

4,7-БИС(ОКТИЛОКСИ)-3-(ХИНОЛИН-2-ИЛМЕТИЛЕН)-ИЗОИНДОЛИН-1-ОН И ЕГО БОРФТОРИДНЫЙ КОМПЛЕКС. СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. А. А. Набасов^{1,*}, Т. А. Румянцева¹, В. В. Александрыйский¹, Н. Е. Галанин¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия
*e-mail: kolosaner@mail.ru

Поступило в редакцию 27 октября 2023 г.

После доработки 8 ноября 2023 г.

Принято к печати 12 ноября 2023 г.

Взаимодействием 3,6-бис(октилокси)фталонитрила с бутилатом лития в бутаноле с последующей обработкой соляной кислотой получен 4,7-бис(октилокси)изоиндолин-1,3-дион. Его конденсация с хинальдином в присутствии оксида цинка приводит к образованию (*E,Z*)-4,7-бис(октилокси)-3-(хинолин-2-илметилена)изоиндолин-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)-4,7-бис(октилокси)-3-(хинолин-2-илметилена)изоиндолин-1-он. Комплекс имеет стоксов сдвиг 25 нм и высокий относительный квантовый выход флуоресценции (0.68). Для подтверждения экспериментальных данных выполнены квантово-химические расчеты.

Ключевые слова: аналоги BODIPY, комплексы бора, хинальдин, замещенный фталимид, спектрально-люминесцентные свойства

DOI: 10.31857/S0044460X23120065, **EDN:** OBDCTW

В последние годы красители BODIPY стали ценной категорией люминофоров для применения в различных технологиях благодаря их уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокий квантовый выход флуоресценции, интенсивное поглощение с высоким молярным коэффициентом экстинкции, отличная фотохимическая и термическая стабильность, легкая структурная модификация и хорошая растворимость в органических средах [1–5]. Эти свойства красителей BODIPY делают их важным классом хромофоров для применения в нелинейной оптике [6], сенситивизированных красителями солнечных элементах [7], хемосенсорах [8], фотодинамической терапии [9] и других областях.

Не меньший интерес представляют несимметричные аналоги BODIPY. Понижение симметрии ядра флуорофора приводит к значительным изменениям свойств красителей, в том числе к уменьшению π - π -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 [10–12] и увеличению времени жизни флуоресценции [13]. Свойства этих соединений позволяют использовать их в качестве сенсоров на цистеин [14] и фосген [15], фотосенсибилизаторов [16], флуорофоров для исследования биологических систем [17], в оптических технологиях [18] и в других областях.

Схема 1.

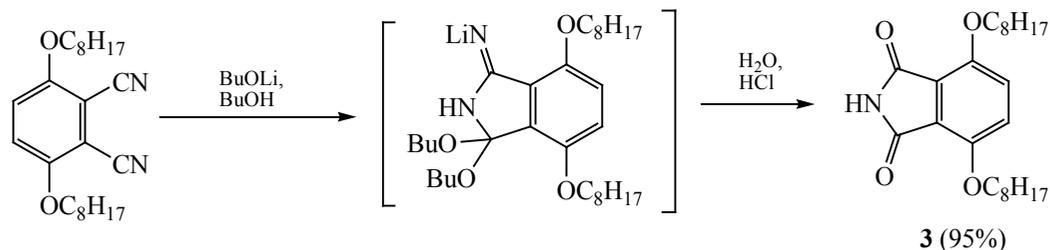
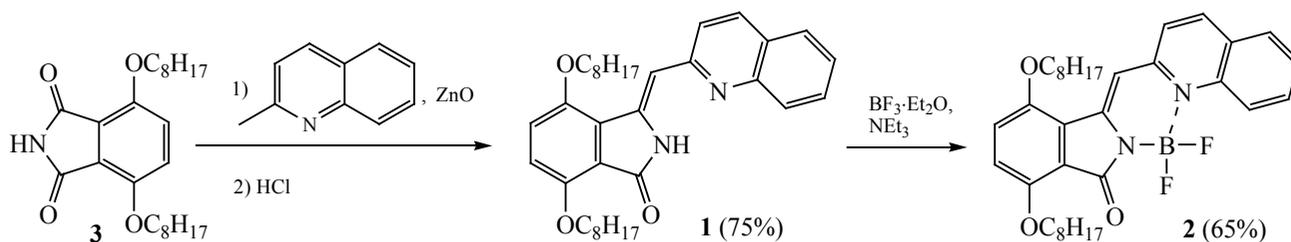


Схема 2.



