

УДК 547.1'13:546.711

ФОТОЛИЗ И ФОТОДЕГРАДАЦИЯ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛИМИДОВ С ЦИМАНТРЕНИЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

© 2024 г. Е. С. Келбышева^{a, *}, Т. В. Стрелкова^a, А. В. Бабайцев^b,
А. В. Наумкин^a, Л. Н. Телегина^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

^bМосковский авиационный институт, Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125080 Россия

*e-mail: kellen80@mail.ru

Поступила в редакцию 14.06.2024 г.

После доработки 08.07.2024 г.

Принята к публикации 18.07.2024 г.

Исследовано фотохимическое поведение N-замещенных фталимидов с карбоксилатными группами, связанных с цимантренилалкильным фрагментом, методами инфракрасной спектроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, УФ-видимой спектроскопии и циклической вольтамперометрии. При образовании полулабильных дикарбонильных хелатных комплексов происходит резкое изменение электронных, электрохимических и оптических свойств соединений. По данным метода динамического светорассеяния, дальнейшее облучение растворов указанных комплексов приводит к образованию стабильных в жидких средах наночастиц, содержащих марганец в степенях окисления Mn^{2+}/Mn^{+} и фталимидный фрагмент, связанный с Ср-кольцом, координированным или не координированным с марганцем(I).

Ключевые слова: фталимид, цимантрен, комплексы, фотохимия, наночастицы

DOI: 10.31857/S0044457X24120027, EDN: IXLJRQ

ВВЕДЕНИЕ

Органические и металлоорганические электро- и фотоактивные материалы — это интенсивно развивающаяся область материаловедения. Производные фталимида, часто применяемого в качестве акцепторного фрагмента, используются как предшественники для синтеза органических красителей и полупроводников [1–3]. Они находят применение в оптоэлектронных и электронных устройствах, таких как солнечные элементы [4, 5], органические тонкопленочные транзисторы [6, 7] и органические светоизлучающие диоды [8–10]. Основным преимуществом фталимидов является дешевый и простой синтез желаемых продуктов с настраиваемыми свойствами [11]. Среди уникальных параметров этих систем следует отметить высокие коэффициенты экстинкции (низкие по энергии уровни НЗМО [12]), энергии триплетов и потенциалы ионизации [13], а также высокую термостабильность [14, 15]. Фталимидный фрагмент является электрохимически активной группой, при этом обратимость окислительно-

восстановительной реакции зависит от заместителя при атоме азота. Было показано, что N-замещенный металлоорганический фталимид с ферроценильным остатком может быть использован в качестве компонента проточных батарей [16] и представляет собой единую окислительно-восстановительную пару с $E_{\text{cell}} = 1.94$ В, поскольку ферроценильная группа обратимо окисляется в неводных электролитах. Новый класс ионных материалов был сконструирован на основе ферроценовых и фталимидных фрагментов, связанных четвертичной аммонийной солью и алкильными линкерами разной длины для создания симметричных неводных окислительно-восстановительных проточных батарей [17].

Особый интерес вызывают фталимиды, содержащие электро- и фотоактивные заместители не только у атома N, но и в ароматическом кольце. Так, производные трифторметилфенилзамещенного фталимида образуют триболоминесцентные (ТЛ) активные нецентросимметричные кристаллы [18]. Производные олиготиенил-, олигофенил- и нафтил-замещенных фталими-

дов были успешно разработаны в виде серии ТЛ-соединений, не содержащих металлы. Введение подходящих π -донорных заместителей, богатых электронами, таких как тиенильные группы, улучшают их характеристики фотолюминесценции и ТЛ, а цвет эмиссии можно регулировать в видимой области [18]. В работе [19] описано облучение 4-замещенных фталимидных оснований Шиффа в полиметилметакрилатной матрице лазерами с различной длиной волны. Изучение этих соединений показало, что они обладают быстрым временем отклика (~ 1 мин) и высокой стабильностью анизотропии, что делает их подходящими кандидатами для передовых материалов оптической информационной технологии. Фталимиды, имеющие в качестве заместителей в бензольном кольце COOH -группу и ее производные, были протестированы в качестве люминесцентных хемосенсоров [20, 21] — органических светодиодов [22], противовоспалительных [23] и противоопухолевых препаратов [24], антидепрессантов [25] и объектов другого биологического применения [26–28].

Ранее нами было показано, что производные фталимидов, содержащие цимантренилалкильный фрагмент, могут быть основой для создания фото- и электроактивных материалов [29, 30]. Электрохимические исследования продемонстрировали, что облучение в ацетонитриле (CH_3CN) и хлористом метиле (CH_2Cl_2) приводит к изменению не только потенциалов окисления, протекающего на марганце, но и к сдвигу потенциала восстановления имидной группы. В результате облучения растворов цимантренилалкилзамещенных фталимидов происходит образование полулабильных хелатных комплексов со связью $\text{Mn}-\text{O}=\text{C}$ имидного фрагмента за счет координации марганца с донорной группой. Особый интерес представляет синтез бензил- и цимантренилалкилфталимидов, содержащих группы, которые проявляют специфические взаимодействия, в частности образуют межмолекулярные водородные связи, или имеют ионную природу, что дает дополнительные возможности изменения свойств в зависимости от полярности среды. С этой целью были синтезированы соответствующие фталимиды с карбоксилатными группами в ароматическом кольце фталимида. Кроме того, наличие функциональных групп в молекуле открывает путь к дальней-

шей модификации и созданию на ее основе новых акцепторных материалов с мультипараметрическим откликом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание методов и синтеза 4-метоксиацетофенона и 1-(4-метоксифенил)этиламина, а также данные ЯМР-, ИК-спектроскопии и элементного анализа всех соединений приведены в дополнительных материалах (текст S1).

Общая методика получения N-замещенных фталимидов. Раствор 10 ммоль тримеллитового ангидрида и 12 ммоль соответствующего амина нагревали при кипячении в 100 мл смеси растворителей толуол : диметилформамид (ДМФА) = 1 : 1 в течение 6 ч. Растворитель удаляли под вакуумом, остаток кристаллизовали из EtOH. В результате были получены 1,3-диоксо-2-(1-цимантренилэтил)изоиндол-5-карбоновая (**3**) и 1,3-диоксо-2-(1-*n*-метоксифенилэтил)изоиндол-5-карбоновая (**4**) кислоты. Выход составил 3.7 (93%) и 2.6 г (87%), $t_{\text{пл}} = 125\text{--}127$ и $174\text{--}175^\circ\text{C}$ соответственно.

Общая методика получения натриевых солей кислот **3 и **4**.** К раствору 1 ммоль кислоты в 10 мл ацетона добавляли 1 ммоль гидрокарбоната натрия в 2 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч. Растворитель удаляли под вакуумом. Осадок использовали без дальнейшей очистки. Получены натриевая соль 1,3-диоксо-2-(1-цимантренилэтил)изоиндол-5-карбоновой кислоты (**5**) (выход 0.45 г (99%), $t_{\text{пл}} = 182\text{--}183^\circ\text{C}$) и натриевая соль 1,3-диоксо-2-(1-*n*-метоксифенилэтил)изоиндол-5-карбоновой кислоты (**6**) (выход 0.4 г (99%), $t_{\text{пл}} = 222\text{--}22^\circ\text{C}$).

