ неуставленной природы. Ранее аналогичные результаты наблюдались при получении $\text{F}_2\text{BacacSCN}$ из сульфенилхлорида [18], т. е. реакции замещения в сульфенилхлоридах борнохелатных комплексов предпочтительно проводить, используя кислотные реагенты.

Тиофосфатзамещенный комплекс **10** был получен с низким выходом (около 30%), что обусловлено большими потерями при выделении этого вещества. В спектре ЯМР ^1H комплекса **10**, кроме сигналов протонов фенильных и метильных групп, присутствуют два одинаковых (по форме и интенсивности) мультиплета, обусловленных резонансом протонов метиленовых групп оксиэтильных фрагментов тиофосфатной группы (3.30 и 3.74 м. д.), т. е. указанные группы являются неэквивалентными. Можно предположить, что две объемные фенильные группы, находящиеся рядом с тиофосфатной группой, ограничивают ее свободное вращение и делают оксиэтильные группы неравноценными.

Известно, что получить сульфенамидное производное для ацетилацетонатного комплекса не представляется возможным, так как в присутствии

аминов или иных реагентов основного характера ацетилацетонаты дифторида бора разлагаются. Однако дибензоилметанатный комплекс оказался более устойчив к действию основных реагентов и для него сульфениламидное производное было получено с хорошим выходом.

Подобно другим сульфенилхлоридам комплекс **3** взаимодействует с кетонами и дикетонами с образованием ожидаемых продуктов **12–17**. Обязательным условием проведения подобных реакций является использование значительного (не менее 5-кратного) избытка реагента. В противном случае время реакции значительно увеличивается, а в продукте будет присутствовать большое количество примесей (схема 6).

Для раствора соединения **15** в дейтерохлороформе ацетилацетоновый фрагмент находится в енольной форме, что подтверждается отсутствием в спектре ЯМР ^1H сигнала метинового протона (5–7 м. д.) и наличием сигнала енольного протона при 16.85 м. д. Дибензоилметановый фрагмент в растворе соединения **17** находится в кето-форме: в спектре этого соединения присутствует сигнал протона, находящегося у α -углеродного атома

Схема 7.

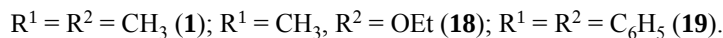
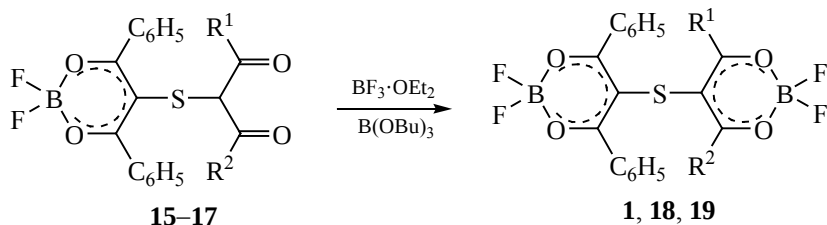
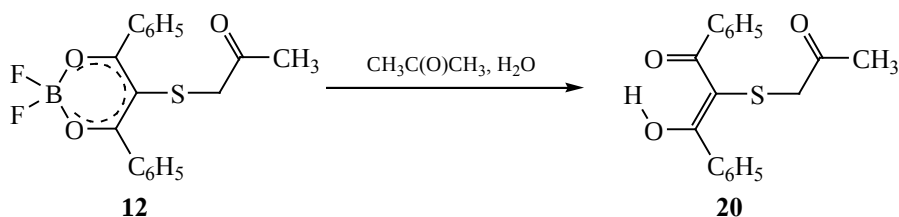


Схема 8.



дибензоилметанового фрагмента (5.15 м. д.), и отсутствуют сигналы в области 13–19 м. д., что указывает на отсутствие енольных протонов. Для комплекса **16** в растворе дейтерохлороформа присутствуют обе таутомерные формы: в спектре наблюдаются сигналы енольного протона (13.25 м. д.) и протона у α -углеродного атома (3.64 м. д.). Другие сигналы ацетоуксусного фрагмента удвоены. Соотношение енольной и кетонной форм составляет примерно 2:1.

Продукты реакции **5** и **6**, полученные в результате присоединения к этилену, являются кристаллическими веществами желтого цвета, а комплексы **7** и **8**, полученные при присоединении циклогексена, – веществами оранжевого цвета. Остальные комплексы являются веществами желтого цвета. Все они не обладают люминесцентными свойствами. ИК спектры комплексов **3–17** схожи со спектром дисульфидного комплекса **2**.

При обработке комплекса **15** эфиром трехфтористого бора был получен двухъядерный комплекс, идентичный комплексу, полученному ранее по схеме 1. Из соединения **16** был получен двухъядерный комплекс, содержащий бордибензоилметанатный и борацетоуксусный фрагменты (схема 7).

В работе [21] был предложен простой способ расщепления замещенных ацетилацетонатных комплексов бора для получения свободных дикетонных. Реакция проходит при комнатной температуре при добавлении к раствору комплекса в ацетоне равного объема воды. Нас заинтересовало, можно ли этот способ применить к дибензоилметанатным комплексам, которые обладают большей устойчивостью к действию оснований. При обработке комплекса **12** в условиях, описанных в работе [21], был получен трикетон **20** с хорошим выходом (схема 8).

Таким образом, α -замещенные дибензоилметанатные комплексы дифторида бора можно разлагать в водно-ацетоновой среде для получения α -замещенных производных дибензоилметана.