К числу несимметричных аналогов BODIPY относятся комплексы бора на основе продуктов конденсации фталимидов с хиналидином, например, 2-дифторборил-3-(хинолин-2-илметил)изоиндолин-1-он [19, 20] и его феноксизамещенные [21], которые обладают интенсивной флуоресценцией и высокой фоточувствительностью в тонких пленках, что делает их перспективными материалами для устройств тонкопленочной электроники. Очевидно, что изменение характера заместителей и их положения приведет к изменению физико-химических свойств красителей, исследование которых представляется актуальной задачей. В этой связи, в настоящей работе осуществлен синтез (*E,Z*)-4,7-бис(октилокси)-3-(хинолин-2-илметил)изоиндолин-1-она **1**, комплекса бора на его основе – (*Z*)-2-(дифторборил)-4,7-бис(октилокси)-3-(хинолин-2-илметил)изоиндолин-1-она **2** – и исследованы их физико-химические свойства.

В качестве исходного соединения для синтеза соединения **1** использовали 4,7-бис(октилокси)изоиндолин-1,3-дион **3**. Он получен взаимодействием синтезированного по известной методике [22] 3,6-бис(октилокси)фталонитрила с бутилатом лития в бутаноле с последующим гидролизом в кислой среде в соответствии со схемой 1.

Выход имида **3** составил 95%, он представляет собой вещество светло-желтого цвета, растворимое в широком ряду органических растворителей. В его масс-спектре отмечен сигнал молекулярного иона при 403.58 Да. В спектре ЯМР ¹H, измеренном в CDCl₃, присутствуют семь сигналов, характеризующих резонанс протона имидной группы, протонов бензольного кольца и алифатических заместителей. Спектр ЯМР ¹³C содержит сигналы атомов углерода как фталимидного цикла в области 166–119 м. д., так и октильных групп (70–14 м. д.).

Нагревание смеси имида **3** и оксида цинка в избытке хиналидина при кипении в течение 2 ч с последующей обработкой соляной кислотой приводит к образованию соединения **1**, которое при кипячении с BF₃·Et₂O в присутствии триэтиламина в толуоле образует комплекс **2** (схема 2).

Выход соединения **1** после выделения и хроматографической очистки составил 75%. Оно представляет собой вещество желтого цвета, хорошо растворимое в неполярных органических растворителях. Комплекс **2** также очищали хроматографированием, его выход достигает 65%. Он является веществом желто-оранжевого цвета, также растворимыми в различных органических раство-

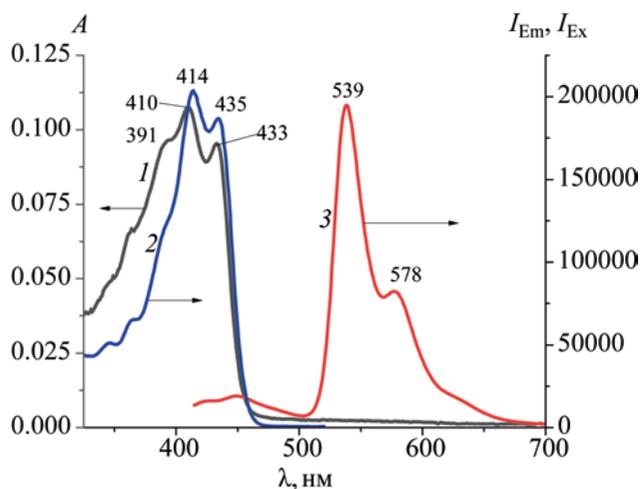


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (1), возбуждения (2) и флуоресценции (λ_{ex} 415 нм) (3) соединения **1** в хлороформе.