Общая методика получения соединения **11.** Раствор **3** или **5** в изопропиловом спирте (ИПС) с концентрацией $(2\text{--}4) \times 10^{-2}$ моль/л облучали Hg-лампой на воздухе в течение 40–120 мин. Реакционную смесь упаривали на 1/2, полученный осадок отфильтровывали, промывали три раза ИПС и водой и сушили до прекращения изменения массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез N-замещенных фталимидов

N-замещенные производные фталимидов получали из тримеллитового ангидрида и соответствующих аминов **1** и **2** при нагревании в смеси

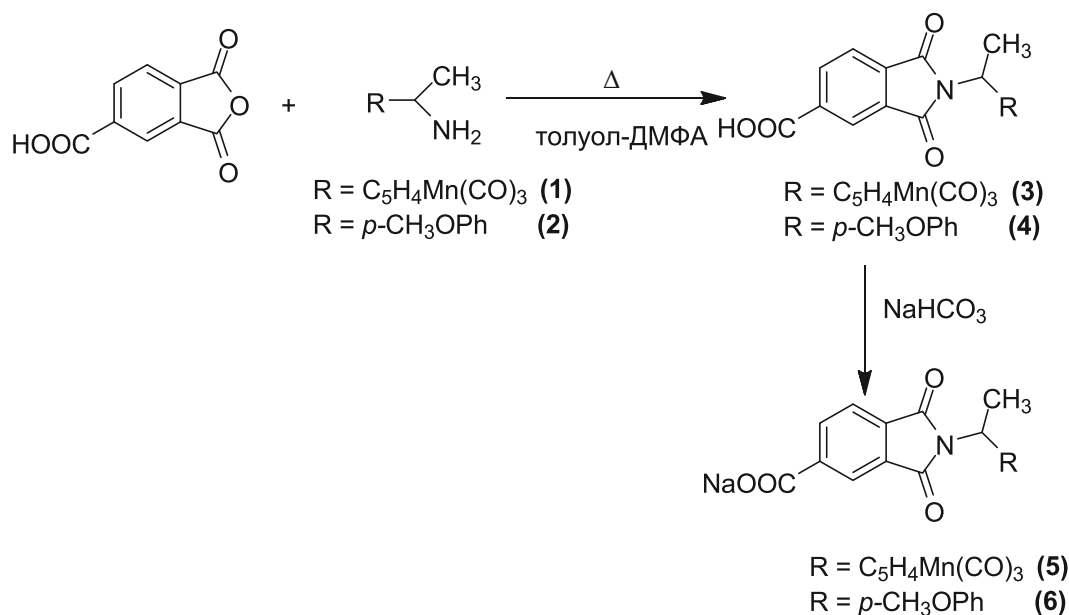


Схема 1. Получение фталимидных производных 3–6.

толуол–ДМФА с выходом продуктов **3** и **4** до 75% (схема 1). Для получения натриевых солей кислоты **3** и **4** растворяли в ацетоне и добавляли водный раствор NaHCO_3 . Продукты были исследованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа (текст S2). ИК-спектры кислот и солей отличаются (рис. S11–S14), поскольку в спектрах солей отсутствуют полосы при 2940 и 3003 см^{-1} , характерные для группы COOH . Полосы имидных C=O -групп для соединений **3** и **5** совпадают и находятся в области 1700 см^{-1} . Известно, что похожие молекулы с карбоксилатными группами склонны к образованию координационных полимеров, в том числе с ионами натрия, в которых карбоксилатная группа, находящаяся в положении 4, координируется с Na^+ , что негативно сказывается на растворимости соединений [31]. В данном случае участие карбоксилатных групп в координации Na^+ следует из присутствия в ИК-спектре интенсивных полос валентных колебаний $-\text{CO}_2^-$ при 1574 и 1367 см^{-1} для солей **5** и **6** соответственно.

Фотопревращение цимантренилалкильных кислот **3** и соли **5**

Раствор **3** в бензоле облучали светом с $\lambda = 365$ нм. Методом ИК-спектроскопии было показано, что облучение растворов в течение 0.5–2 мин приводит к уменьшению интенсивности полос $\nu(\text{CO})$ исходных фталимидов при 2022 и 1937 см^{-1} и появлению двух новых полос $\nu(\text{CO})$

близкой интенсивности при 1936 и 1871 см^{-1} (рис. 1, табл. S1). Как было показано ранее, для ряда цимантренилалкилфталимидов [29, 30] происходят заметные изменения и в области валентных колебаний карбонильных групп органического фрагмента. Наряду с уменьшением интенсивности полос син- и антифазных колебаний при 1776 и 1720 см^{-1} наблюдается появление двух новых полос $\nu(\text{CO})$ при 1747 и 1652 см^{-1} , в то время как полоса колебаний COOH -группы при 1684 см^{-1} не изменяет ни своей интенсивности, ни положения. Следовательно, при облучении **3** в бензоле наблюдается образование хелата **7** со связью Mn-O=C имидного цикла.

Из-за ограниченной растворимости соли **5** в бензоле фотохимические превращения **3** и **5** изучали в диоксане и в ИПС. После облучения растворов **3** и **5** в диоксане в ИК-спектрах наблюдаются изменения, аналогичные фотолизу **3** в бензоле, которые свидетельствуют об образовании хелатных комплексов **7** и **8** (схема 2, табл. S1). При фотолизе **3** и **5** в ИПС наблюдается появление полос двух валентных колебаний в области симметричных MCO -колебаний при 1880 и 1855 см^{-1} , что связано с образованием двух типов комплексов: хелатов **7**, **8** и межмолекулярных дикарбонильных комплексов **7a**, **8a** со связью Mn-IPC (текст S3).

ИК-мониторинг кинетики термической реакции в закрытой системе в присутствии CO показал, что происходит разрыв связи Mn-O=C и об-

