

УДК 547.057

# СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА (*Z*)-2-(ДИФТОРБОРИЛ)-3-(ХИНОЛИН-2-ИЛМЕТИЛЕН)-2,3-ДИГИДРО-1*H*-БЕНЗО[5,6][1,4]ДИОКСИНО[2,3-*f*]ИЗОИНДОЛ-1-ОНА – НОВОГО НЕСИММЕТРИЧНОГО АНАЛОГА BODIPY

© 2024 г. А. А. Набасов<sup>а</sup>, Т. А. Румянцева<sup>а</sup>, Н. Е. Галанин<sup>а,\*</sup>, В. Л. Баклагин<sup>б</sup>, М. Б. Абрамова<sup>б</sup>, И. Г. Абрамов<sup>б</sup>

<sup>а</sup> ФГБОУ ВО “Ивановский государственный химико-технологический университет”,  
Россия, 153000 Иваново, просп. Шереметьевский, 7

<sup>б</sup> ФГБОУ ВО “Ярославский государственный технический университет”,  
Россия, 150023 Ярославль, просп. Московский, 88

\*e-mail: nik-galanin@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.06.2023 г.

После доработки 02.07.2023 г.

Принята к публикации 04.07.2023 г.

Взаимодействием дибензо[*b*, *e*][1,4]диоксин-2,3-дикарбонитрила с бутилатом натрия в бутаноле с последующей обработкой азотной кислотой получен 1*H*-бензо[5,6][1,4]диоксидо[2,3-*f*]изоиндол-1,3(2*H*)-дион. Его конденсация с хинальдином приводит к образованию (*E*, *Z*)-3-(хинолин-2-илметил)-2,3-дигидро-1*H*-бензо[5,6][1,4]диоксидо[2,3-*f*]изоиндол-1-она, обработкой которого  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  в присутствии триэтиламина в толуоле получен новый несимметричный аналог BODIPY – (*Z*)-2-(дифторборил)-3-(хинолин-2-илметил)-2,3-дигидро-1*H*-бензо[5,6][1,4]диоксидо[2,3-*f*]изоиндол-1-он. Комплекс демонстрирует Стоксов сдвиг 36 нм и высокий относительный квантовый выход флуоресценции (0.72). Для поддержки экспериментальных данных представлены результаты расчетов DFT и TDDFT.

**Ключевые слова:** геаналоги BODIPY, комплексы бора, хинальдин, замещенный фталидид, спектрально-люминесцентные свойства

**DOI:** 10.31857/S0514749224040111, **EDN:** RYSUED

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее изучаемых в настоящее время групп нециклических полипиррольных соединений является группа комплексов бора с дипиррометенами, или BODIPY [1, 2]. Эти соединения обладают уникальными спектрально-люминесцентными свойствами, а именно – малыми Стоксовыми сдвигами, высокими квантовыми выходами флуоресценции, резкими пиками возбуждения и эмиссии, способствующими общей высокой яркости [3–5]. Неменьший интерес представляют

несимметричные аналоги BODIPY. Понижение симметрии ядра флуорофора приводит в том числе к уменьшению  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействий в твердом состоянии. Это обуславливает наличие интенсивной флуоресценции несимметричных комплексов бора как в растворах, так и в твердой фазе, а также приводит в некоторых случаях к увеличению Стоксовых сдвигов [6–8] и увеличению времени жизни флуоресценции [9]. Свойства этих соединений позволяют использовать их в качестве сенсоров на цистеин [10] и фосген [11], фотосенсибилизаторов

Схема 1

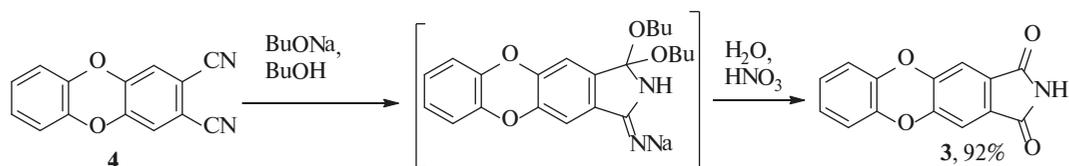
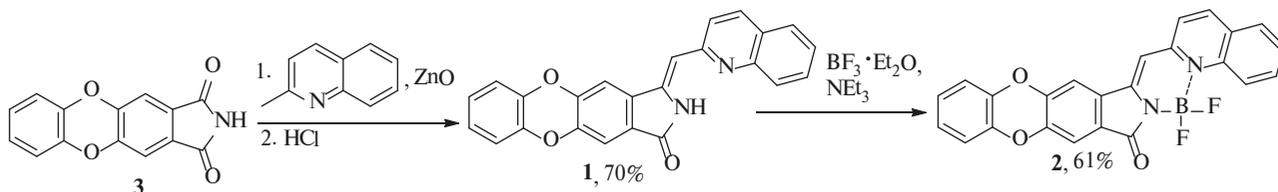