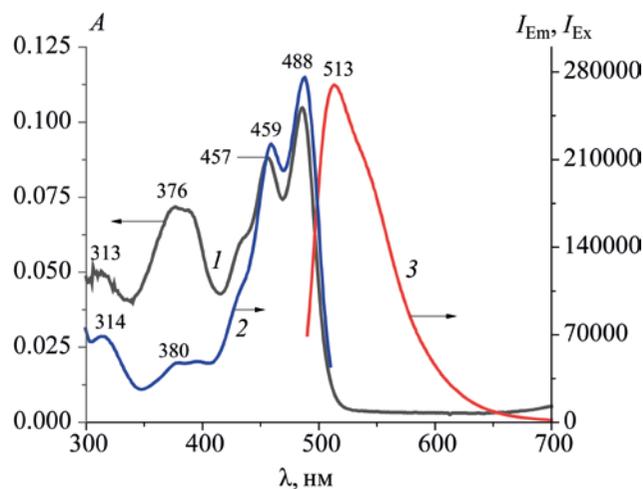


Рис. 2. Электронные спектры поглощения (1), возбуждения (2) и флуоресценции (λ_{ex} 490 нм) (3) соединения **2** в хлороформе.

рителях, обладающим сильной флуоресценцией в растворах.

Состав и строение соединений **1** и **2** подтверждали данными элементного анализа, масс-спектрометрии MALDI-TOF и спектроскопии ЯМР. В масс-спектре лиганда **1** основным является сигнал иона $[M + H]^+$, m/z 529.74, кроме него присутствует сигнал при 567.69, соответствующий аддукту $[M + K]^+$. В масс-спектре комплекса **2** обнаружены сигналы ионов $[M - F]^+$ и $[M + Na]^+$ с m/z 559.37 и 601.55 соответственно. В спектре ЯМР ^1H соединения **1** в наиболее слабом поле обнаруживается сигнал протона группы NH в виде синглета при 11.53 м. д., сигналы протона в мезо-положении в виде двух синглетов находятся при 6.93 и 6.91 м. д. В более сильном поле присутствует ряд мультиплетов, соответствующих резонансу протонов заместителей. В спектре ЯМР ^1H комплекса **2** сигнал протона группы NH отсутствует, а сигнал протона в мезо-положении сдвигается в сильное поле до 6.55 м. д. и имеет вид синглета. Расщепление сигнала протона в мезо-положении в спектре соединения **1**, как и расщепление на два дублета сигнала протона в положении 4 хинолинового цикла, может свидетельствовать о существовании **1** в виде *E*- и *Z*-изомеров, причем такая изомерия невозможна для комплекса **2**. В целом, положение сигналов в спектрах ЯМР при комплексообразовании изменяется незначительно. Спектр ЯМР ^{11}B

соединения **2** представляет собой слабо разрешенный триплет при 2.71 м. д. с КССВ 20 Гц. Спектры ЯМР ^{13}C также подтверждают строение соединений **1** и **2**.

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

Спектр поглощения соединения **1** (рис. 1, 1) характеризуется полосами с максимумами при 433, 414 и 391 нм. Его спектр возбуждения (рис. 1, 2) по характеру и положению полос близок к спектру поглощения незамещенного 3-(хинолин-2-илметил)-изоиндолин-1-она [20] введение двух алкоксильных заместителей приводит к батохромному смещению максимумов полос поглощения в среднем на 32 нм. В спектре флуоресценции (λ_{ex} 415 нм) (рис. 1, 3) наблюдается весьма значительный Stokes shift (129 нм), что связано с большим числом степеней свободы молекулы и значительными потерями энергии при внутренней конверсии.

Комплексообразование соединения **1** с бором приводит к существенному изменению его электронно-оптических свойств, заключающемуся в батохромном сдвиге полос в электронном спектре поглощения (рис. 2, 1) и в спектре возбуждения (рис. 2, 2) комплекса **2** на 45 – 53 нм. Спектр флу-

