

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРА BODIPY  
С РАСШИРЕННОЙ  $\pi$ -ЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМОЙ****Е.Е. Молчанов, Ю.С. Марфин, А.А. Ксенофонтов, Е.В. Румянцев**

Евгений Евгеньевич Молчанов \*, Юрий Сергеевич Марфин, Евгений Владимирович Румянцев  
Кафедра неорганической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: evgenmolch@mail.ru \*, marfin@isuct.ru, evr@isuct.ru

Александр Андреевич Ксенофонтов  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация,  
153045  
E-mail: ivalex.09@mail.ru

*В работе обсуждаются синтез, очистка и идентификация нового производного класса бордипиририновых люминофоров (BODIPY) – 8-(3,5-диметилфенил)-4,4-дифторо-4-боро-3а,4а-диаза-динафто[1,2b][1,2c]-сим-индацен. Приведена подробная методика получения соединения. Структура подтверждена методами спектроскопии ядерно-магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии и масс-спектрометрии. Для синтезированного соединения зафиксированы электронные спектры поглощения и флуоресценции в растворителях различной природы. Изучено влияние природы растворителя на положения пиков поглощения и флуоресценции и величину стоксова сдвига. Показано, что природа растворителя оказывает значительное влияние на интенсивность флуоресценции и незначительно влияет на положение пиков поглощения. Определены фотофизические характеристики соединения в сравнении с известными алкилированными аналогами бордипиририновых люминофоров. Показано что расширение электронной системы приводит к bathochromному смещению в электронных спектрах поглощения и флуоресценции. Проведены квантово-химические расчеты электронных спектров поглощения соединения методом TDDFT (time dependent density functional theory). Изучено влияние расширенной  $\pi$ -электронной системы на положение и характер спектров поглощения и флуоресценции. Показано, что наличие нафталиновых фрагментов, сопряженных с ядром BODIPY, приводит к bathochromному сдвигу полос поглощения и флуоресценции, а также частичному изменению характера спектра. Рассчитаны энергетические уровни и электронное строение граничных МО методом TDDFT. Расчетные данные находятся в хорошем согласии с результатами, полученными экспериментальными методами. Полученные результаты, в свою очередь, согласуются с результатами, полученными ранее нашей научной группой. Сделаны предположения о возможностях практического использования соединений в области получения оптических преобразователей энергии, в медицине в качестве агентов тераностики онкологических заболеваний.*

**Ключевые слова:** борфторидные комплексы, BODIPY, BODIPY с расширенной  $\pi$ -электронной системой, люминофоры, дипиририны, DFT, TDDFT анализ

**SYNTHESIS AND SPECTRAL PROPERTIES OF BODIPY LUMINOPHORE  
WITH EXTENDED  $\pi$ -ELECTRONIC SYSTEM****E.E. Molchanov, Yu.S. Marfin, A.A. Ksenofontov, E.V. Rumyantsev**

Evgeniy E. Molchanov \*, Yuriy S. Marfin, Evgeniy V. Rumyantsev  
Department of Inorganic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry Technology, Sheremetevsky ave., 7,  
Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: evgenmolch@mail.ru \*, marfin@isuct.ru, evr@isuct.ru

Aleksander A. Ksenofontov  
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Academic st., 1, Ivanovo, 153045, Russia  
E-mail: ivalex.09@mail.ru

*We report the synthesis, purification and identification of a new derived class of BODIPY - of naphtho-fused BODIPY analogue, 8-(3,5-dimethylphenyl)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diazadinaft-[1,2b][1,2c]-s-indacene. A detailed method for obtaining the compound was given. The structure was confirmed by nuclear magnetic resonance spectroscopy, infrared spectroscopy and mass spectrometry. Electronic absorption and fluorescence spectra were obtained in solvents of different nature. The effect of solvent nature on the positions of absorption and fluorescence peaks and Stokes shift has been studied. It has been shown that the nature of the solvent has a significant effect on the fluorescence intensity and does not significantly effect the position of the absorption peaks. The photophysical characteristics of the compound were compared with known alkylated analogues. It is shown that the expansion of the electronic system leads to a bathochromic shift in the electronic absorption and fluorescence spectra. Quantum-chemical calculations of the electronic absorption and fluorescence spectra were carried out using the TDDFT (time dependent density functional theory) method. The influence of the extended  $\pi$ -electron system on the position and character of the absorption and fluorescence spectra was studied. It is shown that the presence of naphthalene fragments conjugated with the BODIPY core leads to a bathochromic shift of the absorption and fluorescence bands, as well as a partial change in the character of the spectra. The energy levels and electronic structure of the FMOs with the TDDFT method were calculated. The calculated data are in good agreement with the results obtained by experimental methods. The results obtained, in turn, are consistent with the results obtained earlier by our scientific group. Compounds that possess such properties are especially important and could be used in such practical applications as photovoltaics, photodynamic therapy of oncological diseases and as agents for visualization of biomolecules.*

