

*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 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: dissoviet@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 *peri*-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 *peri*-арилоксихиноны уникальным классом соединений, которым предстоит найти применение в современных технологиях.

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

- 1) синтезировать новые производные *peri*-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 *peri*-арилоксихинонов с фенолами как в исходной, так и в фотоиндуцированной форме;
- 3) исследовать строение *peri*-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 *peri*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона с заместителями различного строения в мигрирующей арильной группе. Изучено влияние заместителей в мигрирующем ариле на ключевые характеристики *peri*-арилоксихинонов (молярный коэффициент экстинкции, квантовый выход фотопереакций, конверсия в фотостационарном состоянии). Фотохромизм *peri*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона был впервые изучен с использованием спектроскопии ЯМР. Показана возможность многократного переключения этих фотохромов без признаков фотодеградации. Получен ряд фотохромов на основе оксадиазола с устойчивыми к гидролизу *ана*-изомерами.

Показано, что *peri*-арилоксихиноны образуют фотоуправляемую динамическую ковалентную систему с участием фенолов. Показано, что *ана*-изомеры *peri*-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 *peri*-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 *peri*-арилоксихинонов методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что *peri*-арилоксихиноны сохраняют фотохромные свойства в кристаллическом состоянии. Впервые проведено рентгеноструктурное исследование монокристалла *ана*-изомера *peri*-арилоксихинона. Обнаружена предорганизация молекул, предположительно способствующая фотохимической арилтропии 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 *peri*-арилоксихинонов, способствующую фотохимической арилтропии.

**Достоверность полученных результатов.** В работе использовались физико-химические методы: спектроскопия ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ), включая двумерные методики (COSY, NOESY, HSQC, HMBC); масс-спектрометрия, в том числе высокого разрешения; электронная спектроскопия; циклическая вольтамперометрия. Исследование монокристаллов методом PCA 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 *peri*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона. Во второй части работы описаны результаты исследования фотохромных свойств *peri*-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 *peri*-арилоксихинонов методом PCA. Для сравнения, в отдельных частях работы изучались ранее описанные *peri*-арилоксихиноны на основе антрахинона.

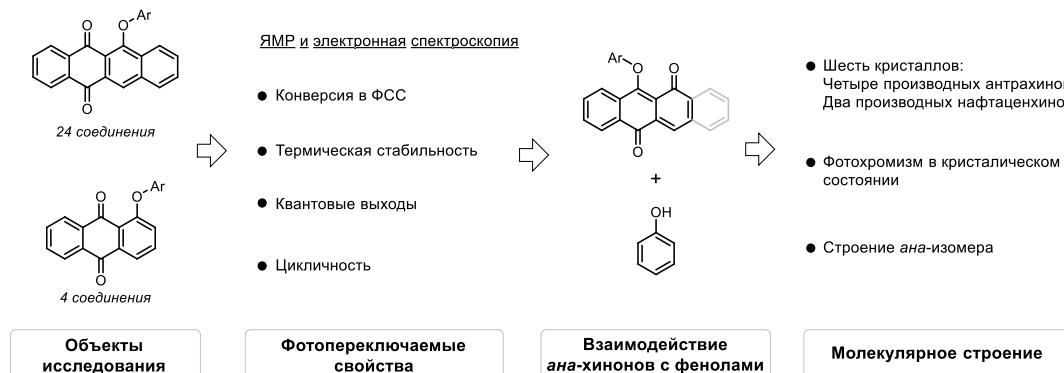
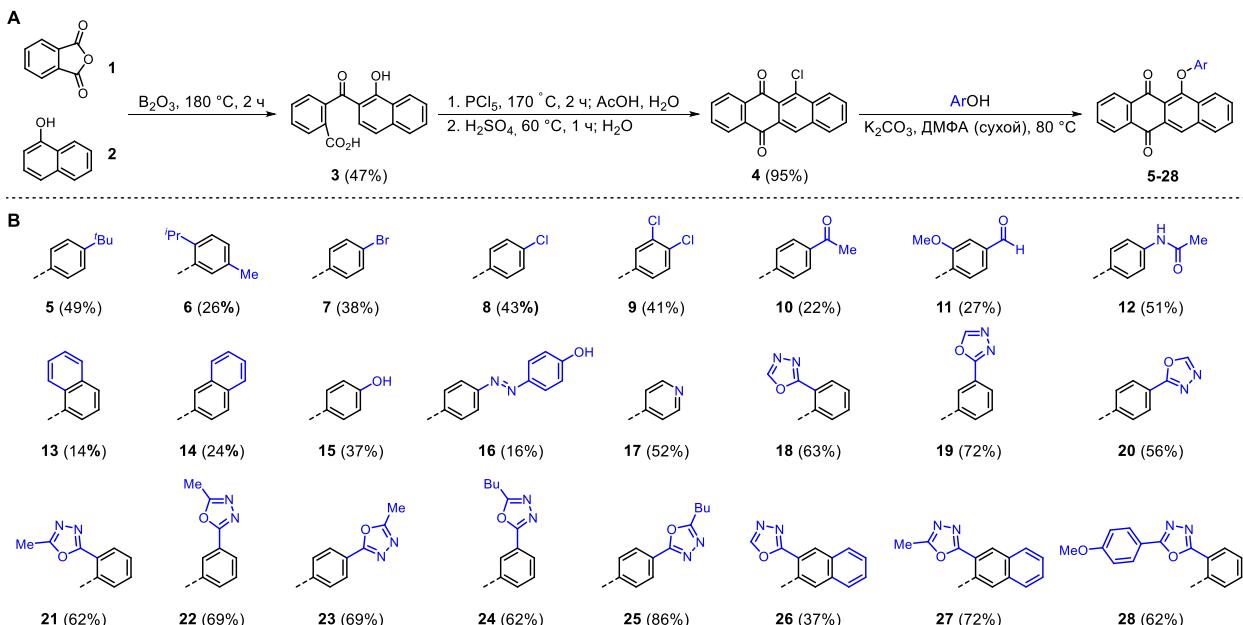


Рисунок 1. Структура работы.

### 1. Синтез *peri*-арилоксихинонов

Синтез производных *peri*-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 1A).

Схема 1. Синтез и строение производных *peri*-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 *peri*-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 *peri*-арилоксихинонов

### 2.1 Спектральные свойства

Фотопереключение полученных *peri*-арилоксихинонов изучалось с использованием электронной и ЯМР спектроскопии. На Рисунке 2 показан фотохромизм соединения **5**, содержащего в мигрирующей группе остаток *trert*-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 сильнопольный 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.