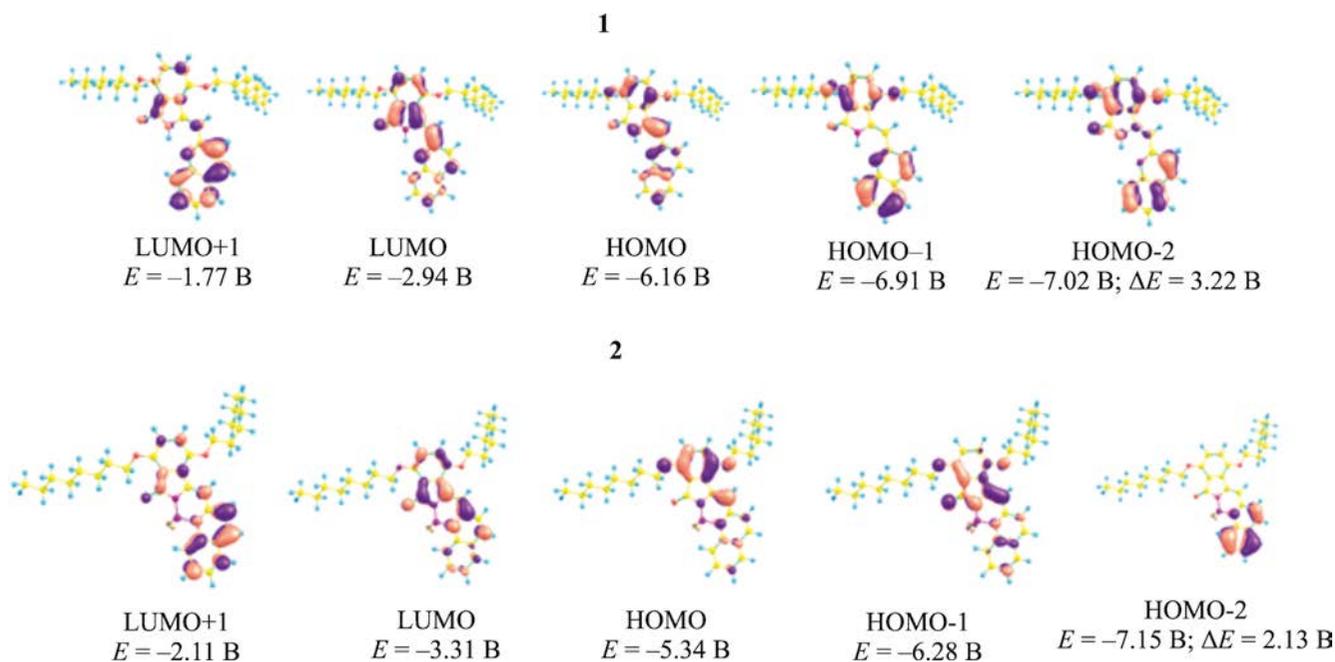


Рис. 3. Формы и энергии граничных орбиталей (эВ) соединений **1** и **2**. $\Delta E = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НВМО}}$

оресценции комплекса (рис. 2, 3) характеризуется полосой с максимумом при 513 нм. Поскольку при комплексообразовании число степеней свободы молекулы сокращается из-за невозможности $E-Z$ -таутомерии, то стоков сдвиг уменьшается и составляет 25 нм. Относительные квантовые выходы флуоресценции в растворе хлороформа, рассчитанные по известному методу [23], с использованием сульфата хинина в качестве стандарта (Φ_F 0.60 в 0.05 М. H_2SO_4) [24], для соединений **1** и **2** составили 0.18 и 0.68 соответственно.

Для исследования влияния структурной модификаций на спектральные свойства соединений **1** и **2** выполнена оптимизация геометрии их основных состояний методом DFT с использованием функционала B3LYP [25] и базисного набора def2-TZVP [26] с полной оптимизацией геометрических параметров. Расчеты проводили при помощи программного комплекса Firefly 8.2.0 [27]. Построение начальных геометрий, обработка и представление результатов выполнены с использованием программного комплекса Chemcraft [28]. Значения энергий электронных переходов из основного в ближайшие возбужденные состояния и силы осцилляторов вычислены методом TD-DFT

(B3LYP/def2-TZVP) с учетом влияния растворителя (хлороформа) в модели поляризованного континуума (PCM).

Оптимизированные геометрии соединений **1** и **2** характеризуются плоским строением хромофоров. Вид их граничных молекулярных орбиталей и их энергии представлены на рис. 3.

В рассчитанных электронных спектрах поглощения соединений **1** и **2** (рис. 4, 5) присутствуют несколько основных полос, обусловленных $S_0 \rightarrow S_n$ электронными переходами. Наиболее длинноволновые полосы (переходы $S_0 \rightarrow S_1$) в обоих случаях относятся, в основном, к электронным переходам $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$, полосы $S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_3$ обусловлены переходами $\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO}$ и $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO+1}$.

Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными. Так, энергетический зазор между HOMO и LUMO в соединении **1** составляет 3.22 эВ, что на 1.09 эВ больше, чем в комплексе **2** (2.13 эВ). Это и определяет значительный bathochromный сдвиг полос поглощения в спектре комплекса **2** по сравнению с соединением **1**. Как показано ранее, энергетическая щель HOMO –

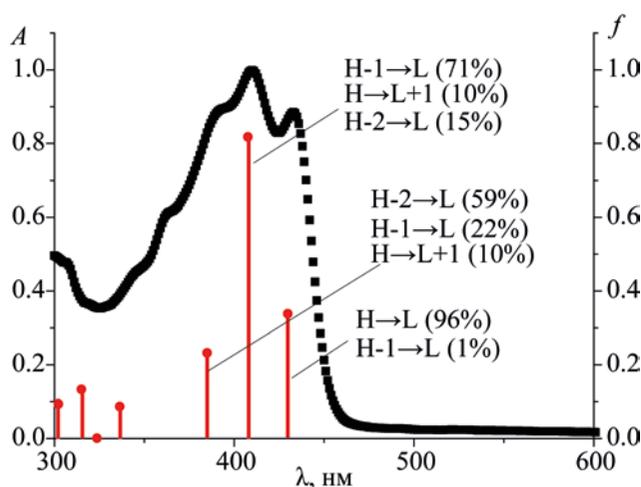


Рис. 4. Электронный спектр поглощения соединения **1** в хлороформе в сравнении с теоретическим. f – сила осциллятора, Н – НОМО, L – LUMO.

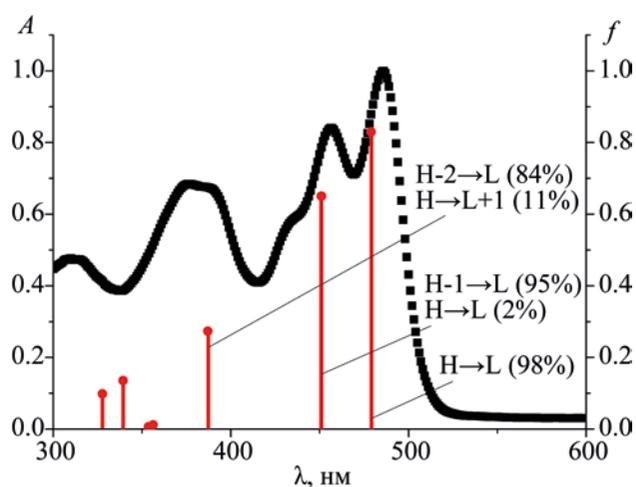


Рис. 5. Электронный спектр поглощения соединения **2** в хлороформе в сравнении с теоретическим. f – сила осциллятора, Н – НОМО, L – LUMO.

LUMO в незамещенном 2-дифторборил-3-(хинолин-2-илметилени)изоиндолин-1-оне составляет 2.50 эВ [19]. Это объясняет значительное (32 нм) гипсохромное смещение максимумов полос в его спектре поглощения по сравнению со спектром комплекса **2**.

Таким образом, синтезирован новый лиганд – (*E,Z*)-4,7-бис(октилокси)-3-(хинолин-2-илметилени)изоиндолин-1-он, на его основе получен несимметричный аналог BODIPY – (*Z*)-2-(дифторборил)-4,7-бис(октилокси)-3-(хинолин-2-илметилени)изоиндолин-1-он. Лиганд обладает низким квантовым выходом флуоресценции (0.18) и значительным стоксовым сдвигом (129 нм). Комплекс не способен к таутомерным превращениям, поэтому демонстрирует умеренный Стоксов сдвиг (25 нм) и высокий относительный квантовый выход флуоресценции (0.68), что может быть востребовано при создании сенсоров для исследования биологических систем и устройств тонкопленочной электроники.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer (Thermo Fisher Scientific, США). Масс-спектры (MALDI-TOF, матрица – 2,5-дигидроксибензойная кислота) зарегистрированы на приборе Shimadzu Biotech

AXIMA Confidence (Shimadzu Corporation, Япония). ИК спектры сняты на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, США) в области 400–4000 cm^{-1} в тонких пленках на стекле KRS-5. Спектры ЯМР ^1H (500.17 МГц), ^{13}C (125.77 МГц) и ^{11}B (160.47 МГц) записаны на приборе Bruker Avance-500 (Bruker AXS Inc., США) в CDCl_3 . Для спектров ЯМР ^{11}B применяли $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ как внешний стандарт. Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Helios Zeta (Thermo Fisher Scientific, США). Спектры флуоресценции записаны на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000 (Shimadzu Corporation, Япония) в кварцевых прямоугольных кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при 23°C. Для спектральных измерений использовали хлороформ квалификации ХЧ (Экос-1, Россия).