**Key words:** boronfluoride complexes, BODIPY, conjugated BODIPY, luminophores, dipyrroles, DFT, TDDFT analysis

**Для цитирования:**

Молчанов Е.Е., Марфин Ю.С., Ксенофонов А.А., Румянцев Е.В. Синтез и спектральные свойства люминофора BODIPY с расширенной  $\pi$ -электронной системой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 13–18

**For citation:**

Molchanov E.E., Marfin Yu.S., Ksenofontov A.A., Rumyantsev E.V. Synthesis and spectral properties of BODIPY lumino-phore with extended  $\pi$ -electronic system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 12. P. 13–18

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время бордипирриновые люминофоры, или BODIPY привлекают значительное внимание исследователей. Это связано с проявлением данными соединениями интенсивных хромофорных и флуоресцентных свойств, высокой устойчивостью красителей данного класса к действию агрессивных факторов среды, а также возможностью тонкой настройки фотофизических характеристик соединений для конкретных практических задач [1-5]. Среди областей применения стоит выделить использование BODIPY в качестве активных сред лазерных красителей и фотоэлектрических преобразователей [6-10], применение их как маркеров или фотодинамических агентов при проведении биохимических исследований [11, 12] и фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний [13-16].

Обозначенные области применения BODIPY люминофоров диктуют требования к эксплуатационным характеристикам соединений, в частности длинноволнового смещения рабочей области красителя в зону «терапевтического окна», либо ближнюю ИК область. Этот спектральный диапазон

представляет наибольший интерес при дизайне систем для тераностики онкологических заболеваний, обеспечивая более глубокое проникновение излучения в ткани и органы, либо индуцируя близкое к монохроматическому излучение в рабочей области при получении на основе соединений OLED-устройств [17-20]. В этой связи данная работа направлена на получение функционализированной структуры с расширенной  $\pi$ -электронной системой на основе BODIPY со сдвигом полос поглощения и флуоресценции в красноволновую область, а именно в терапевтическое окно прозрачности.

Батохромный сдвиг полос поглощения и флуоресценции может достигаться несколькими способами, такими как: расширение  $\pi$ -электронной системы (рис. 1А), введение функциональных групп (рис. 1Б), сопряжение нескольких доменов BODIPY (рис. 1В) [21, 22].

Структура синтезированного в рамках данной работы соединения –  $\pi$ -BODIPY представляет собой борфторидный комплекс ди(бензо(г)индол)метена с 3,5-диметилфенильным заместителем в мезо-положении (рис. 2).

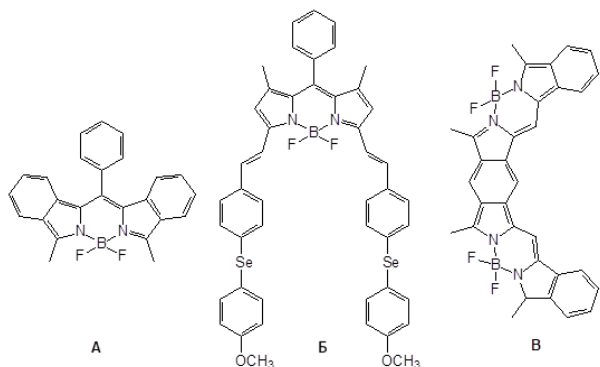


Рис. 1. Примеры модификации и дизайна структуры BODIPY с целью bathochromic смещения полос поглощения и флуоресценции  
 Fig. 1. Examples of modification and design of the BODIPY structure for the bathochromic shift of the absorption and fluorescence bands

