

УДК 547.1'13:546.711

ЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛИМИДЫ, СВЯЗАННЫЕ С ЦИМАНТРЕНИЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ: МОЛЕКУЛЫ С НАСТРАИВАЕМЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

© 2023 г. Е. С. Келбышева^а*, Т. В. Стрелкова^а,
М. Г. Езерницкая^а, В. Г. Алексеев^б, Л. Н. Телегина^а

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

^бТверской государственный университет, Химико-технологический факультет,
ул. Желябова, 33, Тверь, 170100 Россия

*e-mail: kellena80@mail.ru

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 18.05.2023 г.

Принята к публикации 27.05.2023 г.

Представлены результаты исследования оптических и электрохимических свойств замещенных фталимидов, связанных с цимантренильным фрагментом, методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения и циклической вольтамперометрии, а также при помощи DFT-расчетов. Показано, что на оптические, донорно-акцепторные и окислительно-восстановительные свойства металлоорганических фталимидов оказывает влияние введение заместителя как в положение 1 боковой цепи *Ср*-кольца цимантрена, так и в положение 4 бензольного кольца фталимида. При этом взаимодействие в темновых условиях дикарбонильных хелатов с внешними лигандами свидетельствует о хемилабильности связи $Mn-O=C$ (имид).

Ключевые слова: цимантрен, фталимид, фотохимия, акцепторная группа, окислительно-восстановительные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X23600949, EDN: YFGNEA

ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных методов создания органических полупроводниковых материалов и красителей является подход, основанный на чередовании фрагментов с высоким содержанием электронов (доноры) и с дефицитом электронов (акцепторы) [1–3]. Таким образом получают материалы с высокой проводимостью и небольшой шириной запрещенной зоны. Такие системы привлекают внимание благодаря низкой стоимости, технологичности решений и гибкости, поэтому они находят широкое применение в фотоэлектронике, электрохромии, технологии получения изображений и оптической памяти [4–9]. Фталимиды – важный класс соединений, обладающий ярко выраженными оптическими и электрохимическими свойствами. В работе [10] показано, что введение фталимидного фрагмента в качестве строительного блока (сополимера) позволяет получать полупроводниковые материалы с превосходными электронными характеристиками. Фталимидный фрагмент может выступать в каче-

стве оптически активной группы, встраиваемой в матрицу для точной настройки длины волны поглощения и/или излучения за счет своего высокого коэффициента экстинкции и квантового выхода флуоресценции [11]. Фотофизические свойства 4-замещенных фталимидов с донорными группами достаточно широко изучены [12–18]. Они демонстрируют большие стоксовы сдвиги в различных растворителях и используются в качестве флуоресцентных зондов в клеточной биологии, маркировке белков, а также в качестве флуоресцентных полимеров для создания гибких OLED-устройств [19]. В работе [13] исследованы 4-замещенные фталимиды с пяти- и шестичленными алициклическими электронодонорными аминогруппами. На основании расчетов методом DFT и измерений времени жизни авторы пришли к выводу, что алициклическая аминогруппа приводит к образованию плоского состояния с внутримолекулярным переносом заряда с улучшением квантового выхода, особенно при диспергировании в полимерных матрицах, таких как PMMA. В работе [3] сообщается о контролируемом фото-

переключении 4-замещенных азометинфталими-дов при разной температуре и в различных средах, показано влияние полярности и вязкости среды на фотостационарное состояние. Введение различных заместителей в 4-замещенный фталимид, содержащий азокомпонент [15], позволяет варьировать цвет красителя и его устойчивость, изменяя копланарность бензольных колец фталимида. Ранее на примере N-цимантренилметилфталимида (**S**) показано, что введение акцепторной электро- и фоточувствительной металлооргани-

ческой цимантренильной группы во фталимидный фрагмент приводит к созданию нового класса акцепторных металлоорганических соединений, свойства которых можно настраивать, варьируя лигандное окружение у атома марганца [20] (схема 1). При этом дикарбонильный комплекс, полученный в результате диссоциации CO с последующей координацией Mn с O=CN-группой имида, является полулабильным комплексом и вступает в реакции термоиндуцируемого лигандного обмена при комнатной температуре.

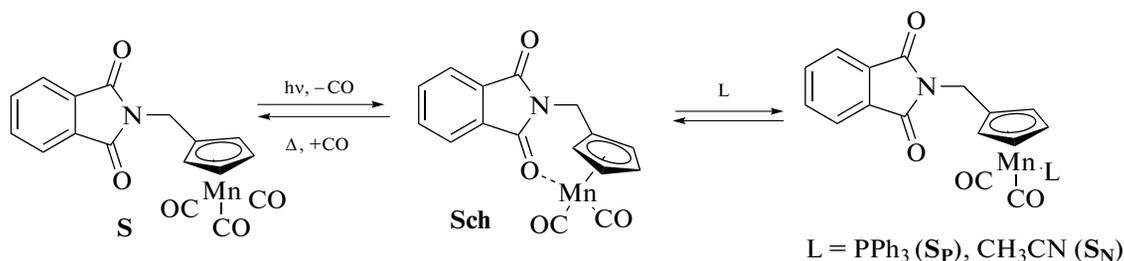


Схема 1. Фотолиз соединения **S** и последующие термические реакции.

Широкое использование производных фталимидов в качестве основы оптических материалов стимулирует дальнейшее изучение их аналогов, в частности, имеющих металлоорганические заместители. Введение даже небольших донорных групп в бензольное кольцо фталимида или к атому N может оказывать существенное влияние на их спектральные и электрохимические свойства. Полученные данные демонстрируют возможность создания умных материалов с настраиваемыми спектральными и электрохимическими свойствами путем замены заместителей в имидном цикле и цимантренильном фрагменте. С этой целью в работе проведен сравнительный анализ данных, полученных методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, циклической вольтамперометрии, и выполнены DFT-расчеты для новых металлоорганических фталимидов **1**, содержащего метильный заместитель в положении 1 боковой цепи Cp-кольца, и **2**, содержащего донорный сложноэфирный заместитель в положении 4 бензольного кольца, а также полученных из них дикарбонильных комплексов с изученным ранее N-цимантренилметилфталимидом **S**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C (внутренний стандарт – растворитель, δ от Me₄Si, ацетон – 2.05, хлороформ – 7.26, бензол – 7.16) регистрировали на спектрометре Avance 400 (Bruker, Германия), 400.13 и 100.61 МГц соответственно. ИК-спектры записывали на FTIR-спектрометре Tensor 37 (Bruker, Германия) с разрешением 2 см⁻¹ в ячей-

ках из CaF₂. Электронные спектры поглощения (ЭСП) снимали на спектрофотометре Cary 300 (Agilent, США). Фотохимические реакции проводили, используя Hg-иммерсионную лампу TQ 150 (Heraeus, Германия), снабженную стеклянной охлаждающей рубашкой S49. Монохроматический свет с длиной волны 365 нм был выделен пропусканием полного света ртутной лампы через фильтр УФС-6 + БС-7. Контроль за ходом реакций и чистотой продуктов проводили методом аналитической тонкослойной хроматографии на пластинах Silufol UV-245 (Kavalier, Чехия). Для колоночной хроматографии применяли силикагель 60 (Merck, Германия). В работе использовали коммерчески доступные органические растворители марки “ч. д. а.”. Синтез 1-бромэтилцимантрена описан в [21].