УФ спектры тиозамещенных дибензоилметанатов дифторида бора существенно отличаются от спектра незамещенного хелата. Для раствора $F_2B(dbmH)$ в хлороформе наблюдаются две хорошо разрешенные полосы [22]. Считается, что полоса с максимумом при 365 нм соответствует электронному переходу $\pi_3 - \pi_3^{Ph} \rightarrow \pi_4 + \pi_4^{Ph*}$ [17], где $\pi_3 - \pi_3^{Ph}$ – высшая заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО), $\pi_4 + \pi_4^{Ph*}$ – низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО). Плечо при 380 нм

Таблица 1. Параметры УФ спектров замещенных дибензоилметанатов дифторида бора $F_2B(dbm-X)^a$

№	Соединение	λ , нм (lg ϵ)	λ , нм (lg ϵ)	
			dbm $\rightarrow$ dbm* (dbm+acac $\rightarrow$ dbm*)	S3p+dbm $\rightarrow$ dbm* (S3p+dbm+acac $\rightarrow$ dbm*)
1	$F_2BdbmSacacBF_2$	280 (4.20)	331 (4.20)	395 (4.02)
2	$(F_2BdbmS)_2$	278 (4.23)	343 (4.46)	402 (4.11)
3	$F_2BdbmSCl$	273 (3.93)	347 (4.32)	(–) ^b
4	$F_2BdbmSBr$	277 (4.00)	348 (4.35)	(–) ^b
5	$F_2BdbmSC_2H_4Cl$	277 (3.85)	349 (4.24)	411 (–) ^B
6	$F_2BdbmSC_2H_4Br$	276 (3.85)	348 (4.24)	408 (–) ^B
7	$F_2BdbmSC_6H_{10}Cl$	276 (3.91)	354 (4.27)	415 (–) ^B
8	$F_2BdbmSC_6H_{10}Br$	277 (3.88)	356 (4.29)	414 (–) ^B
9	$F_2BdbmSCN$	285 (–) ^B	351 (4.39)	
10	$F_2BdbmSP(O)(OEt)_2$	273 (3.87)	369 (4.34)	
11	$F_2BdbmSNEt_2$	273 (3.96)	353 (4.37)	
12	$F_2BdbmSCH_2COCH_3$	277 (3.86)	345 (4.27)	404 (–) ^B
13	$F_2BdbmSCH_2COC_6H_5$	251 (4.12) ^г , 278 (–) ^B	347 (4.24)	405 (–) ^B
14	$F_2BdbmSC_5H_7O$	279 (3.88)	351 (4.29)	405 (–) ^B
15	$F_2BdbmSacacH$	280 (4.19)	343 (4.20)	412 (3.89)
16	$F_2BdbmSacEtacH$	273 (4.00)	347 (4.21)	408 (–) ^B
17	$F_2BdbmSdbmH$	259 (4.36)	348 (4.23)	404 (–) ^B
18	$F_2BdbmSacEtacBF_2$	265 (4.13)	316 (4.12), 340 (4.16)	398 (3.94)
19	$F_2BdbmSdbmBF_2$	290 (–) ^B	333 (4.51)	406 (–) ^B
	F_2BdbmH	270 (3.85) ^л , 282 (3.78) ^л	365 ^е (4.60), 380 ^е (4.52)	

^a Вакантные МО: dbm* – $\pi_4 + \pi_4^{Ph}$. Заполненные МО: dbm – $\pi_3 - \pi_3^{Ph}$, acac – π_3 , S3p – орбиталь атома серы.

^b В спектре наблюдается перегиб.

^B Полоса плохо разрешена, положение максимума определено примерно.

^г Предположительно, полоса обусловлена переходом в нехелатном фрагменте COC_5H_6 .

^л Соответствует π – π -переходам в S_4 и S_6 , а также и внутривеличелатному запрещенному n – π -переходу S_5 [22].

^е Наличие двух максимумов обусловлено вибронной структурой спектра [16].

обусловлено высокочастотными колебаниями в плоскости молекулы (1400 – 1450 см^{-1}) [16], т. е. в $F_2B(dbmH)$ полоса перехода $\pi_3 - \pi_3^{Ph} \rightarrow \pi_4 + \pi_4^{Ph*}$ на 83 нм (с учетом вибронной структуры) сдвинута батохромно по сравнению с переходом $\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$ в спектре $F_2B(acacH)$, что коррелирует с уменьшением величины энергетической щели ВЗМО $\rightarrow$ НС-МО. Совершенно очевидно, что это является результатом сопряжения π -электронных систем фенильных колец и хелатного цикла. Кристаллографические исследования показали, что для твердого образца $F_2B(dbmH)$ фенильные циклы отклоняются от плоскости хелатного цикла всего на 3.0 – 3.5° [23], а в растворах наиболее вероятно их копланарное расположение. Еще одним следствием сопряжения π -электронных систем является

хорошо наблюдаемая в обычных условиях люминесценция $F_2B(dbmH)$.

