

На правах рукописи



БЫКОВ ВАСИЛИЙ НИКОЛАЕВИЧ

**СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ФОТОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫХ *ПЕРИ*-АРИЛОКСИХИНОНОВ**

1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иркутск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет» и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук»

НАУЧНЫЙ
РУКОВОДИТЕЛЬ

Львов Андрей Геннадьевич

Доктор химических наук, заведующий лабораторией фотофункциональных материалов ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ

Тихомиров Александр Сергеевич

Доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией синтеза антибиотиков, преодолевающих резистентность ФГБНУ «Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе» (г. Москва)

Беликов Михаил Юрьевич

Кандидат химических наук, доцент кафедры органической и фармацевтической химии ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова» (г. Чебоксары)

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Научно-исследовательский институт физической и органической химии (г. Ростов-на-Дону)

Защита диссертации состоится «23» декабря 2025 г. в 9:00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.165.01 (Д 003.052.01) в ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН» по адресу: 664033, Иркутск, Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФИЦ «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН» и на сайте <http://www.irkinstchem.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим направлять по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1, ученому секретарю диссертационного совета; e-mail: dissovet@irioch.irk.ru.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
кандидат химических наук



Арбузова Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фотохромные соединения способны переключаться между двумя или более состояниями под действием света. Встраивание фотопереключателя в химическую систему или материал открывает возможность для точного пространственно-временного управления свойствами и запуска химических процессов в выбранном объеме материи. Этот подход используется в различных областях химии материалов и биологии при создании новых технологий, таких, как объемная 3D-печать, ксолография и флуоресцентная микроскопия сверхвысокого разрешения. Дальнейшее развитие в данном направлении требует разработки фотопереключателей с улучшенными характеристиками. *Пери*-арилоксихиноны, открытые отечественными учеными в 1971 году, являются семейством фотохромов с уникальными свойствами и механизмом изомеризации. Под действием света *пери*-арилоксихиноны претерпевают обратимую внутримолекулярную миграцию арильной группы, в результате которой *пара*-хинон превращается в *ана*-изомер. Обратное превращение происходит под действием видимого света. Известные на сегодняшний день свойства (термическая стабильность *ана*-изомера, сохранение фотохромизма в кристаллическом состоянии, значительная разница в свойствах между *пара*- и *ана*-изомерами, поглощение обоих фотоизомеров в видимом диапазоне спектра) делают *пери*-арилоксихиноны уникальным классом соединений, которым предстоит найти применение в современных технологиях.

Цель работы – исследование структурных особенностей и реакционной способности фотопереключаемых *пери*-арилоксихинонов. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- 1) синтезировать новые производные *пери*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона; изучить фотопереключаемую способность производных нафтаценхинона, используя ЯМР и электронную спектроскопию. Оценить влияние структуры на фотохимические свойства (коэффициенты экстинкции, квантовые выходы, конверсию в фотостационарном состоянии, фотоустойчивость) полученных соединений;
- 2) изучить взаимодействие *пери*-арилоксихинонов с фенолами как в исходной, так и в фотоиндуцированной форме;
- 3) исследовать строение *пери*-арилоксихинонов с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА); изучить их фотохромные свойства в кристаллическом состоянии; исследовать структуру фотогенерируемого *ана*-изомера с помощью рентгеноструктурного анализа.

Научная новизна и практическая значимость работы. Синтезирована серия новых *пери*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона с заместителями различного строения в мигрирующей арильной группе. Изучено влияние заместителей в мигрирующем ариле на ключевые характеристики *пери*-арилоксихинонов (молярный коэффициент экстинкции, квантовый выход фотореакций, конверсия в фотостационарном состоянии). Фотохромизм *пери*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона был впервые изучен с использованием спектроскопии ЯМР. Показана возможность многократного переключения этих фотохромов без признаков фотодеградаци. Получен ряд фотохромов на основе оксадиазола с устойчивыми к гидролизу *ана*-изомерами.

Показано, что *пери*-арилоксихиноны образуют фотоуправляемую динамическую ковалентную систему с участием фенолов. Показано, что *ана*-изомеры *пери*-арилоксихинонов обладают способностью взаимодействовать с фенолами по ранее

неизвестной *окса*-реакции Михаэля с получением 4-гидроксо-10,10-диарилоксиантрацен-9-онов. Согласно квантово-химическим расчетам реакция протекает через циклическое переходное состояние с одновременным образованием связей С-О и О-Н и разрывом другой связи О-Н. Аддукты находятся в термическом равновесии с *ана*-изомерами *пери*-арилоксихинонов и полностью исчезают при облучении смеси видимым светом. Этот процесс позволяет проводить контролируемое светом замещение одной арилокси группы на другую, что невозможно без активации электрофильности антрахинона.

Проведено первое систематическое исследование *пери*-арилоксихинонов методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что *пери*-арилоксихиноны сохраняют фотохромные свойства в кристаллическом состоянии. Впервые проведено рентгеноструктурное исследование монокристалла *ана*-изомера *пери*-арилоксихинона. Обнаружена предорганизация молекул, предположительно способствующая фотохимической арилотропии в кристаллическом состоянии.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) *Пери*-арилоксихиноны на основе нафтаценхинона с оксадиазольными заместителями в мигрирующей арильной группе – фотопереключатели, устойчивые к фотодеградации и гидролизу *ана*-изомера.
- 2) *Пери*-арилоксихиноны образуют фотоуправляемую динамическую ковалентную систему с участием фенолов, в основе которой лежит ранее неизвестная *окса*-реакция Михаэля.
- 3) Первое систематическое исследование методом рентгеноструктурного анализа выявило схожую конформацию молекул *пери*-арилоксихинонов, способствующую фотохимической арилотропии.

Достоверность полученных результатов. В работе использовались физико-химические методы: спектроскопия ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{15}N), включая двумерные методики (COSY, NOESY, HSQC, HMBC); масс-спектрометрия, в том числе высокого разрешения; электронная спектроскопия; циклическая вольтамперометрия. Исследование монокристаллов методом РСА проведено совместно с сотрудниками ИНЭОС РАН и ИрИХ СО РАН. *Пери*-арилоксихиноны на основе антрахинона были синтезированы в группе проф. Л.С. Клименко (Югорский государственный университет). Фенолы на основе оксадиазола представлены проф. И.Е. Михайловым (Южный федеральный университет). В работе использовались квантово-химические расчеты (DFT) для оптимизации геометрии и исследования механизмов отдельных реакций.

Личный вклад автора состоял в поиске, анализе и систематизации литературных источников, планировании и проведении экспериментов, интерпретации экспериментальных данных и публикации полученных результатов.

Публикации и апробация результатов. По результатам исследований были опубликованы 3 статьи в научных изданиях (одна опубликована онлайн), индексируемых в международных базах данных, и 8 тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Объем и структура диссертации. Материал диссертационной работы изложен на 172 страницах и состоит из содержания, списка сокращений, введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложений. Материал диссертации включает в себя 13 схем, 61 рисунок, 26 таблиц и приложение. Библиографический список включает 210 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа состоит из четырех частей (Рисунок 1). В первой части описан синтез новых *пери*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона. Во второй части работы описаны результаты исследования фотохромных свойств *пери*-арилоксихинонов с использованием электронной и ЯМР спектроскопии. Далее исследовано взаимодействие производных антрахинона и нафтаценхинона с фенолами в роли нуклеофильных агентов. В последней части изучена молекулярная структура ряда *пери*-арилоксихинонов методом РСА. Для сравнения, в отдельных частях работы изучались ранее описанные *пери*-арилоксихиноны на основе антрахинона.

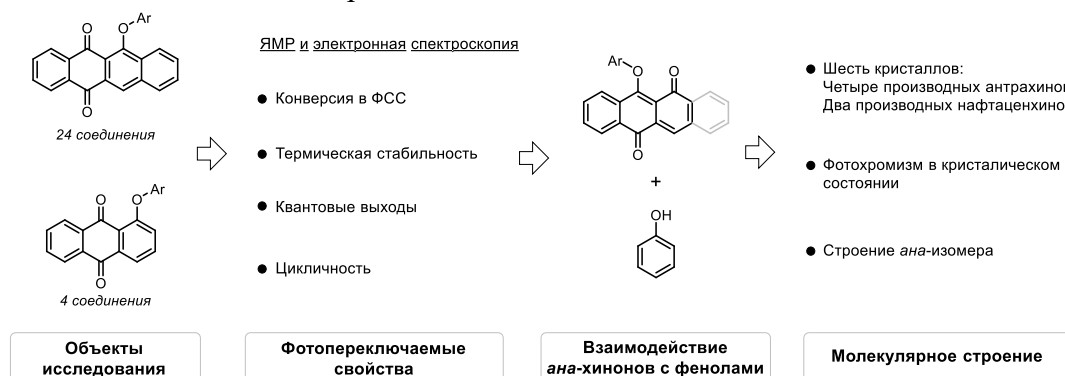
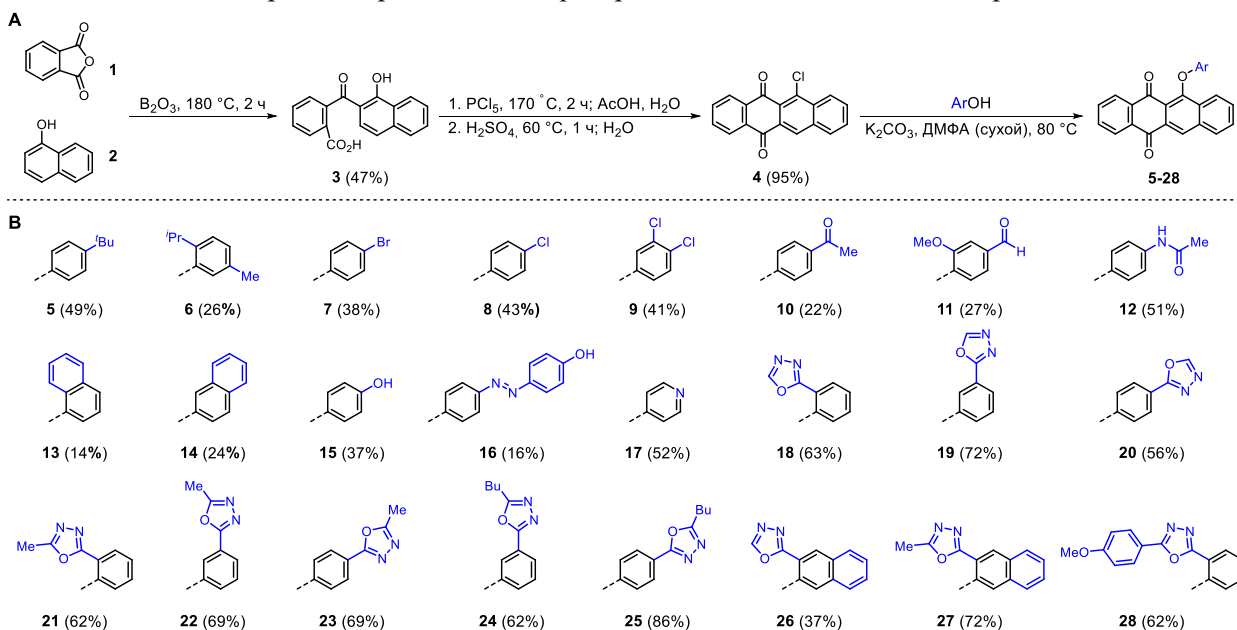


Рисунок 1. Структура работы.

