

# СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА *трет*-БУТИЛЗАМЕЩЕННОГО ТРИИЗОИНДОДИМЕТЕНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С БОРОМ

© 2021 г. А. И. Коптяев, Т. А. Румянцева, Д. В. Тюрин, В. Е. Майзлиш,  
В. В. Александрійский, Н. Е. Галанин\*

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
Россия, 153000 Иваново, просп. Шереметевский, 7  
\*e-mail: nik-galanin@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.04.2021 г.

После доработки 12.04.2021 г.

Принята к публикации 16.04.2021 г.

Нагревание 4-*трет*-бутилфталимида с ацетатом цинка приводит к образованию смеси нескольких соединений. После обработки смеси серной кислотой из нее выделен 5(6)-*трет*-бутил-3-{[5(6)-*трет*-бутил-3-{[5(6)-*трет*-бутил-1-гидрокси-1-метил-1*H*-изоиндол-3-ил]метилен}изоиндолин-1-илиден]-метил}-1*H*-изоиндол-1-он. При его взаимодействии с  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  в о-ксилоле образуются 2 комплекса бора – 5(6)-*трет*-бутил-3-{[5(6)-*трет*-бутил-3-{[5(6)-*трет*-бутил-1-гидрокси-1-метил-1*H*-изоиндол-3-ил]метилен}-2-(дифторборил)изоиндолин-1-илиден]метил}-1*H*-изоиндол-1-он и 5(6)-*трет*-бутил-3-{[2(3),11(12)-ди-*трет*-бутил-7-фтор-5-метил-5*H*-5,15-(азено)бензо[7,8][1,3,2]-оксазаборино[4,3-*a*]изоиндол-9(7*H*)-илиден]метил}-1*H*-изоиндол-1-он. Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии. Сделано предположение о возможности *E,Z*-таутомерии полученных соединений. Изучены их спектрально-люминесцентные свойства. Относительные квантовые выходы флуоресценции закономерно увеличиваются при уменьшении числа степеней свободы молекул. На основании расчетов энергий вертикальных переходов методом TDDFT с использованием функционала SPW91LDA и базисного набора def2-TZVP сделан вывод о преобладании в растворах соединений определенных таутомерных форм.

**Ключевые слова:** триизоиндодиметен, комплексы бора, спектральные свойства, флуоресценция, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0514749221100074

## 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 ярко-

сти [3–5], что позволяет использовать их в сенсорике [6], фотовольтаике [7], нелинейной оптике [8] и других областях.

Важной задачей модификации BODIPY является расширение их ароматической системы с целью длинноволнового смещения максимума поглощения красителя либо в зону «терапевтического окна», либо в ближнюю ИК область (660–800 нм). Этот спектральный диапазон представляет наибольший интерес как для фотодинамической тера-

пии (ФДТ) онкологических заболеваний [9], так и для изготовления устройств OLED [10].

Расширения системы сопряжения можно достичь бензоаннелированием 2 пиррольных фрагментов BODIPY, что приводит к батохромному смещению максимума поглощения красителя в среднем на 60–80 нм [11, 12]. Можно ожидать, что увеличение количества изоиндольных фрагментов до 3 приведет к еще большему расширению системы сопряжения и, как следствие, к дальнейшему батохромному сдвигу полос поглощения.

Известно, что при темплатном синтезе тетрабензопорфиринов реакцией фталимидов с ацетатами металлов в качестве промежуточных продуктов образуются, в числе прочих, нециклические трехзвенные продукты конденсации – триизоиндодиметены [13, 14]. Они могут быть использованы в качестве структурных блоков для получения низкосимметричных тетрабензопорфиринов [14], однако свойства этих соединений исследованы лишь в малой степени, а информации об их комплексах с бором в литературе нами не обнаружено. В этой связи целью настоящей работы явился синтез высокорастворимого *трет*-бутилзамещенного триизоиндодиметена и комплексов бора на его основе и исследование спектральных свойств синтезированных соединений экспериментальными и теоретическими (TDDFT) методами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Конденсацию 4-*трет*-бутилфталимида (1) с ацетатом цинка проводили сплавлением смеси компонентов при температуре 245°C в течение 1 ч. При этом образуется несколько веществ, обладающих высокой растворимостью в органических растворителях. Из смеси, после обработки ее серной кислотой, колоночной хроматографией были выделены 3 соединения – известные 5(6)-*трет*-бутил-3-{[5(6)-*трет*-бутил-1-гидрокси-1-метил-1*H*-изоиндол-3-ил]метилен}изоиндолин-1-он (2) [15] (выход 15%) и тетра(4-*трет*-бутилбензо)порфирин (4) [16] (выход 3%), а также целевой продукт – ранее неизвестный 5(6)-*трет*-бутил-3-{[5(6)-*трет*-бутил-3-{[5(6)-*трет*-бутил-1-гидрокси-1-метил-1*H*-изоиндол-3-ил]метилен}изоиндолин-1-илиден]метил}-1*H*-изоиндол-1-он (3) (выход 30%) (схема 1).