С целью более точной интерпретации спектров поглощения комплексов **1–19** проведен анализ литературных данных о квантово-химических расчетах родственных соединений. Согласно результатам моделирования γ -замещенных ацетилацетонатов дифторида бора [24], полосы абсорбционных спектров при 269 – 296 и 325 – 338 нм в основном обусловлены переходами $\pi_3 \rightarrow \pi_4$ и $S3p + \pi_3 \rightarrow \pi_4$, где π_3 и π_4 – орбитали хелатного цикла (фрагмент $OCCNCO$), а $S3p$ – орбиталь атома серы. Замена метильных групп на фенильные (переход от ацетилацетонатов к дибензоилметанатам) должна приводить к батохромным сдвигам

полос. Поэтому мы предполагаем, что в ряду исследованных соединений, содержащих F_2Bdbm - и dbm -фрагменты, максимумы интенсивности в спектрах поглощения при 316–380 и 395–415 нм определяются преимущественно переходами $dbm \rightarrow dbm^*$ и $S3p+dbm \rightarrow dbm^*$ (табл. 1). Обозначения dbm и dbm^* введены для удобства и соответствуют ВЗМО и НСМО F_2BdbmH – это орбитали π -типа, локализованные на хелатном цикле (более 50%) и фенильных группах (порядка на 20% на каждом заместителе) [22].

Стоит обратить внимание на то, что наличие у некоторых заместителей π -орбиталей может приводить к делокализации заполненных орбиталей, локализованных на хелатном цикле. Например, биядерные комплексы **1**, **15**, **16** и **18** содержат фрагменты асас и асЕтаc, на которых должны быть частично локализованы верхние заполненные молекулярные орбитали данных соединений. Также для некоторых соединений может наблюдаться более выраженное смешивание заполненных орбиталей dbm и $S3p$. Вышеуказанные факторы могут приводить к некоторым изменениям природы электронных переходов $dbm \rightarrow dbm^*$ и $S3p+dbm \rightarrow dbm^*$, соответствующих полосам абсорбционных спектров при 316–380 и 395–415 нм. Для уточнения этих эффектов необходимо проводить анализ результатов квантовохимического моделирования с использованием высокоуровневых расчетных методов.

Однако на основе имеющихся у нас экспериментальных данных установлен ряд закономерностей. При замене атома α -водорода на серосодержащую группу наблюдается гипсохромное смещение длинноволновой полосы спектра на 10–22 нм (табл. 1) и исчезновение вибронной структуры, характерной для $F_2B(dbmH)$. В коротковолновой области (285–270 нм) вместо сдвоенного малоинтенсивного пика в примерно той же области наблюдается один пик. В спектрах большинства исследованных нами дибензоилметанатных комплексов на длинноволновом плече полосы перехода $dbm \rightarrow dbm^*$ находится перегиб. Аналогичная малоинтенсивная полоса присутствует в спектрах тиозамещенных ацетилацетонатных комплексов [24].

Таким образом, введение тиозаместителя в дибензоилметанат дифторида бора приводит к гипсохромному смещению полосы $dbm \rightarrow dbm^*$

перехода, исчезновению вибронной структуры этого перехода, понижению интенсивности перехода, появлению нового перехода в длинноволновой части спектра и тушению люминесценции. Мы полагаем, что появление α -заместителя в дибензоилметанате дифторида бора не позволяет фенильным циклам расположиться копланарно к плоскости хелатного цикла. Для компенсации пространственных затруднений фенильные циклы разворачиваются, что исключает возникновение сопряжения между ними и хелатным циклом. В работе [17] была определена структура одного тиозамещенного дибензоилметанатного комплекса дифторида бора. Действительно, в этом комплексе плоскость фенильных циклов на 40–61° повернута относительно плоскости хелатного цикла, что может быть объяснено только необходимостью уменьшить отталкивание между фенильными циклами, находящимися у β -углеродных атомов, и α -заместителем.

Разворот фенильных групп обуславливает невозможность сопряжения между π -электронными системами фенильных групп и хелатного цикла, что приводит к гипсохромному смещению максимума спектра поглощения, уменьшению его интенсивности, исчезновению вибронной структуры и тушению люминесценции. Следовательно, в дибензоилметанатных комплексах основной эффект α -заместителя сводится не к тому влиянию, которое он непосредственно оказывает на хелатный цикл, а к тому, что α -заместитель меняет характер взаимодействия хелатного цикла с β -заместителями.

По аналогии с ацетилацетонатными комплексами, появление дополнительной длинноволновой полосы в абсорбционных спектрах большинства исследованных соединений можно отнести к переходам с переносом электронной плотности с атома серы на орбиталь dbm^* .

Таким образом, предложен метод получения тиозамещенных дибензоилметанатных комплексов дифторида бора через получение дисульфидного производного. Установлено, что все тиозамещенные комплексы практически не обладают люминесцентными свойствами. Скорее всего это обусловлено тем, что введенный α -заместитель препятствует копланарному расположению β -фенильных групп и хелатного цикла и, соответственно, взаимодействию их электронных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры в области 4000–550 см^{-1} получены на приборе Infracum FT-801 в таблетках KBr. УФ спектры поглощения зарегистрированы на приборе Termo Helios α (l 1 см, разрешение – 0.5 нм). Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе Bruker WH 400 с рабочей частотой 400 МГц в растворах дейтерохлороформа относительно ТМС. ТСХ выполнена на пластинках Sorbfil ПТСХ с УФ индикатором.

(HdbmS) $_2$ был получен по методике, приведенной в работе [14]. Хлороформ, дихлорметан, дихлорэтан, бензол и толуол перед использованием перегоняли над пятиокисью фосфора.