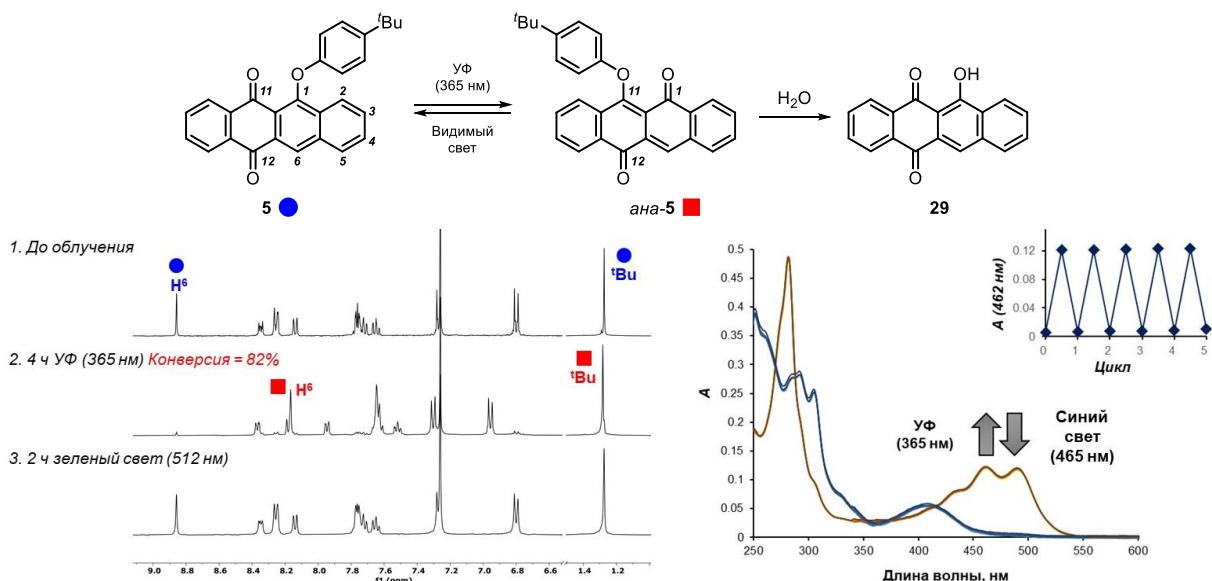


Рисунок 2. Фотопереключение **5**. Спектры  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ,  $c \approx 10^{-2}$  М) и поглощения ( $CH_2Cl_2$ ,  $c \approx 10^{-5}$  М) после облучения УФ ( $\lambda_{ex} = 365$  нм) и видимым ( $\lambda_{ex} = 465$  или 512 нм) светом.

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 *peri*-

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 *peri*-арилоксихинонов. Это можно продемонстрировать на примере *peri*-арилоксихинона **28**, аналога **5** с дополнительным оксадиазольным заместителем в *ортого*-положении мигрирующего арила (Рисунок 3). Максимумы полос поглощения и конверсия в ФСС (76% против 82%) остались практически неизменными.

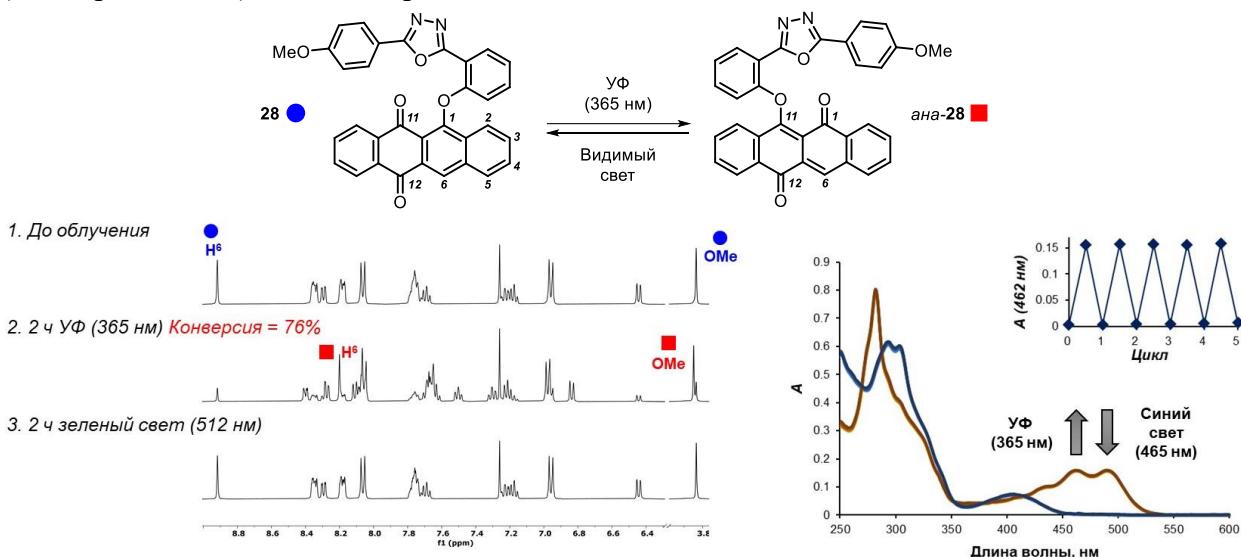


Рисунок 3. Фотопереключение **28**. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $c \approx 10^{-2}$  М) и поглощения ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c \approx 10^{-5}$  М) после облучения УФ ( $\lambda_{\text{ex}} = 365$  нм) и синим светом ( $\lambda_{\text{ex}} = 465$  нм).

## 2.2 Фотостационарное состояние

Как правило, количественное превращение в фотоизомер для термически стабильных положительных фотохромов, таких как диарилэтины и *peri*-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 *peri*-арилоксихинонов.

Для соединения **5** величина конверсии в ФСС, определенная с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , 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  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтильные также приводит к снижению 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%).