4,7-Бис(октилокси)изоиндолин-1,3-дион (3). К раствору 0.1 г (14 ммоль) лития в 30 мл бутан-1-ола добавляли 1.0 г (2.6 ммоль) 3,6-бис(октилокси)фталонитрила. Смесь перемешивали 3 ч при 90°C, после вносили в 100 мл 10%-ного раствора соляной кислоты, кипятили 1 ч и охлаждали. Осадок отфильтровывали, промывали 250 мл воды и сушили. Выход 1.0 г (95%), светло-желтый порошок, растворим в хлороформе, бензоле, ДМФА, ДМСО. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.85 с (1H), 7.18 с (2H), 4.13 т (4H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 1.88–1.82 м (4H),

1.50–1.47 м (4Н), 1.33–1.27 м (16Н), 0.89 т (6Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 166.30, 150.40, 121.73, 119.24, 69.99, 31.80, 29.71, 29.20, 28.83, 25.80, 22.66, 14.11. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 403.58 (100) $[M]^+$. Найдено, %: С 71.65; Н 9.31; N 3.35. $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 71.43; Н 9.24; N 3.47. M 403.27.

(E,Z)-4,7-Бис(октилокси)-3-(хинолин-2-илметиленизоиндолин-1-он (1). Смесь 0.8 г (2.0 ммоль) имида **3**, 5.0 мл (5.29 г, 37.0 ммоль) хинальдина и 0.25 г (3.1 ммоль) оксида цинка перемешивали при кипении 2 ч, охлаждали, выливали в 150 мл 10%-ного раствора соляной кислоты и выдерживали при перемешивании 1 ч. Осадок отфильтровывали и промывали водой до pH 7. Остаток растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck), элюируя хлороформом. Собирали основную желтую зону. Вещество сушили на воздухе при 80°C в течение 6 ч. Выход 0.79 г (75%), желтый порошок, растворим в хлороформе, бензоле, ДМСО, ДМФА. Электронный спектр поглощения, λ_{max} , нм ($I_{\text{г}}$): 433 (4.41), 410 (4.52). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 11.53 с (1Н), 8.14 д (0.5Н, $^3J_{\text{HH}}$ 6.2 Гц), 8.07 д (0.5Н, $^3J_{\text{HH}}$ 6.0 Гц), 7.77–7.70 м (2Н), 7.50–7.47 м (1Н), 7.32–7.30 м (1Н), 7.16 с (2Н), 7.03–6.98 м (1Н), 6.92 д (1Н, $^3J_{\text{HH}}$ 6.0 Гц), 4.13 т (4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 1.95–1.84 м (4Н), 1.49–1.47 м (4Н), 1.33–1.29 м (16Н), 0.90 т (6Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 167.36, 166.22, 156.72, 150.96, 150.38, 149.36, 147.82, 138.63, 136.23, 129.92, 128.89, 127.43, 126.05, 123.36, 121.69, 119.23, 116.61, 115.57, 106.15, 69.97, 68.74, 31.81, 29.21, 28.84, 26.38, 25.81, 22.67, 14.13. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 567.69 (23) $[M + K]^+$, 529.74 (100) $[M + H]^+$. Найдено, %: С 77.66; Н 8.44; N 5.21. $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 77.24; Н 8.39; N 5.30. M 528.34.

(Z)-2-(Дифторборил)-4,7-бис(октилокси)-3-(хинолин-2-илметиленизоиндолин-1-он (2). Раствор 0.6 г (1.1 ммоль) соединения **1**, 1.0 мл (1.12 г, 8.0 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и 3.0 мл (30.0 ммоль) триэтиламина в 50 мл толуола кипятили 2 ч, затем охлаждали, добавляли 50 мл хлороформа и вносили в 250 мл воды. Органический слой отделяли, многократно промывали водой, растворитель отгоняли. Остаток растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck), элюируя хлороформом.