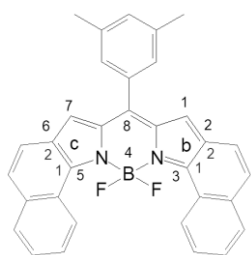


Рис. 2. Структурная формула 8-(3,5-диметилфенил)-4,4-дифторо-4-боро-3а,4а-диаза-динафто[1,2b][1,2c]-сим-индацена с обозначением позиций и фрагментов его номенклатурного названия  
 Fig. 2. Structure of 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-dinaphtho[1,2b][1,2c]-s-indacene with the designation of positions and fragments of its nomenclature name

### МЕТОДИКА СИНТЕЗА

Синтез соединения проводили в 3 последовательные стадии по методике *one pot* (рис. 3) [23]. На первой стадии исходные реагенты: 3,5-диме-

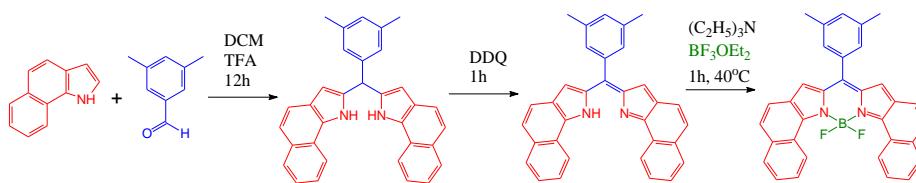


Рис. 3. Схема синтеза 8-(3,5-диметилфенил)-4,4-дифторо-4-боро-3а,4а-диаза-динафто[1,2b][1,2c]-сим-индацена  
 Fig. 3. Synthesis scheme of 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-dinaphtho[1,2b][1,2c]-s-indacene

После завершения синтеза реакционную смесь промывали водой от водорастворимых примесей, затем выделяли целевой продукт методом колоночной гелепроникающей хроматографии, далее упаривали растворитель и высушивали под вакуумом при 70 °С. В качестве элюента была использована смесь дихлорметана и петролейного эфира в соотношении 1:2. Идентификацию полученных соединений проводили с использованием ряда физико-химических методов анализа. Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре

тилбензальдегид (0,005 моль/0,67 г) и бензо[*g*]индол (0,01 моль/1,67 г) в мольном соотношении 1:2, растворенные в 15 мл дихлорметана при перемешивании, оставляли на 12 ч. Предварительно в реакционную смесь вносили 30 мкл трифторуксусной кислоты в качестве протонирующего агента. Реакция протекает с образованием 3,5-*мезо*-фенил-бисбензо[*g*]индолилметана. На второй стадии в реакционную смесь в количестве 0,005 моль/1,135 г вносили дихлордицианобензохинон (DDQ) в качестве окислительного агента. В результате реакции происходит окисление метанового мостика между двумя бензоиндолами в метеновый и объединение их электронных систем в единый сопряженный  $\pi$ -электронный контур. Затем реакционную массу перемешивали 1 ч. На третьей стадии в реакционную массу вносили 7 кратный избыток триэтиламина (0,0333 моль/3 мл), через 5 мин 7 кратный избыток эфира трифторида бора (0,0335/3 мл). Затем реакционную смесь нагревали до кипения с обратным холодильником и перемешивали в течение 1 ч.

Синтез контролировали спектрально, по изменению полос поглощения и появлению пика флуоресценции в спектре реакционной массы. Электронные спектры поглощения разбавленных растворов BODIPY в интервале 190-1100 нм регистрировали на спектрофотометре SF-104 (Aquilon, Россия), управляемом с ПК с приложением UVWin 5.1.0. Точность измерения длины волны  $\pm 0,05$  нм. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian-Agilent, США-Австралия), управляемом с ПК программным пакетом Cary Eclipse Scan Application 1.1.