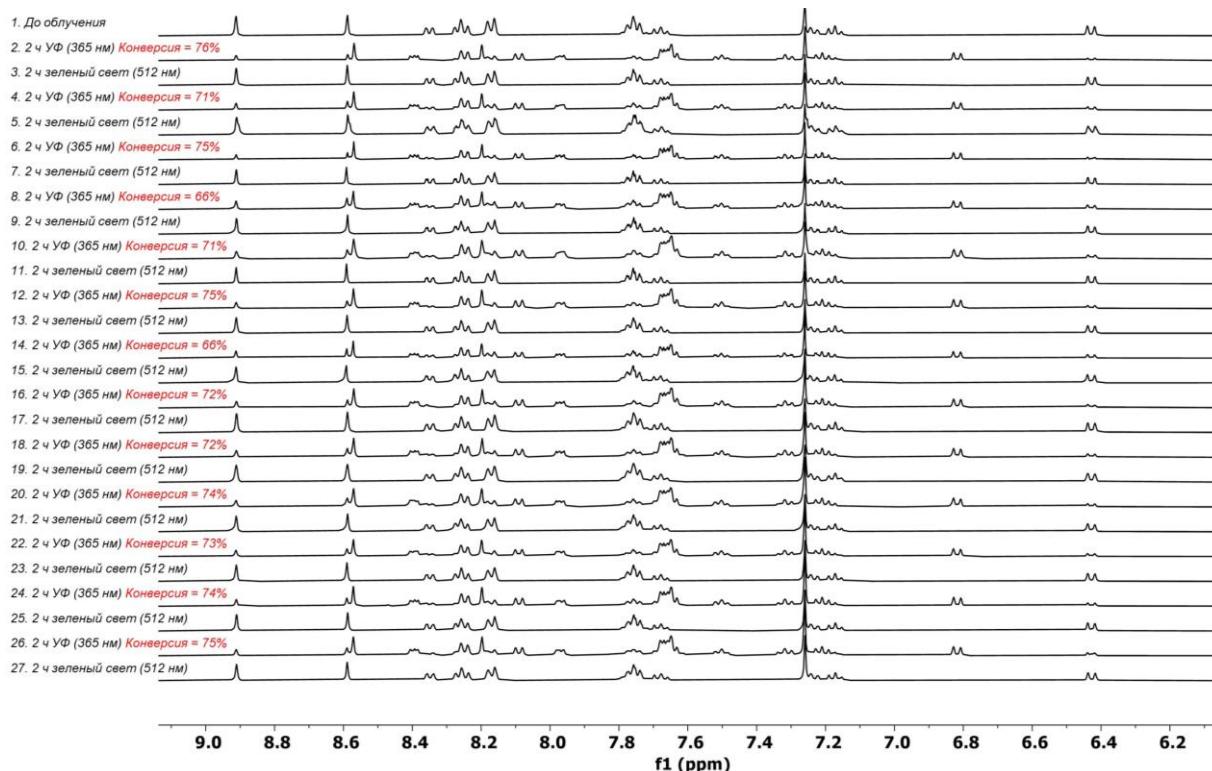
## 2.3 Усталостная устойчивость

Как было показано с использованием электронной спектроскопии (Рисунки 2 и 3), процесс обратимой фотоизомеризации *peri*-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  $^1\text{H}$  ЯМР. В данной работе многократное переключение производных нафтаценхинона было впервые изучено с помощью данного метода. При облучении **5** УФ и видимым светом в  $\text{CDCl}_3$ , 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  $\text{CDCl}_3$  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  $\text{CDCl}_3$  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 *peri*-арилоксихинонов к гидролизу, в том числе, в присутствии следов кислоты, нами было принято решение ввести в мигрирующий фенил слабые электроноакцепторные заместители, содержащие  $\text{sp}^2$ -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 *ортото*-, *мета*- или *пара*-положениях мигрирующей фенильной группы **18–28** (Схема 1).

Действительно, многократное фотопереключение производного нафтаценхинона **18** между исходным и *ана*-изомерами в  $\text{CDCl}_3$  не привело к образованию продуктов деградации (Рисунок 4). После 13 циклов арилотропии 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  $\text{CD}_3\text{CN}$  (использованы без дополнительной осушки) также проходило без образования побочных продуктов в течение пяти циклов переключения. Такое поведение в неосущенных 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 фотопереключение (13 циклов) *peri*-арилоксихинона **18** УФ ( $\lambda_{\text{ex}} = 365$  нм) и видимым светом ( $\lambda_{\text{ex}} = 512$  нм) в присутствии кислорода воздуха в  $\text{CDCl}_3$  ( $c \approx 10^{-2}$  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 *peri*-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 нафтилина **26** и **27**. Их *ана*-изомеры подвергались значительному гидролизу во время хранения в течение одиннадцати дней.

В отличие от термически стабильных диарилэтенов, темновая реакция *peri*-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).<sup>1</sup> Функционал CAM-B3LYP был выбран, поскольку он обеспечивает хорошие результаты при расчете геометрии молекул и энергетических барьеров реакций.