Синтез 2-(цимантренил-1-этил)-1H-изоиндол-1,3(2H)-диона (1). К суспензии фталимида калия (2.7 г, 14.6 ммоль) в ДМФА (30 мл) в атмосфере аргона добавляли 1-бромэтилцимантрен (4.6 г, 14.9 ммоль). Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при температуре 100°C, затем выливали в ледяную воду (100 мл) и экстрагировали CH₂Cl₂ (3 × 100 мл). Органические экстракты высушивали над Na₂SO₄, растворитель удаляли на роторном испарителе. Комплекс **1** был выделен с помощью колоночной хроматографии (гексан : EtOAc = 3 : 1). Выход 3.6 г (72%). T_{пл} = 98–99°C (гексан–EtOAc).

	C	H	N	Mn
Найдено, %:	62.39;	3.58;	3.94;	15.7.
Для C ₁₈ H ₁₂ NO ₅ Mn				
вычислено, %:	62.62;	3.50;	4.06;	15.9.

^1H ЯМР-спектр (CDCl_3): 1.77 (3H, д, $J = 7.6$ Гц, CH_3), 4.59 (1H, м, Н–Ср), 4.66 (1H, м, Н–Ср), 4.87 (1H, м, Н–Ср), 5.13 (1H, м, СН), 5.22 (1H, м, Н–Ср), 7.72 (2H, м, Ph), 7.82 (2H, м, Ph). ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.48 (3H, д, $J = 7.9$ Гц, CH_3), 3.70 (1H, м, Н–Ср), 3.75 (1H, м, Н–Ср), 4.50 (1H, м, Н–Ср), 4.66 (1H, м, Н–Ср), 5.09 (1H, кв, $J = 7.2$ Гц, СН), 6.82 (2H, м, Ph), 7.40 (2H, м, Ph). ^{13}C ЯМР-спектр (CDCl_3): 18.13 (CH_3), 43.88 (СН), 79.38 (Ср), 82.85 (Ср), 84.00 (Ср), 85.17 (Ср), 102.63 (C_i –Ср), 123.39 (2С–Ph), 131.75 (2С $_i$ –Ph), 134.17 (2С–Ph), 167.64 (2СО), 224.31 (3СО). ИК-спектр (бензол, cm^{-1}): 2023 (ν_{MCO}), 1937 (ν_{MCO}), 1778 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1717 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ЭСП (бензол, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 293 (1489), 327 (769); (CH_3CN , λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 293 (1698), 326 (929); (ДМФА, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 296 (2141), 324 (1246).

Синтез 1,3-дигидро-1,3-диоксо-2-[2-(этоксид)этоксид]этилового эфира 5-изобензофуранкарбоновой кислоты (3). К раствору 2.5 г (13 ммоль) ангидрида 1,2,4-бензолтрикарбоновой кислоты в 50 мл сухого ТГФ добавляли по каплям 2 мл (26.1 ммоль) SOCl_2 в 2 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч. Растворитель удаляли под вакуумом, остаток растворяли в сухом ТГФ, добавляли 3 мл (32.5 ммоль) пиридина и 2.5 мл (19.5 ммоль) моноэтилового эфира диэтиленгликоля. Реакцию осуществляли при перемешивании в атмосфере Ar в течение 48 ч. Далее реакционную смесь нейтрализовывали раствором NH_4Cl и добавляли CH_2Cl_2 . Органический слой промывали 20%-ным раствором H_3PO_4 , раствором NaHCO_3 , насыщенным раствором NaCl и сушили над Na_2SO_4 . Выход 3.2 г (80%). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3): 1.26 (3H, м, CH_3), 3.92 (2H, м, CH_2), 4.60 (2H, м, CH_2), 4.80 (6H, м, CH_2), 8.11 (1H, д, $J = 7.9$ Гц, Ph), 8.58 (1H, д, $J = 7.9$ Гц, Ph), 8.63 (1H, с, Ph).

	С	Н
Найдено, %:	57.86;	5.44.
Для $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7$		
вычислено, %:	58.46;	5.19.

Синтез фталимида 2. Раствор 3.0 г (9.7 ммоль) соединения 3 и 2.7 г (11.7 ммоль) 1-аминоэтилцимантрена в 30 мл мезитилена нагревали при 120°C в течение 6 ч. Растворитель удаляли под вакуумом, остаток очищали с помощью колоночной

хроматографии на SiO_2 (гексан : $\text{EtOAc} = 3 : 1$). Выход 3.2 г (63%). $T_{\text{пл}} = 63\text{--}64^\circ\text{C}$ (гексан– EtOAc).

	С	Н	Н	Mn
Найдено, %:	56.25;	4.14;	2.42;	10.0.
Для $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{NO}_9\text{Mn}$				
вычислено, %:	55.87;	4.50;	2.61;	10.2.

^1H ЯМР-спектр (CDCl_3): 1.20 (3H, т, $J = 7.0$ Гц, CH_3), 1.78 (3H, д, $J = 7.2$ Гц, CH_3), 3.53 (2H, кв, $J = 7.0$ Гц, CH_2), 3.60 (2H, м, CH_2), 3.69 (2H, м, CH_2), 3.86 (2H, м, CH_2), 4.53 (2H, м, CH_2), 4.59 (1H, м, Н–Ср), 4.67 (1H, м, Н–Ср), 4.88 (1H, м, Н–Ср), 5.15 (1H, м, $J = 7.2$ Гц, СН), 5.22 (1H, м, Н–Ср), 7.89 (1H, д, $J = 7.7$ Гц, Ph), 8.42 (1H, д, $J = 7.7$ Гц, Ph), 8.47 (1H, с, Ph). ^1H ЯМР-спектр (ацетон- d_6): 1.10 (3H, т, $J = 7.0$ Гц, CH_3), 1.79 (3H, д, $J = 7.2$ Гц, CH_3), 3.46 (2H, кв, $J = 7.0$ Гц, CH_2), 3.54 (2H, м, CH_2), 3.66 (2H, м, CH_2), 3.86 (2H, м, CH_2), 4.51 (2H, м, CH_2), 4.83 (1H, м, Н–Ср), 4.90 (1H, м, Н–Ср), 5.15 (1H, м, Н–Ср), 5.20 (1H, м, $J = 7.2$ Гц, СН), 5.44 (1H, м, Н–Ср), 7.99 (1H, д, $J = 7.7$ Гц, Ph), 8.35 (1H, с, Ph), 8.45 (1H, д, $J = 7.7$ Гц, Ph). ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.08 (3H, т, $J = 7.0$ Гц, CH_3), 1.47 (3H, д, $J = 7.2$ Гц, CH_3), 3.26 (2H, кв, $J = 7.0$ Гц, CH_2), 3.34–3.40 (6H, м, CH_2), 3.71 (1H, м, Н–Ср), 3.77 (1H, м, Н–Ср), 4.22 (2H, м, CH_2), 4.48 (1H, м, Н–Ср), 4.66 (1H, м, Н–Ср), 5.06 (1H, м, $J = 7.2$ Гц, СН), 7.31 (1H, д, $J = 7.7$ Гц, Ph), 8.01 (1H, дд, $J = 7.7, 1.3$ Гц, Ph), 8.43 (1H, с, Ph). ^{13}C ЯМР-спектр (ацетон- d_6): 14.69 (CH_3), 17.73 (CH_3), 44.15 (СН), 64.94 (CH_2), 65.97 (CH_2), 68.59 (CH_2), 69.74 (CH_2), 70.45 (CH_2), 79.96 (Ср), 83.13 (Ср), 84.69 (Ср), 86.03 (Ср), 103.50 (C_i –Ср), 123.36 (Ph), 123.44 (Ph), 132.33 (C_i –Ph), 135.34 (Ph), 135.40 (C_i –Ph), 135.76 (C_i –Ph), 164.36 (СО), 166.45 (NCO), 166.46 (NCO), 225.01 (3СО). ИК-спектр (бензол, cm^{-1}): 2023 (ν_{MCO}), 1938 (ν_{MCO}), 1778 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1729 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1720 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ИК-спектр (КВг, cm^{-1}): 2022 (ν_{MCO}), 1938 (ν_{MCO}), 1778 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1729 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1721 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ЭСП (бензол, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 300 (3079), 331 (1481); (CH_3CN , λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 298 (2364), 326 (1073); (ДМФА, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 291 (3778), 324 (1738).