времяпролетном с матрично-ассоциированной лазерной десорбцией Shimadzu AXIMA Confidence. Колебательные спектры образцов в таблетках KBr регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Avatar 360 (Thermo Nicolet).  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$  спектры ядерного магнитного резонанса в дейтерированном хлороформе детектировали на ЯМР спектрометре AVANCE500 (Bruker). Общий относительный выход по синтезу составил 0,37 г (15%).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2,32 (s, 6H),  $\delta$  7,50-7,28 (m, 4H),  $\delta$  8,08 (t, J = 7,9 Гц, 1H),  $\delta$  7,49 (s, 2H),  $\delta$  7,93 (d, J = 8,2 Hz,

2H),  $\delta$  7,25-7,19 (m, 2H),  $\delta$  7,10 (s, 2H),  $\delta$  7,06-6,98 (m, 2H), 7,87-7,82 (m, 2H).  $^{11}\text{B}$  ЯМР (160,47МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2,57 (s, 1B). MALDI TOF MS (CHCA, 87 мВ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 100%,  $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{BF}_2\text{N}_2$   $\text{M}^+$  496,37 г/моль. Зафиксировано:  $\text{M}^+$  495,98 г/моль,  $\text{M}^+ + 2\text{CH}_3\text{CN}$  564,37 г/моль,  $\text{M}^+ + \text{CHCA}$  682,50 г/моль. ИК спектроскопия ( $\text{KBг}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1583, 1527 (C=C, C=N), 1205 (B-F), 850-680, 1740-2000 (-Phe( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ).

Квантово-химическое моделирование полученного BODIPY было проведено в программном пакете PC GAMESS v.12 [24]. Геометрическая оптимизация  $\pi$ -BODIPY в основном состоянии выполнена в CAMB3LYP/сс-pVTZ [25]. Значения энергий электронных переходов из основного в ближайшие возбужденные состояния, сил осцилляторов вычислены методом TDDFT [26], CAMB3LYP/сс-pVTZ с учетом влияния хлороформа в модели PCM.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для лучшего понимания результатов спектральных исследований были проведены DFT и TDDFT анализ синтезированного BODIPY. Оптимизированная геометрия 8-(3,5-диметилфенил)-4,4-дифторо-4-боро-3а,4а-диаза-динафто[1,2b][1,2c]-сим-индацена в основном состоянии представляет почти плоское ядро BODIPY с фенильным заместителем в *мезо*-положении, находящимся по углом  $90^\circ$  относительно плоскости дипиррометенового домена.

В рассчитанных спектрах поглощения присутствуют четыре разные по интенсивности полосы, обусловленные  $S_0-S_n$  электронными переходами (рис. 4, рис. 5).

Влияние расширения  $\pi$ -электронной системы на спектральные свойства BODIPY можно

оценить из анализа граничных молекулярных орбиталей (рис. 5). Наиболее интенсивная полоса ( $S_0-S_1$ ) обусловлена ВЗМО–НСМО электронным переходом. ВЗМО представляет из себя локализацию электронной плотности на ядре BODIPY и на сконденсированных с ним нафталиновых фрагментах, а НСМО локализуется преимущественно на ядре BODIPY. Таким образом, при возбуждении 8-(3,5-диметилфенил)-4,4-дифторо-4-боро-3а,4а-диаза-динафто[1,2b][1,2c]-сим-индацена наблюдается ослабление  $\pi$ -электронного сопряжения, что обуславливает смещение максимума поглощения в более красную область по сравнению с BODIPYs, не имеющих расширенной  $\pi$ -электронной системы [27]. Полосы  $S_0-S_2$ ,  $S_0-S_3$ ,  $S_0-S_4$  обусловлены ВЗМО-1–НСМО, ВЗМО-4–НСМО и ВЗМО–НСМО+1, соответственно.

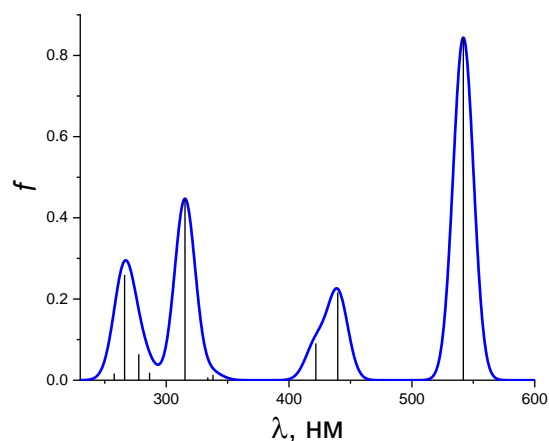


Рис. 4. TDDFT спектр 8-(3,5-диметилфенил)-4,4-дифторо-4-боро-3а,4а-диаза-динафто[1,2b][1,2c]-сим-индацена (CAMB3LYP/сс-pVTZ, PCM(хлороформ))