(F $_2$ BdbmS) $_2$ (2). Смесь 1.02 г (2.0 ммоль) (HdbmS) $_2$, 0.852 г (6.0 ммоль) BF $_3$ ·OEt $_2$, 0.92 г (4.0 ммоль) B(OBu) $_3$ в 8 мл хлороформа кипятили с перемешиванием в течение 1.5 ч. Затем реакционную смесь выдерживали при –10°C в течение 12–15 ч. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали небольшим количеством охлажденного хлороформа. Выход 1.15–1.22 г, кристаллы желтого цвета. Для препарата, полученного после перекристаллизации из толуола: т. пл. 216–220°C (толуол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3068, 1597, 1580 (Ph), 1506, 1497 (C=O, хелат), 1451, 1429 (C=C, хелат), 1346, 1192, 1046, 1002. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.36 с (3H, толуол), 7.19 м, 7.24 м, 7.53 м (5H, толуол), 7.42 м, 7.61 м, 7.78 м (20H, C $_6$ H $_5$). Найдено, %: C 63.37; S 9.30. C $_{30}$ H $_{20}$ B $_2$ F $_4$ O $_4$ S $_2$ ·C $_7$ H $_8$. Вычислено, %: C 63.63; S 9.18.

Для препарата, полученного после перекристаллизации из хлороформа: Найдено, %: C 51.80; S 8.73. C $_{30}$ H $_{20}$ B $_2$ F $_4$ O $_4$ S $_2$ ·CHCl $_3$. Вычислено, %: C 51.31; S 8.84.

Для препарата полученного после перекристаллизации из этилацетата: ИК спектр, ν , см^{-1} : 3065, 2981, 1743 (C=O, этилацетат), 1599, 1581 (Ph), 1508, 1498 (C=O, хелат), 1452, 1429 (C=O, хелат), 1345, 1186, 1049, 1003, 1021. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.26 т (6H, ОСН $_2$ СН $_3$, J 7.2 Гц), 2.05 с (6H, СН $_3$ COO), 4.12 к (4H, ОСН $_2$ СН $_3$, J 7.2 Гц), 7.42 м, 7.52 м, 7.64 м (20H, C $_6$ H $_5$). Найдено, %: C 58.46; S 8.34. C $_{30}$ H $_{20}$ B $_2$ F $_4$ O $_4$ S $_2$ ·2C $_4$ H $_8$ O $_2$. Вычислено, %: C 58.33; S 8.20.

Для препарата, полученного после перекристаллизации из смеси этилацетат–петролейный

эфир. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3058, 2946, 2865, 1599, 1581 (Ph), 1508, 1497 (C=O, хелат), 1451, 1430 (C=C, хелат), 1346, 1186, 1051, 1003. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.96 д (3H, СН $_3$, метилциклопентан, J 6.6 Гц), 1.06 м, 1.51 м, 1.61 м, 1.86 м, 2.06 м (метилциклопентан), 7.42 м, 7.52 м, 7.65 м (20H, C $_6$ H $_5$). Найдено, %: C 62.89; S 9.19. C $_{30}$ H $_{20}$ B $_2$ F $_4$ O $_4$ S $_2$ ·C $_6$ H $_{12}$. Вычислено, %: C 62.63; S 9.29.

F $_2$ B(dbmSCl) (3). Катализатор: 100 мкл триэтиламина разбавляли 1 мл дихлорметана, 100 мкл полученного раствора разбавляли 1 мл дихлорметана. Смесь 200 мг растертого в порошок соединения **2** (использовали препарат, полученный перекристаллизацией из толуола), 10 мл дихлорметана, 400 мкл SO $_2$ Cl $_2$ и 100 мкл катализатора перемешивали в течение 1 сут. Полученный раствор упаривали в вакууме при комнатной температуре. Соединение **3** получено в виде кристаллической массы желтого цвета с выходом 96–101%, т. пл. 160–190°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1596, 1581 (Ph), 1511, 1493 (C=O, хелат), 1448, 1413 (C=C, хелат), 1355, 1304, 1182, 1050. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.60 м, 7.75 м, 8.19 м (10H, C $_6$ H $_5$). Найдено, %: C 52.96; S 9.28; Cl 10.74. C $_{15}$ H $_{10}$ BClF $_2$ O $_2$ S. Вычислено, %: C 53.21; S 9.47; Cl 10.47.

F $_2$ B(dbmSBr) (4) получали аналогично, используя 180 мг (1.13 ммоль) брома. Выход 94–98%, оранжево-бежевые кристаллы, т. пл. 158–163°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595, 1580 (Ph), 1509, 1493 (C=O, хелат), 1448, 1412 (C=C, хелат), 1352, 1304, 1181, 1049. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.60 м, 7.74 м, 8.17 м (10H, C $_6$ H $_5$). Найдено, %: C 47.16; S 8.33; Br 20.71. C $_{15}$ H $_{10}$ BBrF $_2$ O $_2$ S. Вычислено, %: C 47.04; S 8.37; Br 20.86.

Во всех остальных синтезах использовали свежеприготовленный сульфенилхлорид **3** или сульфенилбромид **4**, полученный из 200 мг (0.66 мэкв) соединения **2**, растворенный в 8 мл дихлорметана.

F $_2$ B(dbmSC $_2$ H $_4$ Cl) (5). Через раствор соединения **3** в течение 0.5 ч пропускали этилен {прохождение реакции можно контролировать по ТСХ, R_f [F $_2$ B(dbmSC $_2$ H $_4$ Cl)] 0.52, бензол}. После удаления растворителя в вакууме при комнатной температуре остаток перекристаллизовывали из смеси бензол–петролейный эфир. Выход 63%, кристаллы желтого цвета, т. пл. 142.5–144.5°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1599, 1580 (Ph), 1508, 1496 (C=O,

хелат), 1451, 1437 (C=C, хелат), 1431, 1338, 1146, 1048, 1004. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.45 т (2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, J 7.3 Гц), 3.18 т (2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, J 7.3 Гц), 7.55 м, 7.69 м, 8.11 м (10H, C_6H_5). Найдено, %: C 55.78; S 8.70; Cl 9.52. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{BClF}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 55.69; S 8.75; Cl 9.67.