Схема 2



[12], флуорофоров для биоимиджинга [13], в оптических технологиях [14] и в других областях.

К числу несимметричных аналогов BODIPY относятся комплексы бора на основе продуктов конденсации фталимидов с хинальдином, например, 2-дифторборил-3-(хинолин-2-илметил)изоиндолин-1-он [15], который обладает интенсивной флуоресценцией и характеризуется высокой фоточувствительностью в тонких пленках, что делает его перспективным материалом для устройств тонкопленочной электроники [16]. Очевидно, что изменение строения комплекса приведет к изменению его физико-химических свойств, исследование которых представляется актуальной задачей. В настоящей работе осуществлен синтез (*E*, *Z*)-3-(хинолин-2-илметил)-2,3-дигидро-1*H*-бензо[5,6][1,4]диоксино[2,3-*f*]изоиндол-1-она (**1**), комплекса бора на его основе – (*Z*)-2-(дифторборил)-3-(хинолин-2-илметил)-2,3-дигидро-1*H*-бензо[5,6][1,4]диоксино[2,3-*f*]изоиндол-1-она (**2**) — и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходного вещества для синтеза соединения **1** использовали 1*H*-бензо[5,6][1,4]диоксино[2,3-*f*]изоиндол-1,3(2*H*)-дион (**3**). Он был получен переводом синтезированного по разработанной ранее методике [17] дибензо[*b*, *e*][1,4]диоксин-2,3-дикарбонитрила (**4**) в алкоксипроизводное взаимодействием с бутилатом натрия в бу-

таноле [18] с последующим гидролизом в кислой среде в соответствии со схемой 1.

Имид **3** представляет собой вещество светло-серого цвета, малорастворимое в полярных (ДМСО, этанол, ацетон) органических растворителях. В его масс-спектре присутствует сигнал молекулярного иона, соответствующего массе 253, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ , измеренном в ДМСО- $d_6$ , присутствуют 3 сигнала при 11.28, 7.37 и 7.05 м.д., характеризующих резонанс протона имидного цикла, 2 протона внутреннего бензольного кольца и 4 протона внешнего кольца соответственно.

Нагревание смеси имида **3** и оксида цинка в избытке хинальдина при кипении в течение 2 ч с последующей обработкой соляной кислотой приводит к образованию соединения **1**, которое при кипячении с  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  в присутствии триэтиламина в толуоле образует комплекс **2** (схема 2).

Выход соединения **1** после выделения и хроматографической очистки составил 70%. Оно представляет собой вещество желтого цвета, ограниченно растворимое в органических растворителях. Комплекс **2** также очищали хроматографированием, его выход достигает 61%. Этот комплекс является веществом желто-оранжевого цвета, также малорастворимым в полярных и неполярных органических растворителях, обладающим интенсивной флуоресценцией в растворах.

Состав и строение соединений **1** и **2** подтверждали данными элементного анализа, масс-спек-

трометрии LDI-TOF и ЯМР-спектроскопии. В масс-спектре лиганда **1** основным является сигнал иона  $[M+H]^+$  при 379, а в масс-спектре комплекса **2** присутствуют сигналы ионов  $[M-F]^+$ ,  $[M+Na]^+$  и  $[M+K]^+$ ,  $m/z$ , 407, 449 и 465 соответственно. В спектре ЯМР  $^1H$  соединения **1** (ДМСО- $d_6$ ) в наиболее слабом поле обнаруживается сигнал протона группы N–H при 10.81 м.д., а в наиболее сильном поле наблюдается сигнал протона метиленовой группы при 6.87 м.д. В спектре ЯМР  $^1H$  комплекса **2** сигнал протона группы N–H отсутствует, а сигнал протона метиленовой группы сдвигается в сильное поле до 6.98 м.д. В целом положение сигналов в спектрах ЯМР при комплексообразовании изменяется незначительно. Спектр ЯМР  $^{13}C$  соединения **2** представляет собой триплет при 2.67 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия (КССВ) 27 Гц. Нужно отметить, что низкая растворимость соединений **1–3** в ДМСО и хлороформе не позволила получить их спектры ЯМР  $^{13}C$  удовлетворительного качества.