Fig. 4. TDDFT spectrum of 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diazadinaft-[1,2b][1,2c]-s-indacene

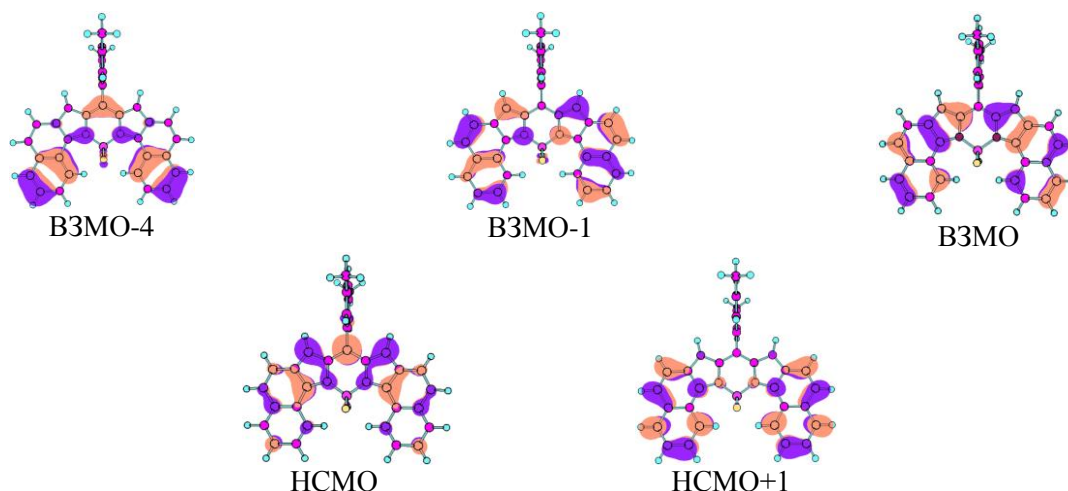


Рис. 5. Вид граничных молекулярных орбиталей 8-(3,5-диметилфенил)-4,4-дифторо-4-боро-3а,4а-диаза-динафто[1,2b][1,2c]-сим-индацена (CAMB3LYP/сс-pVTZ, PCM(хлороформ))

Fig. 5. The FMOs of 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diazadinaft-[1,2b][1,2c]-s-indacene (CAMB3LYP/сс-pVTZ, PCM(chloroform))

Полученная информация о природе спектральных полос 8-(3,5-диметилфенил)-4,4-дифторо-4-боро-3а,4а-диаза-динафто[1,2b][1,2c]-сим-индацена согласуется с экспериментально полученными данными (рис. 6).

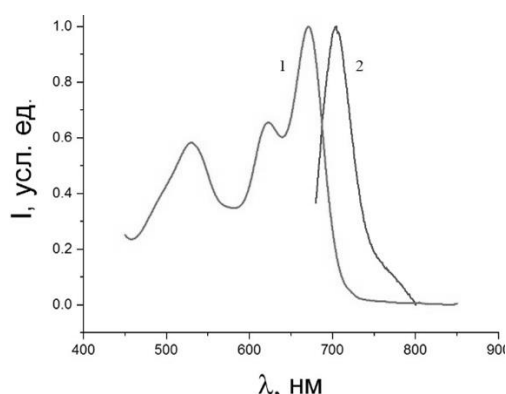


Рис. 6. Электронные спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) 8-(3,5-диметилфенил)-4,4-дифторо-4-боро-3а,4а-диаза-динафто[1,2b][1,2c]-сим-индацена ( $\lambda_{\text{возб}} = 670$  нм)  
Fig. 6. Electronic absorption (1) and fluorescence (2) spectra of 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-dinaphtho[1,2b][1,2c]-s-indacene

Для изучения спектрально – люминесцентных свойств  $\pi$ -BODIPY были получены спектры электронного поглощения и флуоресценции в растворителях различной природы (рис. 7). Характер спектра поглощения исследованного соединения с расширенной электронной системой отличается от изученных ранее BODIPY с дипиридиновыми лигандами. Расширение электронной системы приводит к батохромному смещению в электронных спектрах поглощения и флуоресценции. Возрастает интенсивность полосы поглощения на левом скате основного пика поглощения соединения, появляется дополнительный интенсивный максимум в районе 525-530 нм.