$\text{F}_2\text{B}(\text{dbmSC}_2\text{H}_4\text{Br})$ (6) получали аналогично. Перекристаллизация из смеси хлороформ–гексан. Выход 72%, кристаллы желтого цвета, т. пл. 154–157°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1599, 1582 (Ph), 1503, 1495 (C=O, хелат), 1452, 1431 (C=C, хелат), 1340, 1173, 1145, 1084, 1050. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.53 т (2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, J 7.8 Гц), 3.02 т (2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, J 7.8 Гц), 7.56 м, 7.69 м, 8.10 м (10H, C_6H_5). Найдено, %: C 49.38; S 7.69; Br 19.30. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{BBrF}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 49.67; S 7.80; Br 19.44.

$\text{F}_2\text{B}(\text{dbmSC}_6\text{H}_{10}\text{Cl})$ (7). К раствору соединения **3** добавляли 400 мкл циклогексана. Через 1 ч реакционную смесь упаривали в вакууме при комнатной температуре. Остаток перекристаллизовывали из петролейного эфира. Выход 50%, кристаллы оранжевого цвета, т. пл. 126–128°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2933, 2854, 1598, 1581 (Ph), 1503, 1491 (C=O, хелат), 1453, 1421 (C=C, хелат), 1338, 1184, 1045, 1001. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.03 м, 1.37 м, 1.60 м, 1.88 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$], 2.36 д. т (1H, CHS , J 8.9, 4.1 Гц), 3.42 д. т (1H, CHCl , J 8.9, 4.1 Гц), 7.54 м, 7.66 м, 8.12 м (10H, C_6H_5). Найдено, %: C 59.83; S 7.58; Cl 8.35. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{BClF}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 59.95; S 7.62; Cl 8.43.

$\text{F}_2\text{B}(\text{dbmSC}_6\text{H}_{10}\text{Br})$ (8) получали аналогично. Выход 63%, кристаллы оранжевого цвета, т. пл. 128–132°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2931, 2853, 1596, 1581 (Ph), 1503, 1491 (C=O, хелат), 1452, 1421 (C=C, хелат), 1338, 1184, 1136, 1045, 1000. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.07 м, 1.51 м, 1.72 м, 1.91 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$], 2.49 д. т (1H, CHS , J 8.0, 3.9 Гц), 3.63 д. т (1H, CHBr , J 8.0, 3.9 Гц), 7.54 м, 7.67 м, 8.12 м (10H, C_6H_5). Найдено, %: C 54.40; S 7.01; Br 17.08. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{BBrF}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 54.22; S 6.89; Br 17.18.

$\text{F}_2\text{B}(\text{dbmSCN})$ (9). К раствору соединения **3** в 15 мл дихлорметана добавляли 500 мкл синильной кислоты. Реакционную смесь выдерживали 1.5 ч при комнатной температуре, 12 ч при -10°C , затем упаривали в вакууме при комнатной температуре.

Остаток дважды перекристаллизовывали из смеси хлороформ–гексан. Выход 49% (после первой перекристаллизации), кристаллы светло-желтого цвета, т. пл. 172–177°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2158 (C $\equiv$ N), 1599, 1582 (Ph), 1517, 1495 (C=O, хелат), 1451, 1426 (C=C, хелат), 1352, 1052, 1002. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.63 м, 7.76 м, 8.02 м (10H, C_6H_5). Найдено, %: C 58.51; S 9.64. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{BF}_2\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 58.39; S 9.74.

$\text{F}_2\text{B}(\text{dbmSP}(\text{O})(\text{OEt})_2)$ (10). К раствору соединения **3** добавляли 400 мкл диэтилфосфористой кислоты. Реакционную смесь выдерживали 0.5 ч при комнатной температуре, затем упаривали в вакууме. Остаток трижды промывали гексаном и в течение часа перемешивали со смесью гексан–толуол (20 + 6 мл) при 50°C экстракт декантировали и охлаждали до -15°C . Выход 28–32%, кристаллы светло-желтого цвета, т. пл. 82–105°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2996, 2977, 2908, 1598, 1581 (Ph), 1508, 1494 (C=O, хелат), 1453, 1424 (C=C, хелат), 1343, 1305, 1256 (P=O), 1190, 1051, 1005 (P–O–C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.04 т. д (6H, OCH_2CH_3 , J 7.1, 0.7 Гц), 3.30 м (2H, OCH_2CH_3), 3.74 м (2H, OCH_2CH_3), 7.55 м, 7.68 м, 8.07 м (10H, C_6H_5). Найдено, %: C 52.03; S 7.12. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BF}_2\text{O}_5\text{PS}$. Вычислено, %: C 51.84; S 7.28.

$\text{F}_2\text{B}(\text{dbmSNEt}_2)$ (11). К раствору соединения **3** при перемешивании медленно прибавляли раствор 87 мг диэтиламина в 2 мл дихлорметана. Через 5 мин реакционную смесь упаривали в вакууме при комнатной температуре. Остаток экстрагировали трижды бензолом. После удаления бензола в вакууме остаток перекристаллизовывали из гексана. Выход 60–63%, кристаллы желтого цвета, т. пл. 116–118°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2975, 2936, 2834, 1597, 1581 (Ph), 1492 (C=O, хелат), 1451, 1423 (C=C, хелат), 1339, 1173, 1046, 1002. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.42 т (6H, CH_3 , J 7.0 Гц), 2.25 к (4H, CH_2 , J 7.0 Гц), 7.55 м, 7.68 м, 8.05 м (10H, C_6H_5). Найдено, %: C 60.74; S 8.49. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BF}_2\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 60.82; S 8.55.