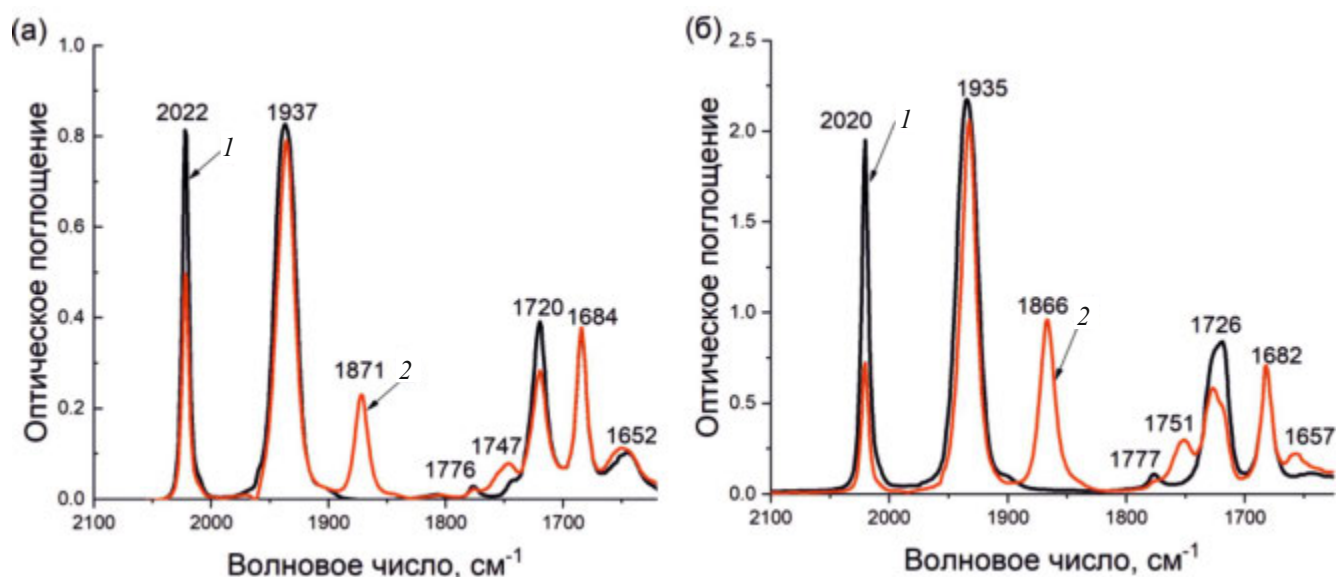


Рис. 1. ИК-спектры поглощения в области $\nu(\text{CO})$ цимантренилалкильного и имидного фрагментов в бензоле: 1 – соединение 3; 2 – после облучения 3 в течение 2 мин (а). ИК-спектры поглощения в области $\nu(\text{CO})$ цимантренилалкильного и имидного фрагментов в 1,4-диоксане (б): 1 – соединение 3; 2 – хелат 7 (разностный спектр до и после облучения в течение 2 мин) (б).

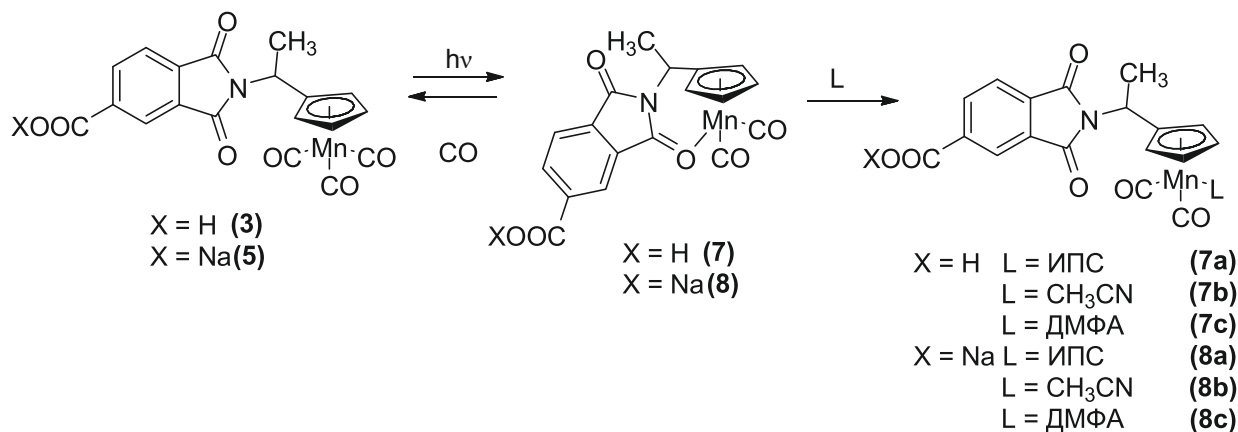


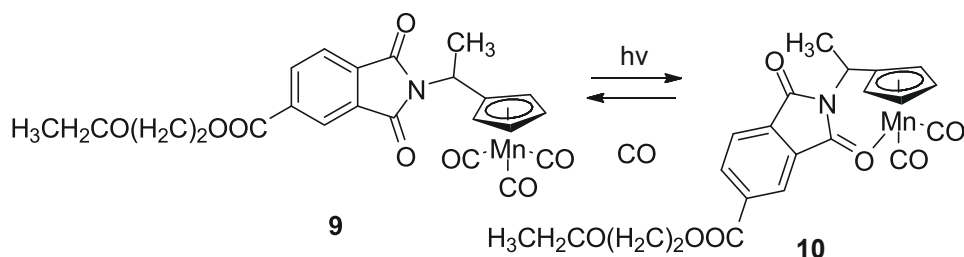
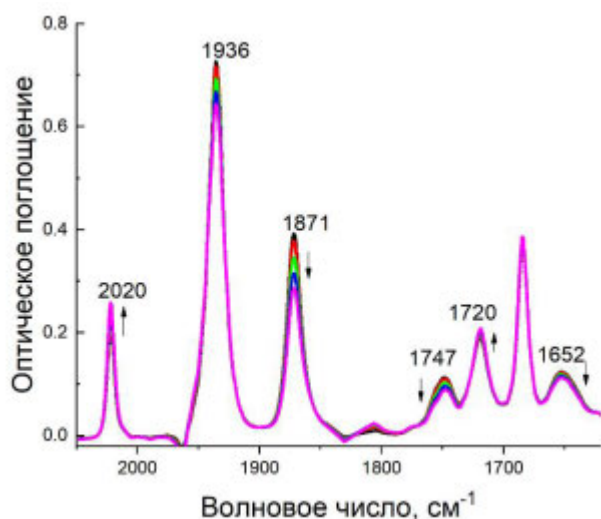
Схема 2. Фотолиз соединений 3 и 5 в различных растворителях.

разование исходных комплексов 3 и 5 (рис. 2 и S18–S21). Реакция протекает по $\text{S}_{\text{N}}1$ -механизму с временем полупревращения 33 мин ($k = 3.50 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) в бензоле и 51 мин ($k = 2.75 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) в диоксане для 7 и 21 мин ($k = 5.57 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) в диоксане для 8. Следовательно, наблюдается влияние растворителя на скорость протекания термического лигандного обмена.

Мониторинг фотолиза 3 в течение 30 с методом ^1H ЯМР-спектроскопии выявил набор сигналов, свидетельствующих об образовании только одного продукта реакции – хелата 7. В ^1H ЯМР-спектре появляется мультиплет с $\delta = 4.81$ м.д. от СН-группы вместо сигнала от протонов СН-группы соединения 3 при $\delta = 5.05$ м.д. Сигналы

от $\alpha\text{-H-Sr}$ претерпевают слабый сдвиг, а сигналы от $\beta\text{-H-Sr}$ смешаются в область более сильного поля на 0.3 и 0.4 м.д. соответственно. Анализ ^1H ЯМР-спектров подтверждает данные ИК-спектроскопии и говорит об образовании нового хелатного комплекса (текст S4).

В спектрах поглощения в УФ-видимой области для 3 в бензоле наблюдаются полосы поглощения при 302 и 332 нм (табл. S1). Полоса при 302 нм связана с переходом $n \rightarrow \pi^*$ внутри фталимидного фрагмента, что подтверждается сравнением спектра с органическим аналогом 4, у которого в спектре наблюдается только одна полоса при 302 нм (табл. S1). Введение кислотной группы во фталимидный фрагмент приводит к бато-


 Схема 3. Фотолиз **9** и обратная термическая реакция.

 Рис. 2. ИК-мониторинг в бензоле термического лигандного обмена после облучения соединения **3** в течение 30 мин в области $\nu(\text{CO})$ цимантренилалкильного и имидного фрагментов.