1. Синтез *пери*-арилоксихинонов

Синтез производных *пери*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона с заместителями различного строения в мигрирующей арильной группе проводился с использованием модифицированной методики. Исходными соединениями были фталевый ангидрид **1** и 1-нафтол **2**, из которых получали промежуточную кислоту **3** при нагревании в присутствии оксида бора (III) с выходом 47% (Схема 1А).

Схема 1. Синтез и строение производных *пери*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона.



Циклизацию кислоты **3** проводили с использованием PCl_5 с последующей обработкой избытком серной кислоты с получением 6-хлортетрацен-5,12-диона **4**.

Модификация литературной методики, заключающаяся в использовании двухкратного избытка серной кислоты и изменения способа очистки, позволила увеличить выход **4** с 80% до 95%. Целевые *пер*-арилоксихиноны получали взаимодействием **4** с фенолами различного строения. Реакции проводили в сухом ДМФА в присутствии K_2CO_3 в качестве основания. Продукты выделяли без использования колоночной хроматографии с выходами от 14% до 86%, охарактеризованных 1H и ^{13}C ЯМР спектроскопией и масс-спектрометрией (Схема 1В).

2. Фотохромные свойства *пер*-арилоксихинонов

2.1 Спектральные свойства

Фотопереключение полученных *пер*-арилоксихинонов изучалось с использованием электронной и ЯМР спектроскопии. На Рисунке 2 показан фотохромизм соединения **5**, содержащего в мигрирующей группе остаток *трет*-бутила. Исходная форма обладает максимумом поглощения при $\lambda_{max} = 413$ нм (растворитель – дихлорметан). При облучении УФ светом ($\lambda_{ex} = 365$ нм) наблюдается появление новой полосы поглощения с тонкой колебательной структурой в области 450-500 нм, за которую отвечает *ана*-**5**. Этот процесс наблюдался также с помощью спектроскопии ЯМР 1H . Облучение раствора **5** УФ светом в $CDCl_3$ привело к появлению нового набора сигналов, принадлежащего фотогенерируемому продукту *ана*-**5**. Характерным является сильнополюный сдвиг синглета H^6 с 8.8 м.д. до 8.2 м.д. при изомеризации. Максимальная конверсия (фотостационарное состояние, ФСС) была достигнута после 4 ч облучения и составила 82%. Изомеризацию можно также инициировать под действием УФ света с максимумами 254 и 313 нм, а также видимого света 405 нм.

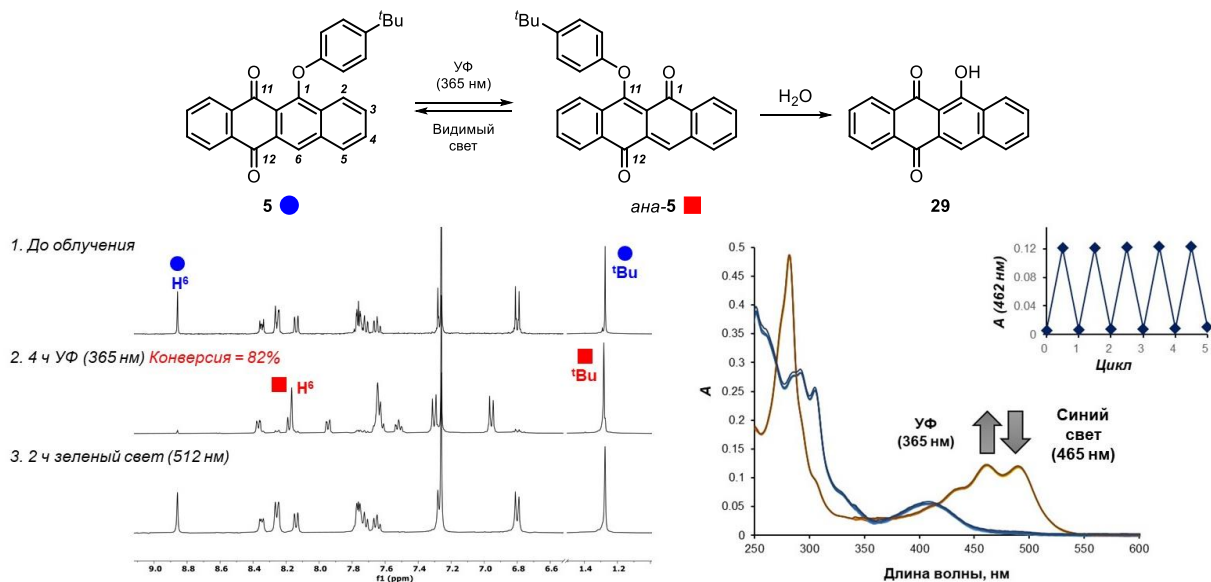


Рисунок 2. Фотопереключение **5**. Спектры 1H ЯМР ($CDCl_3$, $c \approx 10^{-2}$ М) и поглощения (CH_2Cl_2 , $c \approx 10^{-5}$ М) после облучения УФ ($\lambda_{ex} = 365$ нм) и видимым ($\lambda_{ex} = 465$ или 512 нм) светом.

Обратная реакция превращения *ана*-**5** в исходную форму **5** протекает при облучении синим ($\lambda_{ex} = 465$ нм) или зеленым ($\lambda_{ex} = 512$ нм) светом с количественным выходом. Согласно данным спектроскопии ЯМР, после одного цикла изомеризации продукты деградации фотохрома отсутствуют. После пяти циклов изомеризации в разбавленном растворе деградация также не была замечена.

Схожая спектральная картина наблюдалась для всех синтезированных *пер*-

арилоксихинонов за исключением соединений **16** (претерпевает дополнительную *E/Z* изомеризацию) и **17** (нефотоактивен). В частности, заместители в мигрирующей арильной группе не оказывают влияния на положение максимумов полос поглощения *пер*-арилоксихинонов. Это можно продемонстрировать на примере *пер*-арилоксихинона **28**, аналога **5** с дополнительным оксадиазольным заместителем в *орто*-положении мигрирующего арила (Рисунок 3). Максимумы полос поглощения и конверсия в ФСС (76% против 82%) остались практически неизменными.

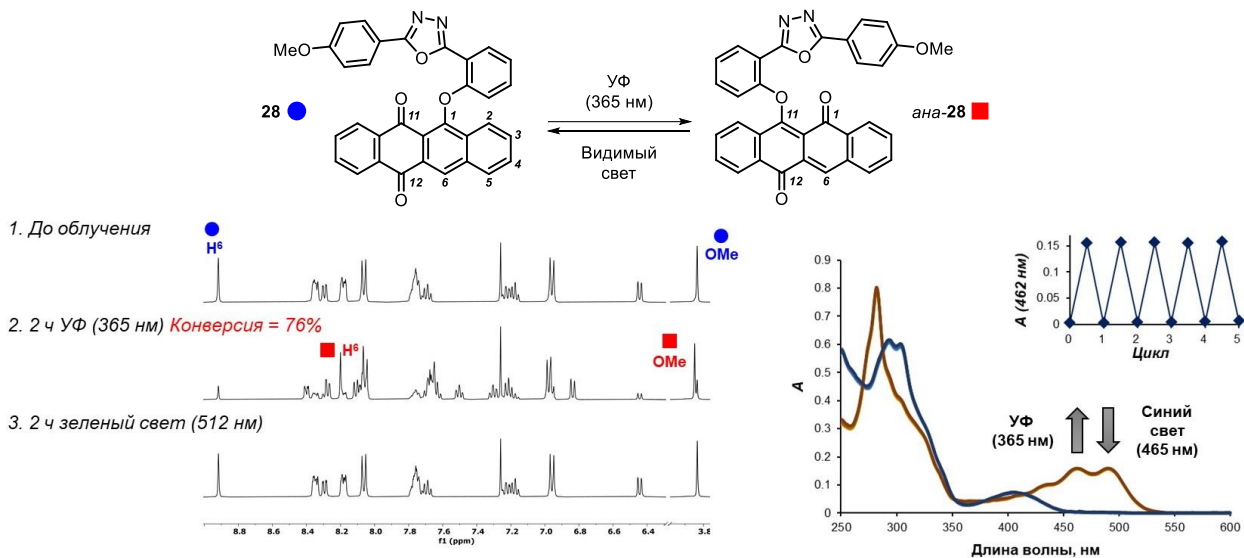


Рисунок 3. Фотопереключение **28**. Спектры ^1H ЯМР (CDCl_3 , $c \approx 10^{-2}$ М) и поглощения (CH_2Cl_2 , $c \approx 10^{-5}$ М) после облучения УФ ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм) и синим светом ($\lambda_{\text{ex}} = 465$ нм).

2.2 Фотостационарное состояние

Как правило, количественное превращение в фотоизомер для термически стабильных положительных фотохромов, таких как диарилэтены и *пер*-арилоксихиноны, недостижимо из-за фотостационарного состояния (ФСС). Причиной этого является наличие ненулевого поглощения фотоиндуцированной формы на длине волны возбуждающего света (как правило, в УФ области), в результате чего при облучении протекают одновременно два разнонаправленных процесса. ФСС является равновесным состоянием с постоянным соотношением двух изомеров (при отсутствии вклада побочных фотохимических и термических процессов). В литературе практически отсутствуют данные об этой величине для *пер*-арилоксихинонов.

Для соединения **5** величина конверсии в ФСС, определенная с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , составила 82%, что является довольно высокой величиной. Введение гидроксильной группы (**15**) привело к значительному снижению этой величины до 28%, что хорошо соотносится с опубликованными ранее квантовыми выходами для этого соединения (0.06 и 0.32 для прямой и обратной реакций). Замена фенильной группы на α - и β -нафтильные также приводит к понижению конверсии до 64% (**13**) и 71% (**14**). Аналогичный эффект был зафиксирован для соединений **26** и **27**, дополнительно замещенных фрагментом оксадиазола (в обоих случаях конверсия составила 62%).