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

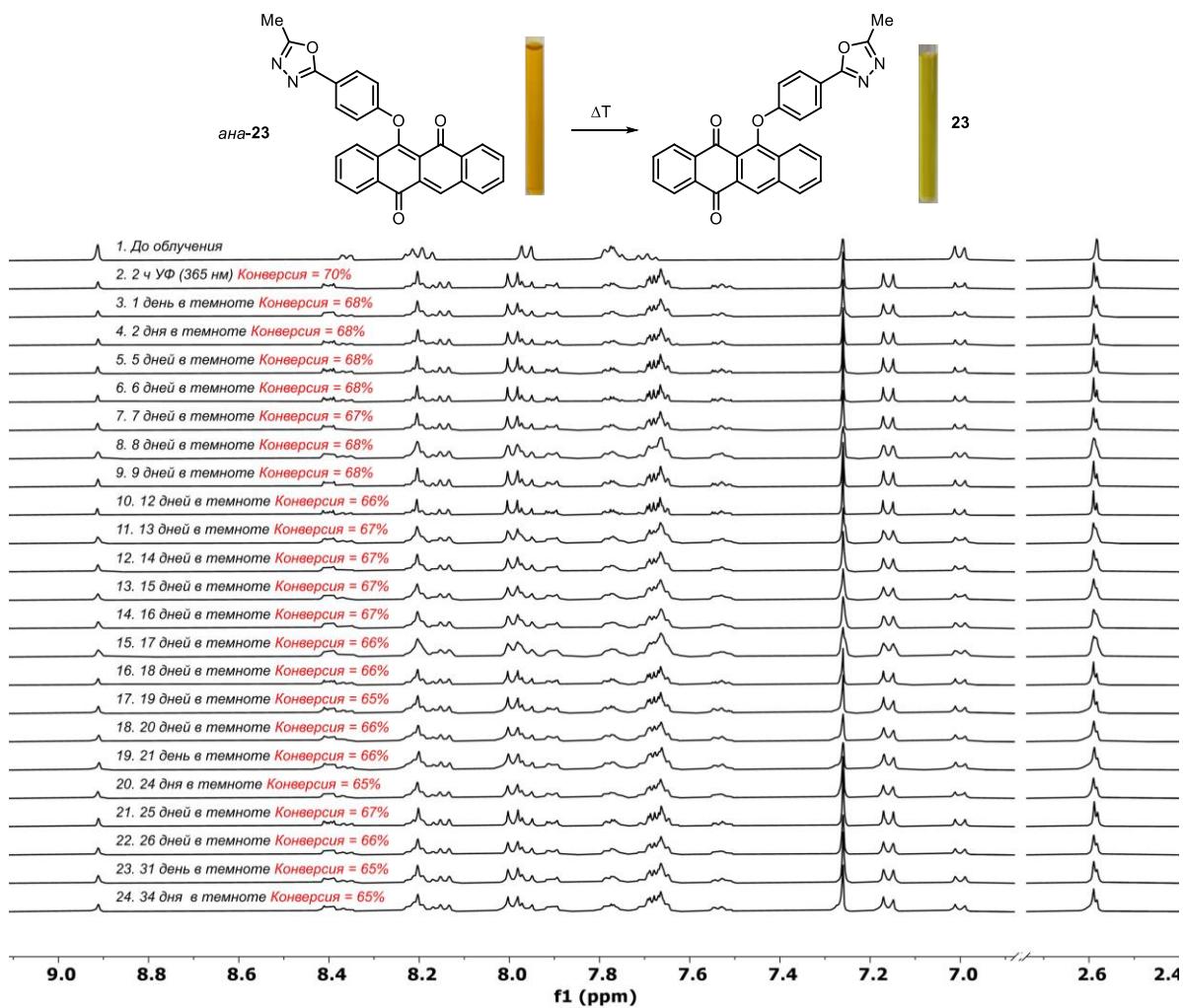


Рисунок 5. Термическая и химическая стабильность *ана*-23 в  $\text{CDCl}_3$  ( $c \approx 10^{-2}$  М) в присутствии кислорода воздуха при 298 К.

Согласно расчетам, *ана*-28 менее стабилен, чем 28, на  $\Delta E_{\text{ZPE}}$  9.8 ккал/моль. Было локализовано переходное состояние TS процесса *ана*-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 *ана*-28  $\rightarrow$  28 оказался равным 28.0 ккал/моль. Это значение сопоставимо с аналогичными результатами для некоторых диарилэтинов и определяет значительную термическую стабильность производных нафтаценхинона.

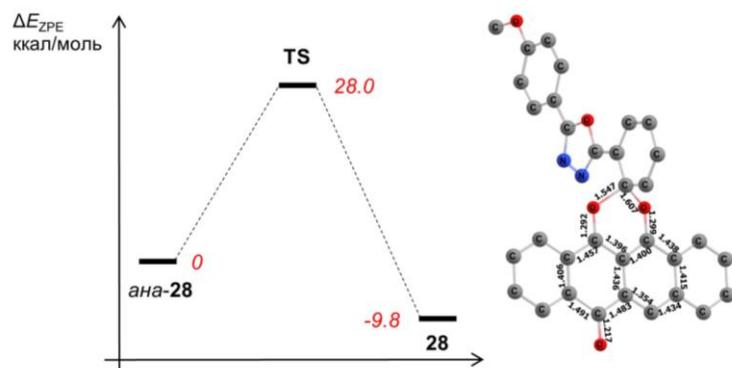


Рисунок 6. Энергетический профиль взаимопревращения *ана*-28 и 28, рассчитанный методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) PCM в дихлорметане.

## 2.5 Коэффициенты экстинкции и квантовые выходы

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

Таблица 1. Фотофизические свойства *peri*-ариоксихинонов на основе нафтаценхинона.

№	Строение мигрирующего арила	Конверсия ФСС, %	$\lambda_p^{\max}$ , нм ( $\varepsilon, M^{-1}cm^{-1}$ ) <sup>[a]</sup>	$\lambda_A^{\max}$ , нм ( $\varepsilon, M^{-1}cm^{-1}$ ) <sup>[b]</sup>	$\Phi_{\text{прям}}$ <sup>[c]</sup>	$\Phi_{\text{обрат}}$ <sup>[d]</sup>
<b>19</b>		94	405 (3700)	462 (8800), 490	0.31	0.15
<b>20</b>		73	406 (5400)	462 (10000), 490	0.24	0.21
<b>21</b>		78	409 (5700)	463 (8900), 491	0.24	0.27
<b>23</b>		70	407 (5700)	463 (17000), 489	0.15	0.16
<b>25</b>		69	406 (6200)	463 (18600), 490	0.13	0.12
<b>28</b>		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 фотопреакций, соответственно.

Квантовые выходы фотопреакций ( $\Phi$ ) являются мерой эффективности фотохимических реакций. В нашей работе было исследовано влияние положения оксациазольных заместителей на данную величину. Самое высокое значение квантового выхода прямой фотопреакции  $\Phi_{\text{PA}}$  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 оксациазола в мигрирующей арильной группе

приводит к снижению эффективности прямой фотопереакции. Заместитель в оксациазольной части также влияет на квантовый выход прямой фотопереакции: 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  $\Phi_{AP}$  было обнаружено для соединения **28** с сильной электронодонорной арильной группой в оксациазольном 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 фотопереключатели 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 *пери*-арилоксихиноны способны образовывать системы с динамической связью С-О. Индуцированная светом миграция арильной группы в молекуле *пери*-арилоксихинона приводит к образованию более электрофильного *ана*-изомера, который затем вступает в реакцию присоединению по *окса*-Михаэлю с фенолами, с образованием ранее неизвестных аддуктов 4-гидрокси-10,10-диарилоксиантрацен-9-онов (сокращенно ГДА).

#### 3.1 Теоретическое изучение реакции *ана*-изомеров с фенолами

Ранее было показано, что фотогенерируемые *ана*-изомеры *пери*-арилоксихинонов 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 *n*-ТБФ отсутствует, тогда как соединение **30** вступало в данную реакцию.