Природа растворителя незначительно влияет на положение пиков поглощения. В ряду: триэтиламин – дихлорметан – толуол, наблюдается батохромное смещение. Показано, что природа растворителя оказывает значительное влияние на интенсивность флуоресценции. Самая высокая интенсивность флуоресценции наблюдается в дихлорметане, в то время как в толуоле она снижается более чем в 2 раза, а в триэтиламине тушится совсем, таким образом, для исследуемого комплексного соединения проявляется характерная для BODIPY отрицательная зависимость интенсивности флуоресценции от полярности растворителя. Предположительно, тушение флуоресценции в триэтиламине происходит в результате межмолекулярных взаимодействий, которые приводят к увеличению общего дипольного момента системы и поляризации хромофорной системы.

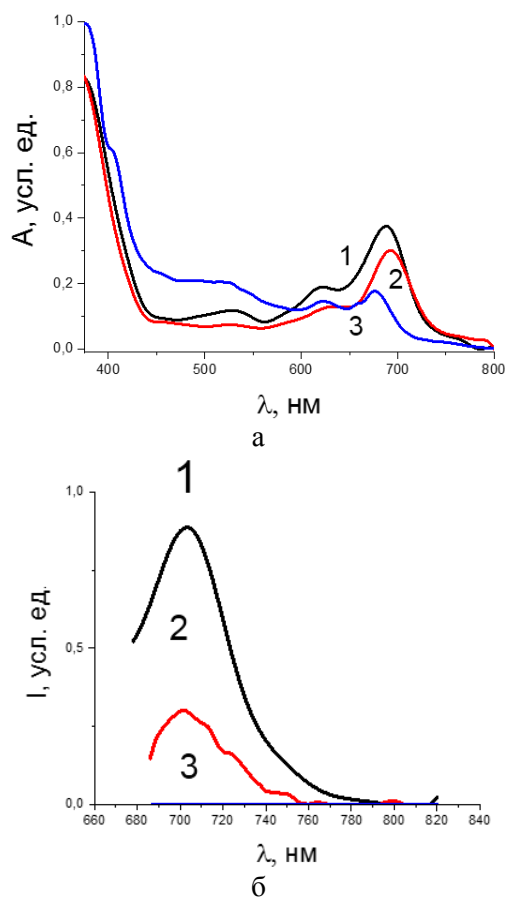


Рис. 7. Спектры электронного поглощения (А) и флуоресценции (Б) 8-(3,5-диметилфенил)-4,4-дифторо-4-боро-3а,4а-диаза-динафто[1,2b][1,2c]-сим-индацена ( $c_{\text{BODIPY}} = 10^{-5}$  моль/л,  $\lambda_{\text{возб}} = 670$  нм). 1 – дихлорметан ( $\lambda_{\text{погл}} = 680$  нм;  $\lambda_{\text{флуор}} = 700$  нм), 2 – толуол ( $\lambda_{\text{погл}} = 692$  нм;  $\lambda_{\text{флуор}} = 700$  нм), 3 – триэтиламин ( $\lambda_{\text{погл}} = 675$  нм)

Fig. 7. Electronic absorption (A) and fluorescence (B) spectra of 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-dinaphtho[1,2b][1,2c]-s-indacene ( $c_{\text{BODIPY}} = 10^{-5}$  mol/l,  $\lambda_{\text{ex}} = 670$  nm). 1 – dichloromethane ( $\lambda_{\text{abs}} = 680$  nm;  $\lambda_{\text{fl}} = 700$  nm), 2 – toluene ( $\lambda_{\text{abs}} = 692$  nm;  $\lambda_{\text{fl}} = 700$  nm), 3 – triethylamine ( $\lambda_{\text{abs}} = 675$  nm)

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-43-370035, № 19-33-90232), а также совета по грантам и стипендиям Президента РФ (проект МК-1098.2019.3). Работа выполнена при использовании оборудования центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ. Выражаем благодарность МСЦ РАН за предоставленные вычислительные ресурсы на кластере МВС-100К.*