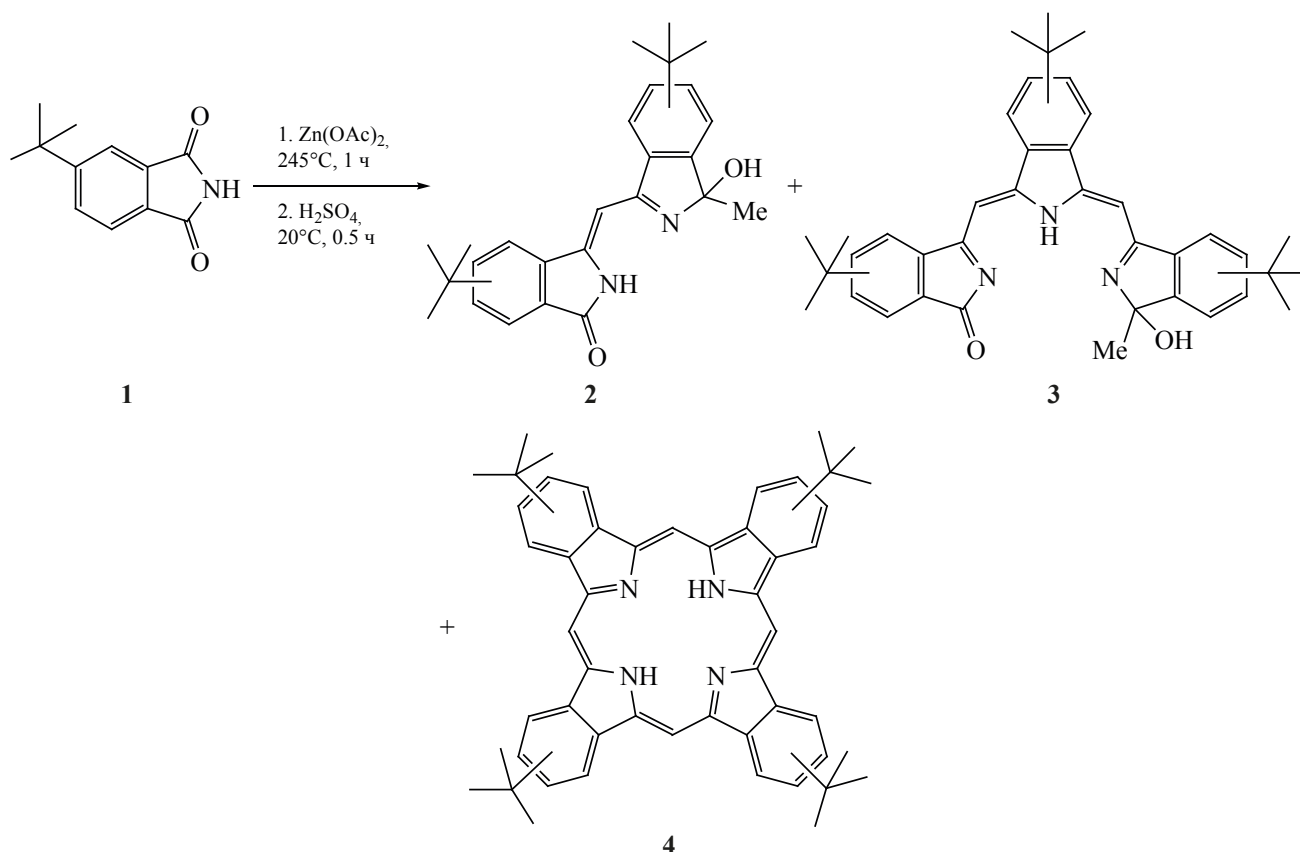
Соединение 3 было использовано для получения комплексных соединений с бором. Синтез комплексов осуществляли взаимодействием соединения 3 с  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  в присутствии триэтиламина в *о*-ксилоле при кипении в течение 4 ч. Как было установлено, при этом образуются 2 соединения – 5(6)-*трет*-бутил-3-{[5(6)-*трет*-бутил-3-{[5(6)-*трет*-бутил-1-гидрокси-1-метил-1*H*-изоиндол-3-ил]метилен}-2-(дифторборил)изоиндолин-1-илиден]метил}-1*H*-изоиндол-1-он (5) с выходом 50% и продукт его дегидрофторирования, 5(6)-*трет*-бутил-3-{[2(3),11(12)-ди-*трет*-бутил-7-фтор-5-метил-5*H*-5,15-(азено)бензо[7,8][1,3,2]оксазаборино[4,3-*a*]изоиндол-9(7*H*)-илиден]метил}-1*H*-изоиндол-1-он (6) с выходом около 30% (схема 2).

Смесь соединений была разделена колоночной хроматографией. Соединение 5 является веществом фиолетового цвета, а комплекс 6 – зеленого. Состав и строение соединений 3, 5, 6 подтверждали комплексом физико-химических методов анализа.