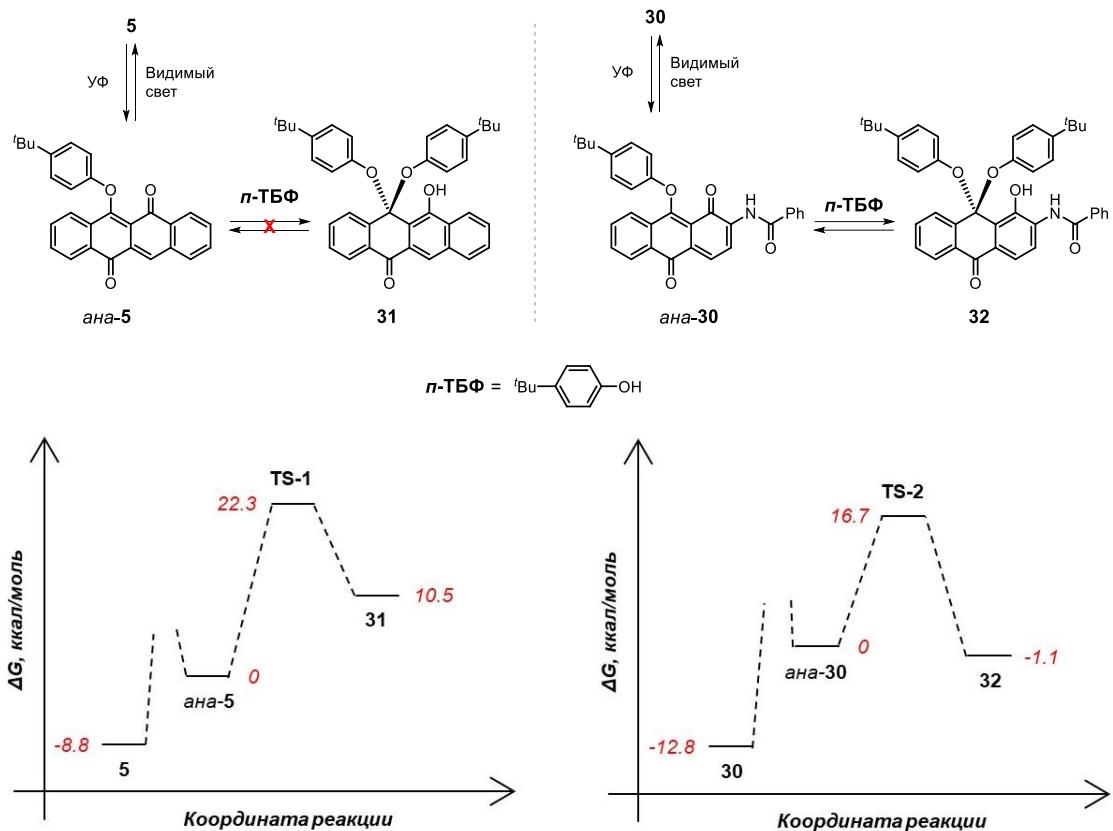
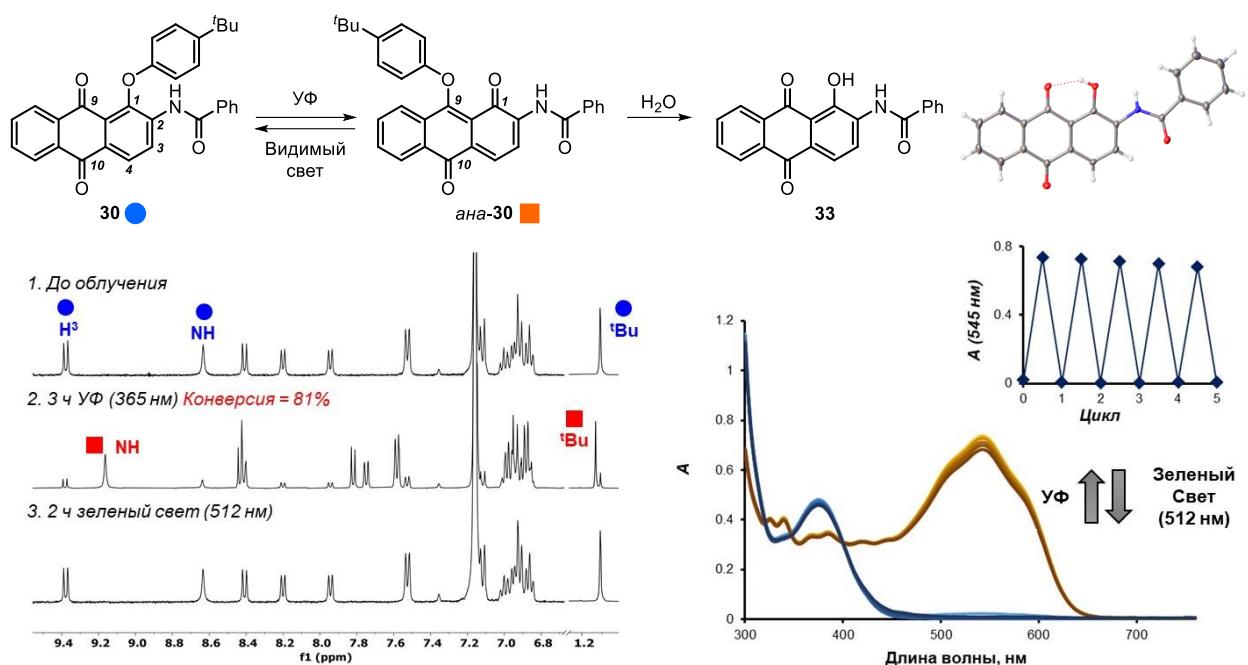


Рисунок 7. Результаты DFT расчетов взаимодействия *ана*-изомеров с фенолом.

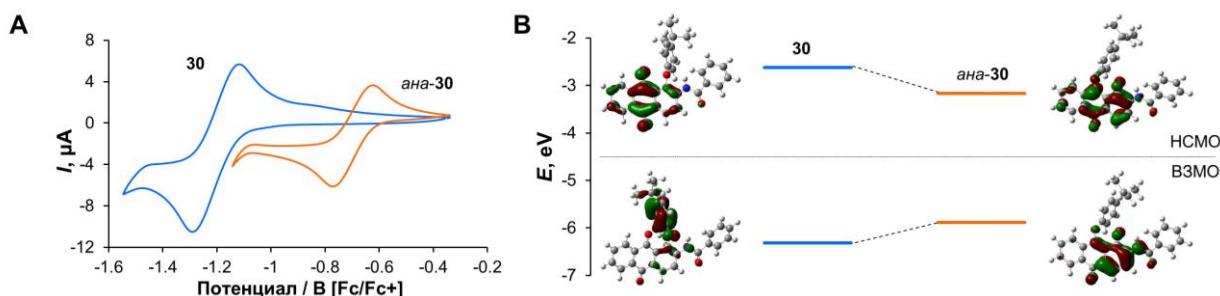
### 3.2 Фотохромные свойства *пери*-арилоксихинона **30**

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,  $\epsilon = 12500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , растворитель – сухой дихлорметан) изомеризуется в красный *ана*-**30** ( $\lambda_{\text{max}} = 545$  нм,  $\epsilon = 6500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). 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 фотопререкции 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  $^1\text{H}$  ЯМР (растворитель – сухой дейтерированный бензол). Потеря ароматичности и образование системы сопряженных π-связей привели к заметному смещению протонов NH и H<sup>3</sup>, 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 PCA. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР (абс.  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) и поглощения в дихлорметане после облучения УФ ( $\lambda_{\text{ex}} = 365$  нм) и зеленым светом ( $\lambda_{\text{ex}} = 512$  нм).