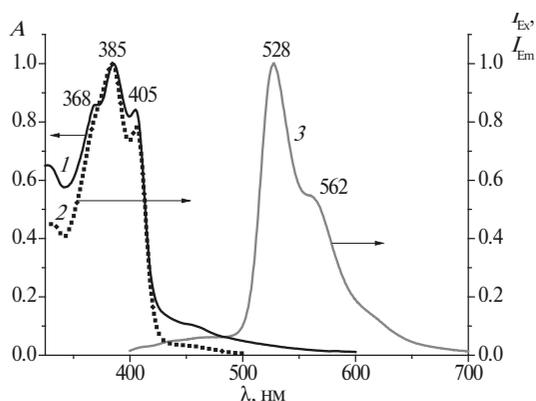
Нормализованные электронные спектры поглощения, спектры возбуждения и спектры флуоресценции соединений **1** и **2** в хлороформе представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

Спектр поглощения соединения **1** (рис. 1, кривая 1) характеризуется полосами с максимумами при 405, 385 и 369 нм. Сравнивая его со спектром поглощения незамещенного 3-(хинолин-2-илметил)изоиндолин-1-она [16], можно сделать вывод, что введение бензодиоксинового фрагмента приводит к bathochromному смещению максимумов

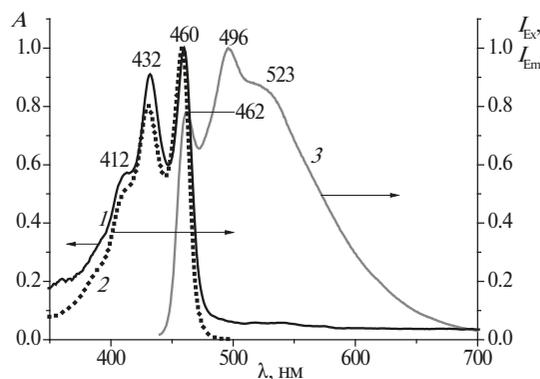
полос поглощения в среднем на 5 нм. Спектр возбуждения **1** (рис. 1, кривая 2) по характеру и положению полос близок к спектру поглощения. В спектре флуоресценции ( $\lambda_{Ex} = 400$  нм) (рис. 1, кривая 3) наблюдается весьма значительный Стоксов сдвиг (143 нм), что связано, очевидно, с большим числом степеней свободы молекулы (например, возможность *E–Z*-таутомерии) и значительными потерями энергии при внутренней конверсии.

Комплексообразование соединения **1** с бором приводит к существенному изменению его электронно-оптических свойств, заключающемуся в bathochromном сдвиге полос в электронном спектре поглощения (рис. 2, кривая 1) и в спектре возбуждения (рис. 2, кривая 2) комплекса **2** на 47–55 нм. Спектр флуоресценции комплекса (рис. 2, кривая 3) характеризуется полосами с максимумами при 496 и 462 нм. Поскольку при комплексообразовании число степеней свободы молекулы сокращается из-за невозможности *E–Z*-таутомерии, то Стоксов сдвиг уменьшается и составляет 36 нм. Относительные квантовые выходы флуоресценции в растворе хлороформа, рассчитанные по методу [19] с использованием сульфата хинина в качестве стандарта ( $\Phi_F = 0.60$  в 0.05 М  $H_2SO_4$ ) [20], для соединений **1** и **2** составили 0.12 и 0.72 соответственно.