В масс-спектрах соединений 3, 5, 6 (LDI-TOF, режим регистрации отрицательных ионов) присутствуют интенсивные сигналы ионов  $[M - H]^-$  с  $m/z$  соответственно 584.24, 632.14 и 612.71 Да, изотопное распределение которых весьма близко к теоретическому.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения 3 наблюдаются мультиплеты в областях 8.12–7.53 и 1.50–1.38 м.д. с интегральной интенсивностью 1:3, характеризующие соответственно резонанс протонов бензольных колец и *трет*-бутильных групп. Резонанс протона группы N–H проявляется в виде 3 синглетов при 11.08, 10.79 и 10.68 м.д. Такое расщепление сигнала может свидетельствовать о существовании соединения 3 в растворе в виде 3 таутомерных форм, отличающихся геометрическим строением (*Z,Z*-, *E,Z*- и *E,E*-таутомеры). Очевидно, что различные таутомеры соединения 3 будут обладать различными, хотя и близкими, спектральными характеристиками. Сложный характер сигналов протонов бензольных колец обусловлен как наличием таутомеров, так и изомеров положения *трет*-бутильных групп. Сигналы в областях 7.47–7.42 и 6.73–6.65 м.д. характеризуют резонанс 2 протонов в *мезо*-положениях соединения 3, уширенный сигнал при 1.89–1.81 м.д. соответствует резонансу

Схема 1



протона гидроксигруппы, а мультиплет при 0.87–0.77 м.д. – резонансу 3 протонов метильной группы. Спин-спиновое взаимодействие протонов метильной и гидроксильной групп, находящихся при одном атоме углерода, подтверждается наличием соответствующих кросс-пиков в спектре  $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$  COSY.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **3** в области наиболее слабого поля присутствуют 2 сигнала при 170 и 169 м.д., соответствующие одному атому углерода, связанному с карбонильной группой. Такое расщепление сигнала может подтверждать сделанное ранее предположение о существовании в растворе нескольких устойчивых таутомерных форм соединения **3**.

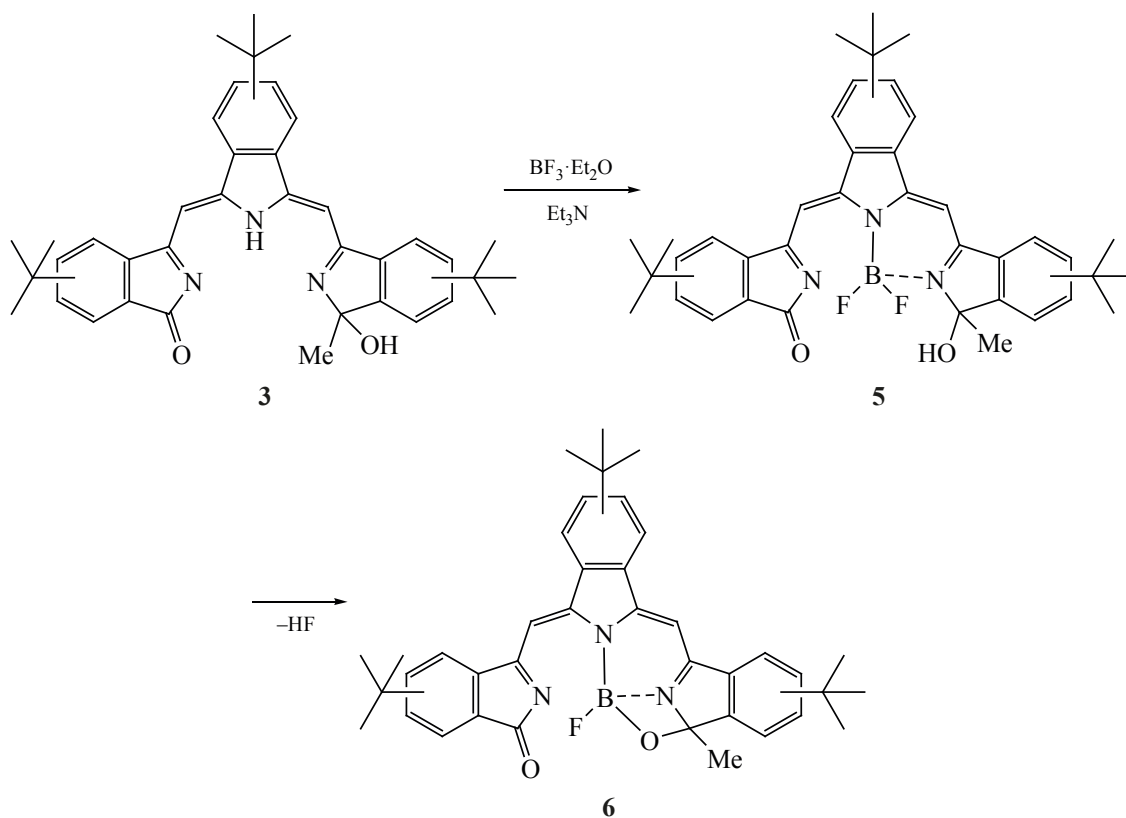
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса **5** отличается от спектра соединения **3** отсутствием сигнала протона группы N–H, а в спектре комплекса **6**, кроме того, исчезает также сигнал протона гидроксигруппы. В спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$  комплекса **5** присутствует триплет при 2.02 м.д., а в спектре соединения **6** сиг-

нал смещается в сильное поле и превращается в дублет при 0.26–0.03 м.д.

Система сопряжения триизоиндометена **3** включает 12  $\pi$ -электронов, результатом чего является его ярко-красная окраска. Спектр поглощения соединения **3** в видимой области в растворе толуола (рис. 1, а) содержит 2 полосы с максимумами при 541, 507 нм и инфлексию в области 478 нм.