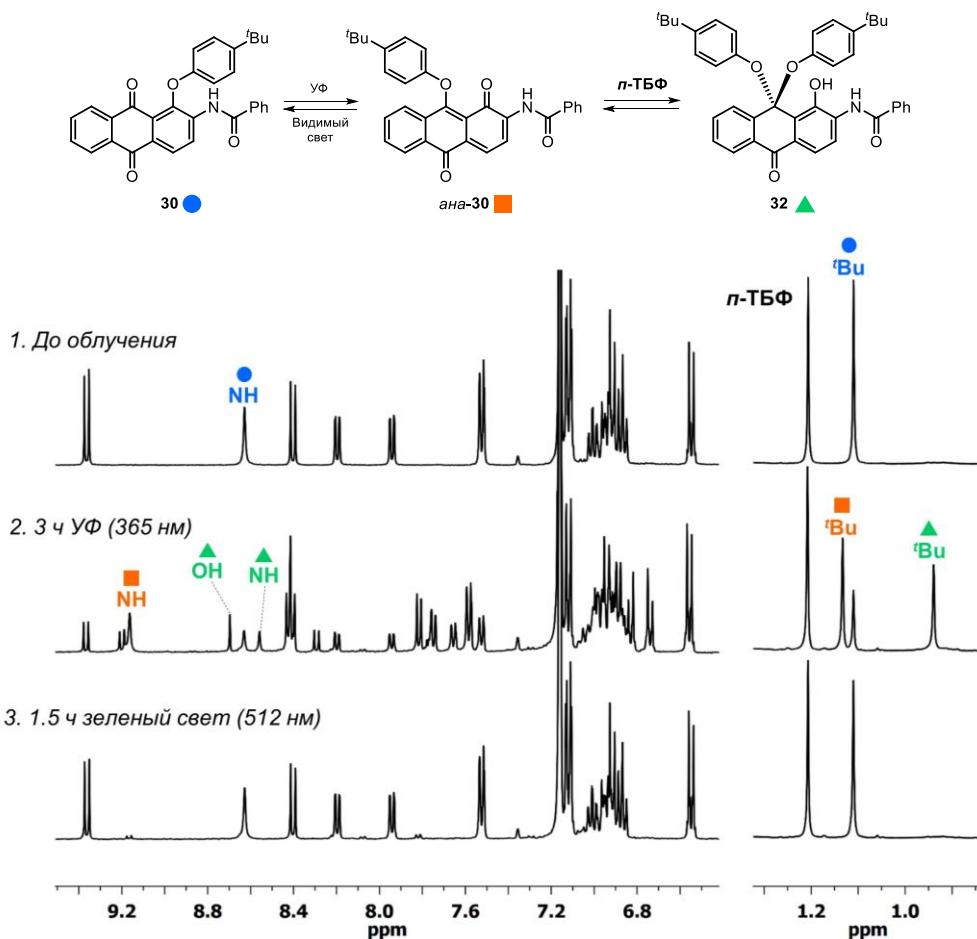
Фотогенерируемый *ана*-изомер является химически активным 1,10-антрахиноном (*ана*-хиноном). Такие соединения, как известно, часто обладают выраженной реакционной способностью и подвергаются присоединению нуклеофилов в положение 9. Для демонстрации разницы электронных свойств изомеров **30** / *ана*-**30**, 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 HСМО 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  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (скорость сканирования  $0.1 \text{ В/с}^{-1}$ ) (А). Рассчитанные ВЗМО и НСМО **30** (синяя линия) и *ана*-**30** (оранжевая линия) (Б).

### 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  $^1\text{Ви}$  при 0.94 м.д., а также резонансом гидрокси- 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** (A). Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР (бензол,  $c = 0.02 \text{ M}$ ) смеси **30** и *n*-ТБФ при облучении УФ ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ нм}$ ) и зеленым светом ( $\lambda_{\text{ex}} = 512 \text{ нм}$ ) (B).

Образование продукта **32** было доказано с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения (ионизация электrosпреем). В частности, был зарегистрирован сигнал, соответствующий иону  $[\mathbf{32}+\text{Na}]^+$   $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{NaNO}_5$  (расчетная масса 648.2721, найдено 648.2775).

При прибавлении **n-TБФ** 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-TБФ**. Дальнейшее облучение УФ светом ( $\lambda_{\text{ex}} = 365$  нм) привело к образованию смеси **30**, *ана-30*, **n-TБФ** и **ГДА 32**.

Аддукты **ГДА** ранее не были описаны, в связи с чем мы использовали расчеты с использованием теории функционала плотности (уровень РВЕ0 / 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 антрана. Обе арилоксигруппы направлены в сторону от молекулы и ортогональны друг другу.