хромному сдвигу “имидной” полосы поглощения в бензоле на 10 нм по сравнению с незамещенными по бензольному кольцу цимантренилалкильными производными [29] (текст S5). После облучения раствора **3** в течение 2 мин светом с $\lambda = 365$ нм наблюдается появление новой полосы при 705 нм (табл. S1, рис. 3), которая связана с образованием хелатного комплекса **7** и обусловлена переходом $\pi-d^*$ с переносом заряда от лиганда к металлу, а цвет раствора из бледно-желтого переходит в насыщенно-синий. Значение λ_{max} для **7** в бензоле оказывается близким к λ_{max} первой низкочастотной полосы хелатного комплекса **10**, полученного при облучении сложного эфира **9** (схема 3) [29].

Оптические свойства изучали как в полярных, так и в неполярных средах. Для исходных соединений **3** и **4** показано небольшое влияние полярности растворителя на положение λ_{max} и ее интенсивность, что подтверждает природу $n-\pi^*$ - и

$d-d^*$ -переходов, связанных с наблюдаемыми полосами поглощения при 302 и 332 нм соответственно (рис. S24–S27, текст S6). При сравнении натриевых солей с кислотами выявлено небольшое смещение полос в сторону больших длин волн в полярных растворителях. При фотолизе растворов **3** и **5** в CH_3CN наблюдается появление полос при 426 нм, характерное для комплексов с CH_3CN [29, 30], что говорит об образовании межмолекулярных комплексов **7b** и **8b** (табл. S1). Введение карбоксилатного фрагмента в положение 4 бензольного кольца снижает устойчивость хелатных комплексов, так как в CH_3CN не наблюдается образования хелатов в отличие от соединения **9**. При облучении цимантренилалкильных производных **3** и **5** в ДМФА появляются полосы с максимумами при 517, 613 нм и 518, 585 нм соответственно, что свидетельствует об образовании двух типов комплексов: хелатов **7**, **8** и дикарбонильных комплексов со связью $\text{Mn}-\text{ДМФА}$ **7c** и **8c** (рис. 3, табл. S1, текст S7). Увеличение полярности растворителя приводит к гипсохромному сдвигу λ_{max} хелатов **7** и **8**. Изучение обратной термической реакции в присутствии CO показывает, что интенсивность полосы при 613 нм уменьшается быстрее, чем при 513 нм. Следовательно, комплексы **7c** и **8c** оказываются стабильнее, чем хелаты **7** и **8** (рис. 3). В ИПС облучение в течение 2 мин приводит к исчезновению полос, связанных с переходами внутри цимантренилалкильного фрагмента, что свидетельствует о разложении комплексов. При облучении в течение 30 с в ИПС нам удалось зафиксировать хелатные комплексы **7** и **8**, что свидетельствует о протекании фотолиза через первоначальное образование хелатов.

С помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) были изучены электрохимические свойства соединений **4**, **6** и **3**, **5**. По-видимому, при восстановлении в кислотах происходит пере-

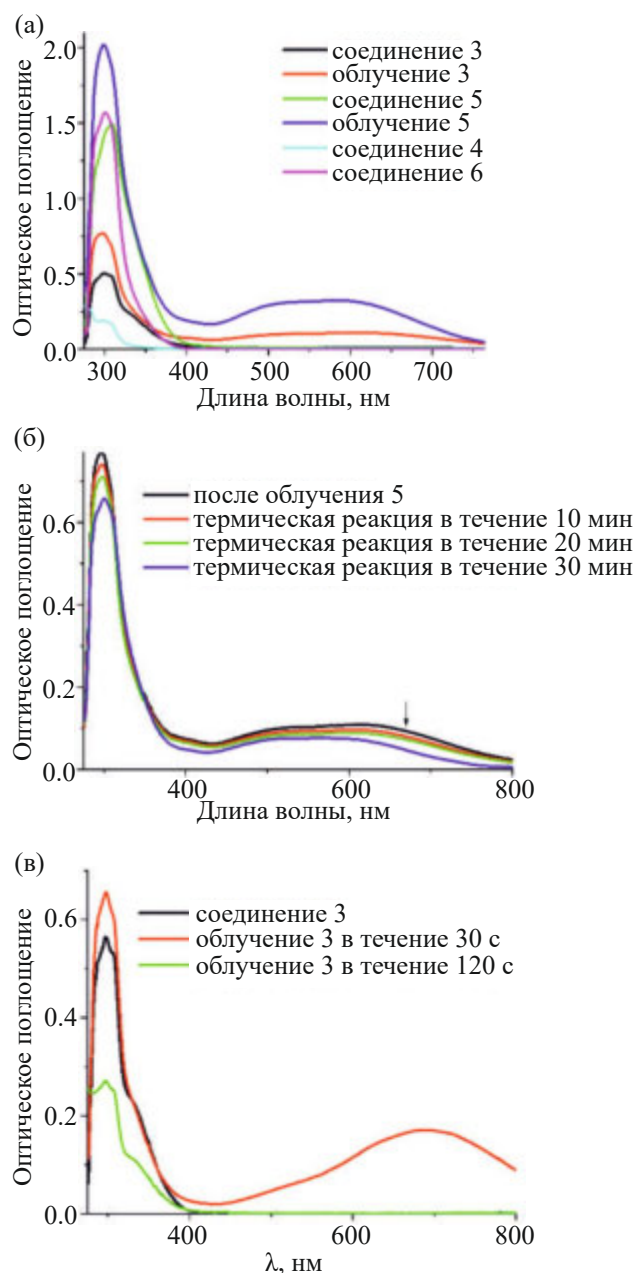


Рис. 3. УФ-видимые спектры поглощения: (а) — спектры поглощения соединений **3–6** и после облучения соединений **3, 5** в ДМФА; (б) — мониторинг термической реакции после облучения соединения **5** в ДМФА; (в) — мониторинг фотолиза соединения **3** в ИПС.

нос трех электронов, а в случае солей — только двух электронов, что было определено сравнением по току со стандартом — $\text{Fc}^{0/+}$ и по уравнению Рэндлса—Шевчика для обратимых и необратимых процессов (текст S8). Такое различие, по-видимому, связано с частичным переносом Na к одной из СО-групп имидного цикла. Показано, что потенциалы восстановления СО-групп имидного кольца ($E_{\text{redphthal}}$) у кислот близ-

ки во всех трех растворителях: CH_3CN , ДМФА и CH_2Cl_2 (рис. 4, табл. S2, S28–S35, текст S9). Для органической и цимантренилалкильной солей наблюдаются различия в протекании восстановления в CH_3CN и ДМФА (табл. S2). В CH_3CN для **6** восстановление протекает с последовательным переносом двух электронов около 1.2 В, тогда как для **5** перенос двух электронов происходит при одном значении потенциала (рис. 4). В обоих растворителях для **5** и **6** восстановленный анион-радикал дестабилизирован. При переходе от CH_3CN к ДМФА наблюдается инверсия донорно-акцепторных свойств по отношению к фталимидному фрагменту: в ДМФА восстановление протекает легче в случае кислоты, а в CH_3CN при меньших потенциалах восстанавливаются карбонильные группы натриевой соли **5**.

При облучении **3** и **4**, в ходе которого происходит лигандный обмен у Mn с первоначальным элиминированием СО лиганда и последующим образованием дикарбонильных комплексов с различными лигандами, наблюдаются различия в вольтамперограммах. В случае образования хелатов восстановление протекает при меньших значениях потенциалов, чем для исходных комплексов **3** и **4**, а дикарбонильные комплексы **7b**, **8b** (рис. 4) и **7c**, **8c** восстанавливаются с близкими к **3** и **4** (табл. S2, текст S10) значениями потенциалов.