Как упоминалось ранее, соединение **3** может существовать в виде 3 таутомерных форм. Нами проведена оптимизация молекул этих таутомеров на уровне DFT с использованием обменного функционал Слейтера с локальной корреляцией Пердюю–Ванга 1991 г SPW91LDA [17, 18] и валентно-расщепленного атомного базисного набора def2-TZVP [19]. Расчеты проводили с использованием программного комплекса Firefly 8.2.0 [20]. Построение начальных геометрий, а также обработка и представление результатов были выполнены с использованием программного комплекса Chemcraft [21]. Расчеты значений энергий элек-

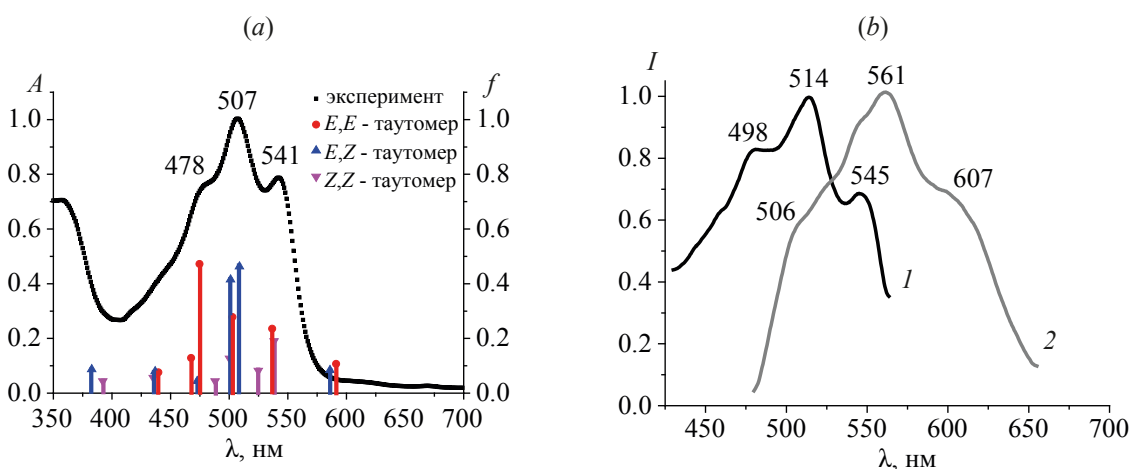
Схема 2



тронных переходов из основного в ближайшие возбужденные состояния и сил осцилляторов 3 таутомерных форм соединения **3** вычислены на уровне теории TDDFT. Здесь и далее влияние растворителя (толуол) учитывалось в рамках модели поляризованного континуума (PCM). Теоретические спектры поглощения 3 таутомеров соединения **3** в

сравнении с экспериментальным спектром представлены на рис. 1, *a*.

Можно видеть, что теоретические спектры поглощения различных таутомеров действительно заметно отличаются положениями полос и силами осцилляторов. Если экспериментальный спектр поглощения является суммой спектров поглоще-



**Рис. 1.** Теоретические спектры поглощения таутомерных форм соединения **3** в сравнении с экспериментальным спектром (*a*); спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{em}} = 610$  нм) (1) и флуоресценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 480$  нм) (2) соединения **3** в толуоле (*b*)

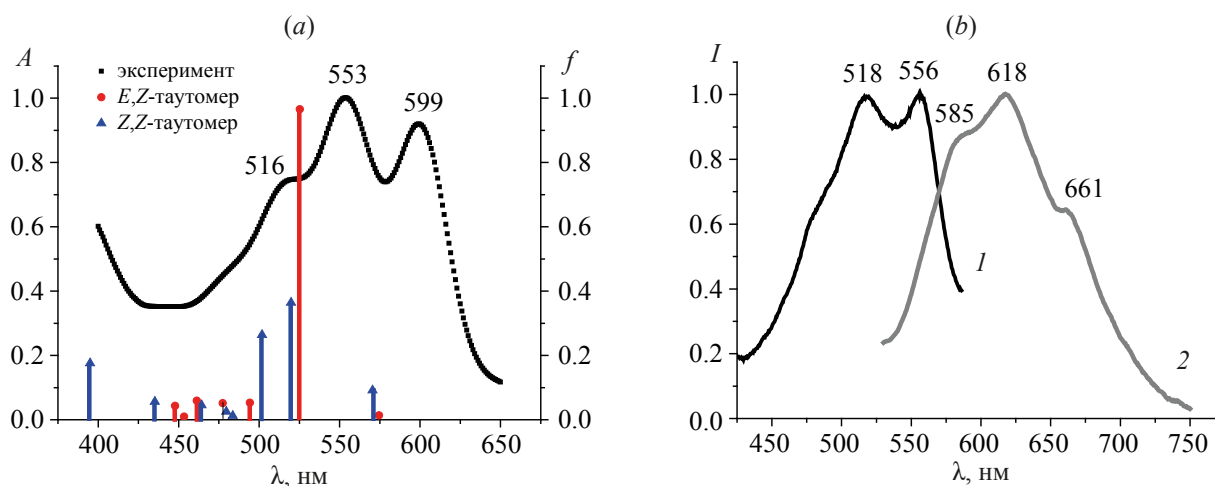


Рис. 2. Теоретические спектры поглощения таутомерных форм соединения **5** в сравнении с экспериментальным (а); спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{ем}} = 610$  нм) (1) и флуоресценции ( $\lambda_{\text{ех}} = 525$  нм) (2) соединения **5** в толуоле (б)

ния **3** различных таутомерных форм соединения **3**, то основной вклад в него вносит поглощение *E,E*- и *E,Z*-таутомеров, а влияние поглощения *Z,Z*-таутомера невелико.