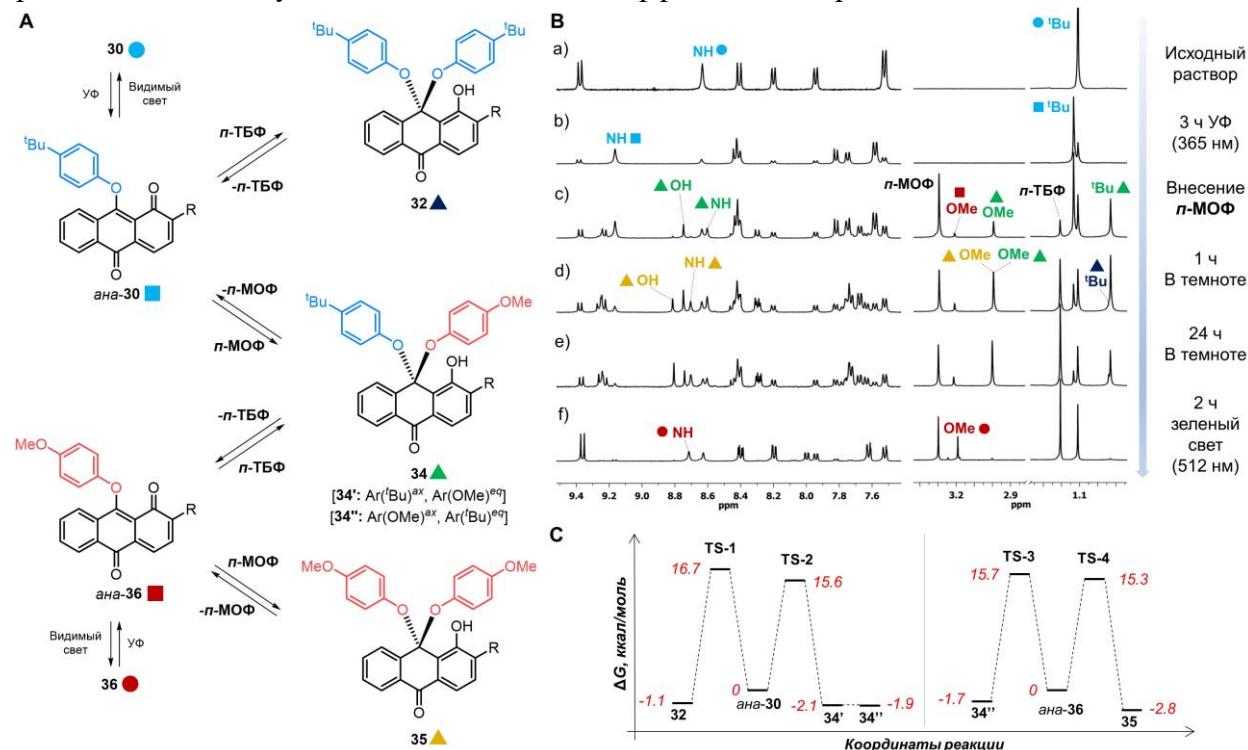
### 3.4 Обратимое присоединение *пара*-замещенных фенолов к *ана-30*

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 происходит 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-TБФ** по данным  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии (Рисунок 11В, спектр с). Структура **34** подтверждается интегрированием пиков групп 'Ви, 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 обратной 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-TБФ** 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 <sup>1</sup>Н ЯМР (бензол,  $c = 0.02$  М) этого процесса (Б). Энергетический профиль реакций *ана*-хинонов с фенолами (уровень теории PBE0/6-31G(d,p), С).

Таким образом, *peri*-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 *peri*-арилоксихинонов с фенолсодержащими молекулами и материалами, а также для функционализации поверхностей, содержащих фенольные группы на поверхности.

#### 4. Строение и фотоактивность *peri*-арилоксихинонов в кристаллическом состоянии<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> РСА выполнен к.х.н. А.В. Вологжаниной (ИНЭОС РАН); д.х.н. И.В. Стерховой (ИрИХ СО РАН).

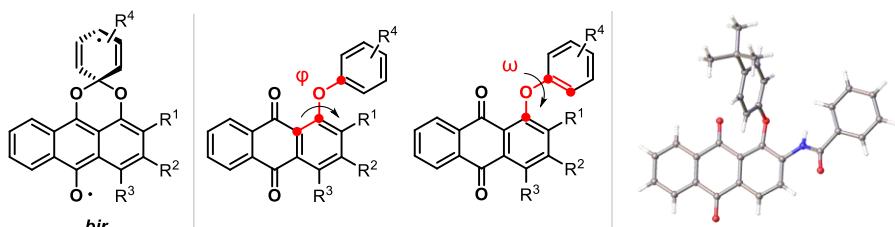
макроскопическом уровне. Особый интерес представляют подобные материалы на основе термически стабильных фотохромов, таких как *peri*-арилоксихиноны.

Ранее сообщалось о фотоактивности ряда кристаллов *peri*-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 *peri*-арилоксихинонов в кристаллическом состоянии представляет несомненный интерес.

#### 4.1 Молекулярная структура *peri*-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 ( $\lambda_{\text{ex}} = 365$  нм) раствора **5** (конверсия в данной реакции составила 88%) с последующей перекристаллизацией из сухого бензола.

Ключевым интермедиатом прямой реакции изомеризации *peri*-арилоксихинонов является спироциклический бирадикал *bir* (Рисунок 12, слева), в котором мигрирующий арил одновременно связан с двумя атомами кислорода. Для понимания способности *peri*-арилоксихинонов к арилтропии нами были проанализированы двухгранные углы  $\phi$  и  $\omega$  (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 *peri*-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  $\phi$ , описывающие разворот этих заместителей относительно плоскости хинона, имеют примерно одинаковую величину от  $82.9^\circ$  до  $98.8^\circ$ . Двухгранные углы  $\omega$ , характеризующие поворот арильной группы, также оказались близки и составили от  $148.6^\circ$  до  $176.8^\circ$ . В случае соединения **39**, в независимой части ячейки которого находятся две кристаллографически независимые молекулы, геометрические параметры отличаются незначительно.