$\text{F}_2\text{B}(\text{dbmSCH}_2\text{COCH}_3)$ (12). К раствору соединения **3** прибавляли 2 мл ацетона. Через 1 ч реакционную смесь упаривали в вакууме и перекристаллизовывали остаток из смеси бензол–петролейный эфир. Выход 50–57%, кристаллы желтого цвета, т. пл. 145–147°C (после повторной перекристаллизации). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1707 (C=O), 1599, 1580

(Ph), 1506, 1497 (C=O, хелат), 1451, 1433 (C=C, хелат), 1340, 1170, 1145, 1050. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.72 с [3H, C(O) $\underline{\text{CH}_3}$], 2.87 с [2H, $\underline{\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})}$], 7.54 м, 7.67 м, 8.08 м (10H, C_6H_5). Найдено, %: C 60.18; S 8.78. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 60.02; S 8.90.

$\text{F}_2\text{B}(\text{dbmSCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5)$ (13). К раствору соединения **3** прибавляли 370 мг (3.08 ммоль) ацетофенона в 1 мл дихлорметана. После 2 сут стояния при комнатной температуре реакционную смесь упаривали в вакууме. Полученное масло разбавляли 15 мл гексана и выдерживали при -10°C в течение 12 ч. Образовавшийся твердый остаток еще трижды промывали гексаном и перекристаллизовывали из смеси хлороформ–гексан. Выход 59–63%, кристаллы желто-оранжевого цвета, т. пл. $183\text{--}188^\circ\text{C}$ (после повторной перекристаллизации из смеси толуол–петролейный эфир). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3052, 1672 (C=O), 1598, 1580 (Ph), 1509, 1496 (C=O, хелат), 1451, 1426 (C=C, хелат), 1344, 1281, 1171, 1053. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.45 с (2H, CH_2), 7.27 м, 7.43 м, 7.55 м, 7.99 м (15H, C_6H_5 , C_6H_5). Найдено, %: C 65.47, S 7.59. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{BF}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 65.42, S 7.59.

$\text{F}_2\text{B}(\text{dbmSC}_5\text{H}_7\text{O})$ (14) получали аналогично. Выход 50–53%, кристаллы желтого цвета, т. пл. $124\text{--}130^\circ\text{C}$ (после повторной перекристаллизации из смеси толуол–петролейный эфир). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2955, 1725 (C=O), 1599, 1581 (Ph), 1513, 1496 (C=O, хелат), 1450, 1430 (C=C, хелат), 1339, 1183, 1048. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.51 м, 1.66 м, 1.88 м [6H, ($\underline{\text{CH}_2}$) $_3$], 2.72 д. д [1H, $\underline{\text{CHC}(\text{O})}$, J 5.69, 6.79 Гц], 7.53 м, 7.65 м, 8.07 м (10H, C_6H_5). Найдено, %: C 62.31; S 8.35. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BF}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 62.20; S 8.30.

$\text{F}_2\text{B}(\text{dbmSacacH})$ (15). К раствору соединения **3** прибавляли 400 мг (4 ммоль) ацетилацетона. Через 1 ч реакционную смесь упаривали в вакууме. Остаток промывали трижды гексаном и перекристаллизовывали из смеси хлороформ–гексан. Выход 50–53%, кристаллы желтого цвета, т. пл. $130\text{--}132^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3062, 1598, 1581 (Ph), 1497 (C=O, хелат), 1454, 1432 (C=C, хелат), 1366, 1341, 1194, 1045. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.65 с (6H, $\underline{\text{CH}_3}$), 7.58 м, 7.71 м, 7.99 м (10H, C_6H_5), 16.85 с (1H, OH енол). Найдено, %: C 59.64; S 8.08. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BF}_2\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 59.72; S 7.97.

$\text{F}_2\text{B}(\text{dbmSacEtacH})$ (16) получали аналогично. Выход 51%, кристаллы желтого цвета, т. пл. $131\text{--}135^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2980, 1745, 1709, 1637, 1598, 1588, 1585 (acEtac), 1506, 1498 (C=O, хелат), 1453, 1427 (C=C, хелат), 1343, 1250, 1052. ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.08 т ($\text{OCH}_2\underline{\text{CH}_3}$, acEtac-кетон, J 7.1 Гц), 1.09 т ($\text{OCH}_2\underline{\text{CH}_3}$, acEtac-енол, J 7.2 Гц) (общая интенсивность 3H), 1.42 с [2H, C(O) $\underline{\text{CH}_3}$, acEtac-енол], 1.75 с [1H, C(O) $\underline{\text{CH}_3}$, acEtac-кетон], 3.64 с (0.34H, $\underline{\text{CHS}}$, acEtac-кетон), 3.93 к. д ($\text{OCH}_2\underline{\text{CH}_3}$, acEtac-кетон, J 7.1, 1.1 Гц), 3.99 к ($\text{OCH}_2\underline{\text{CH}_3}$, acEtac-енол, J 7.2 Гц) (общая интенсивность 2H), 7.56 м, 7.69 м, 8.03 м, 8.08 м (10H, C_6H_5), 13.25 с (0.66H, OH, acEtac-енол). Найдено, %: C 58.41; S 7.45. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BF}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 58.35; S 7.42.