Общая методика спектральных исследований фотохимических реакций трикарбонильных комплексов и их темновой реакции. Растворы трикарбонильных 1 или 2 в требуемом растворителе (бензол, CH_3CN или ДМФА с концентрацией $(2\text{--}4) \times 10^{-3}$ моль/л) помещали в атмосфере аргона в ИК- или УФ-ячейки и облучали ртутной лампой (перед облучением лампу выводили на режим в течение 2 мин) светом с $\lambda = 365$ нм при комнатной температуре, спектры регистрировали каждые 1–2 мин. Облучение образцов проводили до 50–100%-ной кон-

версии трикарбонильных комплексов. Общее время облучения для всех образцов составляло 6–10 мин. При получении образцов для ЯМР-мониторинга растворы соединений с концентрацией $(1.0–1.5) \times 10^{-2}$ моль/л фильтровали в ампулу для ЯМР, через раствор пропускали аргон и облучали ртутной лампой при 8–10°C в течение 0.5 мин до 50%-ной конверсии. Расстояние между лампой и образцом составляло 5 см во всех случаях. Спектры ЯМР регистрировали в 5 мм-ампулах. Мониторинг всех термических реакций хелатов в темновых условиях проводили в течение 72 ч при комнатной температуре. Процедуру облучение–темновая реакция для растворов трикарбонильных комплексов в бензоле повторяли не менее 2 раз в ИК-ячейках.

Дикарбонильный хелатный комплекс 4. ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.04 (3H, д, $J = 6.5$ Гц, CH_3), 2.41 (1H, м, H–Cr), 4.00 (1H, м, H–Cr), 4.55 (1H, м, H–Cr), 4.83 (2H, кв, $J = 6.4$ Гц, CH), 4.97 (1H, м, H–Cr), 6.65 (2H, м, Ph), 6.71 (1H, м, Ph), 7.22 (1H, м, Ph). ИК-спектр (бензол, см^{-1}): 1935 (ν_{MCO}), 1869 (ν_{MCO}), 1747 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1658 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ЭСП (бензол, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 293 (2482), 358 пл (514), 651 (984).

Дикарбонильный хелатный комплекс 5а. ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.07 (3H, т, CH_3), 1.08 (3H, д, CH_3), 2.47 (1H, м, H–Cr), 3.27 (2H, м, CH_2), 3.35 (6H, м, CH_2), 3.99 (1H, м, H–Cr), 4.21 (2H, м, CH_2), 4.56 (1H, м, H–Cr), 4.80 (1H, м, $J = 6.7$ Гц, CH), 4.95 (1H, м, H–Cr), 7.16 (1H, м, Ph), 7.88 (1H, с, Ph), 7.89 (1H, м, Ph). ИК-спектр (бензол, см^{-1}): 1936 (ν_{MCO}), 1873 (ν_{MCO}), 1750 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1730 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1654 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ИК-спектр (KBr, см^{-1}): 1937 (ν_{MCO}), 1873 (ν_{MCO}), 1749 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1656 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ЭСП (бензол, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 294 (4483), 370 пл (921), 709 (995).

Дикарбонильный хелатный комплекс 5б. ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.07 (3H, с, CH_3), 1.08 (3H, д, CH_3), 2.40 (1H, м, H–Cr), 3.27 (2H, м, CH_2), 3.35 (6H, м, CH_2), 4.04 (1H, м, H–Cr), 4.21 (2H, м, CH_2), 4.58 (1H, м, H–Cr), 4.83 (1H, м, $J = 6.6$ Гц, CH), 4.98 (1H, м, H–Cr), 6.67 (1H, д, $J = 8.0$ Гц, Ph), 7.89 (м, 1 H, Ph), 8.35 (1H, с, Ph). ИК-спектр (бензол, см^{-1}): 1936 (ν_{MCO}), 1873 (ν_{MCO}), 1750 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1654 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ИК-спектр (KBr, см^{-1}): 1937 (ν_{MCO}), 1873 (ν_{MCO}), 1749 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1730 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1656 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ЭСП (бензол, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 294 (4483), 370 пл (921), 709 (995).

2-(2-(Этоксид)этоксид)этил 2-(1-(1'-циклопентадиенил)этил)-2,3-гидро-1,3-диоксо-1H-изоиндол-5-карбоксилат. ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.08 (3H, т, CH_3), 1.66 (3H, д, $J = 7.2$ Гц, CH_3), 2.83 (2H, м, CH_2), 3.26 (2H, м, CH_2), 3.36–3.40 (6H, м, CH_2), 4.23 (2H, м, CH_2), 5.40 (1H, м, CH), 6.14 (1H, м, CH–Cr),

6.31 (1H, м, CH–Cr), 6.36 (1H, м, CH–Cr), 7.34 (1H, д, Ph), 8.01 (1H, м, Ph), 8.44 (1H, д, Ph).

2-(2-(Этоксид)этоксид)этил 2-(1-(2'-циклопентадиенил)этил)-2,3-гидро-1,3-диоксо-1H-изоиндол-5-карбоксилат. ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.08 (3H, т, CH_3), 1.57 (3H, д, $J = 7.2$ Гц, CH_3), 2.66 (2H, м, CH_2), 3.26 (2H, м, CH_2), 3.36–3.40 (6H, м, CH_2), 4.23 (2H, м, CH_2), 5.40 (1H, м, CH), 6.16 (1H, м, CH–Cr), 6.23 (1H, м, CH–Cr), 6.67 (1H, м, CH–Cr), 7.32 (1H, д, Ph), 8.03 (1H, м, Ph), 8.42 (1H, д, Ph).

Дикарбонильный ацетонитрильный комплекс 6. ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.07 (3H, уш. с, CH_3CN), 1.75 (3H, д, $J = 7.9$ Гц, CH_3), 3.94 (1H, м, H–Cr), 4.02 (1H, с, CH_2), 4.62 (1H, м, H–Cr), 4.81 (1H, м, H–Cr), 5.30 (1H, м, CH), 6.89 (2H, м, Ph), 7.44 (2H, м, Ph). ИК-спектр (бензол, см^{-1}): 1935 (ν_{MCO}), 1869 (ν_{MCO}), 1778 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1717 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ЭСП (бензол, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 288 (2832), 371 (379), 435 (201).

Дикарбонильный ацетонитрильный комплекс 7. ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 0.78 (3H, уш. с, CH_3CN), 0.94 (3H, т, CH_3), 1.74 (3H, д, CH_3), 3.27 (2H, м, CH_2), 3.35–3.40 (6H, м, CH_2), 4.01 (1H, м, H–Cr), 4.05 (1H, м, H–Cr), 4.25 (2H, м, CH_2), 4.64 (1H, м, H–Cr), 4.81 (1H, м, H–Cr), 5.27 (1H, м, CH), 7.39 (1H, м, Ph), 8.04 (1H, м, Ph), 8.41 (1H, с, Ph). ИК-спектр (бензол, см^{-1}): 1937 (ν_{MCO}), 1873 (ν_{MCO}), 1778 ($\nu_{\text{NC=O}}$), 1729 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1720 ($\nu_{\text{NC=O}}$). ЭСП (бензол, λ , нм (ϵ , л/(моль см))): 289 (3723), 365 (474), 420 (259).