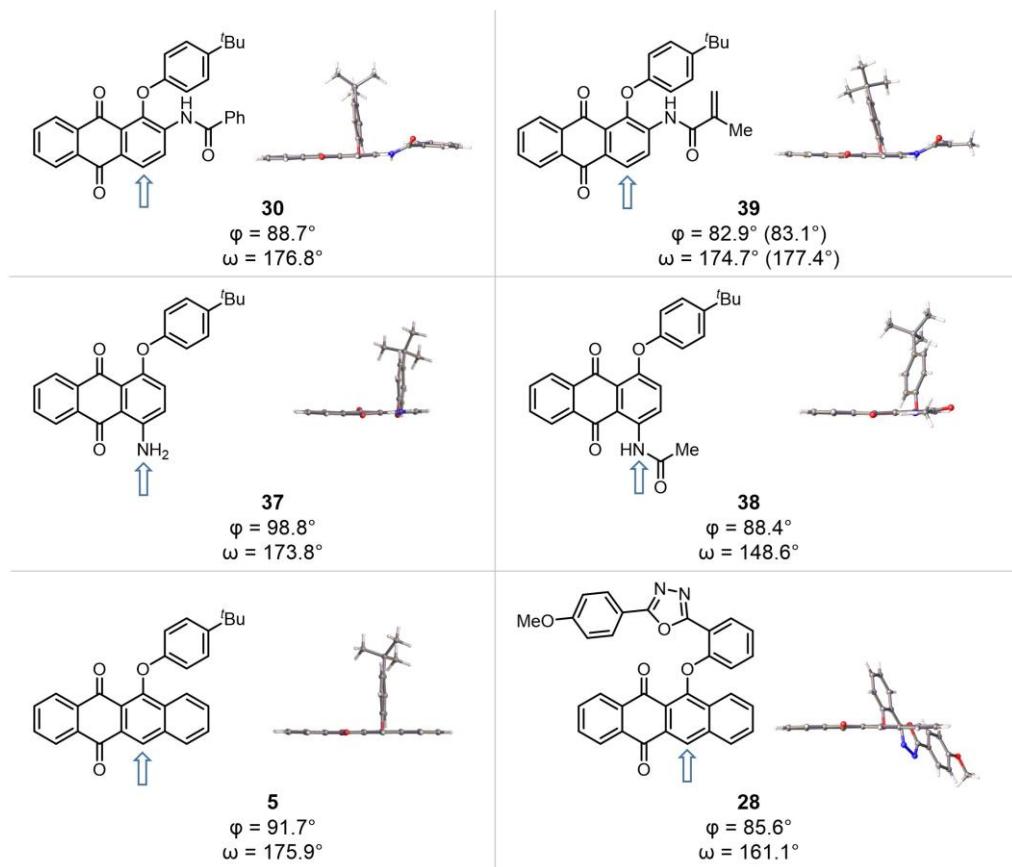


Рисунок 13. Конформации *peri*-арилоксихинонов, согласно данным РСА.

Таким образом, все изученные *peri*-арилоксихиноны имеют очень похожую конформацию, в которой связь O-C (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, двухгенные углы  $\phi$  и  $\omega$  которых несколько отличаются друг от друга (например, величины  $\phi$  составили  $87.4^\circ$  и  $94.1^\circ$ ). Эти величины незначительно отличаются от исходной формы **5**, таким образом, «предорганизация» к арилотропии может сохраняться и в случае *ана*-изомеров.

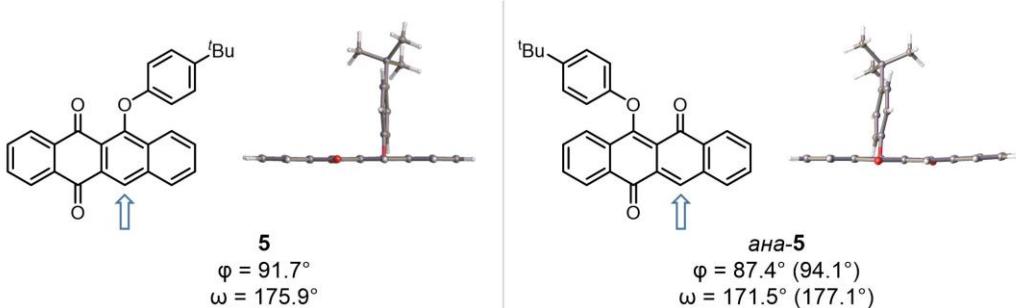
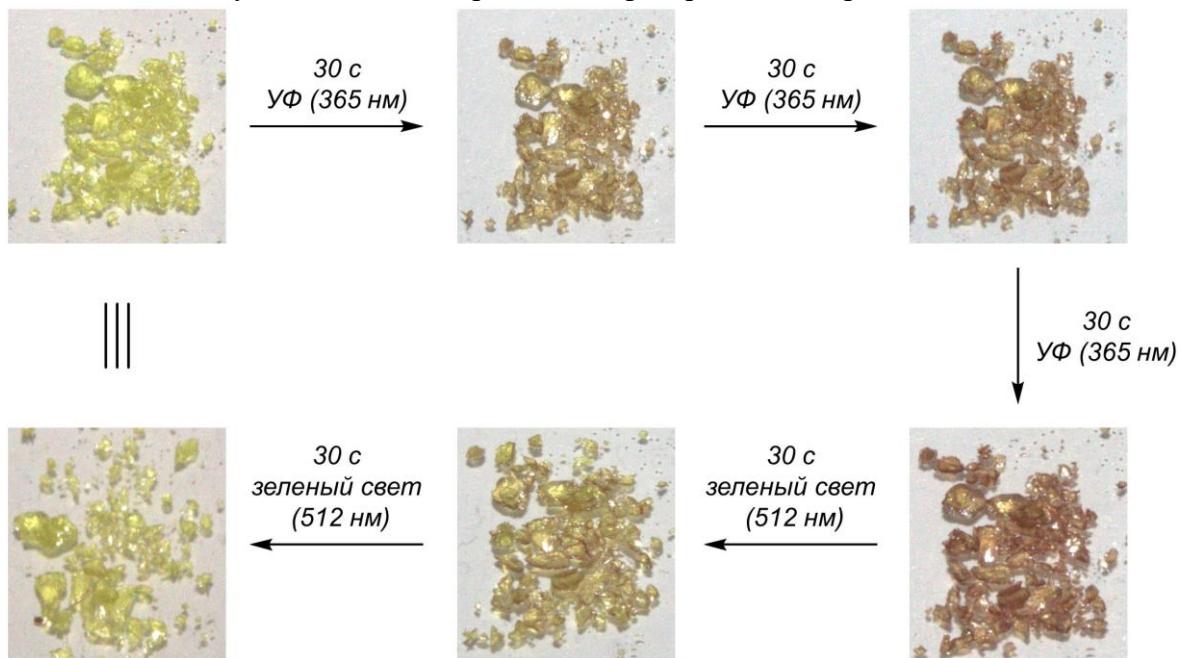


Рисунок 14. Конформации **5** и *ана*-**5**, согласно данным РСА.

## 4.2 Фотохромизм в кристаллическом состоянии

Была изучена фотоактивность *peri*-арилоксихинонов 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 диарилэтенов эта величина может быть до одного миллиметра. По всей видимости, малая глубина проникновения света препятствует изомеризации в объеме кристаллов *peri*-арилоксихинонов. Данная картина наблюдалась для всех соединений, кроме **37**, темно-красная окраска которого препятствовала визуальной оценке протекания фотопропеакции в кристалле.



**Рисунок 15.** Фотохромизм в кристаллическом состоянии *peri*-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 *peri*-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 фотопропеакции 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 фотодеградации. 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 фотопреконверсии и 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 нестабильным 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 арилтропии. 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.

4. **Быков, В. Н.** Инициируемый 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.** Инициируемый 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 С-О / **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. Файздрахманова, А. А. Флуоресцентные переключатели на основе *пери*-арилоксихинонов / А. А. Файздрахманова, **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 anthraqui-none'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 anthraqui-none'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*