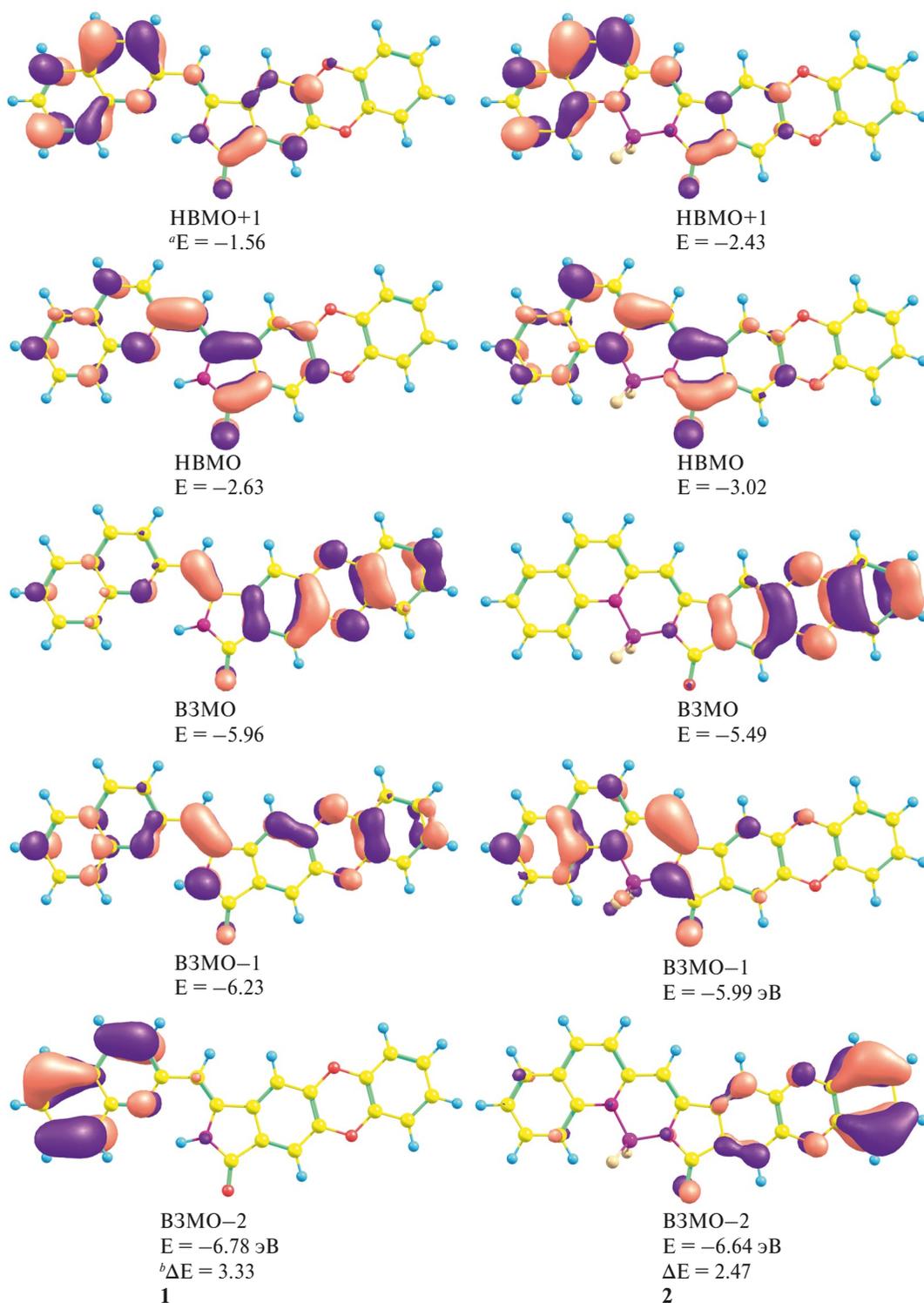
Для исследования влияния структурной модификации на спектральные свойства соединений **1** и **2** была выполнена оптимизация геометрии их основных состояний методом DFT с использованием функционала B3LYP5 [21] для соединения



**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения (1), возбуждения (2) и флуоресценции ( $\lambda_{Ex} = 400$  нм) (3) соединения **1** в хлороформе



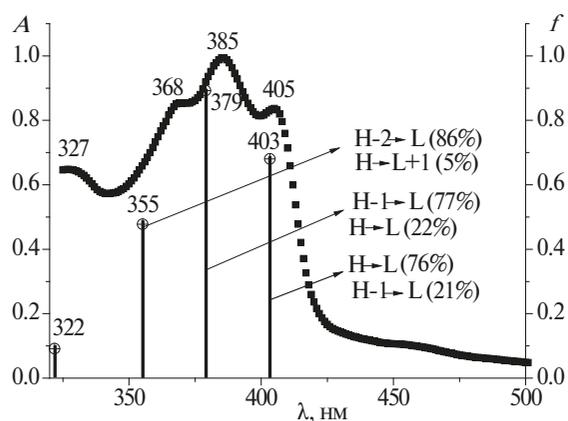
**Рис. 2.** Электронные спектры поглощения (1), возбуждения (2) и флуоресценции ( $\lambda_{Ex} = 440$  нм) (3) соединения **2** в хлороформе