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Ziessel R., Ulrich G., Harriman A.** The chemistry of Bodipy: A new El Dorado for fluorescence tools. *New J. Chem.* 2007. N 4 (31). P. 496. DOI: 10.1039/B617972J.
2. **Ulrich G., Ziessel R., Harriman A.** The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed. *Angew. Chem.*

- Internat. Edit.* 2008. N 7 (47). P. 1184–1201. DOI: 10.1002/anie.200702070.
3. **Loudet A., Burgess K.** BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties. *Chem. Rev.* 2007. N 11 (107). P. 4891–932. DOI: 10.1021/cr078381n.
  4. **Marfin Y.S., Merkushev D.A., Usoltsev S.D., Shipalova M.V., Rumyantsev E.V.** Fluorescent properties of 8-substituted BODIPY dyes: Influence of solvent effects. *J. Fluor.* 2015. N 5 (25). P. 1517–1526. DOI 10.1007/s10895-015-1643-9.
  5. **Rumyantsev E.V., Marfin Y.S., Antina E.V.** Donor-acceptor complexes of dipyrrolylmethenes with boron trifluoride as intermediates in the synthesis of Bodipy. *Russ. Chem. Bull.* 2010. N 10 (59). P. 1890–1895. DOI: 10.1007/s11172-010-0329-3.
  6. **Ooyama Y., Hagiwara Y., Mizumo T., Harima Y., Ohshita J.** Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on D- $\pi$ -A type BODIPY dye with two pyridyl groups. *New J. Chem.* 2013. N 8 (37). P. 2479. DOI: 10.1039/C3NJ00456B.
  7. **Bañuelos J., Martín V., Gómez-Durán C.A., Córdoba I.J.A., Peña-Cabrera E., García-Moreno I., Costela A., Perez-Ojeda M.E., Arbeloa Í.L.** New 8-Amino-BODIPY derivatives: surpassing laser dyes at blue-edge wavelengths. *Chem. Eur. J.* 2011. N 26 (17). P. 7261–7270. DOI: 10.1002/chem.201003689.
  8. **Merkushev D.A., Usoltsev S.D., Marfin Y.S., Pushkarev A.P., Volyniuk D., Grazulevicius J.V., Rumyantsev E.V.** BODIPY associates in organic matrices: Spectral properties, photostability and evaluation as OLED emitters. *Mater. Chem. Phys.* 2017. N 187. P. 104–111. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.11.053.
  9. **Shah M., Thangaraj K., Soong M.L., Wolford L.T., Boyer J.H., Politzer I.R., Pavlopoulos T.G.** Pyrromethene-BF<sub>2</sub> complexes as laser dyes: 1. *Heteroat. Chem.* 1990. N 5 (1). P. 389–399. DOI: 10.1002/hc.520010507.
  10. **Ozdemir T., Atilgan S., Kutuk I., Yildirim L.T., Tulek A., Bayindir M., Akkaya E.U.** Solid-state emissive BODIPY dyes with bulky substituents as spacers. *Org. Lett.* 2009. N 10 (11). P. 2105–2107. DOI: 10.1021/ol9005568
  11. **Marfin Y.S., Aleksakhina E.L., Merkushev D.A., Rumyantsev E.V., Tomilova I.K.** Interaction of BODIPY dyes with the blood plasma proteins. *J. Fluor.* 2016. N 1 (26). P. 255–261. DOI: 10.1007/s10895-015-1707-x
  12. **Vodyanova O.S., Kochergin B.A., Usoltsev S.D., Marfin Y.S., Rumyantsev E.V., Aleksakhina E.L., Tomilova I.K.** BODIPY dyes in bio environment: Spectral characteristics and possibilities for practical application. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2018. N 350. P. 44–51. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.09.049.
  13. **Kamkaew A., Lim S.H., Lee H.B., Kiew L.V., Chung L.Y., Burgess K.** BODIPY dyes in photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.* 2013. N 1 (42). P. 77–88. DOI: 10.1039/c2cs35216h.
  14. **Auwah S.G., You Y.** Boron dipyrromethene (BODIPY)-based photosensitizers for photodynamic therapy. *RSC Adv.* 2012. N 30 (2). P. 11169. DOI: 10.1039/c2ra21404k.