2.3 Усталостная устойчивость

Как было показано с использованием электронной спектроскопии (Рисунки 2 и 3), процесс обратимой фотоизомеризации *пер*-арилоксихинонов можно провести пять раз в разбавленном растворе дихлорметана без заметной деградации. Однако более надежным методом обнаружения побочных процессов при фотоизомеризации органических соединений является спектроскопия ^1H ЯМР. В данной работе многократное переключение производных нафтаценхинона было впервые изучено с помощью данного метода. При облучении **5** УФ и видимым светом в CDCl_3 , было зафиксировано постепенное образование продукта гидролиза *ана*-изомера, соединения **29** (Рисунок 2). Аналогичные результаты были получены для производных нафтаценхинона **6–14**. Наличие следов воды в растворителе не является единственным фактором, обуславливающим химическую нестабильность *ана*-**5**. Было обнаружено, что пропускание хлористого водорода также ускоряет процесс гидролиза. Например, при выдерживании *ана*-**5** в обычном CDCl_3 в течение месяца наблюдалось образование 5% продукта гидролиза (данные спектроскопии ЯМР). В то же время пропускание газообразного хлористого водорода через аналогичный раствор привело к образованию 10% соединения **29** уже через три дня. Очевидно, что во время фотолиза в CDCl_3 возможно образование хлористого водорода, который будет ускорять гидролиз в присутствии следов воды. Такая лабильность препятствует практическому применению **5** и его аналогов.

Для увеличения химической стабильности *ана*-изомеров *пер*-арилоксихинонов к гидролизу, в том числе, в присутствии следов кислоты, нами было принято решение ввести в мигрирующий фенил слабые электроноакцепторные заместители, содержащие sp^2 -гибридизованные атомы азота. В качестве такой группы нами был выбран 1,3,4-оксадиазольный фрагмент, известный своим умеренным электроноакцепторным характером и хорошей фотостабильностью. Была получена серия производных нафтаценхинона с оксадиазольным фрагментом в *орто*-, *мета*- или *пара*-положениях мигрирующей фенильной группы **18–28** (Схема 1).

Действительно, многократное фотопереключение производного нафтаценхинона **18** между исходным и *ана*-изомерами в CDCl_3 не привело к образованию продуктов деградации (Рисунок 4). После 13 циклов арилтропии побочные продукты не наблюдались. В частности, не был зафиксирован гидрокси-замещенный нафтаценхинон **29** (отметим, что во время этих экспериментов в спектрах присутствовал пик воды при 1.6 м.д.). Аналогичная картина наблюдалась для производных нафтаценхинона **18–28**.

Переключение **23** в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ и CD_3CN (использованы без дополнительной осушки) также проходило без образования побочных продуктов в течение пяти циклов переключения. Такое поведение в неосушенных растворителях показывает, что производные нафтаценхинона действительно являются эффективными фотопереключателями. Однако следует отметить, что облучение **23** в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, содержащем значительные примеси воды, на протяжении пяти циклов привело к заметному образованию продукта гидролиза.

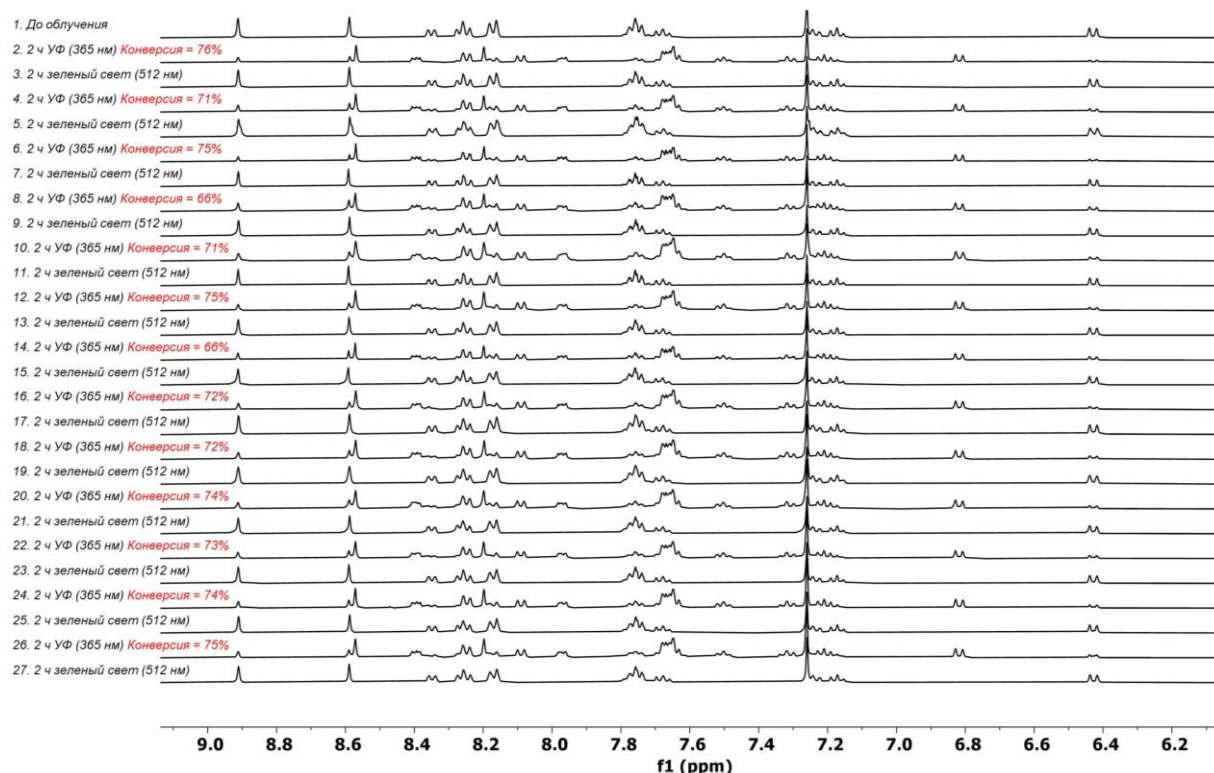


Рисунок 4. Многократное фотопереклечение (13 циклов) *пери*-арилоксихинона **18** УФ ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм) и видимым светом ($\lambda_{\text{ex}} = 512$ нм) в присутствии кислорода воздуха в CDCl_3 ($c \approx 10^{-2}$ М).

2.4 Термическая стабильность *ана*-изомеров

В данном разделе обсуждается термическая стабильность *ана*-изомеров, связанная с их темновым превращением в исходную форму. Получение устойчивых к гидролизу фотохромов позволило оценить это свойство *пери*-арилоксихинонов. Для этого производное нафтаценхинона **23** облучали УФ светом ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм) до достижения ФСС, а затем хранили в темноте в течение 1 месяца при комнатной температуре в присутствии кислорода воздуха (Рисунок 5). За это время образования побочных продуктов (включая продукт гидролиза) не наблюдалось, однако соотношение *пара*- и *ана*-изомеров несколько изменилось с 70% до 65% в пользу исходной формы. Аналогичная картина наблюдалась для других производных нафтаценхинона с оксадиазольными остатками. Исключениями являются производные нафталина **26** и **27**. Их *ана*-изомеры подвергались значительному гидролизу во время хранения в течение одиннадцати дней.

В отличие от термически стабильных диарилэтенов, темновая реакция *пери*-арилоксихинонов ранее не изучалась с помощью квантово-химических расчетов. Для объяснения медленной термической изомеризации производных нафтаценхинона с оксадиазольными остатками (например, около 5% *ана*-**28** превращались в **28** в течение одиннадцати дней) были выполнены расчеты с использованием теории функционала плотности на уровне теории CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) с учетом сольватации по модели поляризационного континуума PCM (растворитель – дихлорметан).¹ Функционал CAM-B3LYP был выбран, поскольку он обеспечивает хорошие результаты при расчете геометрии молекул и энергетических барьеров реакций.

¹ Квантово-химические расчеты проводились в группе проф. И.Е. Михайлова (НИИ ФОХ ЮФУ).

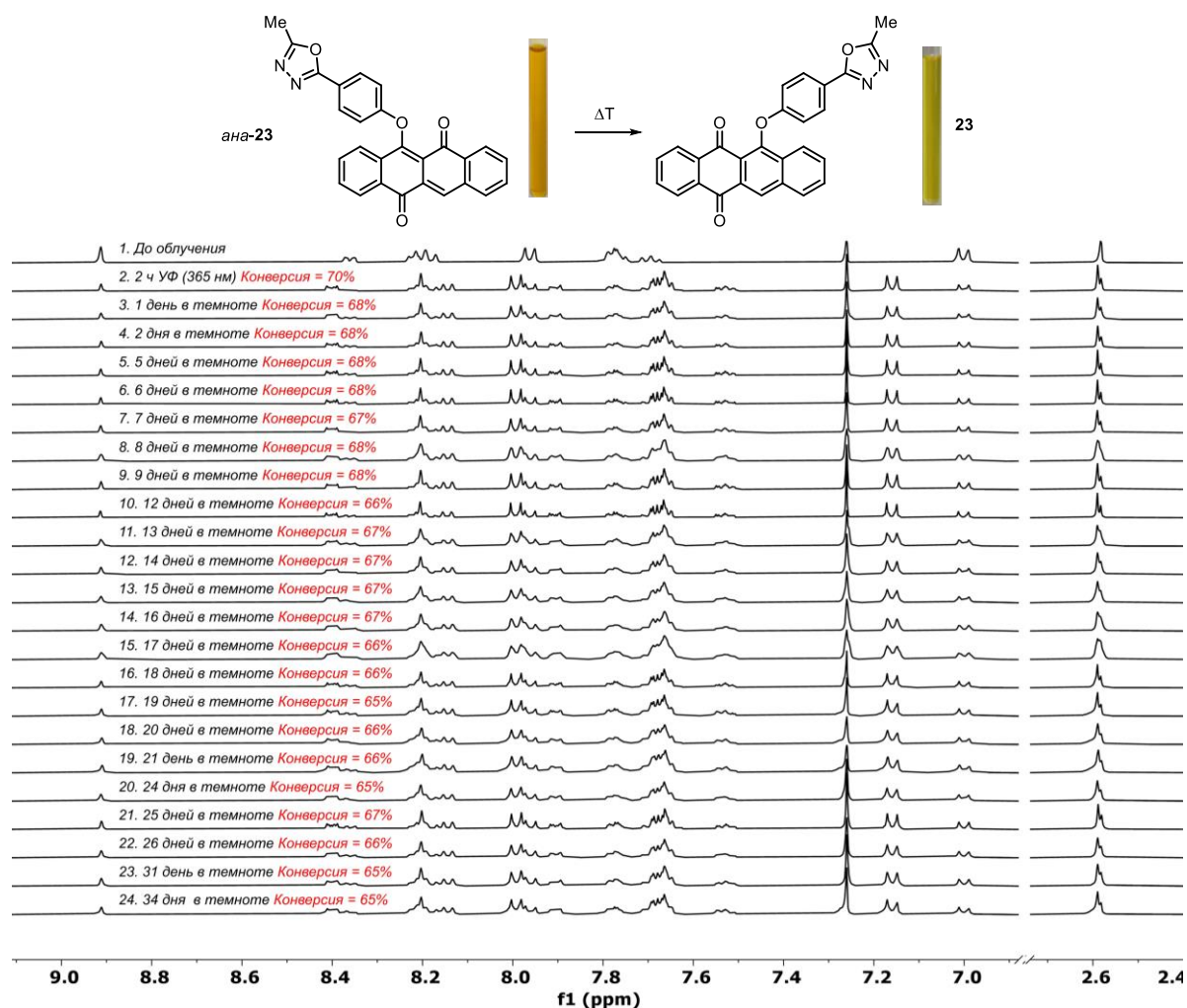


Рисунок 5. Термическая и химическая стабильность **ana-23** в CDCl_3 ($c \approx 10^{-2}$ М) в присутствии кислорода воздуха при 298 К.