Спектр возбуждения соединения **3** (рис. 1, б, кривая 1) близок по характеру к спектру поглощения, а в спектре флуоресценции (рис. 1, б, кривая 2) наблюдается довольно значительный (54 нм) Стоксов сдвиг, величина которого обусловлена большим количеством степеней свободы молекулы и значительными потерями энергии при безызлучательной конверсии.

Спектр поглощения комплекса **5** в сравнении с теоретическими спектрами 2 его таутомеров представлен на рис. 2.

При комплексообразовании общий характер спектра поглощения не изменяется (рис. 2, а), но происходит значительный (46 нм) bathochromic сдвиг длинноволновых полос поглощения. Комплекс **5** в растворе толуола имеет фиолетовый цвет. Стоксов сдвиг в спектре флуоресценции (рис. 2, б, кривая 2) достигает 65 нм. Судя по силам осцилляторов в теоретических спектрах поглощения 2 таутомеров комплекса **5**, основной вклад в экспериментальный спектр вносит поглощение его *E,Z*-таутомера.

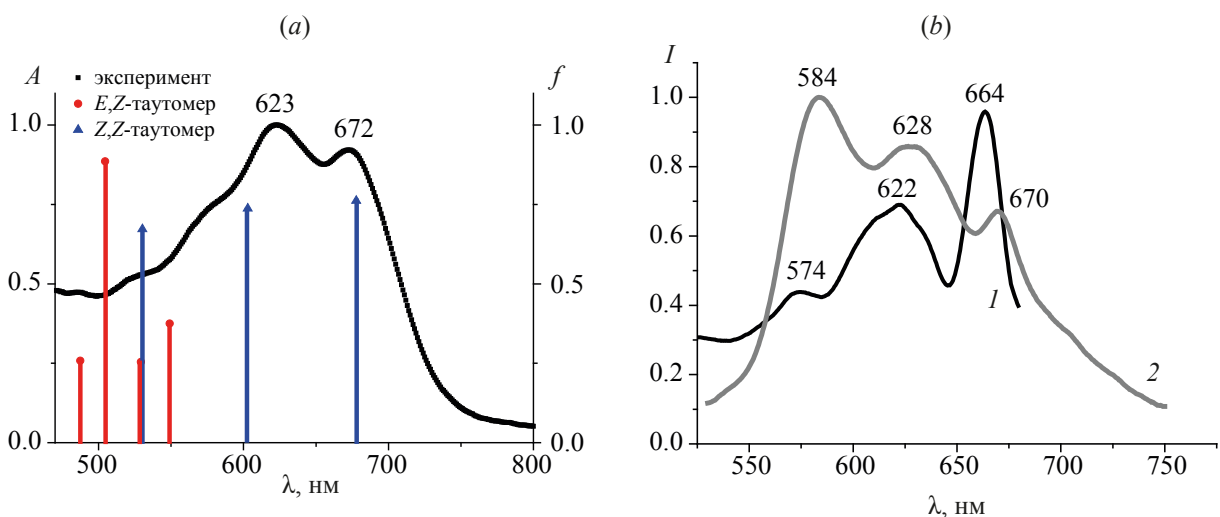
На рис. 3 представлены электронные спектры поглощения, возбуждения и флуоресценции комплекса **6**. При образовании связи В–О в соединении **6** происходит дальнейшее bathochromic смещение полос в его электронном спектре поглоще-

ния (рис. 3, а), которое, по сравнению со спектром поглощения **3**, достигает 115 нм. Цвет комплекса **6** в растворе толуола – зеленый.

Дальнейшее уменьшение степеней свободы молекулы комплекса **6** при образовании связи В–О приводит к уменьшению Стоксова сдвига в спектре флуоресценции (рис. 3, б, кривая 2) до 6 нм. Расчеты геометрического строения 2 таутомеров комплекса **6** (рис. 4, а, б) показывают, что, в отличие от соединений **3** и **5**, при образовании эфирной связи планарность их молекул сильно нарушается. Из полученных данных следует, что, в отличие от 2 предыдущих случаев, основной вклад в формирование спектра поглощения в случае комплекса **6** вносит его *Z,Z*-таутомер (рис. 4, а).

Это связано, очевидно, с тем, что *E,Z*-таутомер соединения **6** (рис. 4, б) не является комплексным соединением, поскольку в нем, по данным квантово-химических расчетов, отсутствуют координационные связи. Вероятно, комплекс **6** в растворе существует в виде значительно более термодинамически устойчивого *Z,Z*-таутомера.