В случае органических аналогов **4** и **6** прямого окисления до 2 В не наблюдалось. Окисление цимантренилалкильного фрагмента в **3** происходит необратимо с переносом одного электрона при потенциале 1.4 В во всех растворителях (табл. S2). Для **5** потенциал окисления изменяется в зависимости от природы растворителя (табл. S2). После облучения во всех случаях наблюдается появление пика окисления дикарбонильных комплексов, протекающего при более низких значениях потенциалов по сравнению с трикарбонильными соединениями. Потенциал окисления оказывается наименьшим для хелатных комплексов **7** и **8**.

Расчет электронных параметров электрохимических систем (табл. S2) показал, что сильное изменение величины E_g наблюдается не только при переходе от органических соединений к цимантренилалкильным производным, но и при изменении природы растворителя для трикарбонильных комплексов. Фотоиндуцированный лигандный обмен, как было описано ранее

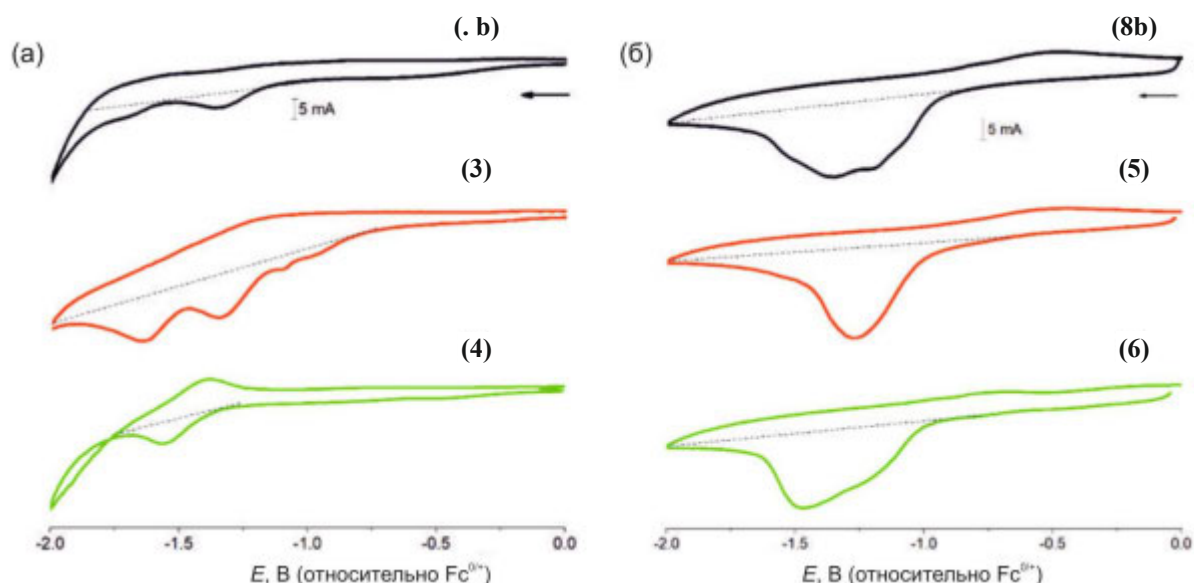


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы в 0.1 М растворе тетрафторбората тетраэтиламмония в CH_3CN : а – кислоты **4**, **3**, **7b**; б – соли **6**, **5**, **8b**. Скорость сканирования 100 мВ/с.

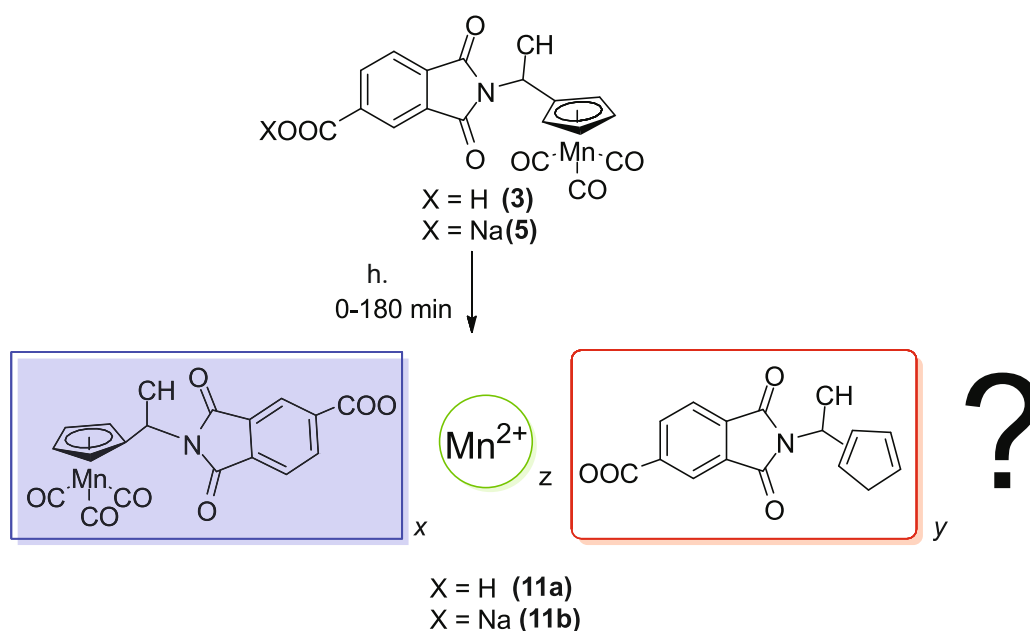


Схема 4. Продукты фотолиза **3** и **5**, протекающего более 20 мин.

[29, 30], оказывает существенное влияние на E_g , величина которой уменьшается в ряду кислот **3** > **7b** > **7c** > **7**, что позволяет легко настраивать электронные и электрохимические свойства.

Фотохимическая деструкция **3** и **5**

При облучении более 20 мин растворов **3** и **5** наблюдается выпадение светло-коричневого осадка (схема 4), что нехарактерно для данных

систем, так как при разложении цимантренилалкильных соединений часто наблюдается образование свободного марганца [32] (текст S11). При этом в растворе не зафиксированы соответствующие свободные диены, которые должны были образоваться при разрыве связи Mn–Cp. Выделенный осадок **11** не растворяется ни в органических, ни в водных растворах. Структуру нерастворимых частиц **11** (схема 4) определяли методами

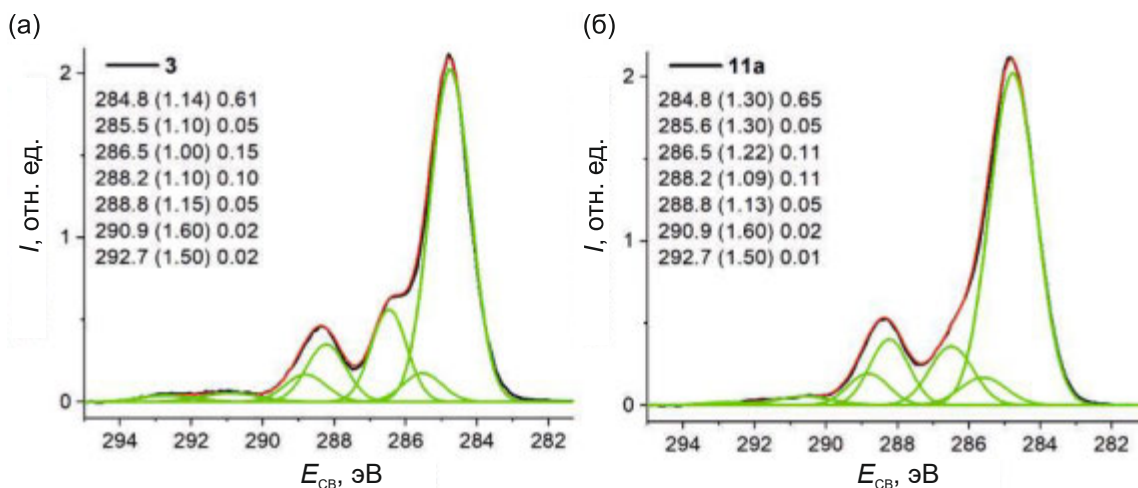


Рис. 5. Фотоэлектронные спектры C1s исследованных образцов.

ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

По данным ИК-спектроскопии, в выделенных частицах присутствуют цимантренилалкильный и имидный остатки (рис. S22, S23). Так, в случае фотоиндуцированной деструкции кислоты **3** присутствуют полосы при 2018 и 1923 см^{-1} , которые относятся к характеристичным полосам СО лигандов, связанных с Mn; а полосы при 1772 и 1709 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям группы C=O имидного фрагмента; интенсивная полоса в области 1367 см^{-1} свидетельствует о наличии COO^- -группы, связанной с металлом (текст S12).

Структура частиц **11a** также была изучена методом РФЭС в сравнении со структурой соединения **3**. Элементные составы поверхности исследованных образцов, полученные из обзорных спектров и спектров высокого разрешения, приведены в табл. S1 (текст S3).

На рис. 5 представлены фотоэлектронные спектры C1s высокого разрешения исследованных образцов, аппроксимацию которых гауссовыми профилями проводили на основе структурных химических формул и данных по химическим сдвигам [33]. Характеристики спектров и интерпретация фотоэлектронных пиков приведены в табл. S3. Пики сателлитов с энергиями связи 290.9 и 292.7 эВ характеризуют ароматичность соединений и присутствие групп с двойными связями. Уменьшение относительной доли сателлитов в спектре образца **11a** отражает различие в химических структурных формулах.

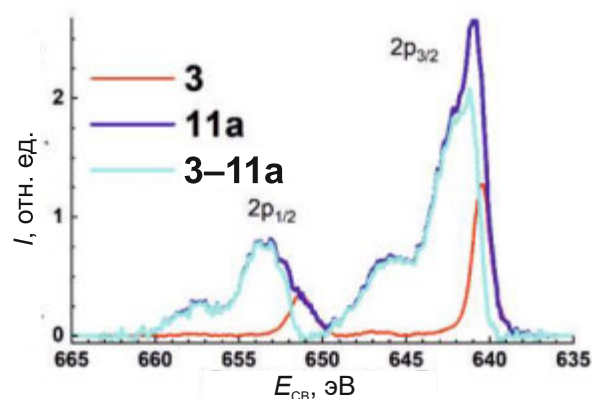


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры Mn2p исследованных образцов.

Наблюдается также заметное уменьшение сигнала с энергией связи 286.5 эВ, отражающего уменьшение доли $\text{Mn}(\text{CO})_3$ (текст S14).

На рис. 6 представлены фотоэлектронные спектры Mn2p образцов **3** и **11a** и их разностный спектр. Спектр образца **3** характеризуется спин-орбитальным дублетом $\text{Mn}2p_{1/2}-\text{Mn}2p_{3/2}$ с энергиями связи 651.3 и 640.5 эВ со спин-орбитальным расщеплением 10.8 эВ, характеризующим состояние Mn^+ . В разностном спектре образцов **11a** и **3** основные пики имеют энергии связи 653.44 и 641.8 эВ, а сателлиты — 657.4 и 644.0 эВ. Сравнение этих величин и формы спектра с литературными данными [34–41] показало, что разностный спектр в наибольшей степени соответствует спектру MnO. Однако относительная доля сателлитов заметно больше, чем в спектрах MnO, что обусловлено отличиями в ближайшем окружении ионов Mn^{2+} .

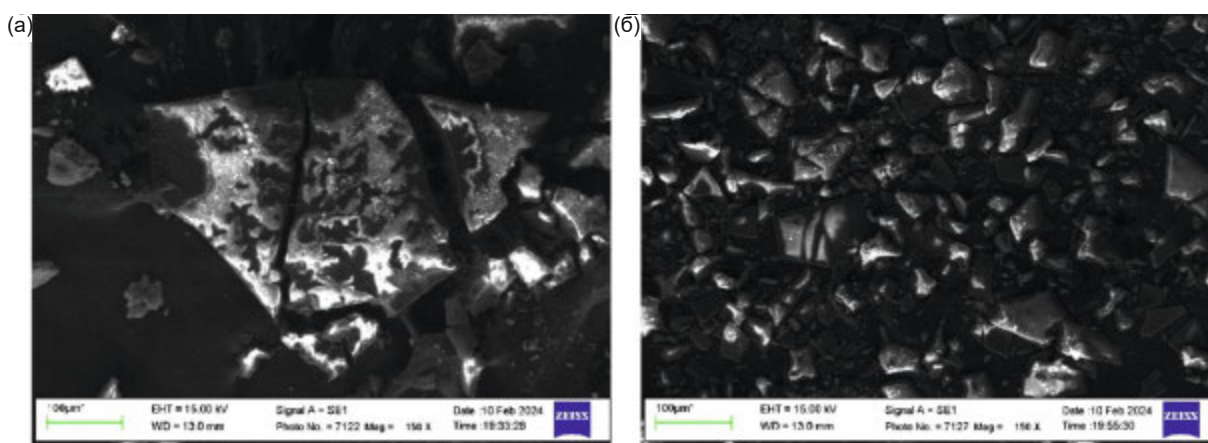


Рис. 7. РЭМ-изображение наночастиц: (а) – **11a**; (б) – **11b**.

Таким образом, из фотоэлектронных спектров следует, что **11a** представляет собой структуру, в которой марганец находится в двух степенях окисления, при этом не наблюдается потери фталимидных фрагментов, однако происходит некоторая потеря ароматичности циклопентадиенильного кольца за счет разрыва связи Mn–Cr. РФЭС подтверждает предложенную нами структуру **11a** (схема 4), где Mn^{2+} образует соли с кислотной функцией в положении 4 фталимидного кольца с сохранением непрореагировавшей цимантренилалкильной группы.

Физические характеристики образцов определяли методами динамического светорассеяния (ДСР) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Методом ДСР [42] изучена возможность формирования межмолекулярных стеков или агрегатов в результате образования нековалентных специфических взаимодействий в растворителях, имеющих разную полярность и вязкость. Метод ДСР может быть использован для идентификации сложных межмолекулярных взаимодействий малых молекул, которые могут приводить к образованию агрегатов [43] как в полярных, так и в неполярных растворителях [44].

В неполярной среде (толуол) размер исследуемых частиц **3** и **4** составляет 5 мкм (табл. S4). При этом облучение в случае **4** приводит к увеличению гидродинамического диаметра (d) частиц, что, по-видимому, связано с агрегацией молекул за счет дополнительных межмолекулярных водородных связей. В случае как **3**, так и **5** размер частиц уменьшается из-за образования стабильных во времени наночастиц (текст S15). Динамический диаметр выделенных наночастиц в ИПС со-

ставляет 214 (для полученных из **3**) и 247 нм (для полученных из **5**).