Собирали основную (вторую) желто-оранжевую, сильно флуоресцирующую зону. Вещество сушили на воздухе при 80°C в течение 6 ч. Выход 0.43 г (65%), желто-оранжевый порошок, растворим в хлороформе, бензоле, ДМСО, ДМФА. Электронный спектр поглощения, λ_{max} , нм ($I_{\text{г}}$): 487 (4.85), 457 (4.82), 376 (4.68). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 8.00–7.96 м (2Н), 7.78–7.63 м (2Н), 7.49 т (1Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.4 Гц), 7.16 с (2Н), 6.95 т (1Н, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8 Гц), 6.55 с (1Н), 4.10 т (4Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 1.87–1.81 м (4Н), 1.49–1.46 м (4Н), 1.33–1.28 м (16Н), 0.88 т (6Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 169.34, 166.35, 153.12, 151.06, 150.36, 149.70, 147.41, 141.17, 140.61, 136.50, 132.31, 128.49, 126.69, 122.81, 121.71, 119.20, 117.17, 106.18, 97.69, 69.95, 68.77, 31.80, 29.20, 28.81, 26.40, 25.79, 22.66, 14.12. Спектр ЯМР ^{11}B , δ_{B} , м. д.: 2.71 т (J 20.0 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 601.55 (15) $[M + \text{Na}]^+$, 559.37 (100) $[M - \text{F}]^+$. Найдено, %: С 70.95; Н 7.55; N 4.77. $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 70.83; Н 7.52; N 4.86. M 576.33.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Александрыйский Виктор Вениаминович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7986-6573>