По методике [22] с использованием 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина в качестве стандарта ( $\Phi = 0.11$  в толуоле [23]), были рассчитаны относительные квантовые выходы флуоресценции соединений **3**, **5**, **6**. Они оказались незначительными и составили, соответственно, 3, 12 и 18% от квантового выхода флуоресценции стандарта. Однако наблюдается явная тенденция увеличения квантовых



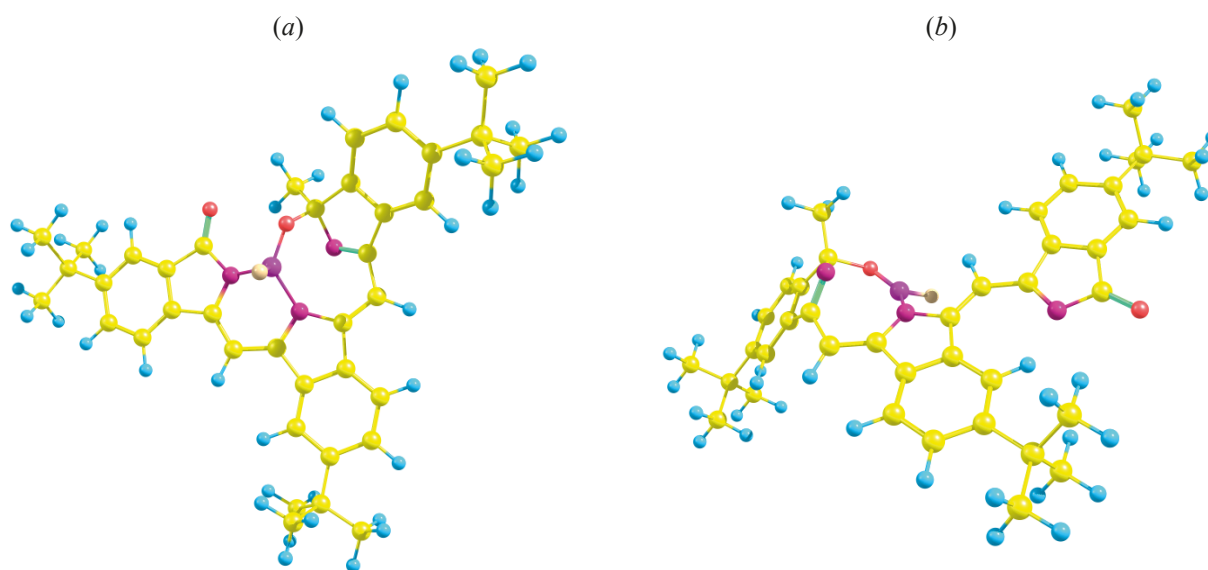
**Рис. 3.** Теоретические спектры поглощения таутомерных форм соединения **6** в сравнении с экспериментальным (а); спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{см}} = 610$  нм) (1) и флуоресценции ( $\lambda_{\text{сх}} = 530$  нм) (2) соединения **6** в толуоле (b)

выходов при уменьшении числа степеней свободы молекул как при комплексообразовании, так и при замыкании нового восьмичленного цикла.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ полученных соединений выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS–O Analyzer (Италия). Масс-спектры (LDI-TOF, без матрицы) зарегистрированы на приборе Shimadzu Biotech AXIMA Confidence (Япония) в режиме регистрации отрицательных ионов. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц),  $^{13}\text{C}$  (125 МГц) и  $^{11}\text{B}$  (160 МГц) за-

писаны на приборе Bruker Avance-500 (Германия) в  $\text{CDCl}_3$ . В качестве реперных использованы сигналы остаточных протонов растворителя при 7.28 м.д. для  $^1\text{H}$ , 77.03 м.д. для  $^{13}\text{C}$ , для  $^{11}\text{B}$  использован  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  как внешний стандарт. Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Helios Zeta (США), спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000 (Япония) в кварцевых прямоугольных кюветках с толщиной поглощающего слоя 10 мм при 25°C. Для спектральных измерений использовали толуол квалификации х.ч.



**Рис. 4.** Геометрическое строение таутомерных форм соединения **6** по данным квантово-химических расчетов: Z,Z-таутомер (a), E,Z-таутомер (b)

4-*трет*-Бутилфталимид (**1**) получен по методике [24].

**Конденсация 4-*трет*-бутилфталимида (**1**) с ацетатом цинка.** Смесь 4.70 г (0.024 моль) 4-*трет*-бутилфталимида (**1**) и 5.50 г (0.036 моль) дигидрата ацетата цинка нагревали в течение 1 ч при 245°C. По окончании процесса массу охлаждали, измельчали, растворяли в 100 мл серной кислоты, выдерживали 10 мин, выливали в 200 мл воды, осадок отфильтровывали, промывали водой до pH 7.0 и сушили (масса остатка ~ 3.0 г). Остаток растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck) (элюент – хлороформ), собирая вторую ярко-красную зону. После удаления растворителя получили соединение **3**.