Согласно расчетам, **ana-28** менее стабилен, чем **28**, на ΔE_{ZPE} 9.8 ккал/моль. Было локализовано переходное состояние **TS** процесса **ana-28** \rightarrow **28**, и его структура представлена на Рисунке 6. Расстояния между реакционным атомом углерода и атомами кислорода оказались почти равными (1.547 и 1.607 Å), а двугранный угол между плоскостями нафтаценхинона и мигрирующего арила составил почти 90°. Барьер реакции **ana-28** \rightarrow **28** оказался равным 28.0 ккал/моль. Это значение сопоставимо с аналогичными результатами для некоторых диарилэтенов и определяет значительную термическую стабильность производных нафтаценхинона.

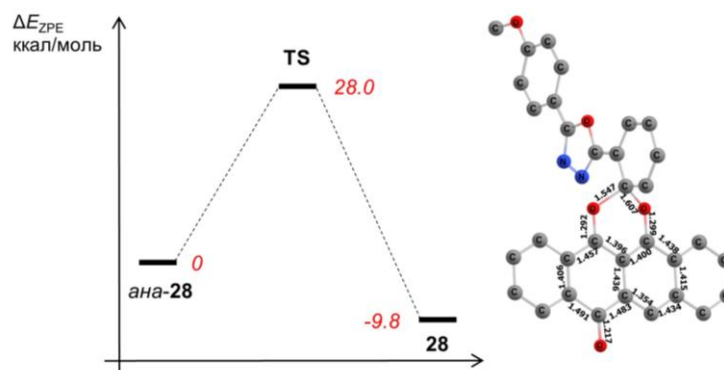


Рисунок 6. Энергетический профиль взаимопревращения **ana-28** и **28**, рассчитанный методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) PCM в дихлорметане.

2.5 Коэффициенты экстинкции и квантовые выходы

В отличие от положения максимумов полос поглощения, молярный коэффициент поглощения (ϵ) *перу*-ариоксихинонов меняется весьма значительно в зависимости от природы заместителей в мигрирующей арильной группе. Это было продемонстрировано в ряду устойчивых к гидролизу фотохромов на основе оксадиазола (Таблица 1). Для этих соединений самые низкие значения ϵ были получены для **19** с *мета*-положением группы оксадиазола. Изменение положения заместителя с *орто*- на *пара*- приводит к увеличению ϵ с 3700 до 5400 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ для исходного изомера и с 8800 до 10000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ для *ана*-изомера. Изменение положения заместителя с *орто*- на *пара*- не влияет на молярный коэффициент экстинкции исходной формы, но приводит к ее значительному увеличению с 8900 до 17000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ для соединений **23** и **25**. Введение *пара*-метоксифенильной группы в оксадиазольный фрагмент способствует увеличению коэффициента экстинкции *ана*-изомера до 21900 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Таблица 1. Фотофизические свойства *перу*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона.

| № | Строение мигрирующего арила | Конверсия ФСС, % | $\lambda_{\text{p}}^{\text{max}}$, нм (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ^[a] | $\lambda_{\text{a}}^{\text{max}}$, нм (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ^[b] | $\Phi_{\text{прям}}^{\text{[c]}}$ | $\Phi_{\text{обрат}}^{\text{[d]}}$ |
|-----------|-----------------------------|------------------|--|--|-----------------------------------|------------------------------------|
| 19 | | 94 | 405 (3700) | 462 (8800), 490 | 0.31 | 0.15 |
| 20 | | 73 | 406 (5400) | 462 (10000), 490 | 0.24 | 0.21 |
| 21 | | 78 | 409 (5700) | 463 (8900), 491 | 0.24 | 0.27 |
| 23 | | 70 | 407 (5700) | 463 (17000), 489 | 0.15 | 0.16 |
| 25 | | 69 | 406 (6200) | 463 (18600), 490 | 0.13 | 0.12 |
| 28 | | 78 | 409 (7600) | 463 (21900), 491 | 0.06 | 0.05 |

[a],[b] – максимумы полос поглощения и молярные коэффициенты экстинкции исходного и фотоиндуцированного изомера, соответственно; [c],[d] – квантовые выходы прямой и обратной фотореакций, соответственно.

Квантовые выходы фотореакций (Φ) являются мерой эффективности фотохимических реакций. В нашей работе было исследовано влияние положения оксадиазольных заместителей на данную величину. Самое высокое значение квантового выхода прямой фотореакции $\Phi_{\text{РА}}$ было обнаружено для *мета*-замещенного **19**, которое соотносится с высокой конверсией в ФСС около 94% согласно спектроскопии ЯМР. Родственные *мета*-замещенные **22** и **24** также обладают высокой конверсией в ФСС. Таким образом, изменение положения оксадиазола в мигрирующей арильной группе

приводит к снижению эффективности прямой фотореакции. Заместитель в оксадиазольной части также влияет на квантовый выход прямой фотореакции: в ряду *пара*-замещенных **20** ($R = H$), **23** ($R = \text{метил}$), **25** ($R = \text{бутил}$) эти величины снижаются, что соотносится с увеличением коэффициента экстинкции. Самое низкое значение Φ_{AR} было обнаружено для соединения **28** с сильной электронодонорной арильной группой в оксадиазольном кольце. Было обнаружено, что квантовые выходы обратных реакций составляют 12-27%, в то время как самое низкое значение (5%) было обнаружено для **28**. В целом, измеренные квантовые выходы сопоставимы с литературными данными.

3. Реакции фотогенерированных *ана*-хинонов с фенолами

В последнее десятилетие фотопереклюатели нашли применение в динамической ковалентной химии, которая управляет образованием и разрывом ковалентных связей с целью разработки разлагаемых, перерабатываемых и заживляемых материалов, а также платформ для доставки лекарств. Обратимая фотоизомеризация позволяет временно активировать определенные функциональные группы, что открывает путь к динамической ковалентной системе, позволяющей осуществлять обмен фрагментами молекул. Возвращение переключателя в исходное состояние под действием света с другой длиной волны приводит к прекращению обмена и образованию системы с новым составом.

В данном разделе работы демонстрируется, что *перифери*-ариллоксихиноны способны образовывать системы с динамической связью C-O. Индуцированная светом миграция арильной группы в молекуле *перифери*-ариллоксихинона приводит к образованию более электрофильного *ана*-изомера, который затем вступает в реакцию присоединения по *окса*-Михаэлю с фенолами, с образованием ранее неизвестных аддуктов 4-гидрокси-10,10-диариллоксиантрацен-9-онов (сокращенно ГДА).

3.1 Теоретическое изучение реакции *ана*-изомеров с фенолами

Ранее было показано, что фотогенерируемые *ана*-изомеры *перифери*-ариллоксихинонов необратимо вступают в реакцию с водой, спиртами и различными аминами. Однако, взаимодействие *ана*-хинонов с фенолами в качестве нуклеофильных агентов не изучалось. Для определения возможности протекания данной реакции нами были проведены расчеты с использованием теории функционала плотности на уровне PBE0 / 6-31G(d,p), обеспечивающем приемлемую точность при разумных затратах машинного времени. В качестве модельных соединений были выбраны производные нафтаценхинона и антрахинона, **5** и **30**, соответственно. Предполагаемыми продуктами присоединения 4-(*трет*-бутил)фенола *n*-ТБФ к их *ана*-изомерам являются аддукты **31** и **32** (Рисунок 7). Для обеих *окса*-реакций Михаэля удалось локализовать шестичленные переходные состояния. В случае производного нафтаценхинона, образующийся продукт присоединения **31** менее стабилен, чем *ана*-**5**, на 10.5 ккал/моль. В случае производного антрахинона, образующийся продукт **32** стабильнее *ана*-**30** на 1.1 ккал/моль. Барьер в случае производных антрахинона ниже, чем у производного нафтаценхинона, на 6 ккал/моль.

Данные результаты говорят о том, что производные антрахинона должны вступать в более эффективное взаимодействие с фенолами, чем производные нафтаценхинона. Это следует как из энергетического барьера, так и термодинамической

стабильности аддуктов. ЯМР эксперименты показали, что взаимодействие **5** и *p*-ТБФ отсутствует, тогда как соединение **30** вступало в данную реакцию.