Морфология поверхности полученных наночастиц была изучена методом РЭМ (рис. 7). Показано, что наночастицы, полученные из кислоты и соли, имеют разную морфологию: крупные агрегаты и мелкие остроугольные образования соответственно.

Изучение твердотельных образцов кислот **3** и **7**, солей **5** и **8** и наночастиц **11a** и **11b** методом УФ-видимой спектроскопии показало, что при облучении **3** и **5** плечо при 357 нм, связанное с поглощением цимантренилалкильного фрагмента, снижается и появляется полоса с $\lambda_{\max} = 724$ нм для **7** и 681 нм для **8**. При дальнейшем облучении или в условиях термической реакции в течение 20 мин полоса, связанная с хелатными комплексами, исчезает и появляется полоса при 340 нм (рис. 8). При записи спектров наночастиц **11** также наблюдается только полоса при 340 нм, что свидетельствует о трансформации хелатов в наночастицы. Оптическая ширина запрещенной зоны для наночастиц **11a** (2.33 эВ) оказывается меньше, чем для **11b** (2.61 эВ), что говорит о зависимости электронных свойств полученных наночастиц **11a** и **11b** от природы исходных соединений.

Сравнительное изучение методом ЦВА электрохимических свойств систем соединений **3** и **5** и продуктов фотолиза **7** и **8**, **7b** и **8b**, **11a** и **11b** в ДМФА показало, что восстановление имидного фрагмента и карбоксилатной группы протекает во всех случаях. Для наночастиц **11a** и **11b** в восстановлении участвуют два электрона, что свидетельствует о депротонировании карбоксилатных

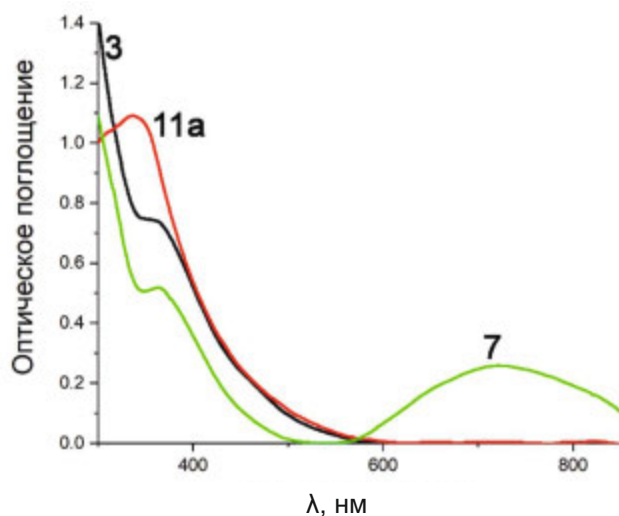


Рис. 8. УФ-видимые спектры твердотельных образцов соединений **3**, **7**, **11**.

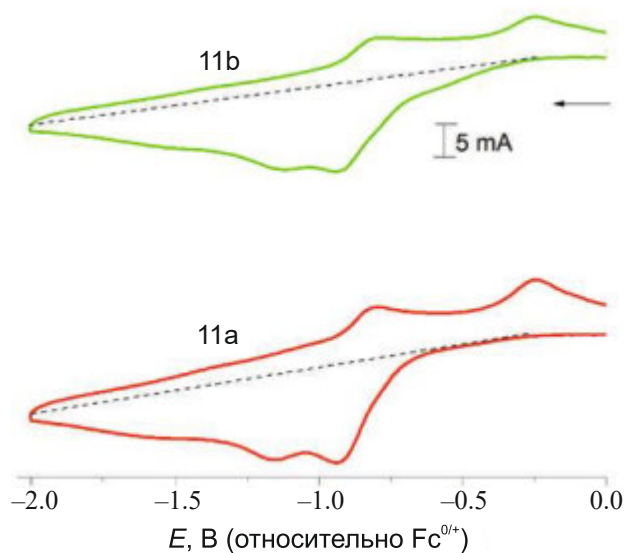


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы в 0.1 М растворе тетрафторбората тетраэтиламмония в CH_3CN . Скорость сканирования 100 мВ/с.

групп, так как потенциалы наночастиц смещены в область меньших значений по сравнению с комплексами на основе цимантрена (рис. 9, табл. S2). По-видимому, в обоих случаях в процессе облучения происходит образование солей Mn^{2+} по карбоксилатной группе, что было подтверждено методом РФЭС. Наличие слабого пика окисления при 0.9 В для наночастиц доказывает присутствие в структуре цимантренилалкильного фрагмента с соотношением Mn^+ : фталимидный фрагмент = 3.5 и 4.5 для наночастиц **11a**