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

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение научно-исследовательской работы (тема № FZZW-2020-0010) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (соглашение № 075-15-2021-671).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ziessel R., Ulrich G., Harriman A.* // *New J. Chem.* 2007. Vol. 31. N 4. P. 496. doi 10.1039/B617972J
2. *Loudet A., Burgess K.* // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. N 11. P. 4891-4932. doi 10.1021/cr078381n
3. *Schmitt A., Hinkeldey B., Wild M., Jung G.* // *J. Fluoresc.* 2009. Vol. 19. N 4. P. 755-758. doi 10.1007/s10895-008-0446-7
4. *Молчанов Е.Е., Марфин Ю.С., Ксенофонов А.А., Румянцев Е.В.* // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 2019. Т. 62. № 12. С. 13. doi 10.6060/ivkkt.20196212.6017.
5. *Parhi A.K., Kung M.-P., Ploessl K., Kung H.F.* // *Tetrahedron Lett.* 2008. Vol. 49. N 21. P. 3395. doi 10.1016/j.tetlet.2008.03.130
6. *Wang H.-Q., Ye J.-T., Zhang Y., Zhao Y.-Y., Qiu Y.-Q.* // *J. Mater. Chem. (C).* 2019. Vol. 7. N 25. P. 7531. doi 10.1039/C9TC01750J
7. *Squeo B.M., Ganzer L., Virgili T., Pasini M.* // *Molecules.* 2021. Vol. 26. N 1. Article no. 153. doi 10.3390/molecules26010153
8. *Raveendran A.V., Sankeerthana P.A., Jayaraj A., Chinna Ayya Swamy P.* // *Res. Chem.* 2022. Vol. 4. Article no. 100297. doi 10.1016/j.rechem.2022.100297
9. *Malacarne M.C., Gariboldi M.B., Caruso E.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. Vol. 23. N 17. Article no. 10198. doi 10.3390/ijms231710198
10. *Liu H., Lu H., Zhou Z., Shimizu S., Li Z., Kobayashi N., Shen Z.* // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. N 9. P. 1713. doi 10.1039/C4CC06704E
11. *Wu Y., Lu H., Wang S., Li Z., Shen Z.* // *J. Mater. Chem. (C).* 2015. Vol. 3. N 47. P. 12281. doi 10.1039/c5tc03084f
12. *Yu C., Fang X., Wu Q., Jiao L., Sun L., Li Z., So P.-K., Wong W.-Y., Hao E.* // *Org. Lett.* 2020. Vol. 22. N 12. P. 4588. doi 10.1021/acs.orglett.0c00940
13. *Zhang X.F., Zhang G.Q., Zhu J.* // *J. Fluoresc.* 2019. Vol. 29. N 1. P. 407. doi 10.1007/s10895-019-02349-5
14. *Yue J., Wang N., Wang J., Tao Y., Wang H., Liu J., Zhang J., Jiao J., Zhao W.* // *Anal. Meth.* 2021. Vol. 13. N 26. P. 2908. doi 10.1039/D1AY00740H
15. *Cao T., Gong D., Zheng L., Wang J., Qian J., Liu W., Cao Y., Iqbal K., Qin W., Iqbal A.* // *Anal. Chim. Acta.* 2019. Vol. 1078. P. 168. doi 10.1016/j.aca.2019.06.033
16. *He H., Lo P.-C., Yeung S.-L., Fong W.-P., Ng D.K.P.* // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. N 16. P. 4748. doi 10.1039/C1CC10727E
17. *Gut A., Ciejka J., Makuszcwski J., Majewska I., Brela M., Łapok Ł.* // *Spectrochim. Acta (A).* 2022. Vol. 271. Article no. 120898. doi 10.1016/j.saa.2022.120898
18. *Duran-Sampedro G., Agarrabeitia A.R., Garcia-Moreno I., Gartzia-Rivero L., de la Moya S., Bañuelos J., López-Arbeloa Í., Ortiz M.J.* // *Chem. Commun.* 2015, Vol. 51. N 57. P. 11382. doi 10.1039/C5CC03408F
19. *Zhou Y., Xiao Y., Li D., Fu M., Qian X.* // *J. Org. Chem.* 2008. Vol. 73. N 4. P. 1571. doi 10.1021/jo702265x
20. *Nabasov A.A., Koptyaev A.I., Usoltsev S.D., Rummyantseva T.A., Galanin N.E.* // *Macrocyclics.* 2022. Vol. 15. N 2. P. 128. doi 10.6060/mhc224262g
21. *Nabasov A.A., Rummyantseva T.A., Koptyaev A.I., Galanin N.E.* // *Dyes Pigm.* 2023. Vol. 219. Article no. 111523. doi 10.1016/j.dyepig.2023.111523
22. *Галанин Н.Е., Шапошников Г.П.* // *ЖОХ.* 2012. Т. 82. № 10. С. 1736; *Galanin N.E., Shaposhnikov G.P.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. Vol. 82. N 10. P. 1734. doi 10.1134/S1070363212100179
23. *Brouwer A.M.* // *Pure Appl. Chem.* 2011. Vol. 83. N 12. P. 2213. doi 10.1351/PAC-REP-10-09-31
24. *Suzuki K., Kobayashi A., Kaneko S., Takehira K., Yoshihara T., Ishida H., Shiina Y., Oishi S., Tobita S.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. Vol. 11. N 42. P. 9850. doi 10.1039/B912178A
25. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
26. *Rappoport D., Furche F.* // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 133. N 13. Article no. 134105. doi 10.1063/1.3484283
27. *Granovsky A.A.* Firefly, V. 8.2.0. <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
28. *Andrienko G.A.* Chemcraft, V.1.8. <http://www.chemcraftprog.com>

4,7-(Bis(octyloxy)-3-(quinoline-2-ylmethylene)isoindoline-1-one and Its Boronfluoride Complex. Synthesis and Spectral-Luminescent Properties

A. A. Nabasov^{a,*}, T. A. Rumyantseva^a, V. V. Aleksandriiskii^a, and N. E. Galanin^a

^a *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

^{*}*e-mail: kolosaner@mail.ru*

Received October 27, 2023; revised November 8, 2023; accepted November 12, 2023

4,7-Bis(octyloxy)isoindoline-1,3-dione was obtained by reacting 3,6-bis(octyloxy)phthalonitrile with sodium butoxide in butanol, followed by treatment with hydrochloric acid. Its condensation with quinaldine in the presence of zinc oxide leads to the formation of (*E,Z*)-4,7-bis(octyloxy)-3-(quinolin-2-ylmethylene)isoindolin-1-one, which was treated with $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in the presence of triethylamine in toluene to give a new unsymmetrical analogue of BODIPY – (*Z*)-2-(difluoroboryl)-4,7-bis(octyloxy)-3-(quinolin-2-ylmethylene)isoindolin-1-one. The complex exhibits a Stokes shift of 25 nm and a high relative fluorescence quantum yield (0.68). To support the experimental data, DFT and TD-DFT calculations were performed.

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