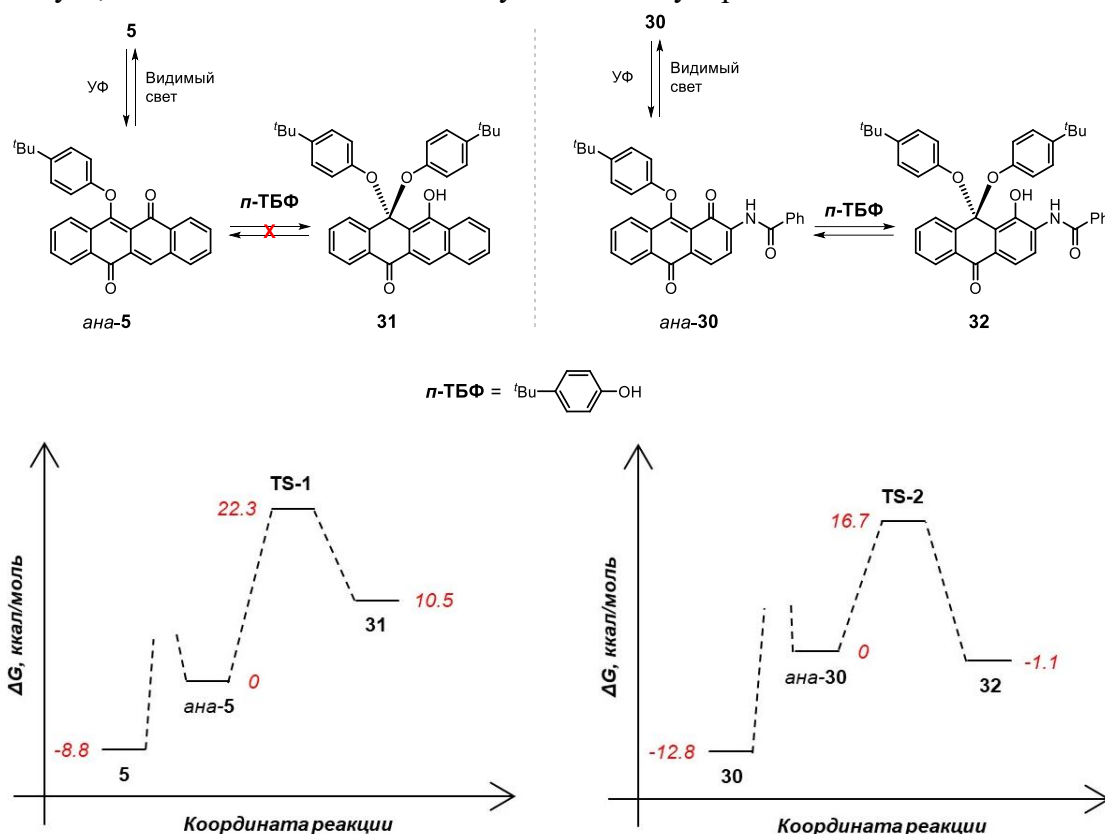


Рисунок 7. Результаты DFT расчетов взаимодействия *ана*-изомеров с фенолом.

3.2 Фотохромные свойства *пери*-арилоксихинона **30**

Как типичный представитель семейства *пери*-арилоксихинонов, **30** проявляет положительный фотохромизм при облучении УФ светом ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм) (Рисунок 8). В ходе этого процесса слегка желтый **30** ($\lambda_{\text{max}} = 370$ нм, $\epsilon = 12500$ М⁻¹см⁻¹, растворитель – сухой дихлорметан) изомеризуется в красный *ана*-**30** ($\lambda_{\text{max}} = 545$ нм, $\epsilon = 6500$ М⁻¹см⁻¹). Облучение зеленым светом ($\lambda_{\text{ex}} = 512$ нм) восстанавливает исходные спектры за счет количественного превращения *ана*-**30** обратно в **30**. Квантовый выход прямой и обратной фотореакций составил 0.12 и 0.03, соответственно. Переключение между **30** и *ана*-**30** можно провести не менее пяти раз в дихлорметане в присутствии кислорода воздуха с некоторой потерей фотохромных свойств (около 10% из-за частичного гидролиза). Изомеризация привела к изменениям в спектрах ¹H ЯМР (растворитель – сухой дейтерированный бензол). Потеря ароматичности и образование системы сопряженных π -связей привели к заметному смещению протонов NH и H³, в то время как положение синглета *трет*-бутильной группы изменилось незначительно. Конверсия в фотостационарном состоянии составила 81%, а облучение зеленым светом (1.5 ч, $\lambda_{\text{ex}} = 512$ нм) привело к восстановлению исходного спектра и количественной обратной изомеризации в **30**. Фотолиз **30** в присутствии воды (неосушенный бензол) приводил к постепенному образованию гидроксиантрахинона **33**, продукта гидролиза *ана*-**30**, согласно данным спектроскопии ЯМР. Препаративный синтез **33** был проведен в присутствии триэтиламина (выход составил 74%) и его строение было доказано с помощью РСА.

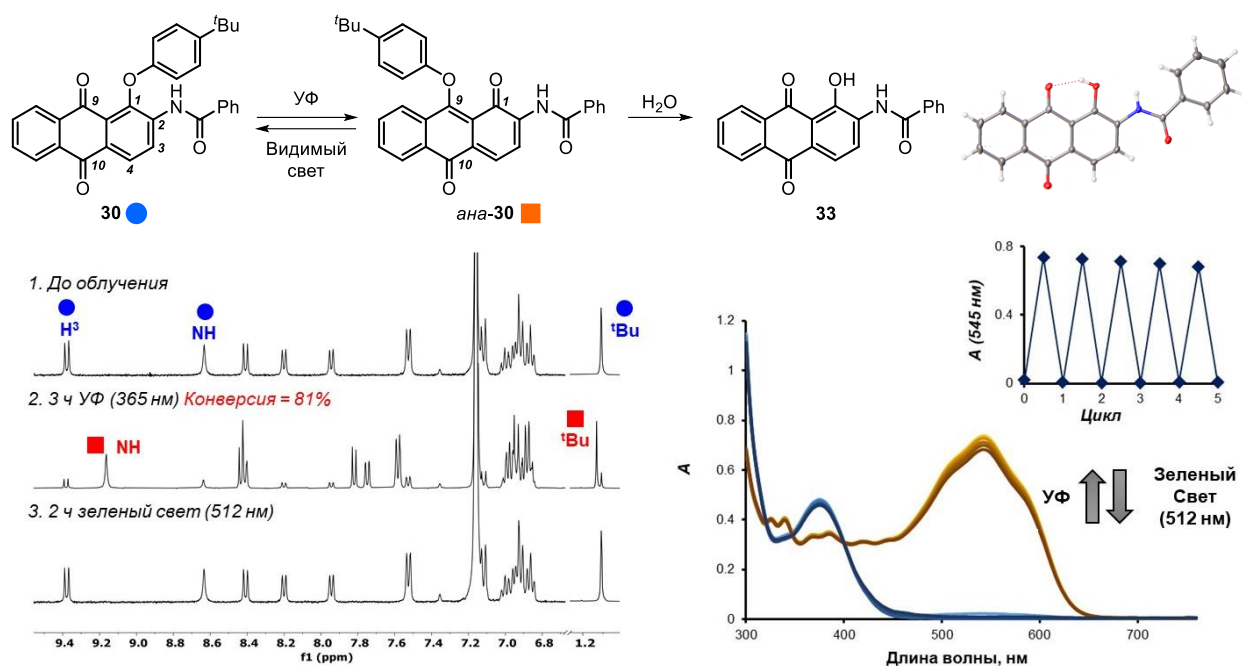


Рисунок 8. Фотопереключение **30** и молекулярная структура продукта гидролиза **33** по данным РСА. Спектры ^1H ЯМР (абс. C_6D_6) и поглощения в дихлорметане после облучения УФ ($\lambda_{\text{сх}} = 365$ нм) и зеленым светом ($\lambda_{\text{сх}} = 512$ нм).

Фотогенерируемый *ана*-изомер является химически активным 1,10-антрахиноном (*ана*-хиноном). Такие соединения, как известно, часто обладают выраженной реакционной способностью и подвергаются присоединению нуклеофилов в положение 9. Для демонстрации разницы электронных свойств изомеров **30** / *ана*-**30**, мы использовали циклическую вольтамперометрию и квантово-химические расчеты на уровне DFT (Рисунок 9А). Соединение **30** имеет обратимый пик восстановления при -1.3 В (ферроцен в качестве стандарта). Облучение раствора УФ светом привело к появлению нового обратимого пика при -0.8 В, соответствующего *ана*-изомеру, который является лучшим акцептором электронов. Изомеризация привела к уменьшению уровня НСМО и увеличению ВЗМО, а также к изменению их топологии (Рисунок 9В). Электронная плотность ВЗМО и НСМО *ана*-**30** расположена в основном на 1,5-нафтохиноновой части, в отличие от *пара*-изомера.

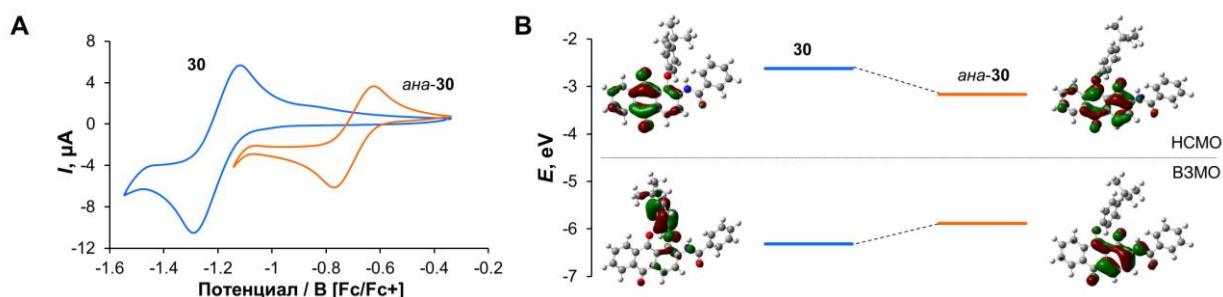


Рисунок 9. Циклическая вольтамперометрия в области восстановления **30** / *ана*-**30**; ацетонитрил / 0.1 М Bu_4NPF_6 (скорость сканирования 0.1 В/с^{-1}) (А). Рассчитанные ВЗМО и НСМО **30** (синяя линия) и *ана*-**30** (оранжевая линия) (В).

3.3 Обратимое присоединение *n*-ТБФ к ана-30

Пери-арилоксихинон **30** не вступает во взаимодействие с *n*-ТБФ даже при выдерживании в течение 1 месяца (данные спектроскопии ЯМР). По аналогии с известными примерами реакций ана-хинонов с нуклеофилами, мы предположили, что присоединение *n*-ТБФ к ана-30 приведет к аддукту 4-гидрокси-10,10-диарилоксиантрацен-9-ону (ГДА) **32** с двумя одинаковыми арилоксигруппами (Рисунок 10). В отличие от реакций фотогенерированных ана-хинонов с аминами и спиртами, этот процесс не должен приводить к необратимой потере переключаемых свойств, поскольку обратное отщепление приведет исключительно к ана-30. Действительно, облучение **30** в присутствии 1 эквивалента *n*-ТБФ дало смесь ана-30 и аддукта **32** по данным спектроскопии ЯМР (Рисунок 10). Продукт **32** характеризовался пиком двух групп ¹Bu при 0.94 м.д., а также резонансом гидроксидных и амидных групп при 8.70 и 8.56 м.д. Облучение зеленым светом привело к полному исчезновению обоих фотопродуктов и восстановлению исходного спектра.