Электрохимические измерения проводили в стандартной стеклянной трехэлектродной установке с использованием потенциостата IPC-PRO (Россия), подключенного к ПК. Рабочий электрод – стеклоуглеродный диск площадью 0.03 см^2 , противоэлектрод – платиновая пластина большего размера, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод. Измерения проводили в ацетонитриле, содержащем 0.1 М раствора тетрафторбората тетраэтиламмония, относительно Fc/Fc^+ -стандарта. Скорость развертки потенциала составляла 100 мВ/с. Fc/Fc^+ -стандарт был откалиброван при 0.48 В.

Квантово-химические расчеты. Расчет структуры, ИК-спектров и значений энергии Гиббса проведен методом DFT/B97-D3M(BJ)/LACV3P***+, расчет УФ/вид-спектров – методом TD-DFT/TPSS/LACV3P***+, расчет энергии электронного орбиталей – методом TD-DFT/MN15-L/LACV3P***+. Все расчеты выполнены с учетом бензола как растворителя по сольватационной модели PBF. Модели созданы с использованием программы Maestro (<https://www.schrodinger.com/products/ms-maestro>). DFT-расчеты выполнены в программе Jaguar (<https://www.schrodinger.com/products/ms-jaguar>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

N-Замещенное производное фталимида **1** получали аналогично N-цимантренилметилфталимиду **S** [20] из фталимида калия и 1-бромэтилцимантрена при нагревании в ДМФА с выходом

72% (схема 2А). Фталимид **2** с донорным заместителем в бензольном кольце был получен по схеме 2В кипячением сложного эфира **3** в мезитиле с 1-цимантренилэтиламином с высоким выходом.

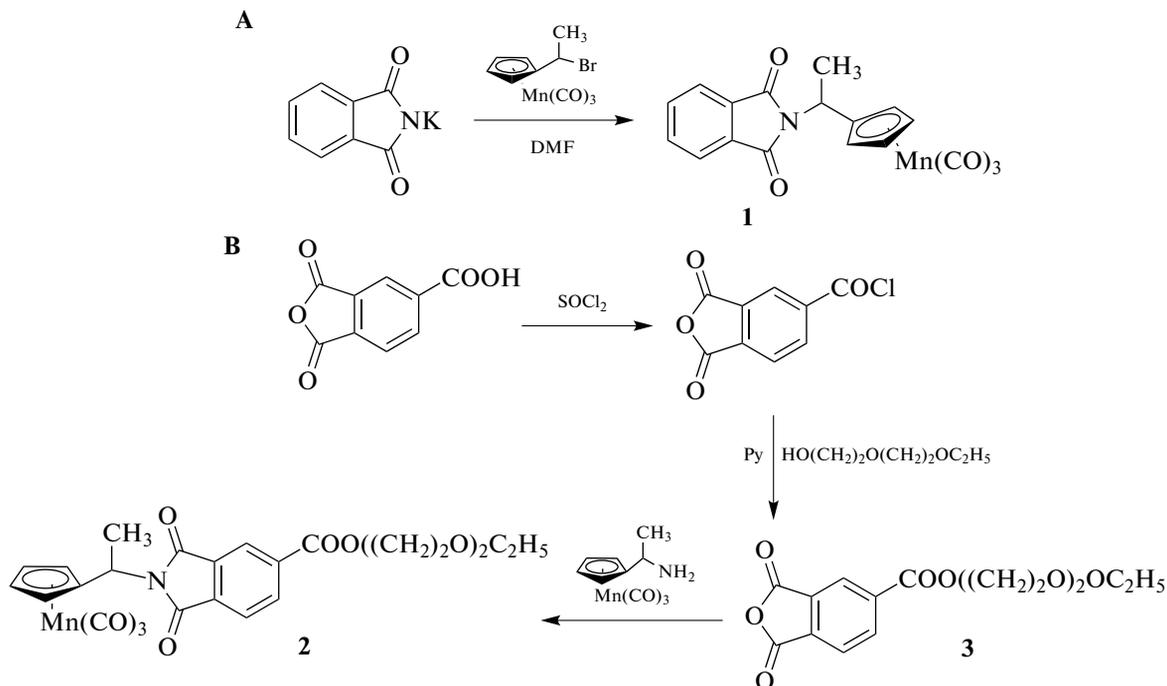


Схема 2. Получение фталимидных производных **1** и **2**.

Изучение фотохимических и спектральных свойств фталимидных трикарбонильных комплексов и продуктов их фотолиза. Ранее было показано, что при облучении растворов производных трикарбонил(циклопентадиенил)марганца (цимантрена), содержащих в циклопентадиенильном кольце заместитель с электронодонорными фрагментами, происходит выделение CO и образование хелатов за счет координации донорных групп заместителя с атомом марганца [20].

Мониторинг фотолиза соединений **1** и **2** и последующей термической реакции продуктов фотолиза методом ИК-спектроскопии проводили следующим образом: исследуемый раствор помещали в кювету из CaF_2 и регистрировали ИК-спектр до и после фотолиза через фиксированные промежутки времени при комнатной температуре. При этом CO, выделившийся в результате фотолиза, оставался в растворе и вступал в обратную термическую реакцию с образовавшимися продуктами.

На рис. 1 приведены ИК-спектры в области валентных колебаний связи CO цимантренильного фрагмента и фталимидного цикла в бензоле для соединения **1**. В области колебаний $\nu(\text{CO})$ в спектре раствора после облучения наблюдается уменьшение интенсивности полос при 2023 и

1937 cm^{-1} , отвечающих исходному комплексу **1**, и появление новой полосы при 1869 cm^{-1} , характерной для дикарбонильных комплексов (схема 3), имеющих при атоме металла донорный заместитель [20]. В процессе обратной термической реакции уменьшается интенсивность новых полос $\nu(\text{CO})$ дикарбонильного хелата **4** и растет интенсивность полос исходного комплекса.

Дополнительную информацию о строении образующегося продукта фотолиза дает анализ ИК-спектра в области $\nu(\text{CO})$ имидного цикла. В спектре N-(цимантренилэтил)фталимида **1** в области валентных колебаний CO-фрагментов фталимидного цикла наблюдается слабая полоса при 1776 cm^{-1} и интенсивная полоса при 1717 cm^{-1} , соответствующие синфазному и антифазному колебаниям двух C=O-групп фталимидного цикла. В области валентных колебаний имидного цикла после облучения появляются две новые полосы при 1747 и 1658 cm^{-1} , отсутствующие в спектре комплекса **1** и смещенные в низкочастотную область по сравнению с исходными полосами $\nu(\text{CO})$, что свидетельствует об образовании хелата за счет координации марганца с атомом кислорода имидного цикла. Аналогичная ситуация на-

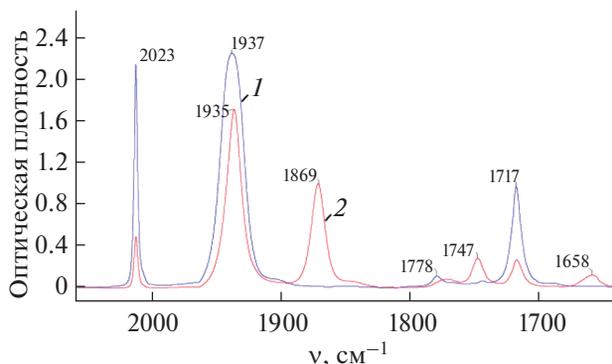


Рис. 1. ИК-мониторинг фотолиза комплекса **1** в бензоле до (**1**) и после (**2**) облучения в течение 4 мин.