  15. **Yang Y., Guo Q., Chen H., Zhou Z., Guo Z., Shen Z.** Thienopyrrole-expanded BODIPY as a potential NIR photosensitizer for photodynamic therapy. *Chem. Commun.* 2013. N 38 (49). P. 3940. DOI: 10.1039/c3cc40746b.
  16. **Liu C.L., Chen Y., Shelar D.P., Li C., Cheng G., Fu W.F.** Bodipy dyes bearing oligo(ethylene glycol) groups on the meso-phenyl ring: tuneable solid-state photoluminescence and highly efficient OLEDs. *J. Mater. Chem. C.* 2014. N 28 (2). P. 5471. DOI: 10.1039/c4tc00720d.
  17. **Chapran M., Angioni E., Findlay N.J., Breig B., Cherpak V., Stakhira P., Tuttle T., Volyniuk D., Grazulevicius J.V., Nastishin Y.A., Lavrentovich O.D., Skabara P.J.** An ambipolar BODIPY derivative for a white exciplex OLED and cholesteric liquid crystal laser toward multifunctional devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. N 5 (9). P. 4750–4757. DOI: 10.1021/acsami.6b13689.
  18. **Jiao C., Huang K.-W., Wu J.** Perylene-fused BODIPY dye with near-IR absorption/emission and high photostability. *Org. Lett.* 2011. N 4 (13). P. 632–635. DOI: 10.1021/ol102879g.
  19. **Zampetti A., Minotto A., Squeo B.M., Gregoriou V.G., Allard S., Scherf U., Chochos C.L., Cacialli F.** Highly efficient solid-state near-infrared organic light-emitting diodes incorporating A-D-A dyes based on  $\alpha,\beta$ -unsubstituted “BODIPY” moieties. *Sci. Rep.* 2017. N 1 (7). P. 1611. DOI: 10.1038/s41598-017-01785-2.
  20. **Leen V., Gonzalvo V.Z., Deborgraeve W.M., Boens N., Dehaen W.** Direct functionalization of BODIPY dyes by oxidative nucleophilic hydrogen substitution at the 3- or 3,5-positions. *Chem. Commun.* 2010. N 27 (46). P. 4908. DOI: 10.1039/c0cc00568a.
  21. **Ni Y., Wu J.** Far-red and near infrared BODIPY dyes: synthesis and applications for fluorescent pH probes and bio-imaging. *Org. Biomol. Chem.* 2014. N 23 (12). P. 3774. DOI: 10.1039/c3ob42554a.
  22. **Marfin Y.S., Usoltsev S.D., Kazak A.V., Smirnova A.I., Rumyantsev E.V., Molchanov E.E., Kusnetsov V.V., Chumakov A.S., Glukhovskoy E.G.** Synthesis and spectral properties of preorganized BODIPYs in solutions and Langmuir-Schaefer films. *Appl. Surf. Sci.* 2017. N 424. P. 228–238.
  23. **Uppal T., Hu X., Fronczek F.R., Maschek S., Bobadova-Parvanova P., Vicente M.G.H.** Synthesis, computational modeling, and properties of benzo-appended BODIPYs. *Chem. Eur. J.* 2012. N 18. P. 3893–3905. DOI: 10.1002/chem.201103002.
  24. [https://www.msg.chem.iastate.edu/games/License\\_Agreement.html](https://www.msg.chem.iastate.edu/games/License_Agreement.html).
  25. **Yanai T., Tew D.P., Handy N.C.** A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* 2004. N 1–3 (393). P. 51–57. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.06.011.
  26. **Tanaka N., Zhan Y.Y., Ozawa Y., Kojima T., Koide T., Mashiko T., Nagashima U., Tachikawa M., Hiraoka S.** Semi-quantitative evaluation of molecular meshing via surface analysis with varying probe radii. *Chem. Commun.* 2018. N 27 (54). P. 3335–3338. DOI: 10.1039/c8cc00695d.
  27. **Zhao W., Carreira E.M.** Conformationally Restricted Aza-Bodipy: A Highly Fluorescent, Stable, Near-Infrared-Absorbing Dye. *Angew. Chem.* 2005. N 11 (117). P. 1705–1707. DOI: 10.1002/ange.200461868.

Поступила в редакцию 22.04.2019  
Принята к опубликованию 21.10.2019

Received 22.04.2019  
Accepted 21.10.2019