$\text{F}_2\text{B}(\text{dbmSdbmH})$ (17). К раствору соединения **3** при перемешивании прибавляли раствор 790 мг HdbmH в 6 мл дихлорметана (3.53 ммоль). После 2 суток стояния при комнатной температуре реакционную смесь упаривали в вакууме. Остаток промывали 5-кратно кипящим гексаном и перекристаллизовывали из хлороформа (объединенные гексановые экстракты использовали для выделения HdbmH). Выход 45–48%, кристаллы светло-лимонного цвета, т. пл. $177\text{--}179^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1700, 1659 (SdbmH, кетон), 1597, 1580 (Ph), 1506 (C=O, хелат), 1451, 1427 (C=C, хелат), 1340, 1189, 1050. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 5.15 с (1H, $\underline{\text{SCH}}$), 7.23 м, 7.42 м, 7.55 м (10H, C_6H_5 , SdbmH), 7.34 м, 7.48 м, 7.90 м (10H, C_6H_5 , SdbmBF $_2$). Найдено, %: C 57.92; S 5.11. $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{BF}_2\text{O}_4\text{S}\cdot\text{CHCl}_3$. Вычислено, %: C 57.66; S 4.97.

$\text{F}_2\text{B}(\text{dbmSacac})\text{BF}_2$ (1). Смесь 138 мг (0.34 ммоль) соединения **15**, 145 мг (1.02 ммоль) $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, 82 мг (0.36 ммоль) $\text{B}(\text{OBu})_3$ и 2 мл дихлорэтана кипятили 5 ч, затем реакционную смесь упаривали в вакууме и остаток перекристаллизовывали из смеси хлороформ–петролейный эфир. Выход 32%, кристаллы желтого цвета, т. пл. $222\text{--}224^\circ\text{C}$ (разл.) {для $\text{F}_2\text{B}(\text{acacSdbm})\text{BF}_2$ т. пл. $221\text{--}224^\circ\text{C}$ (разл.) [12]}. ИК спектр соединения **1** идентичен спектру $\text{F}_2\text{B}(\text{acacSdbm})\text{BF}_2$ [12].

$\text{F}_2\text{B}(\text{dbmSacEtac})\text{BF}_2$ (18) получали аналогично из 138 мг (0.32 ммоль) соединения **16**, 142 мг (1.00 ммоль) $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, 83 мг (0.36 ммоль) $\text{B}(\text{OBu})_3$. Выход 62%, кристаллы желтого цвета, т. пл. $193\text{--}197^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1598 (Ph), 1566

(C=O, acEtac), 1497, 1485 (C=O, dbm), 1453, 1428 (C=C, dbm), 1343, 1197, 1046. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.23 т (3H, OCH_2CH_3 , J 7.2 Гц), 1.57 с (3H, CH_3), 4.31 к (2H, OCH_2CH_3 , J 7.2 Гц), 7.60 м, 7.72 м, 8.01 м (10H, C_6H_5). Найдено, %: C 52.59; S 6.71. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{F}_4\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: C 52.54; S 6.68.

$\text{F}_2\text{B}(\text{dbmSdbm})\text{BF}_2$ (19) получали аналогично из 130 мг (0.25 ммоль) соединения **17**, 105 мг (0.74 ммоль) $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, 0.62 мг (0.25 ммоль) $\text{B}(\text{OBu})_3$. После перекристаллизации из толуола получены кристаллы желтого цвета, выход 62%, т. пл. 250–255°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1597, 1581 (Ph), 1509, 1497 (C=O, dbm), 1454, 1427 (C=C, dbm), 1342, 1197, 1048. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.22 м, 7.50 м, 7.58 м (20H, C_6H_5). Найдено, %: C 62.70; S 5.65. $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{F}_4\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 62.76; S 5.58.

$\text{HdbmSCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (20). К раствору 226 мг соединения **12** в 10 мл ацетона добавляли равный объем воды. Образовавшуюся суспензию перемешивали до полного растворения и исчезновения желтой окраски в течение 6 ч. Полученный раствор разбавляли водой и экстрагировали хлористым метиленом. После высушивания сульфатом магния растворитель удаляли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из смеси диэтиловый эфир–пентан. Выход 50%, кристаллы желтого цвета, т. пл. 75–76°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3065, 2896, 1707, 1686, 1667, 1595, 1578, 1446, 1394, 1283, 1254, 1194, 1183, 1151, 1000. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.26 с [3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$], 3.60 с [2H, $\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})$], 5.95 с (1H, CH , dbm-кетон), 7.45 м, 7.58 м, 7.97 м (10H, C_6H_5). Найдено, %: C 69.32; S 10.22. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 69.21; S 10.26.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Свистунова Ирина Валентиновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6218-7814>

Третьякова Галина Олеговна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2321-5405>

Тихонов Сергей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1786-2905>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075–01271-23, С.А. Тихонов).

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 93 № 6 2023

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao H., Xu D., Liu X., Han A., Zhou L., Zhang C., Li Z., Dang J. // *Dye. Pigment.* 2017. Vol. 139. P. 157. doi 10.1016/j.dyepig.2016.12.004
2. Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Kuryavyi V.G., Bukvetskii B.V., Karasev V.E. // *J. Fluoresc.* 2006. Vol. 16. P. 279. doi 10.1007/s10895-005-0039-7
3. Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Kaidalova T.A., Merkulov E.B., Kuryavyi V.G., Galkin K.N., Karasev V.E. // *J. Lumin.* 2008. Vol. 128. P. 1799. doi 10.1016/j.jlumin.2008.04.016
4. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Lvov I.B., Vovna V.I. // *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014. Vol. 120. P. 119. doi 10.1016/j.saa.2013.10.016
5. Chow Y.L., Liu Z.L., Johansson C.I., Ishiyama J. // *Chem. Eur. J.* 2000. Vol. 6. P. 2942. doi 10.1002/1521-3765(20000818)6:163.0.CO;2-#
6. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A.V., Beloliptsev A.Y., Merkulov E.B. // *Dyes Pigments.* 2018. Vol. 159. P. 557. doi 10.1016/j.dyepig.2018.07.022
7. Nguyen N.D., Zhang G., Lu J., Sherman A.E., Fraser C.L. // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 8409. doi 10.1039/C1JM00067E
8. Sagawa T., Ito F., Sakai A., Ogata Y., Tanaka K., Ikeda H. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2016. Vol. 15. P. 420. doi 10.1039/C5PP00453E
9. Sun X., Zhang X., Li X., Liu S., Zhang G. // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 17332. doi 10.1039/C2JM32809G
10. Liu T., Zhang G., Evans R.E., Trindle C.O., Altun Z., DeRosa C.A., Wang F., Zhuang M., Fraser C.L. // *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24. P. 1859. doi 10.1002/chem.201703513
11. Zhang G., Chen J., Payne S.J., Kooi S.E., Demas J.N., Fraser C.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 8942. doi 10.1021/ja0720255
12. Czerney P., Haucke G., Igney C. Pat. 19870307325 (1987). Germany // C. A. 1990. 112. 45278.
13. Chen P.-Z., Niu L.-Y., Chen Y.-Z., Yang Q.-Z. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. Vol. 350. P. 196. doi 10.1039/C5AY02959G
14. Kammler R., Bourhill G., Jin Y., Bräuchle C., Görlitz G., Hartmann H. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. Vol. 92. N 6. 945. doi 10.1039/FT9969200945
15. Hartmann H., Hunze A., Kanitz A., Rogler W., Rohde D. Pat. WO 02064600A1 (2003) // C. A. 2003. 137. 187010.

16. Gelfand N., Freidzon A., Vovna V. // *Spectrochim. Acta (A)*. 2019. Vol. 216. P. 161. doi 10.1016/j.saa.2019.02.064
17. Svistunova I.V., Tretyakova G.O., Puzyrkov Z.N., Sharutin V.V. // *Inorg. Chim. Acta*. 2020. Vol. 501. P. 119230. doi 10.1016/j.ica.2019.119230
18. Свистунова И.В., Шапкин Н.П., Зязева М.Ю. // *ЖОХ*. 2010. Т. 80. № 12. С. 1968; Svistunova I.V., Shapkin N.P., Zyazeva M.Y. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 12. P. 2430. doi 10.1134/S1070363210120054
19. Senning A. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1980. Vol. 89. N 4. P. 323. doi 10.1002/bscb.19800890407
20. Kuarton L.A., Ryabchenko O.B., Svistunova I.V., Bukvetskii B.V. // *J. Mol. Struct.* 2019. Vol. 1175. P. 512. doi 10.1016/j.molstruc.2018.07.100
21. Svistunova I.V., Tretyakova G.O., Gaivoronskaya K.A. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2017. Vol. 192. N 11. P. 1177. doi 10.1080/10426507.2017.1354210
22. Tikhonov S.A., Vovna V.I., Osmushko I.S., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. // *Spectrochim. Acta (A)*. 2018. Vol. 189. P. 563. doi 10.1016/j.saa.2017.08.059
23. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В., Жихарева П.А., Карасев В.Е. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2001. № 9. С. 1535; Mirochnik A.G., Bukvetsky B.V., Gukhman E.V., Zhikhareva P.A., Karasev V.E. // *Russ. Chem. Bull.* 2001. Vol. 50. N 9. P. 1612. doi 10.1023/A:1013086518794
24. Tikhonov S.A., Samoilov I.S., Svistunova I.V., Chekh A.S., Krauklis I.V., Vovna V.I. // *J. Mol. Struct.* 2019. Vol. 1197. P. 108. doi 10.1016/j.molstruc.2019.07.030

α -Thiosubstituted Boron Difluoride Dibenzoylmethanates

I. V. Svistunova^{a,*}, G. O. Tretyakova^{a,b}, and C. A. Tikhonov^c

^a Far Eastern Federal University, Vladivostok, 690922 Russia

^b Institute of Chemistry Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

^c Kamchatka Branch of the Geophysical Survey of the Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683023 Russia

*e-mail: irasvist@gmail.com

Received April 20, 2023; revised May 16, 2023; accepted May 21, 2023

Treatment of tetraketone, in which two dibenzoylmethane groups are connected by a disulfide bridge through central (α) carbon atoms, gave a dinuclear complex containing boronodibenzoylmethanate fragments. Like an aromatic disulfide, this compound is cleaved by the action of sulfonyl chloride and bromine to form sulfonyl chloride or sulfonyl bromide derivatives. It was shown that these compounds enter into substitution and addition reactions common for sulfonyl halides, making it possible to obtain boronodibenzoylmethanate complexes containing various functional groups linked to the chelate cycle through the central carbon atom. Based on the results of studying the UV spectra of the obtained compounds, an assumption was made about the nature of the interaction of α and β substituents with the chelate ring.

Keywords: boron difluoride β -diketonates, α -thiosubstituted boron difluoride dibenzoylmethanates, UV absorption spectra