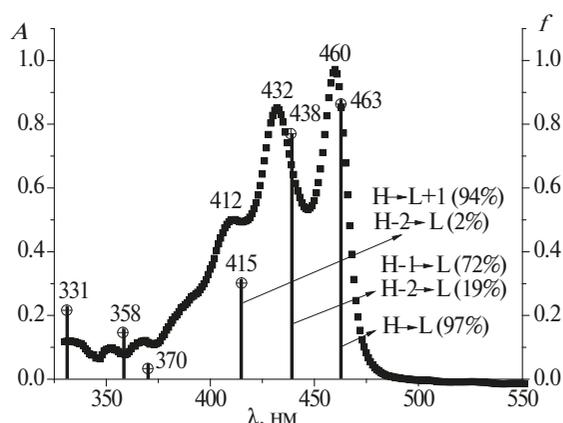
**Рис. 3.** Формы и энергии граничных орбиталей соединений **1** и **2**

<sup>a</sup> E, энергия орбитали, эВ;

<sup>b</sup> ΔE = E<sub>VZMO</sub> – E<sub>HOMO</sub>, эВ.



**Рис. 4.** Электронный спектр поглощения соединения **1** в хлороформе в сравнении с теоретическим. Здесь и на рис. 5:  $f$  – сила осциллятора, H – ВЗМО, L – НВМО



**Рис. 5.** Электронный спектр поглощения соединения **2** в хлороформе в сравнении с теоретическим

**1** и SPW91LDA [22, 23] для соединения **2** и базисного набора def2-TZVP [24] в обоих случаях с полной оптимизацией геометрических параметров. Выбор различных функционалов обусловлен тем, что гибридный функционал B3LYP5 при расчете комплекса бора дает сильно завышенные энергии электронных переходов, в то время как при использовании обменно-корреляционного функционала SPW91LDA получены результаты, наиболее близкие к эксперименту. Квантово-химические расчеты проводили с помощью программного комплекса Firefly 8.2.0 [25]. Построение начальной геометрии, обработка и представление результатов были выполнены с использованием программного комплекса Chemcraft [26]. Значения энергий электронных переходов из основного в ближайшие возбужденные состояния и силы осцилляторов вычислены методом TD-DFT (B3LYP/def2-TZVP для соединения **1**, SPW91LDA/ def2-TZVP для соединения **2**) с учетом влияния растворителя (хлороформа) в модели поляризованного континуума (PCM).

Оптимизированная геометрия соединений **1** и **2** характеризуется плоским строением. Вид граничных молекулярных орбиталей и энергии этих соединений представлены на рис. 3.

В обоих случаях высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) локализована большей частью на бензодиоксиновых фрагментах молекул, а на низшей вакантной молекулярной орбитали

(НВМО) электронная плотность смещена в сторону хинолиновых циклов.

В рассчитанных электронных спектрах поглощения соединений **1** и **2** (рис. 4, 5) присутствуют 3 основные полосы, обусловленные  $S_0 \rightarrow S_n$  электронными переходами.

Наиболее длинноволновые полосы (переходы  $S_0 \rightarrow S_1$ ) в обоих случаях относятся в основном к электронным переходам ВЗМО→НВМО, полосы  $S_0 \rightarrow S_2$  и  $S_0 \rightarrow S_3$  обусловлены переходами ВЗМО-1→НВМО, ВЗМО-2→НВМО и ВЗМО→НВМО+1.

Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными. Так, энергетический зазор между ВЗМО и НВМО в соединении **1** составляет 3.33 эВ, что на 0.86 эВ больше, чем в комплексе **2** (2.47 эВ). Это и определяет значительный bathochromic сдвиг полос поглощения в спектре комплекса **2** по сравнению с соединением **1**. В то же время энергетическая щель ВЗМО–НВМО в незамещенном 2-дифторборил-3-(хинолин-2-илметил)изоиндолин-1-оне составляет 2.50 эВ [15], что объясняет незначительное гипсохромное смещение максимумов полос в его спектре поглощения по сравнению со спектром комплекса **2**.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ полученных соединений выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS–O Analyzer (Thermo Fisher Scientific, США). Масс-спек-

тры (LDI-TOF, без матрицы) зарегистрированы на приборе Shimadzu Biotech AXIMA Confidence (Shimadzu Corporation, Япония), ИК спектры – на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, США) в области 400–4000 см<sup>-1</sup> в тонких пленках на стекле KRS-5. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц) и <sup>11</sup>B (160 МГц) записаны на приборе Bruker Avance-500 (Bruker Daltonics GmbH, Германия) в ДМСО-*d*<sub>6</sub>. В качестве реперного использован сигнал остаточных протонов растворителя при 2.50 м.д. для <sup>1</sup>H, для <sup>11</sup>B применяли BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O как внешний стандарт. Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Helios Zeta (Thermo Fisher Scientific, США), спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000 (Shimadzu Corporation, Япония) в кварцевых прямоугольных кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при 22°C. Для спектральных измерений использовали хлороформ квалификации “х.ч.” (Экос-1, Россия).

**1H-Бензо[5,6][1,4]диоксино[2,3-*f*]изоиндол-1,3(2H)-дион (3).** В раствор 0.3 г (13 ммоль) натрия в 50 мл бутан-1-ола вносили 1.0 г (4.2 ммоль) дибензо[*b*, *e*][1,4]диоксин-2,3-дикарбонитрила (4) и перемешивали 2 ч при температуре 50°C, после чего реакционную массу охлаждали и вносили в 100 мл 10%-ного раствора азотной кислоты. Через 30 мин выпавший осадок отфильтровывали, промывали 250 мл воды и сушили. Выход 1.0 г (92%). Серый порошок, малорастворим в этаноле, ДМФА, ДМСО. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 253 (100) [*M*]<sup>+</sup>. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 11.28 с (1H), 7.37 с (2H), 7.06–7.04 м (6H). Найдено, %: С 66.55; Н 2.81; N 5.48. C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 66.41; Н 2.79; N 5.53. *M* 253.04.

**(E, Z)-3-(Хинолин-2-илметил)-2,3-дигидро-1H-бензо[5,6][1,4]диоксино[2,3-*f*]изоиндол-1-он (1).** Смесь 0.8 г (3.1 ммоль) имида 3, 5.0 мл (37 ммоль) хинальдина и 0.25 г (3.1 ммоль) оксида цинка перемешивали при кипении 2 ч, охлаждали, выливали в 150 мл 5%-ного раствора соляной кислоты и выдерживали при перемешивании 1 ч, выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой до pH 7.0. Остаток растворяли в смеси хлороформа и этанола (1 : 1, по объему) и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck), элюируя смесью хлороформ–этанол (50 : 1, по объему). Соби-

рали основную желтую зону. Вещество сушили на воздухе при 100°C в течение 6 ч. Выход 0.84 г (70%). Желтый порошок, малорастворим в хлороформе, этаноле, ДМСО, ДМФА. Электронный спектр поглощения (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>макс.</sub>, нм (lgε): 405 (4.45), 385 (4.53), 369 (4.46). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 379 (100) [*M*+H]<sup>+</sup>. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 10.81 с (1H), 8.77 д (1H, *J* 8.2 Гц), 8.70 д (1H, *J* 8.3 Гц) 7.76 с (2H), 7.39–7.37 м (2H), 7.27 д (2H, *J* 8.4 Гц), 7.08–7.06 м (4H), 6.87 с (1H). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3382 (N–H), 3155 (C–H), 1689 (C=O), 1265 (C–O–C). Найдено, %: С 76.35; Н 3.90; N 7.22. C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 76.18; Н 3.73; N 7.40. *M* 378.10.