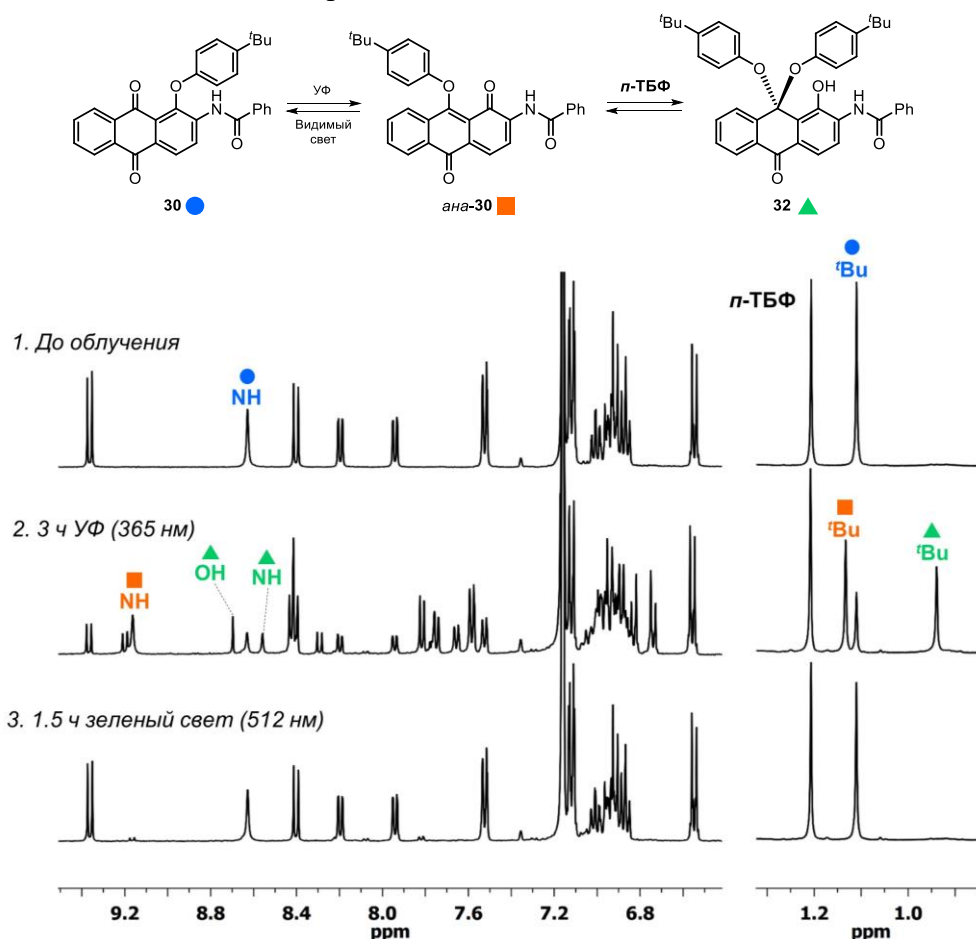


Рисунок 10. Обратимое присоединение 4-(*трет*-бутил)фенола (*n*-ТБФ) к ана-30 и оптимизированная структура **32** (А). Спектры ¹H ЯМР (бензол, *c* = 0.02 М) смеси **30** и *n*-ТБФ при облучении УФ (λ_{ex} = 365 нм) и зеленым светом (λ_{ex} = 512 нм) (В).

Образование продукта **32** было доказано с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения (ионизация электроспреем). В частности, был зарегистрирован сигнал, соответствующий иону $[\mathbf{32} + \text{Na}]^+$ C₄₁H₃₉NaNO₅ (расчетная масса 648.2721, найдено 648.2775).

При прибавлении *n*-ТБФ к предоблученному раствору **30**, содержащему смесь *ана*- и *пара*-изомеров, происходило мгновенное образование аддукта ГДА **32**. Спустя 1 ч и 12 ч в темноте новые продукты реакции не образовывались. После облучения видимым светом смесь вернулась в исходное состояние и содержала **30** и *n*-ТБФ. Дальнейшее облучение УФ светом ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм) привело к образованию смеси **30**, *ана*-**30**, *n*-ТБФ и ГДА **32**.

Аддукты ГДА ранее не были описаны, в связи с чем мы использовали расчеты с использованием теории функционала плотности (уровень PBE0 / 6-31G(d,p)) для получения предварительных данных об их строении. Согласно расчетам, в **32** присутствуют две неэквивалентные арилоксигруппы с псевдоэкваториальной и псевдоаксиальной ориентацией, что соответствует данным для родственных производных 9,9-дигидроантрацена и антрона. Обе арилоксигруппы направлены в сторону от молекулы и ортогональны друг другу.

3.4 Обратимое присоединение *пара*-замещенных фенолов к *ана*-**30**

Мы исследовали динамический обмен арилоксигрупп в смесях фотогенерированного *ана*-**30** с *пара*-замещенными (метокси-, метил-, хлор- и нитро-) производными фенола. В исходном состоянии **30** не реагирует с замещенными фенолами (согласно данным спектроскопии ЯМР, реакция не происходила в течение одного месяца), но активация электрофильности открывает путь к обмену арилоксигруппами.

Добавление 1 эквивалента 4-метоксифенола (*n*-МОФ) к предварительно облученному раствору **30** мгновенно привело к образованию ожидаемого «несимметричного» ГДА **34** с двумя различными арилоксигруппами и следами *ана*-**36** с метоксизамещенной арилоксигруппой, а также свободного *n*-ТБФ по данным ^1H ЯМР спектроскопии (Рисунок 11В, спектр с). Структура **34** подтверждается интегрированием пиков групп 'Bu, OMe, OH и NH, а также данными масс-спектрометрии высокого разрешения. Через 1 ч состав смеси существенно меняется (спектр d). Мы идентифицировали появление двух «симметричных» соединений ГДА, **32** и **35**. Через 24 ч в темноте система содержала три вида ГДА, **32**, **34** и **35**, а также два *ана*-хинона (*ана*-**30** и *ана*-**36**) в примерном соотношении 0.2 : 1.00 : 1.40 : 0.5 : 0.7. Вероятно, данное состояние динамической системы не является равновесным; по крайней мере, такое распределение не соответствует рассчитанным значениям энергий (Рисунок 11С).

Облучение зеленым светом привело к исчезновению аддуктов ГДА **32**, **34** и **35** и *ана*-хинонов благодаря обратимой изомеризации последних в *пара*-изомеры. После завершения обратной изомеризации соотношение между **30** и **36** было близко к 1:1 (спектр f). Использование большего избытка *n*-МОФ позволило увеличить конверсию из **30** в **36** до 67%. По сравнению с присоединением *n*-ТБФ по *окса*-Михаэлю (Рисунок 11), реакция *n*-МОФ с *ана*-**30** протекает более самопроизвольно и имеет меньший энергетический барьер (15.6 против 16.7 ккал/моль). Для ГДА **34** возможно существование двух конформеров **34'** и **34''**, в которых разные арильные группы имеют псевдоаксиальное или псевдоэкваториальное расположение. Они практически не различаются по энергиям, согласно результатам расчетов (Рисунок 11С). Быстрое равновесие между этими конформерами позволяет «установить связь» между *ана*-**30** и *ана*-**36** в динамической системе. Эксперименты с 4-метил- и 4-хлорзамещенными фенолами также показали обмен арилоксигрупп (продукты обмена были зафиксированы с помощью масс-спектрометрии).

Реакция *ана*-**30** с 4-нитрофенолом также привела к образованию соответствующего промежуточного соединения ГДА. Однако облучение видимым светом приводило лишь к образованию следовых количеств продукта обмена. Таким образом, нуклеофильность фенола оказывает существенное влияние на эффективность реакции.

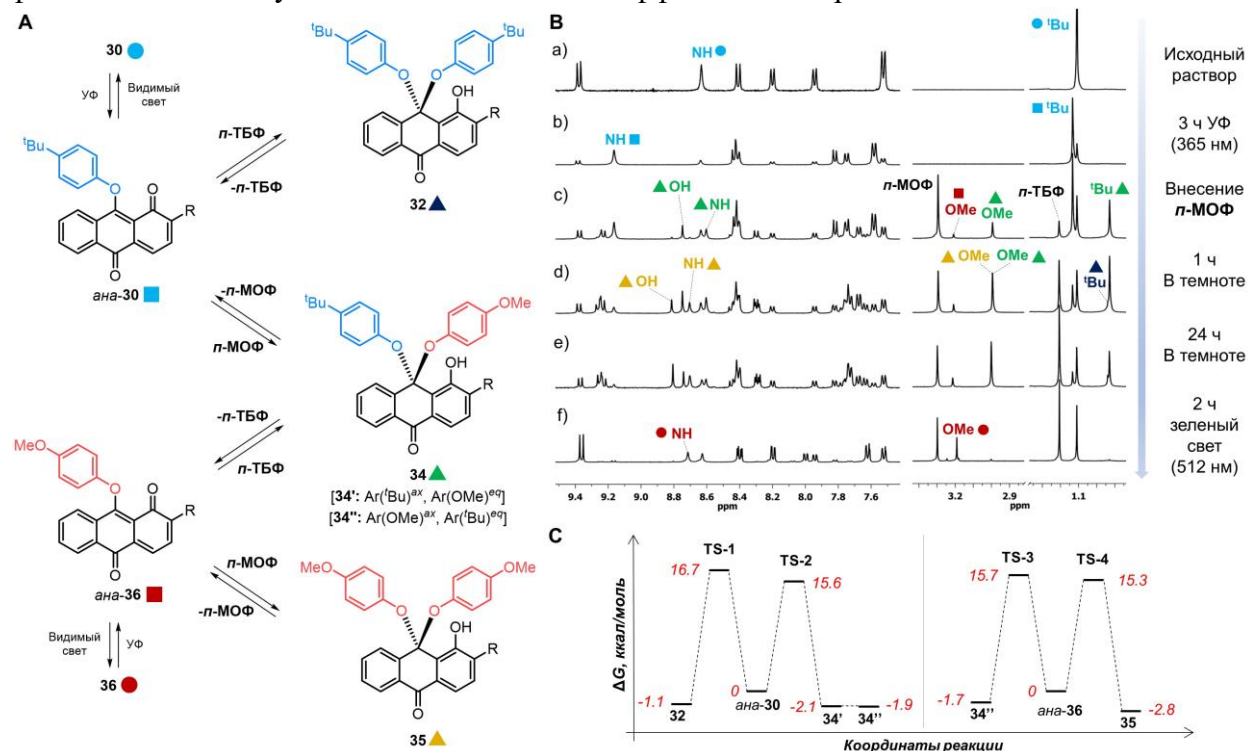


Рисунок 11. Динамическая многокомпонентная система, запускаемая присоединением 4-метоксифенола к *ана*-**30** (А), и спектры ^1H ЯМР (бензол, $c = 0.02$ М) этого процесса (В). Энергетический профиль реакций *ана*-хинонов с фенолами (уровень теории PBE0/6-31G(d,p), С).