и **11b** соответственно, что также согласуется с данными РФЭС (рис. S36, текст S16).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены органические и металло-органические фталимидные производные, содержащие в положении 4 бензольного кольца карбоксилатную группу или ее натриевую соль. Фотолиз **3** и **5** приводит к первоначальному образованию полулабильных хелатных комплексов со связью $\text{Mn}-\text{O}=\text{C}$ имидного фрагмента. Введение внешних донорных лигандов при совместном облучении приводит к образованию дикарбонильных комплексов с этими лигандами. Дальнейшее облучение **3** и **5** приводит к образованию наночастиц, в которых Mn^{2+} имеет связь с карбоксилатной группой, а фталимидный фрагмент связан или с цикlopentadiенильным, или с цимантренилалкильным фрагментом. При образовании дикарбонильных комплексов наблюдается резкое изменение электронных, электрохимических и оптических свойств систем. Изучение оптических свойств **3** и **5**, **7** и **8** показало, что замена водорода на натрий приводит к bathochromic сдвигу полос поглощения, а увеличение полярности растворителя оказывает влияние на λ_{max} хелатных комплексов **7** и **8**. Природа растворителя также оказывает влияние на электрохимические характеристики и донорно-акцепторные свойства изученных соединений. По данным ДСР, выделенные наночастицы стабильны в жидких средах с различной полярностью, их электрохимические свойства отличаются от трикарбонильных и дикарбонильных комплексов за счет присутствия Mn^{2+} . Таким образом, различные модификации цимантренилалкильных фталимидов открывают путь к получению материалов, в том числе и наноразмерных, с легко настраиваемыми свойствами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Спектральные исследования методами ИК- и ЯМР-спектроскопии выполнены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках исследования, поддержанного грантом Российского научного фонда (РНФ № 23-23-00192).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В дополнительных материалах представлены экспериментальные данные и характеристика полученных соединений методами ЯМР (рис. S1–S10), ИК (рис. S10–S23, табл. S1), УФ-видимые спектры (рис. S23–S27, табл. S1), ЦВА (рис. S28–S36, табл. S2), данные РФЭС (рис. S37–S40, табл. S3) и ДСР (табл. S4), а также дополнительная информация (текст S1–S16).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Payne A.J., Hendsbee A.D., McAfee S.M. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 14709. <https://doi.org/10.1039/c6cp01596d>
2. *Suven Das* // *New J. Chem.* 2021. V. 45. P. 20519. <https://doi.org/10.1039/d1nj03924e>
3. *Taku Shoji, Nanami Iida, Akari Yamazaki et al.* // *Org. Biomol. Chem.* 2020. V. 18. P. 2274. <https://doi.org/10.1039/d0ob00164c>
4. *Weichao Zhang, Jianhua Huang, Jianqiu Xu et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2020. P. 2001436. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001436>
5. *Hendsbee A.D., McAfee S.M., Sun J.-P. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 8904. <https://doi.org/10.1039/c5tc01877c>
6. *Guobing Zhang, Jinghua Guo, Jie Zhang et al.* // *Polym. Chem.* 2015. V. 6. P. 418. <https://doi.org/10.1039/C4PY00916A>
7. *Cavallari M.R., Pastrana L.M., Sosa C.D.F. et al.* // *Materials.* 2021. V. 14. P. 3. <https://doi.org/10.3390/ma14010003>
8. *Dumur F., Ibrahim-Ouali M., Gigmes D.* // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. P. 539. <https://doi.org/10.3390/app8040539>
9. *Yuanyuan Qin, Guoping Li, Ting Qi et al.* // *Mater. Chem. Front.* 2020. V. 4. P. 1554. <https://doi.org/10.1039/d0qm00084a>
10. *Venkatramaiah N., Dinesh Kumar G., Chandrasekaran Y. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 3838. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11025>
11. *Kushwaha N., Kaushik D.* // *J. Appl. Pharm. Sci.* 2016. V. 6. P. 159. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2016.60330>
12. *Mosallanejad B.* // *Chem. Methodol.* 2019. V. 3. P. 261. <https://doi.org/10.22034/chemm.2018.155768.1109>
13. *Chapran M., Lytvyn R., Begel C. et al.* // *Dyes Pigm.* 2019. V. 162. P. 872. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.11.022>
14. *Fernandez-Garcia M., de la Fuente J.L., Madruga E.L.* // *Polym. Bull.* 2000. V. 45. P. 397. <https://doi.org/10.1007/s002890070013>
15. *Salas-Lopez K., Garca-Castro M.A., Amador P. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2021. V. 697. P. 178861. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178861>
16. *Seunghae Hwang, Hyun-seung Kim, Ji Heon Ryu et al.* // *J. Power Sources.* 2018. V. 395. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.053>
17. *Donghan Xu, Cuijuan Zhang, Yihan Zhen et al.* // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. V. 4. P. 8045. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01362>
18. *Jun-ichi Nishida, Hokuto Ohura, Yasuyuki Kita et al.* // *J. Org. Chem.* 2016. V. 81. P. 433. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b02191>
19. *Blagoeva B., Stoilova A., Dimov D. et al.* // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2021. V. 20. P. 687. <https://doi.org/10.1007/s43630-021-00056-4>
20. *Asiwal E.P., Shelar D.S., Gujja C.S. et al.* // *New J. Chem.* 2022. V. 46. P. 12679. <https://doi.org/10.1039/D2NJ02263J>
21. *Nanbedeh S., Faghihi K.* // *J. Fluoresc.* 2021. V. 31. P. 517. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02680-2>
22. *Tavakoli M., Ahmadvand H., Alaei M. et al.* // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2021. V. 246. P. 118952. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118952>
23. *Abdel-Aziz A.A.-M., Angeli A., El-Azab A.S. et al.* // *Bioorg. Chem.* 2019. V. 84. P. 260. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2018.11.033>
24. *Philoppes J.N., Lamie P.F.* // *Bioorg. Chem.* 2019. V. 89. P. 102978. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.102978>
25. *Ai-Ling Sun, Chao-Chao Wang, Hao Zhou et al.* // *Lett. Drug Des. Discovery.* 2022. V. 19. P. 769. <https://doi.org/10.2174/1570180819666220301141149>
26. *Rus A., Bolanos-Garcia V.M., Bastida A. et al.* // *Catalysts.* 2022 V. 12. P. 503. <https://doi.org/10.3390/catal12050503>
27. *Sahin K., Orhan M.D., Avsar T. et al.* // *ACS Pharmacol. Transl. Sci.* 2021. V. 4. P. 1111. <https://doi.org/10.1021/acspstsci.0c00210>
28. *Rani A., Sharma A., Legac J. et al.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2021. V. 39. P. 116159. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2021.116159>
29. *Келбышева Е.С., Стрелкова Т.В., Езерницкая М.Г. и др.* // *Журн. неорганической химии.* 2023. Т. 68. P. 1265. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600949>
30. *Kelbysheva E.S., Ezernitskaya M.G., Aysin R.R. et al.* // *Molecules.* 2023. V. 28. P. 7098. <https://doi.org/10.3390/molecules28207098>

31. Łyszczek R., Mazur L., Rzaczyn´ska Z. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2008. V. 11. P. 1091.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.05.031>
32. Гунзбург А.Г. // Успехи химии. 2009. V. 78. P. 211.
33. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. Chichester: Wiley, 1992. C. 280.
34. Stranick M.A. // Surf. Sci. Spectra. 1999. V. 6. P. 31.
<https://doi.org/10.1116/1.1247888>
35. Stranick M.A. // Surf. Sci. Spectra. 1999. V. 6. P. 39.
<https://doi.org/10.1116/1.1247889>
36. Militello M.C., Gaarenstroom S.W. // Surf. Sci. Spectra. 2001. V. 8. P. 200.
<https://doi.org/10.1116/11.20020401>
37. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 2717.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
38. Qin X., Sun H., Zaera F. // J. Vac. Sci. Technol., A. 2012. V. 30. P. 01A112.
<https://doi.org/10.1116/1.3658373>
39. Ilton E.S., Post J.E., Heaney P.J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 366. P. 475.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.159>
40. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data. Perkin-Elmer, 1995.
41. Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W. et al. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (SRD 20), Version 5.0. 2023.
<http://srdata.nist.gov/xps/>,
<https://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>
42. Sedlář M. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 4329.
<https://doi.org/10.1021/jp0569335>
43. Wishard A., Gibb B.C. // Beilstein J. Org. Chem. 2018. V. 14. P. 2212.
<https://doi.org/10.3762/bjoc.14.195>
44. Chakrabarty K., Weiss R.A., Sehgal A. et al. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 7390.
<https://doi.org/10.1021/ma980604b>

PHOTOLYSIS AND PHOTODEGRADATION OF N-SUBSTITUTED PHTHALIMIDES WITH A CYMANTRENYL MOIETY

E. S. Kelbysheva^{a, *}, T. V. Strelkova^a, A.V. Babaytsev^b,
A.V. Naumkin^a, L. N. Telegina^a

^a *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow 119334 Russia*

^b *Moscow Aviation Institute, National Research University, Moscow 125080 Russia*

**e-mail: kellen80@mail.ru*

The photochemical behavior of substituted phthalimides with carboxylate groups associated with the cymantrenyl fragment was studied by infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, UV-visible spectroscopy and cyclic voltammetry (CVA). During the formation of hemilabile dicarbonyl chelate complexes, a sharp change in the electronic, electrochemical and optical properties of compounds is observed. According to the dynamic light scattering (DLS) method, further irradiation of solutions of these complexes leads to the formation of previously undescribed stable nanoparticles in liquid media containing manganese in two degrees of oxidation Mn^{2+}/Mn^{1+} and a phthalimide fragment associated with a Cp-ring coordinated or uncoordinated with manganese(I).

Keywords: phthalimide, cymantrene, complexes, photochemistry, nanoparticle