**(Z)-2-(Дифторборил)-3-(хинолин-2-илметил)-2,3-дигидро-1H-бензо[5,6][1,4]диоксино[2,3-*f*]изоиндол-1-он (2).** Раствор 0.8 г (2.1 ммоль) соединения 1, 1.0 мл (1.12 г, 8.0 ммоль) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O и 3.0 мл (30.0 ммоль) триэтиламина в 50 мл толуола кипятили 2 ч, охлаждали, прибавляли 50 мл хлороформа и вносили в 250 мл воды. Органический слой отделяли, многократно промывали водой, растворитель отгоняли. Остаток растворяли в смеси хлороформа и ацетона (1 : 1, по объему) и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck), элюируя смесью хлороформ–ацетон (25 : 1, по объему). Собирали основную (вторую) желто-оранжевую, сильно флуоресцирующую зону. Вещество сушили на воздухе при 100°C в течение 6 ч. Выход 0.55 г (61%). Желто-оранжевый порошок, малорастворим в хлороформе, этаноле, ДМСО, ДМФА. Электронный спектр поглощения (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>макс.</sub>, нм (lgε): 460 (4.87), 432 (4.83), 413 (4.63). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 465 (100) [*M*+K]<sup>+</sup>, 449 (20) [*M*+Na]<sup>+</sup>, 407 (15) [*M*-F]<sup>+</sup>. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 8.79 д (1H, *J* 8.4 Гц), 8.72 д (1H, *J* 8.4 Гц) 7.77 с (2H), 7.40–7.38 м (2H), 7.27 д (2H, *J* 8.2 Гц), 7.10–7.08 м (4H), 6.98 с (1H). Спектр ЯМР <sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 2.67 т (*J* 27 Гц). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3142 (C–H), 1720 (C=O), 1373 (N–B), 1288 (C–O–C), 1149 (B–F). Найдено, %: С 67.88; Н 3.14; N 6.48. C<sub>24</sub>H<sub>13</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 67.64; Н 3.07; N 6.57. *M* 426.10.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован новый лиганд – (E, Z)-3-(хинолин-2-илметил)-2,3-дигидро-1H-бензо[5,6][1,4]диоксино[2,3-*f*]изоиндол-1-он, на его основе получен несимметричный аналог BODIPY – (Z)-

2-(дифторборил)-3-(хинолин-2-илметилен)-2,3-дигидро-1*H*-бензо[5,6][1,4]диоксина[2,3-*f*]изоиндол-1-он. Лиганд обладает низким квантовым выходом флуоресценции (0.08) и значительным Стоксовым сдвигом (143 нм). Комплекс обладает плоским строением, не способен к таутомерным превращениям, поэтому демонстрирует умеренный Стоксов сдвиг (36 нм) и высокий относительный квантовый выход флуоресценции (0.72), что может быть востребовано при создании сенсоров для исследования биологических систем и устройств тонкопленочной электроники.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ» (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075–15–2021–671).

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024–0004).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Набасов Артем Алексеевич, ORCID:  
<https://orcid.org/0009-0006-2775-9289>

Румянцева Таисия Андреевна, ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0002-4110-0572>

Галанин Николай Евгеньевич, ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0001-6117-167X>

Баклагин Вячеслав Леонидович, ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0002-0060-1653>

Абрамова Марина Борисовна, ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0003-1721-3646>

Абрамов Игорь Геннадьевич, ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0002-8204-1660>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Treibs A., Kreuzer F.-H. *Lieb. Ann. Chem.* **1968**, *718*, 208–223. doi 10.1002/jlac.19687180119