**5(6)-*трет*-Бутил-3-{{5(6)-*трет*-бутил-3-{{5(6)-*трет*-бутил-1-гидрокси-1-метил-1*H*-изоиндол-3-ил}метилен}изоиндолин-1-илиден}метил}-1*H*-изоиндол-1-он (**3**).** Выход 1.20 г (30%), т.пл. 250°C, вещество красного цвета, хорошо растворимое в широком ряду полярных и неполярных органических растворителей. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 11.08 с, 10.79 с, 10.68 с (1H), 8.12–7.53 м (9H), 7.47–7.42 м (1H), 6.73–6.65 м (1H), 1.85 уш.с (1H), 1.50–1.38 м (27H), 0.87–0.77 м (3H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 170.11, 169.08, 164.93, 156.56, 154.74, 152.49, 151.43, 143.45, 137.39, 134.65, 129.96, 120.20, 103.96, 93.07, 35.39, 31.55, 14.13. Электронный спектр поглощения (толуол), λ<sub>макс</sub>, нм (lgε): 541 (4.90), 507 (5.02), 478 (4.88), 362 (4.89). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 584.24 [*M* – H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 81.44; Н 7.89; N 7.12. С<sub>39</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 79.97; Н 7.40; N 7.17.

**Комплексы бора с триизоиндодиметеном (**3**).** К раствору 60 мг (0.1 ммоль) соединения **3** в 10 мл *o*-ксилола добавляли 0.5 мл (0.56 г, 3.9 ммоль) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O и 1 мл триэтиламина, кипятили 4 ч, охлаждали, промывали водой, органическую фазу отделяли, растворитель отгоняли, остаток хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck) (элюент – хлороформ). При этом происходило разделение смеси на 3 зоны. Первая красная зона содержала непрореагировавший триизоиндодиметен **3**, вторая и третья зоны (фиолетового и зеленого цвета) содержали комплексы бора **5** и **6**. После удаления растворителя получили соединения **5** и **6**.

**5(6)-*трет*-Бутил-3-{{5(6)-*трет*-бутил-3-{{5(6)-*трет*-бутил-1-гидрокси-1-метил-1*H*-изоиндол-3-ил}метилен}-2-(дифторборил)изоиндолин-1-илиден}метил}-1*H*-изоиндол-1-он (**5**).** Выход 33 мг (50%), т.пл. 171°C. Фиолетовое вещество, растворимое в широком ряду органических растворителей. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 7.94–7.46 м (9H), 7.11–7.07 м (1H), 6.64–6.59 м (1H), 1.78 уш.с (1H), 1.49–1.30 м (27H), 0.90–0.77 м (3H). Спектр ЯМР <sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 2.02 т (*J* 24.0 Гц). Электронный спектр поглощения (толуол), λ<sub>макс</sub>, нм (lgε): 599 (4.90), 553 (5.03), 516 (4.85). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 632.14 [*M* – H]<sup>+</sup>. С<sub>39</sub>H<sub>42</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

**5(6)-*трет*-Бутил-3-{{2(3),11(12)-ди-*трет*-бутил-7-фтор-5-метил-5*H*-5,15-(азено)бензо[7,8]-[1,3,2]оксазаборино[4,3-*a*]изоиндол-9(7*H*)-илиден}метил}-1*H*-изоиндол-1-он (**6**).** Выход 19 мг (30%), т.пл. 160°C. Зеленое вещество, растворимое в широком ряду органических растворителей. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 8.02–7.47 м (9H), 6.84–6.74 м (1H), 6.59–6.51 м (1H), 1.58–1.28 м (27H), 0.92–0.77 м (3H). Спектр ЯМР <sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 0.15 д (*J* 46.0 Гц). Электронный спектр поглощения (толуол), λ<sub>макс</sub>, нм (lgε): 672 (4.12), 623 (4.15). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 612.71 [*M* – H]<sup>+</sup>. С<sub>39</sub>H<sub>41</sub>BFN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

## ВЫВОДЫ

В результате работы синтезирован высокорастворимый триизоиндодиметен и 2 его комплекса с бором различного состава. Показано, что в растворах соединения существуют в различных устойчивых таутомерных формах. Спектрально-люминесцентные свойства комплексов бора зависят от их строения, что может служить инструментом направленного получения соединений с заданной структурой и свойствами.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Коптяев Андрей Игоревич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8716-5427>

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

Тюрин Дмитрий Васильевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3544-8297>

Майзлиш Владимир Ефимович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5423-3297>