Таким образом, *пери*-арилоксихиноны (на примере производного антрахинона **30**) обладают способностью к образованию динамических ковалентных систем при взаимодействии с фенолами. Фотоизомеризация **30** увеличивает электрофильность молекулы и позволяет проводить присоединение по *окса*-Михаэлю фенолов с образованием ранее неизвестных 4-гидрокси-10,10-диарилоксиантрацен-9-онов. Их равновесие с соответствующими *ана*-хинонами открывает путь для обмена различными арилоксигруппами. Деактивация динамической ковалентной системы осуществляется облучением видимым светом, фиксируя результат смены арилоксигруппы. Найденное превращение может быть использовано для контролируемого конъюгирования фотопереключаемых *пери*-арилоксихинонов с фенолсодержащими молекулами и материалами, а также для функционализации поверхностей, содержащих фенольные группы на поверхности.

4. Строение и фотоактивность *пери*-арилоксихинонов в кристаллическом состоянии²

В последние два десятилетия интенсивно развивается область, изучающая светочувствительные кристаллы на основе фотохромных соединений различных классов. Геометрические изменения, связанные с фотоизомеризацией молекул, часто приводят к обратимому изменению формы, размера и поверхности монокристаллов на

² РСА выполнен к.х.н. А.В. Вологжаниной (ИНЭОС РАН); д.х.н. И.В. Стерховой (ИриХ СО РАН).

макроскопическом уровне. Особый интерес представляют подобные материалы на основе термически стабильных фотохромов, таких как *пери*-арилоксихиноны.

Ранее сообщалось о фотоактивности ряда кристаллов *пери*-арилоксихинонов, а именно 1-феноксиантрахинона и четырех производных нафтаценхинона. Желтые кристаллы этих соединений становились оранжевыми или красно-оранжевыми при облучении солнечным или УФ светом. Однако, более подробной информации об этом явлении предоставлено не было, включая данные рентгеноструктурного анализа (РСА). Более того, в последующие годы были опубликованы результаты РСА только для одного специфического примера. Также неизвестны примеры РСА для *ана*-изомеров, хотя сообщалось о получении кристаллов этих соединений. Таким образом, изучение строения и фотоактивности *пери*-арилоксихинонов в кристаллическом состоянии представляет несомненный интерес.

4.1 Молекулярная структура *пери*-арилоксихинонов

Были получены монокристаллы четырех производных антрахинона и двух производных нафтаценхинона (**5** и **28**). Кристаллизация проводилась из толуола, кроме соединения **28**, монокристалл которого был получен в дейтерированном хлороформе. Монокристаллы *ана*-**5** были выращены из предоблученного УФ светом ($\lambda_{ex} = 365$ нм) раствора **5** (конверсия в данной реакции составила 88%) с последующей перекристаллизацией из сухого бензола.

Ключевым интермедиатом прямой реакции изомеризации *пери*-арилоксихинонов является спироциклический бирадикал *bir* (Рисунок 12, слева), в котором мигрирующий арил одновременно связан с двумя атомами кислорода. Для понимания способности *пери*-арилоксихинонов к арилотропии нами были проанализированы двухгранные углы ϕ и ω (Рисунок 12, посередине), описывающие расположение арилоксигруппы относительно фрагмента антрахинона / нафтаценхинона. На рисунке 12 (справа) для примера приведен общий вид молекулы **30**.

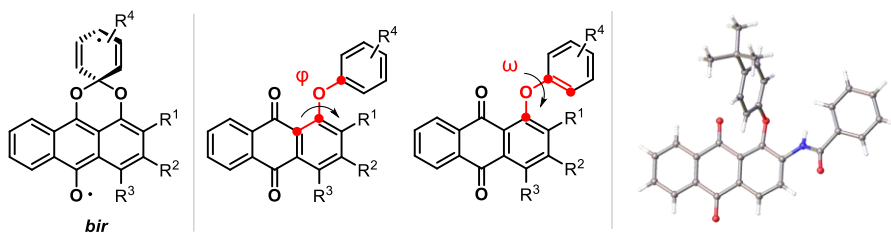


Рисунок 12. Строение спироциклического интермедиата; рассмотренные двухгранные углы; молекулярная структура **30** по данным РСА.

На Рисунке 13 представлены результаты анализа молекулярных структур *пери*-арилоксихинонов **5**, **28**, **30**, **37–39** в кристаллическом состоянии. Фрагменты антрахинона и нафтаценхинона в этих соединениях практически плоские. Арилокси группы расположены ортогонально к их плоскостям. Двухгранные (торсионные) углы ϕ , описывающие разворот этих заместителей относительно плоскости хинона, имеют примерно одинаковую величину от 82.9° до 98.8°. Двухгранные углы ω , характеризующие поворот арильной группы, также оказались близки и составили от 148.6° до 176.8. В случае соединения **39**, в независимой части ячейки которого находятся две кристаллографически независимые молекулы, геометрические параметры отличаются незначительно.

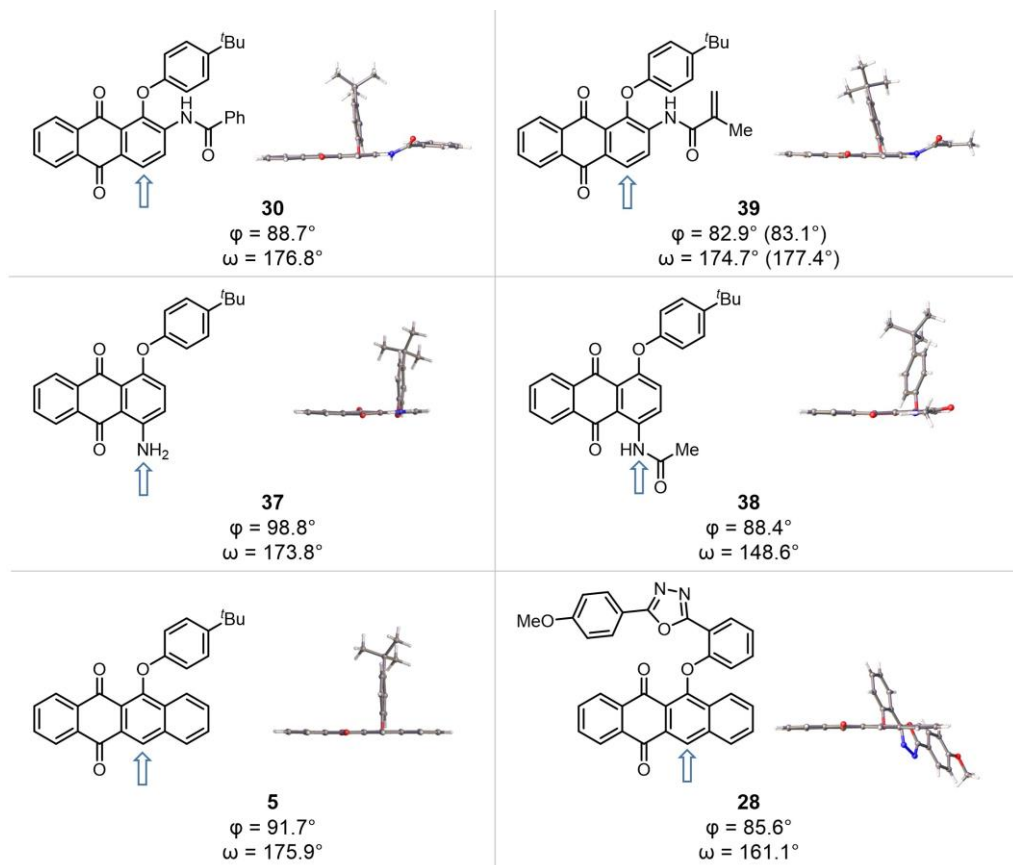


Рисунок 13. Конформации *peri*-арилоксихинонов, согласно данным РСА.

Таким образом, все изученные *peri*-арилоксихиноны имеют очень похожую конформацию, в которой связь О-С (мигрирующий арил) ортогональна плоскости антрахинона / нафтаценхинона. Такая «предорганизация» молекул, вероятно, в определенной степени сохраняется и в растворе, что определяет возможность фотохимической миграции арильной группы.

На Рисунке 14 приведено сравнение конформаций *peri*-арилоксихинона **5** и его фотоизомера *ана*-**5**. Фрагменты тетрацен-5,11-диона имеют слегка искаженную структуру. Такая деформация встречалась в некоторых структурных аналогах, содержащих несимметрично расположенные электроноакцепторные заместители. В независимой части ячейки *ана*-**5** имеются две кристаллографически независимые молекулы, двухгранные углы ϕ и ω которых несколько отличаются друг от друга (например, величины ϕ составили 87.4° и 94.1°). Эти величины незначительно отличаются от исходной формы **5**, таким образом, «предорганизация» к арилотропии может сохраняться и в случае *ана*-изомеров.

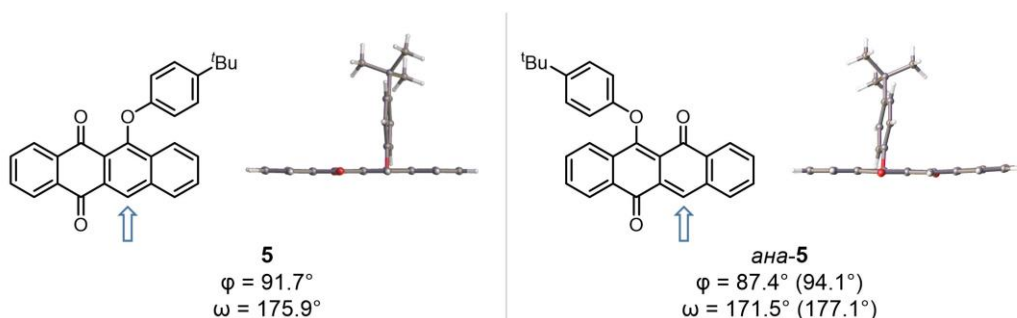


Рисунок 14. Конформации **5** и *ана*-**5**, согласно данным РСА.