- Loudet A., Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932. doi 10.1021/cr078381n
- Schmitt A., Hinkeldey B., Wild M., Jung G. *J. Fluoresc.* **2009**, *19*, 755–759. doi 10.1007/s10895-008-0446-7
- Молчанов Е.Е., Марфин Ю.С., Ксенофонтов А.А., Румянцев Е.В. *Изв. высш. учебн. завед. Хим. и хим. технол.* **2019**, *62*, 13–18. doi 10.6060/ivkkt.20196212.6017
- Parhi A.K., Kung M.-P., Ploessl K., Kung H.F. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3395–3399. doi 10.1016/j.tetlet.2008.03.130
- Liu H., Lu H., Zhou Z., Shimizu S., Li Z., Kobayashi N., Shen Z. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1713–1716. doi 10.1039/C4CC06704E
- Wu Y., Lu H., Wang S., Li Z., Shen Z. *J. Mater. Chem. C.* **2015**, *3*, 12281–12289. doi 10.1039/c5tc03084f
- Yu C., Fang X., Wu Q., Jiao L., Sun L., Li Z., So P.-K., Wong W.-Y., Hao E. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4588–4592. doi 10.1021/acs.orglett.0c00940
- Zhang X.F., Zhang G.Q., Zhu J. *J. Fluoresc.* **2019**, *29*, 407–416. doi 10.1007/s10895-019-02349-5
- Yue J., Wang N., Wang J., Tao Y., Wang H., Liu J., Zhang J., Jiao J., Zhao W. *Anal. Methods.* **2021**, *13*, 2908–2914. doi 10.1039/D1AY00740H
- Cao T., Gong D., Zheng L., Wang J., Qian J., Liu W., Cao Y., Iqbal K., Qin W., Iqbal A. *Anal. Chim. Acta.* **2019**, *1078*, 168–175. doi 10.1016/j.aca.2019.06.033
- He H., Lo P.-C., Yeung S.-L., Fong W.-P., Ng D.K.P. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4748–4750. doi 10.1039/C1CC10727E
- Gut A., Ciejka J., Makuszewski J., Majewska I., Brela M., Lapok L. *Spectrochim. Acta. A: Mol. Biomol. Spec.* **2022**, *271*, 120898. doi 10.1016/j.saa.2022.120898
- Duran-Sampedro G., Agarrabeitia A.R., Garcia-Moreno I., Gartzia-Rivero L., de la Moya S., Banuelos J., Lopez-Arbeloa I., Ortiz M.J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11382–11385. doi 10.1039/C5CC03408F
- Zhou Y., Xiao Y., Li D., Fu M., Qian X. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1571–1574. doi 10.1021/jo702265x
- Nabasov A.A., Koptyaev A.I., Usoltsev S.D., Rumyantseva T.A., Galanin N.E. *Macroheterocycles.* **2022**, *15*, 128–132. doi 10.6060/mhc224262g
- Abramov I.G., Smirnov A.V., Abramova M.B., Plakhtinsky V.V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2000**, *36*, 1062–1065. doi 10.1023/A:1002786015976
- Oliver S.W., Smith T.D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* **1987**, 1579–1582. doi 10.1039/P29870001579
- Brouwer A.M. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 2213–2228. doi 10.1351/PAC-REP-10-09-31

20. Suzuki K., Kobayashi A., Kaneko S., Takehira K., Yoshihara T., Ishida H., Shiina Y., Oishi S., Tobita S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9850–9860. doi 10.1039/B912178A
21. Becke A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652. doi 10.1063/1.464913
22. Slater J.C. *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385–390. doi 10.1103/PhysRev.81.385
23. Perdew J.P., Wang Y. *Phys. Rev. B.* **1992**, *45*, 13244–13249. doi 10.1103/PhysRevB.45.13244
24. Rappoport D., Furche F. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134105. doi 10.1063/1.3484283
25. Granovsky A.A. Firefly, V. 8.2.0 <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
26. Andrienko G.A. Chemcraft, V.1.8. <http://www.chemcraftprog.com>

## Synthesis and Luminescence Properties of (Z)-2-(Difluoroboryl)-3-(quinolin-2-ylmethylidene)-2,3-dihydro-1H-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-f]isoindol-1-one, a New Unsymmetrical BODIPY Analogue

A. A. Nabasov<sup>a</sup>, T. A. Rumyantseva<sup>a</sup>, N. E. Galanin<sup>a,\*</sup>, V. L. Baklagin<sup>b</sup>,  
M. B. Abramova<sup>b</sup>, and I. G. Abramov<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Ivanovo State University of Chemistry and Technology,  
prosp. Sheremetevskii, 7, Ivanovo, 153000 Russia*

<sup>b</sup> *Yaroslavl State Technical University, prosp. Moskovskii, 88, Yaroslavl, 150023 Russia  
\*e-mail: nik-galanin@yandex.ru*

The reaction of dibenzo[*b, e*][1,4]dioxin-2,3-dicarbonitrile with sodium butoxide in butanol followed by treatment with nitric acid gave 1*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*f*]isoindole-1,3(2*H*)-dione. Its condensation with quinaldine leads to the formation of (*E, Z*)-3-(quinolin-2-ylmethylene)-2,3-dihydro-1*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*f*]isoindol-1-one, which was treated with BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O in the presence of triethylamine in toluene to obtain a new unsymmetrical analog of BODIPY, (*Z*)-2-(difluoroboryl)-3-(quinolin-2-ylmethylene)-2,3-dihydro-1*H*-benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-*f*]isoindol-1-one. The complex exhibits a Stokes shift of 36 nm and a high relative fluorescence quantum yield (0.72). To support the experimental data, the results of DFT and TDDFT calculations are presented.

**Keywords:** BODIPY analogs, boron complexes, quinaldine, substituted phthalimide, spectral-luminescent properties