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

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молчанов Е.Е., Марфин Ю.С., Ксенофонтов А.А., Румянцев Е.В. *Изв. вузов. Хим. и хим. технол.* **2019**, *62*, 13–18. [Molchanov E.E., Marfin Y.S., Xenophonov A.A. Rummyantsev E.V. *Izv. Vuzov, Khim. Khim. Tekhnol.* **2019**, *62*, 13–18.] doi 10.6060/ivkkt.20196212.6017
2. Liang X., Luo H., Lan Y., Zhu W., Mack J., Hlatshwayo Z., Nyokong T., Chen Q. *Macromolecules*. **2018**, *51*, 421–428 doi 10.6060/mhc1810051
3. Schmitt A., Hinkeldey B., Wild M., Jung G. *J. Fluoresc.* **2009**, *19*, 755–759. doi 10.1007/s10895-008-0446-7
4. Ziessel R., Ulrich G., Harriman A. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 496–501. doi 10.1039/B617972J
5. 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
6. Kaur N., Kaur P., Singh K. *Sens. Actuators, B.* **2016**, *229*, 499–505. doi 10.1016/j.snb.2016.01.134
7. Erten-Ela S., Yilmaz M.D., Icli B., Dede Y., Icli S., Akkaya E.U. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3299–3302. doi 10.1021/ol8010612
8. Bouit P.-A., Kamada K., Feneyrou P., Berginc G., Toupet L., Maury O., Andraud C. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1151–1154. doi 10.1002/adma.200801778
9. Kamkaew A., Lim S.H., Lee H.B., Kiew L.V., Chung L.Y., Burgess K. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 77–88. doi 10.1039/c2cs35216h
10. Chapran M., Angioni E., Findlay N.J., Breig B., Cherpak V., Stakhira P., Tuttle T., Volyniuk D., Grazulevičius J.V., Nastishin Y.A., Lavrentovich O.D., Skabara P.J. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2017**, *9*, 4750–4757. doi 10.1021/acsami.6b13689
11. Shen Z., Röhr H., Rurack K., Uno H., Spieles M., Schulz B., Reck G., Ono N. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4853–4871. doi 10.1002/chem.200400173
12. Meng Q., Fronczek F.R., Vicente M.G.H. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 5740–5751. doi 10.1039/c5nj03324a
13. Коптяев А.И., Скотников Н.А., Галанин Н.Е., Шапошников Г.П. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 1662–1667. [Коптяев А.И., Skotnikov N.A., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1675–1680.] doi 10.1134/S107042801811009X
14. Коптяев А.И., Базанов М.И., Галанин Н.Е. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 735–745. [Коптяев А.И., Bazanov M.I., Galanin N.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 788–796.] doi 10.1134/S1070428020050103
15. Макарова Е.А., Копраненков В.Н., Шевцов В.К., Лукьянец Е.А. *ХГС.* **1989**, *25*, 1385–1390. [Makarova E.A., Kopranenkov V.N., Shevtsov V.K., Luk'yants E.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1989**, *25*, 1159–1164.] doi 10.1007/BF00470696
16. Коптяев А.И., Галанин Н.Е., Шапошников Г.П. *ЖОрХ.* **2019**, *55*, 1038–1045. [Коптяев А.И., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 944–950.] doi 10.1134/S1070428019070042
17. Slater J.C. *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385–390. doi 10.1103/PhysRev.81.385
18. Perdew J.P., Wang Y. *Phys. Rev. B.* **1992**, *45*, 13244–13249. doi 10.1103/PhysRevB.45.13244
19. Schafer A., Huber C., Ahlrichs R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835. doi 10.1063/1.467146
20. Granovsky A.A. Firefly, V. 8.2.0. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
21. Andrienko G.A. Chemcraft, V.1.8. <http://www.chemcraftprog.com>
22. Brouwer A.M. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 2213–2228. doi 10.1351/PAC-REP-10-09-31
23. Kim J.B., Leonard J.J., Longo F.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3986–3992. doi 10.1021/ja00766a056
24. Cao L., Chen S., Wei D., Liu Y., Fu L., Yu G., Liu H., Liu X., Wu D. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2305–2309. doi 10.1039/B922958B



# Synthesis and Spectral Properties of *tert*-Butyl-Substituted Triisindodimethene and its Complexes with Boron

A. I. Koptyaev, T. A. Rumyantseva, D. V. Tyurin, V. E. Maizlish,  
V. V. Aleksandriiskii, and N. E. Galanin\*

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, prosp. Sheremetevskii, 7, Ivanovo, 153000 Russia*

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

Received April 1, 2021; revised April 12, 2021; accepted April 16, 2021

Heating 4-*tert*-butylphthalimide with zinc acetate leads to the formation of a mixture of several compounds. After treatment of the mixture with sulfuric acid, 5(6)-*tert*-butyl-3-[5(6)-*tert*-butyl-3-[[5(6)-*tert*-butyl-1-hydroxy-1-methyl-1*H*-isoindol-3-yl]methylene]isoindolin-1-ylidene]methyl)-1*H*-isoindol-1-one was separated. Its interaction with  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in the presence of  $\text{Et}_3\text{N}$  in *o*-xylene gives rise to two boron complexes: 5(6)-(tert-butyl)-3-[5(6)-(tert-butyl)-3-[[5(6)-(tert-butyl)-1-hydroxy-1-methyl-1*H*-isoindol-3-yl]methylene]-2-(difluoroboryl)-isoindolin-1-ylidene]methyl)-1*H*-isoindol-1-one and 5(6)-(tert-butyl)-3-[2(3),11(12)-di-*tert*-butyl-7-fluoro-5-methyl-5*H*-5,15-(azeno)benzo[7,8][1,3,2]oxazaboronino[4,3-*a*]isoindol-9(7*H*)-ylidene]methyl)-1*H*-isoindol-1-one. The structure of the synthesized compounds was confirmed by the data of elemental analysis, mass spectrometry and NMR spectroscopy. The possibility of *E,Z*-tautomerism of the obtained complexes was suggested. The spectral-luminescent properties of the obtained compounds have been studied. The relative quantum yields of fluorescence were naturally increased according to a decrease of molecule freedom degrees. On the bases of the vertical transitions energies calculated by the TDDFT method using the SPW91LDA functional and the def2-TZVP basis set, it was concluded that certain tautomeric forms was predominated in solutions.

**Keywords:** triisindodimethene, boron complexes, spectral properties, fluorescence, quantum chemical calculations