блюдается и при фотолизе трикарбонильного комплекса **2**. На рис. 2 представлен дифференциальный ИК-спектр, полученный вычитанием спектра соединения **2** из спектра реакционной смеси после облучения и представляющий собой спектр соединения **5**. В ИК-спектре соединения **5**, в отличие от спектра дикарбонильных комплексов **4** и **Sch**, наблюдается полоса валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ сложноэфирного фрагмента при 1729 cm^{-1} , положение которой не меняется после облуче-

ния, что свидетельствует об отсутствии координации этой группы с атомом Mn. Таким образом, анализ ИК-спектров показал, что при фотолизе трикарбонильных комплексов **1** и **2** происходит отщепление CO-лиганда и образование дикарбонильных хелатов **4** и **5** за счет координации одного атома кислорода имидного цикла с электронодефицитным атомом марганца (схема 3), что вполне согласуется с литературными данными для хелатов схожего строения [20].

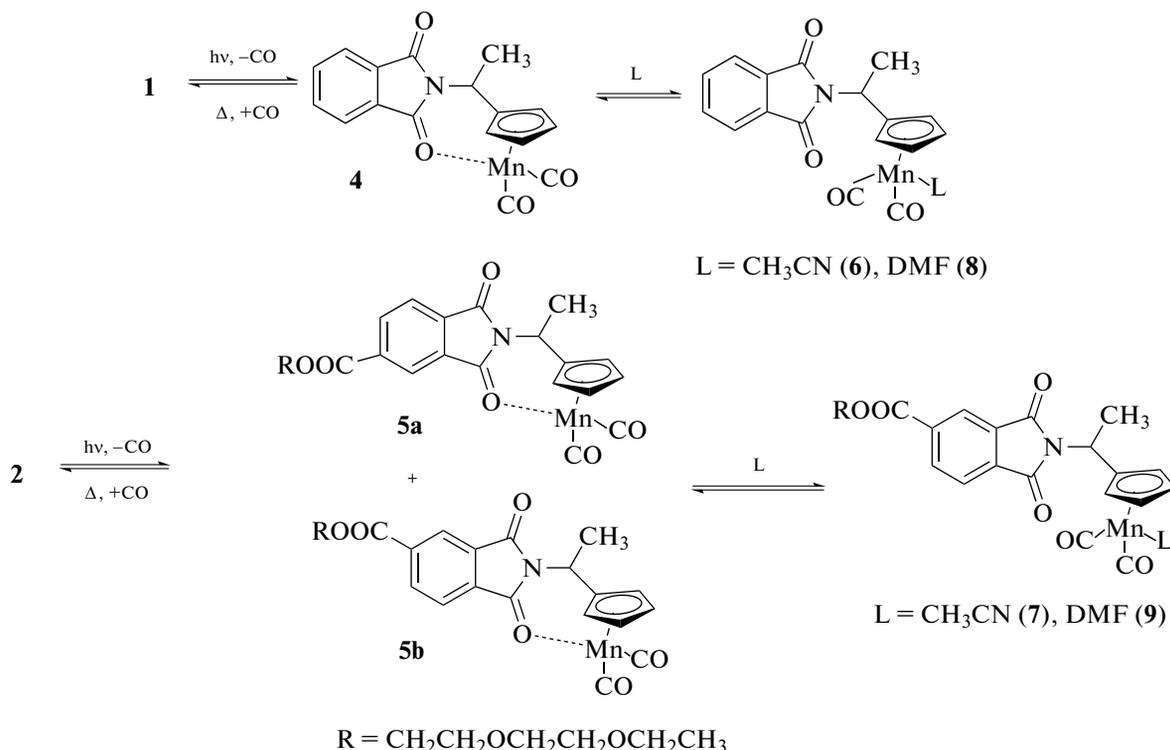


Схема 3. Фотолиз соединений **1** и **2** и последующие термические реакции.

Введение в положение 4 диэтиленгликолевого фрагмента позволяет резко снизить температуру плавления трикарбонильного комплекса **2** и по-

лучить прозрачный тонкий слой вещества при нанесении между пластинами из КВг. Это обстоятельство сделало возможным проведение фото-

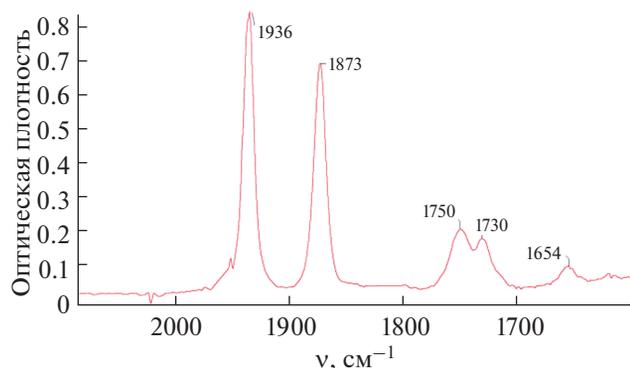


Рис. 2. ИК-спектр соединения **5** в бензоле в области колебаний $\nu(\text{CO})$ цимантренильного и имидного фрагментов.

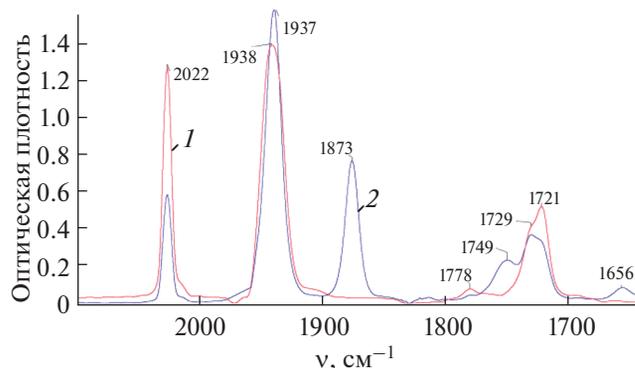


Рис. 3. ИК-мониторинг фотолиза комплекса **2** в отсутствие растворителя до (1) и после (2) облучения в течение 4 мин.

лиза без использования растворителя. Как видно из рис. 3, облучение тонкого слоя трикарбонильного комплекса **2** также приводит к падению в ИК-спектре интенсивности полос колебаний $\nu(\text{MCO})$ исходного соединения и появлению полос при 1935 и 1873 cm^{-1} , отвечающих синсимметричным и антисимметричным валентным колебаниям лиганда CO при марганце.

Полученные данные подтверждены квантово-химическими расчетами методом DFT/B97-D3M(BJ)/LACV3P**+++. Результаты расчета ИК-спектров **1** и **2** согласуются с экспериментальными данными (рис. S24–S28, табл. S1). Например, расчет показывает, что разница между свободной энергией Гиббса **1** и суммой соответствующих энергий **4** и молекулы CO составляет -118.24 кДж/моль для *R*-изомера. Таким образом, трикарбонильные комплексы являются термодинамически более стабильными соединениями, чем дикарбонильные хелаты.

Доказательством образования нового дикарбонильного хелатного комплекса **4** также могут служить изменения в спектре протонного ЯМР бензольного раствора **1** в результате облучения. После фотолиза **1** в течение 30 с наблюдается появление нового набора сигналов, которые свидетельствуют об образовании только одного продукта реакции. В ЯМР-спектре появляется квадруплет с $\delta = 4.83$ м.д. и $J = 6.4$ Гц от СН-группы вместо сигнала от протонов СН-группы трикарбонильного комплекса **1** при $\delta = 5.09$ м.д. ($J = 7.2$ Гц). Сигналы от $\alpha\text{-H-Cr}$ претерпевают слабополюсный сдвиг, а сигналы от $\beta\text{-H-Cr}$ смещаются в область более сильного поля на 0.25 и 1.3 м.д. соответственно. В случае 4-замещенного фталимида **2**, по данным ^1H ЯМР-спектроскопии, наблюдается образование дикарбонильных комплексов **5a** и **5b** в соотношении примерно 1.5 : 1. При этом квадруплет от протона СН-группы смещается в сильное поле на ~ 0.3 м.д., сигналы от протонов *Cr*-кольца

сдвигаются, как и в случае образования хелата **4** и **Sch**. Темновая реакция в отсутствие CO не приводит к изомеризации **5a** и **5b** друг в друга, через 24 ч их соотношение 1.5 : 1 сохраняется. DFT-расчеты также показали, что соединение **5a** оказывается более стабильным (на -1.6 кДж/моль), чем **5b**. Облучение раствора **2** в бензоле в открытой системе в течение 1.5 ч приводит к разрыву связи Mn–O с последующим отрывом *Cr*-кольца с образованием смеси двух изомерных циклопентадиенов в соотношении 1 : 1.

В присутствии растворителя хелатные соединения **4** и **5** остаются стабильными в растворе не менее 24 ч при комнатной температуре. К сожалению, нам не удалось выделить дикарбонильные хелатные комплексы, при удалении растворителя происходит разрыв связи Mn–*Cr*-кольцо и образование соответствующих циклопентадиенов.

Ранее показано, что замена протона на метильную группу в положении 1 заместителя в *Cr*-кольце влияет на стабильность хелатных комплексов. В связи с этим было интересно сопоставить оптические и спектральные свойства ранее описанного *N*-цимантренилметилфталимида (**S**) с комплексами **1** и **2**.

Спектры поглощения в УФ-видимой области показали, что фталимида **S** и **1** в бензоле имеют близкие полосы поглощения при 293 и 326 нм (табл. 1). Первая полоса связана с переходами внутри фталимидного фрагмента, вторая – с переходами внутри цимантренильного. Для соединения **2** наблюдается батохромный сдвиг обеих полос, что, по данным расчетов методами TD-DFT/TPSS/LACV3P**+++ и TD-DFT/MN15-L/LACV3P**+++, связано с внутримолекулярными изменениями (табл. 1). При облучении бензольных растворов всех трех трикарбонильных комплексов наблюдается появление глубокой синей окраски, связанной, как ранее нами было показано [20], с образованием хелат-

Таблица 1. Положение максимумов полос поглощения в спектрах соединений **S**, **1** и **2** и их дикарбонильных комплексов в УФ-видимом диапазоне

Соединение	λ_{\max} , нм		
	бензол	ацетонитрил	ДМФА
S	294	292	291
	326	326	324
Sch	294		291
	360		324
	633		633
S_N		292	
		376	
		428	
1	293	293	296
	327	326	324
4	293	288	296
	358	605	581
	651		
6		371	
		435	
8			398
			528
2	300	298	291
	331	326	324
5	294	289	291
	370	664	324
	709		598
7		365	
		420	
9			408
			468

ного комплекса со связью Mn–O. Необходимо отметить, что введение донорного метильного заместителя в положение 1 боковой цепи приводит к bathochromному сдвигу максимума поглощения почти на 20 нм, введение заместителя в положение 4 фенильного кольца вызывает дополнительный сдвиг в сторону меньших энергий на 58 нм (табл. 1, рис. 4). В случае облучения **2** также наблюдается гипсохромное смещение полосы, связанной с переходами во фталимидном фрагменте. Таким образом, варьируя заместители, можно легко изменять спектральные характеристики как до, так и после облучения. Полученные данные подтверждены расчетом электронных спектров поглощения и ВЗМО–НСМО методами TD-DFT/TPSS/LACV3P**++ и TD-DFT/MN15-L/LACV3P**++ (рис. S19–S23 и S29–S33, табл. S1), которые показывают, что полоса поглощения ба-

тохромно сдвигается при переходе от хелата **4** к комплексу **5** из-за уменьшения энергии НСМО. Введение сложноэфирного заместителя во фталимидный фрагмент приводит к понижению энергии НСМО и уменьшению E_g (разницы в энергиях ВЗМО и НСМО). При этом уровень энергии ВЗМО, обусловленный структурой цимантренового фрагмента, не меняется.

Полулабильные свойства комплексов 4 и 5. В [20] показано, что N-цимантренилметилфталимид **S** в результате облучения образует хелат, в котором атом кислорода имидного фрагмента O=CN образует координационную связь с атомом марганца, а в результате обратной термической реакции в присутствии СО хелат **Sch** превращается в исходный фталимид **S**. Изучение кинетики темновой реакции в закрытой системе в бензоле (рис. S12–S16) показало, что обратная термическая реакция хелатных комплексов **4** и **5** с лигандом СО также протекает по механизму S_N1 и описывается уравнением первого порядка. Время полупревращения для хелата **Sch** составляет 78 мин ($k = 1.48 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$) [20], для **4** – 117 мин ($k = 9.8 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$), для **5** – 108 мин ($k = 1.07 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$).

Методом ЯМР-спектроскопии было показано, что при облучении раствора фталимида (**1**) в присутствии CH_3CN в C_6D_6 в течение 2 мин одновременно образуются хелатный комплекс **4** и комплекс со связью $\text{CH}_3\text{CN}-\text{Mn}$ (**6**) в соотношении 2 : 1. В случае фотолиза трикарбонильного комплекса **2** первоначально образуются два хелатных комплекса и дикарбонильный комплекс с растворителем (**7**) в соотношении 1.5 : 1 : 2. В ходе темновой реакции хелаты **4** и **5** в течение 2 ч полностью переходят в дикарбонильные комплексы с растворителем **6** и **7**, что свидетельствует о хемилабильности связи Mn–C=O в хелатах, как и реакция в закрытой системе с СО-лигандом.

Полулабильность комплексов **4** и **5** также подтверждена методом электронной спектроскопии поглощения. При переходе к *n*-донорным растворителям для исходных трикарбонильных соединений **S** и **1** положения максимумов полос поглощения практически не изменяются, в то время как для **2** наблюдается гипсохромное смещение полос при переходе от бензола к ДМФА. Наибольшие различия в спектрах в *n*-донорных растворителях по сравнению с бензолом наблюдаются в ходе фотолиза. В ацетонитриле при облучении **S** появляются только два плеча при 376 и 428 нм, что характерно для дикарбонильных комплексов с ацетонитрилом. В случае соединений **1** и **2** сразу после облучения появляется полоса около 600 нм (табл. 1, рис. 5), свидетельствующая об образовании хелатных комплексов **4** и **5**. Полоса полностью исчезает менее чем через 15 мин в условиях обратной термической реакции, и окраска раствора изменяется с синей на ярко-желтую. При

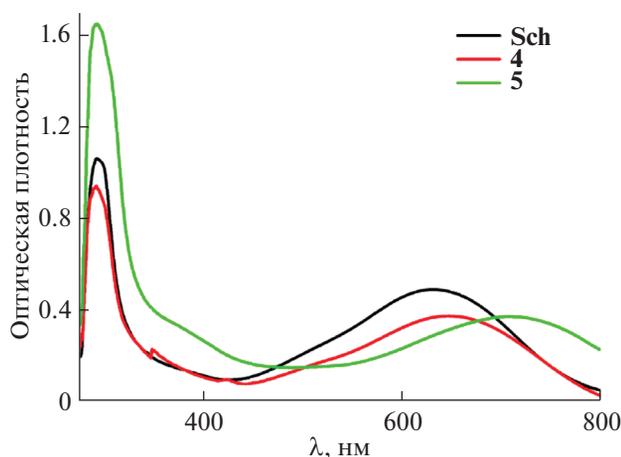


Рис. 4. УФ-спектры хелатных комплексов **Sch**, **4** и **5** в бензоле.

сравнении полос поглощения комплексов **4** и **5** видно, что введение заместителя в фенильное кольцо фталимидного фрагмента также приводит к батохромному сдвигу первого длинноволнового максимума поглощения хелатного комплекса почти на 60 нм. При сравнении положения полос поглощения хелатов в различных растворителях наблюдается сильное гипсохромное смещение максимумов поглощения хелатных комплексов **4** и **5** при переходе от неполярного бензола к полярному ацетонитрилу, что является доказательством образования комплексов с переносом заряда на основании ранее полученных данных для дикарбонильных комплексов циклопентадиенилмарганца [22]. Для ацетонитрильных комплексов, как и для трикарбонильных комплексов, влияние заместителей на положение полос не наблюдается. В случае ДМФА появляется слабая полоса, соответствующая хелатному комплексу, которая в условиях обратной термической реакции полностью исчезает уже через 10 мин для **Sch** и через 15 мин для **5**, при этом зафиксирован небольшой рост интенсивности полосы при 467 нм, которая была отнесена к комплексам **8** и **9** со связью Mn–ДМФА по данным [23]. Цвет раствора при этом изменяется с фиолетового на темно-красный, что также подтверждает образование комплексов **8** и **9**.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что фотохимический процесс во всех случаях протекает через образование хелата, который оказывается менее термодинамически устойчивым, чем комплексы с внешними донорными лигандами. Введение метильного заместителя в первое положение боковой цепи *Sr*-кольца увеличивает стабильность хелатных комплексов, как ранее наблюдалось для амидных производных цимантрена [24]. Следовательно, стабильность полулабильных хелатов и кинетические параметры термоиндуцируемого лигандного обмена

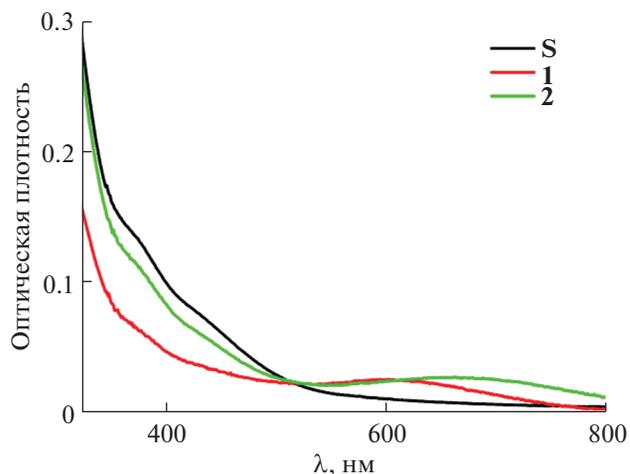


Рис. 5. УФ-спектры после облучения соединений **S**, **1** и **2** в ацетонитриле.

можно варьировать путем изменения электронной и стерической природы заместителей.

Изучение электрохимических свойств соединений **1, **2**, **S** и продуктов их фотолиза.** Известно, что фталимидный фрагмент является электроактивным, его восстановление протекает на двух карбонильных группах с образованием анион-радикала, локализованного на электрон-дефицитном фенильном кольце [25, 26]. Цимантренильная группа может окисляться с переносом одного или двух электронов в зависимости от заместителей в *Sr*-кольце [23, 27].

Восстановление соединений **S**, **1** и **2** в ацетонитриле протекает на C=O-группах фталимидного фрагмента. Сравнение по току с Fc/Fc⁺-стандартом с концентрацией в растворе, близкой к изучаемым фталимидам, показывает, что при потенциале –1.57 В для **1** и –1.66 В для **2** наблюдается перенос одного электрона. Из табл. 2 и рис. 6 видно, что введение метильного заместителя в положение 1 боковой цепи приводит к смещению потенциалов восстановления в область меньших значений. Введение заместителя в фенильное кольцо фталимидного фрагмента оказывает обратный эффект и приводит к увеличению абсолютного значения потенциала восстановления соединения **2** по сравнению с **1**. Следовательно, цимантренилметильная группа соединения **S** проявляет больший донорный эффект по отношению к фталимидному фрагменту по сравнению с цимантренилэтильным фрагментом **1** и **2** [26]. По-видимому, это связано не с электронной природой заместителя, а со стерическими факторами, влияющими на распределение электронной плотности в молекуле, так как метильная группа обычно проявляет донорные свойства по сравнению с атомом водорода, однако экспериментально наблюдается умень-

Таблица 2. Электрохимические и электронные свойства соединений **S**, **S_N**, **1**, **2**, **6** и **7** в ацетонитриле

Соединение	E_p^{red} , В	i_a/i_c	E_p^{ox} , В	i_c/i_a	IP	EA	E_g
					эВ		
S	-1.89	0.85	0.95	—	5.84	4.04	1.8
S_N	-1.55	0.60	0.34	0.68	5.3	3.86	1.44
1	-1.57	0.89	1.29	—	6.16	4.58	1.58
6	-1.63	0.73	0.36	0.46	5.32	4.41	0.91
2	-1.66	0.63	0.93	—	5.87	4.00	1.87
7	-1.41	0.48	0.27	0.78	5.26	4.35	0.91

Примечание. IP = $|e|(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 5.1)$ [28]; EA = $|e|(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 5.1)$ [28]; $E_g = \text{IP} - \text{EA}$, где e – элементарный электрический заряд.

шение донорных свойств при введении метильной группы в боковой заместитель *S_p*-кольца.

Сопоставление окисления соединения **S** в ацетонитриле и хлористом метиле [20] показало, что при электрохимической активации не наблюдается отщепления CO с последующим присоединением ацетонитрила. Одноэлектронное окисле-

ние $\text{Mn}(\text{CO})_3$ для соединения **1** с образованием $\mathbf{1}^+$ протекает при большем значении потенциала по сравнению с окислением **S** и **2**, перенос второго электрона для **1** и образование $\mathbf{1}^{2+}$ не наблюдаются до 2 В (табл. 2).

Таким образом, на основании величины потенциалов окисления и восстановления, а также расчета энергии ионизации и сродства к электрону можно говорить о том, что цимантренилэтильная группа сильнее оттягивает электронную плотность от фталиимидного фрагмента по сравнению с цимантренилметильной группой, этот эффект нивелируется введением донорного заместителя в фенильное кольцо фталиимидного фрагмента в соединении **2**.

Облучение соединений **S**, **1** и **2** приводит к резкому уменьшению величины первого потенциала окисления (табл. 1), которое протекает на $\text{Mn}(\text{CO})_2$ -фрагменте, что, по-видимому, связано с образованием дикарбонильных комплексов со связью $\text{Mn}-\text{CH}_3\text{CN}$ [23]. Образование дикарбонильного комплекса с растворителем в случае **S** и **2** приводит к уменьшению величины потенциала восстановления C=O-групп фталиимидного фрагмента (табл. 2, рис. 6). После облучения **1** потенциал восстановления меняется незначительно.

Расчет сродства к электрону для дикарбонильных комплексов со связью $\text{Mn}-\text{CH}_3\text{CN}$ показывает, что замена CO-лиганда на CH_3CN приводит к увеличению акцепторных свойств циклопентадиенилмарганца [25]. Наблюдается также значительное уменьшение величины E_g при образовании дикарбонильных комплексов. Наибольшее изменение энергетической щели наблюдается при переходе от комплекса **2** к **6**, разница в ширине запрещенной зоны при сравнении три- и дикарбонильных комплексов равна 0.96 эВ.

Таким образом, можно настраивать электронодонорные и электрохимические свойства, не только варьируя заместители как в положении 1 боковой цепи *S_p*-кольца, так и в фенильном кольце фта-

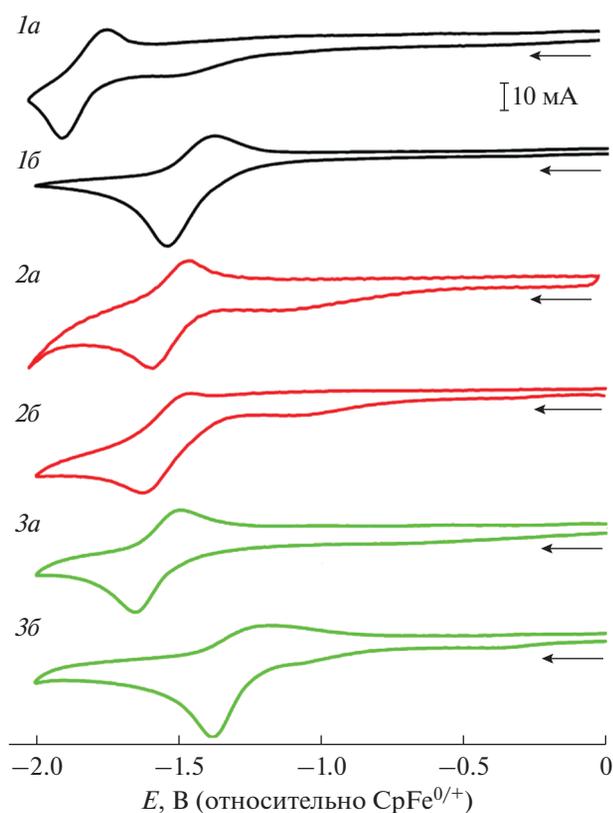


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма соединений **S** (черная линия, *1a* и *1б*), **1** ($C = 4 \times 10^{-3}$ М) (красная линия, *2a* и *2б*) и **2** ($C = 3 \times 10^{-3}$ М) (зеленая линия, *3a* и *3б*) в 0.1 М растворе тетрафторбората тетраэтиламмония (относительно $\text{Fc}^{0/+}$) до (*a*) и после (*б*) облучения в течение 4 мин. Скорость сканирования 100 мВ/с.

лиimidного заместителя, но и изменяя лигандное окружение атома марганца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен ряд новых фталиimidных производных, содержащих цимантранилалкильный заместитель, и изучены их фотохимические и спектральные свойства. Показано, что облучение трикарбонильных соединений в отсутствие внешних лигандов приводит к образованию полулабильных хелатных комплексов со связью $Mn-O=CN$. При исследовании влияния донорных заместителей во фталиimidном фрагменте на спектральные, фотохимические и кинетические свойства молекул обнаружено, что наличие заместителя в положении 4 бензольного кольца имидного фрагмента изменяет положение полос поглощения как трикарбонильного, так и хелатного комплекса. Внешние лиганды, такие как ацетонитрил и ДМФА, вступают в реакции термоиндуцируемого лигандного обмена с хелатами. Показано, что наибольшее влияние на стабильность хелатных комплексов оказывает введение метильного заместителя в положение 1 боковой цепи *Sp*-кольца. Изучение электрохимических свойств выявило, что лигандное окружение атома марганца и заместители в положении 4 бензольного кольца фталиimidного фрагмента могут изменять потенциалы окисления и донорно-акцепторные свойства цимантранилалкильной группы в молекуле. Таким образом, введение в разные положения *N*-цимантранилметилфталиимида заместителей приводит к изменению оптического и электрохимического отклика как новых трикарбонильных, так и дикарбонильных комплексов.

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 РФ.

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 получен-

ных соединений методами ЯМР (рис. S1–S11), ИК (рис. S12–S16) и ЦВА (рис. S17–S18), а также результаты DFT-расчетов (рис. S19–S33, табл. S1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jun-ichi Nishida, Yoshiki Morikawa, Akito Hashimoto et al.* // Mater. Adv. 2021. V. 2. P. 7861. <https://doi.org/10.1039/d1ma00716e>
2. *Biao Chen, Xuepeng Zhang, Yucai Wang et al.* // Chem. Asian J. 2019. V. 14. P. 751. <https://doi.org/10.1002/asia.201801002>
3. *Georgiev A., Yordanov D., Dimov D. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2020. V. 393. P. 112443. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112443>
4. *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>
5. *Xiaodong He, Lunxiang Yin, Yanqin Li* // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 6577. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00600A>
6. *Fanyong Yan, Chunhui Yi, Zhonghua Hao et al.* // Colloids Surf., A. 2022. V. 650. P. 129626. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129626>
7. *Zawadzka M., Nitschke P., Musioł M. et al.* // Molecules. 2023. V. 28. № 4. P. 1740. <https://doi.org/10.3390/molecules28041740>
8. *Çakal D., Ertan S., Cihaner A. et al.* // Dyes Pigm. 2019. V. 161. P. 411. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.10.002>
9. *Wei Lv, Huijiao Liu, Wen Wang et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 18384. <https://doi.org/10.1039/C6RA28757C>
10. *Zhijun Li, Yong Jin Jeong, Jisu Hong et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. P. 7073. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c20278>
11. *Dierschke F., Jacob J., Mullen K.* // Synth. Met. 2006. V. 156. P. 433. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.11.016>
12. *Quanyou Feng, Xiaojun Zheng, Hongjian Wang et al.* // Mater. Adv. 2021. V. 2. P. 4000. <https://doi.org/10.1039/d1ma00181g>
13. *Orita R., Franckevicius M., Vysniauskas A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 16033. <https://doi.org/10.1039/c8cp01999a>
14. *Taku Shoji, Nanami Iida, Akari Yamazaki et al.* // Org. Biomol. Chem. 2020. V. 18. P. 2274. <https://doi.org/10.1039/d0ob00164c>
15. *Yizhen Zhan, Xue Zhao, Wei Wang et al.* // Dyes Pigm. 2017. V. 146. P. 240. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.07.013>
16. *Singha D., Sahu D.K., Sahu K. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. P. 6966. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03901>
17. *Tan A., Bozkurt E., Kara Y. et al.* // J. Fluoresc. 2017. V. 27. P. 981. <https://doi.org/10.1007/s10895-017-2033-2>
18. *Majhi D., Das S.K., Sahu P.K. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 18349. <https://doi.org/10.1039/c4cp01912a>

19. *Yuanyuan Qin, Guoping Li, Ting Qi et al.* // Mater. Chem. Front. 2020. V. 4. P. 1554.
<https://doi.org/10.1039/D0QM00084A>
20. *Kelbysheva E.S., Strelkova T.V., Ezernitskaya M.G. et al.* // Chem. Select. 2023. V. 8. P. e202204162.
<https://doi.org/10.1002/slct.202204162>
21. *Kelbysheva E.S., Telegina L.N., Ershova E.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 2. P. 327.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1735-6>
22. *Yang P.F., Yang G.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 6937.
<https://doi.org/10.1021/ja00043a061>
23. *Kelbysheva E.S., Strelkova T.V., Ezernitskaya M.G. et al.* // Chem. Select. 2021. V. 6. P. 9861.
<https://doi.org/10.1002/slct.202102464>
24. *Kelbysheva E.S., Telegina L.N., Abramova O.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 11. P. 2646.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-1203-0>
25. *Zhang C., Niu Z., Ding Y. et al.* // Chem. 2018. V. 4. P. 2814.
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.08.024>
26. *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>
27. *Wu K., Pudasaini B., Park J.Y. et al.* // Organometallics. 2020. V. 3. P. 679.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00822>
28. *Kostyuchenko A.S., Kurowska A., Zassowski P. et al.* // J. Org. Chem. 2019. V. 84. P. 10040.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b01216>