4.2 Фотохромизм в кристаллическом состоянии

Была изучена фотоактивность *пери*-арилоксихононов в кристаллическом состоянии. Облучение кристаллов соединения **30**, главным образом имеющих размер от 1 до 5 мм, УФ светом ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм) в течение 1.5 минуты приводит к изменению окраски с желтой на красную (Рисунок 15). Это соответствует изменениям, наблюдаемым в растворе. Облучение видимым светом ($\lambda_{\text{ex}} = 512$ нм) привело к восстановлению исходной окраски. После одного цикла разрушение кристаллов не наблюдалось. Попытка детектировать *ана*-изомер с помощью спектроскопии ЯМР, однако, оказалась неудачной. Известно, что глубина проникновения света в объем кристаллов зависит в основном от коэффициентов экстинкции, и в случае некоторых диарилэтенон *ана*-изомеров эта величина может быть до одного миллиметра. По всей видимости, малая глубина проникновения света препятствует изомеризации в объеме кристаллов *пери*-арилоксихононов. Данная картина наблюдалась для всех соединений, кроме **37**, темно-красная окраска которого препятствовала визуальной оценке протекания фотореакции в кристалле.

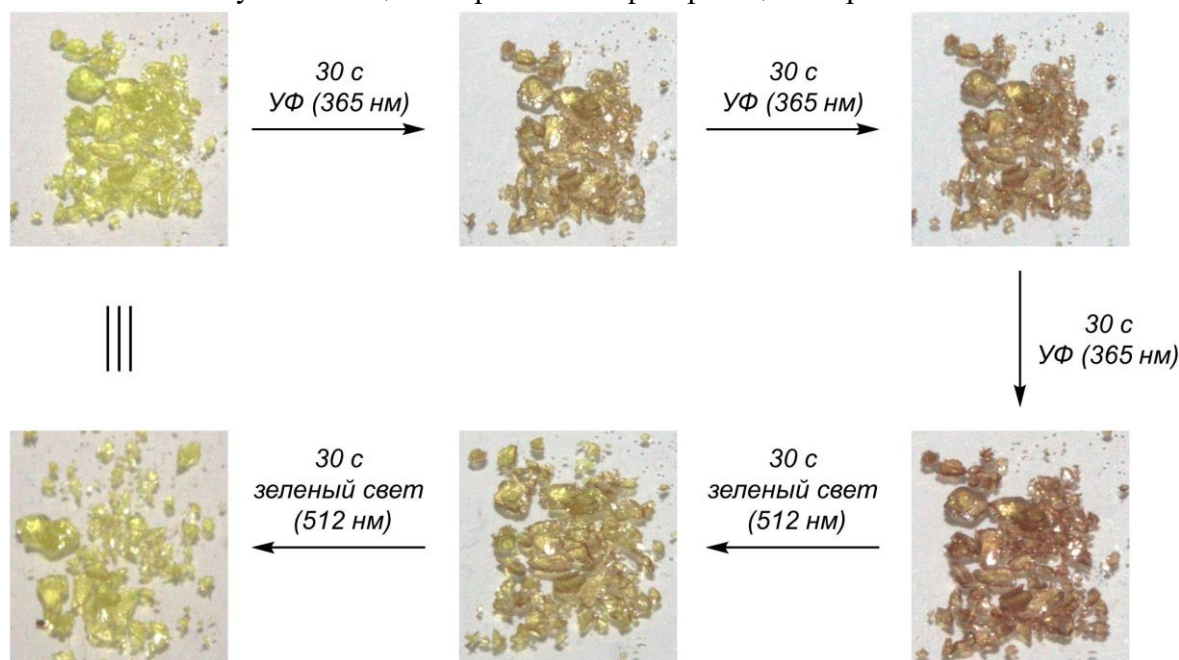


Рисунок 15. Фотохромизм в кристаллическом состоянии *пери*-арилоксихинона **30** при облучении УФ ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм) и видимым светом ($\lambda_{\text{ex}} = 512$ нм).

Облучение кристаллов *ана*-**5** зеленым светом ($\lambda_{\text{ex}} = 512$ нм) привело к образованию исходного *пара*-изомера. После 3 ч образовалось 17% исходного изомера, согласно данным спектроскопии ЯМР. Более длительное облучение видимым светом в течение 120 ч привело к образованию *пери*-арилоксихинона **5** с конверсией 85%. При этом наблюдалось изменение окраски с оранжевой на желтую и деструкция кристаллов (однако, без побочных фотохимических процессов). Более эффективная конверсия *ана*-изомера **5** в кристалле, очевидно связана с одной стороны, с постепенным разрушением макроструктуры кристалла, вследствие чего увеличивается поверхность облучения. С другой стороны, эффективность фотореакции может быть связана с большей проникающей способностью зеленого света в объем кристаллов по сравнению с УФ светом, который поглощается обоими изомерами.

Таким образом, первое систематическое исследование *peri*-арилоксихинонов с использованием рентгеноструктурного анализа выявило: 1) схожую конформацию этих соединений в исходной и фотоизомерной форме («предорганизация» структуры), вероятно, вносящую вклад в фотоактивность как в растворе, так и в кристаллическом состоянии; 2) Сохранение фотоактивности в кристаллическом состоянии для обоих фотоизомеров. В случае исходной формы конверсия мала из-за невысокой глубины проникновения УФ света в объеме кристалла. В случае *ана*-изомера наблюдалось более эффективное превращение, сопровождающееся разрушением макроструктуры кристаллов.

Полученные нами данные показывают перспективность создания и изучения кристаллов *peri*-арилоксихинонов, имеющих небольшую толщину (например, игл), с целью получения фотоуправляемых актуаторов нового типа, а также поиска новых материалов с «photosalient» эффектом.

Выводы

1. Синтезирована серия новых фотохромных *peri*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона с заместителями различной природы в мигрирующей арильной группе. Показана возможность их многократного переключения без признаков фотодеградаций. Получен ряд *peri*-арилоксихинонов с оксадиазольными заместителями, *ана*-изомеры которых термически стабильны и устойчивы к гидролизу. В ряду этих эффективных фотохромов изучено влияние строения на молярный коэффициент экстинкции, квантовый выход фотореакций и конверсию в фотостационарном состоянии.
2. Показано, что *ана*-изомеры *peri*-арилоксихинонов на основе антрахинона способны присоединять фенолы по реакции *окса*-Михаэля с образованием ранее неизвестных 4-гидрокси-10,10-диарилоксиантрацен-9-онов. Последние являются кинетически нестабильными частицами и находятся в равновесии с *ана*-изомерами. Полученную динамическую ковалентную систему можно деактивировать облучением видимым светом с фиксацией обмена арилоксигрупп.
3. Проведено первое систематическое исследование *peri*-арилоксихинонов методом рентгеноструктурного анализа, включающее шесть *peri*-арилоксихинонов и один *ана*-изомер. Обнаружена общая предорганизация молекул, предположительно способствующая фотохимической арилотропии. Показана способность *peri*-арилоксихинонов переключаться в кристаллическом состоянии под действием УФ и видимого света.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах

1. **Bykov, V. N.** Activation of anthraquinone's electrophilicity by light for a dynamic C-O bond / **V. N. Bykov**, S. A. Ukhanev, I. A. Ushakov, A. V. Vologzhanina, E. A. Antsiferov, L. S. Klimenko, A. G. Lvov // J. Am. Chem. Soc. – 2024. – Vol. 146. – P. 1799-1805 (DOI: 10.1021/jacs.3c12461).
2. Lvov, A. G. Revisiting *Peri*-Aryloxyquinones: From a Forgotten Photochromic System to a Promising Tool for Emerging Applications / A. G. Lvov, L. S. Klimenko, **V. N. Bykov**, S. Hecht // Chem. Eur. J. – 2024. – Vol. 30. – №. e202303654 (DOI: 10.1002/chem.202303654).
3. **Bykov V. N.** Efficient Photoswitching of Aryloxy-Substituted Naphthacenequinones / **V. N. Bykov**, A. A. Faizdrakhmanova, I. A. Ushakov, I. E. Mikhailov, G. A. Dushenko, Y. M.

Artyushkina, A. V. Vologzhanina, A. G. Lvov // ChemPhotoChem. – Published online: DOI: 10.1002/cptc.202500220.

4. **БЫКОВ, В. Н.** Иницируемый светом динамический обмен фенолов в *пери*-арилоксихинонах / **В. Н. Быков**, Л. С. Клименко, А. В. Вологжанина, С. А. Уханев, А. Г. Львов // Сборник тезисов Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии». Новосибирск. – 2023. – С. 117.
5. **БЫКОВ, В. Н.** Иницируемый светом динамический обмен фенолов в *пери*-арилоксихинонах / **В. Н. Быков**, Л. С. Клименко, А. В. Вологжанина, С. А. Уханев, А. Г. Львов // Сборник тезисов Международной конференции по химии «Байкальские чтения 2023». Иркутск. – 2023. – С. 68.
6. **БЫКОВ, В. Н.** Активация электрофильности антрахинона светом для динамической связи C-O / **В. Н. Быков**, С. А. Уханев, И. А. Ушаков, А. В. Вологжанина, Е. А. Анциферов, Л. С. Клименко, А. Г. Львов // Сборник тезисов Всероссийской научной школы-конференции «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней». Красновидово. – 2024. – С. 30.
7. Файзрахманова, А. А. Флуоресцентные переключатели на основе *пери*-арилоксихинонов / А. А. Файзрахманова, **В. Н. Быков**, И. Е. Михайлов, А. Г. Львов // Сборник тезисов Всероссийской научной школы-конференции «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней». Красновидово. – 2024. – С. 106.
8. **Bykov, V. N.** Activation of anthraquinone's electrophilicity by light for a dynamic C-O bond / **V. N. Bykov**, S. A. Ukhanev, I. A. Ushakov, A. V. Vologzhanina, E. A. Antsiferov, L. S. Klimenko, A. G. Lvov // Book of abstracts of XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2024». – St Petersburg. – 2024. – P. 408.
9. Faizdrakhmanova, A. A. Fluorescent switches based on *peri*-aryloxyquinones / A. A. Faizdrakhmanova, **V. N. Bykov**, I. E. Mikhailov, A. G. Lvov // Book of abstracts of XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2024». – St Petersburg. – 2024. – P. 420.
10. **БЫКОВ В. Н.** Строение переключаемых *пери*-арилоксихинонов / **В. Н. Быков**, А. В. Вологжанина, И. В. Стерхова, Л. С. Клименко, А. Г. Львов // Сборник тезисов IX Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг». Иркутск. – 2025. – С. 74-79.
11. **Bykov, V. N.** Activation of anthraquinone's electrophilicity by light for a dynamic C-O bond / **V. N. Bykov**, S. A. Ukhanev, I. A. Ushakov, A. V. Vologzhanina, E. A. Antsiferov, L. S. Klimenko, A. G. Lvov // Book of abstracts of International Conference «New Emerging Trends in Chemistry». – Yerevan, Armenia. – 2025. – P. 159.

Спектральные данные получены с использованием материально-технической базы

Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН