Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Иркутский национальный исследовательский
технический университет»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

БЫКОВ ВАСИЛИЙ НИКОЛАЕВИЧ

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФОТОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫХ *ПЕРИ*-АРИЛОКСИХИНОНОВ

1.4.3 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор химических наук
Андрей Геннадьевич Львов

Иркутск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....3

ГЛАВА 1. Фотопереключаемые *пери*-арилоксихиноны: свойства и применение (литературный обзор).....7

1.1 Фотохромные свойства *пери*-арилоксихинонов.....11

1.2 Механизм изомеризации *пери*-арилоксихинонов.....45

1.3 Применение *пери*-арилоксихинонов.....48

1.4 Синтез *пери*-арилоксихинонов.....60

1.5 Заключение.....61

ГЛАВА 2. Реакционная способность и строение *пери*-арилоксихинонов (обсуждение результатов).....63

2.1 Синтез *пери*-арилоксихинонов.....64

2.2 Фотохромные свойства *пери*-арилоксихинонов.....67

2.2.1 Спектральные свойства.....68

2.2.2 Фотостационарное состояние.....71

2.2.3 Усталостная устойчивость.....73

2.2.4 Термическая стабильность *ана*-изомеров.....77

2.2.5 Коэффициенты экстинкции и квантовые выходы.....80

2.3 Реакции фотогенерированных *ана*-хинонов с фенолами.....83

2.3.1 Теоретическое изучение реакции *ана*-изомеров с фенолами.....84

2.3.2 Фотопереключаемые свойства 80.....85

2.3.3 Обратимое присоединение *п*-ТБФ к *ана*-80.....88

2.3.4 Структура аддуктов ГДА.....92

2.3.5 Обратимое присоединение *пара*-замещенных фенолов к *ана*-80.....93

2.4 Строение и фотоактивность *пери*-арилоксихинонов в кристаллическом состоянии.....97

2.4.1 Молекулярная структура *пери*-арилоксихинонов.....98

2.4.2 Фотохромизм в кристаллическом состоянии.....100

ГЛАВА 3. Экспериментальная часть.....103

ВЫВОДЫ.....121

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....122

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....123

ПРИЛОЖЕНИЯ.....144

ВВЕДЕНИЕ

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; 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 фотодеградации. 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 C-O и O-H и разрывом другой связи O-H. 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 (6-(4-(*трет*-бутил)фенокси)тетрацен-5,11-диона). Обнаружена предорганизация молекул, предположительно способствующая фотохимической арилотропии в кристаллическом состоянии.

Положения, выносимые на защиту:

1) *Пери*-арилоксихиноны на основе нафтаценхинона – фотопереключатели, устойчивые к фотодеградации. *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 на ядрах ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N; двумерные методики спектроскопии ЯМР (COSY, NOESY, HSQC, HMBC); масс-спектрометрия, в том числе высокого разрешения; электронная спектроскопия; циклическая вольтамперометрия. Исследование монокристаллов методом рентгеноструктурного анализа проведено совместно с сотрудниками ИНЭОС РАН и ИрИХ СО РАН с использованием оборудования Байкальского аналитического центра (БАЦ ИрИХ СО РАН). Часть соединений была синтезирована в группе проф. 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, установлении строения полученных соединений и интерпретации экспериментальных данных.

Публикации и апробация результатов. По результатам исследований были опубликованы 2 статьи в рецензируемых научных изданиях (также, одна статья была направлена в печать) и 8 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Результаты исследования были представлены на Всероссийской научной конференции «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2023), Международной конференции по химии «Байкальские чтения – 2023» (Иркутск, 2023), Всероссийской научной школе-конференции «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней» (Москва, 2023), XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2024» (Санкт-Петербург, 2024), IX Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг» (Иркутск, 2025), Международной конференции «New Emerging Trends in Chemistry» (Армения, Ереван, 2025).

Объем и структура диссертации. Материал диссертационной работы изложен на 172 странице и состоит из содержания, списка сокращений, введения, литературного обзора (в первой части обсуждаются спектральные свойства *пери*-арилоксихинонов, во второй части описан механизм фотопереключения (арилотропия) *пери*-арилоксихинонов, в третьей части обсуждается применение *пери*-арилоксихинонов), обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложений. Материал диссертации включает в себя 13 схем, 61 рисунок, 26 таблиц и приложений. Библиографический список включает 210 источников.

ГЛАВА 1. Фотопереключаемые *пери*-арилоксихиноны: свойства и применение (литературный обзор)

Фотохромизм — это обратимая изомеризация химических соединений под действием света с образованием метастабильного фотоиндуцированного изомера (Рисунок 1) [1]. Различия в строении исходного соединения и его фотоизомера определяет их различные физико-химические свойства (цвет, электропроводимость, кислотность / основность, окислительно-восстановительный потенциал, химическая и биологическая активность и т.д.). Особенности света (высокое пространственно-временное разрешение, возможность настройки энергии и интенсивности) делают фотопереключатели привлекательными компонентами для новых материалов и технологий. [2, 3, 4]. Традиционно фотохромные соединения рассматривались в качестве основы для устройств памяти [5, 6]. В последнее десятилетие появилось множество новых областей их применения в фотофармакологии и биомедицине [1, 2, 7, 8, 9], катализе [3, 10, 11], 3D-печати [4], возобновляемой энергетике [5] и молекулярной электронике [6], пористых кристаллических материалах [10], кристаллических актуаторах [8], жидкокристаллических полимерах [9, 12, 13] и супрамолекулярной химии [7, 14, 15].

Для решения разнообразных задач требуется широкий спектр молекулярных инструментов, наиболее популярными из которых являются диарилэтены [11], фульгиды [12, 16], азобензолы [13, 17] и спиропираны / спироксазины [14, 18, 19] (Рисунок 1). Помимо них, в последние десятилетия был разработан ряд новых классов [20], таких как донорно-акцепторные аддукты Стенхауза [5, 21], диазоцины [16, 22], гидразоны [17, 23, 24], иминотиоиндоксилы [18, 25], гемипиперазины [19] и гомоароматические углеводороды [20]. В то же время был проведен пересмотр некоторых классов фотопереключателей, например, индиго и его аналогов [21, 22], гемииндиго [23, 26], производных дигидропирена [24], аценов [25], стильбенов [26, 27] и производных бисимидазола [27].

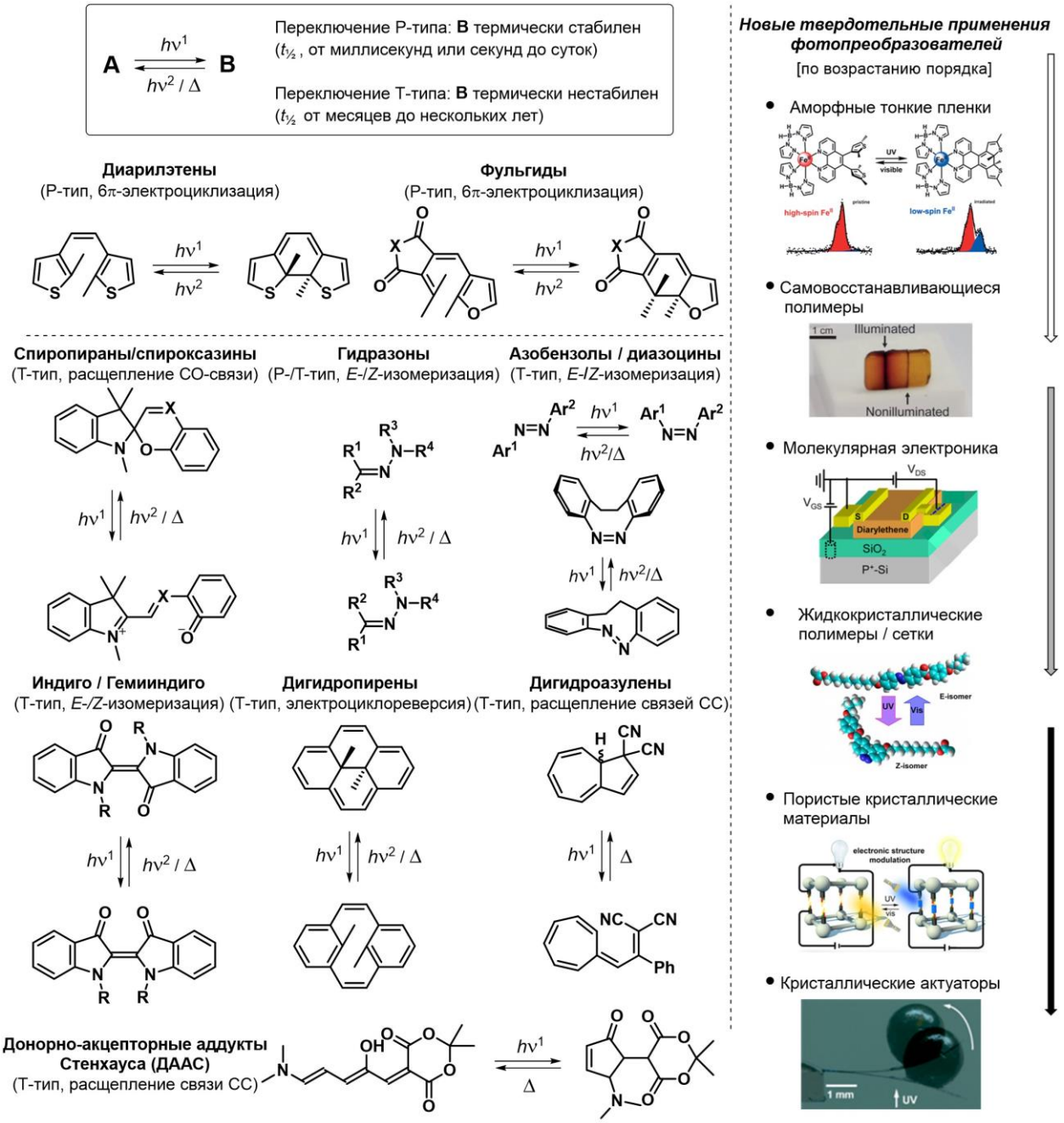


Рисунок 1. Классы фотопереключаемых соединений и области их применения.

Фотогенерированные метастабильные изомеры возвращаются в исходное состояние под действием облучения или термически. Скорость последнего процесса зависит от термодинамической стабильности фотогенерируемого изомера, которая используется для классификации фотохромных молекул на две группы. Соединения, образующие термически нестабильные фотоизомеры (с термическим периодом полураспада, $t_{½}$, от миллисекунд или секунд до суток), демонстрируют так называемый фотохромизм T-типа, в то время как фотопеперключатели с термически стабильными фотоизомерами (с $t_{½}$ от месяцев до нескольких лет) демонстрируют

фотохромизм P-типа. Термическая стабильность является ключевым свойством и во многом определяет конкретные области применения фотохромных соединений. Несмотря на большое разнообразие фотопереключаемых молекул (Рисунок 1, слева), термически необратимые фотопереключатели в основном ограничены диарилэтенами и фульгидами [26].

Еще одно важнейшее для многих фотохромов требование связано с эффективной фотопереключаемостью в твердом состоянии. Изменение геометрии, возникающее при индуцированной светом изомеризации, часто ограничивают фотоактивность молекулы, особенно в высокоупорядоченных жидкокристаллических и кристаллических твердых телах [28, 29]. В целом в последние годы был осуществлен переход от растворов и полимерных пленок как сред для фотопереключателей к высокоупорядоченным и кристаллическим состояниям [2], а фотопереключатели стали успешно используются в различных твердотельных устройствах, включая электронные устройства (транзисторы, устройства память, дисплеи), фотопереключаемые металлоорганические каркасы и кристаллические актуаторы (Рисунок 1, справа) [30, 31, 32, 33, 34, 35].

В подавляющем большинстве известных классов фотопереключателей протекают процессы циклизации/рециклизации или *E*-/*Z*-изомеризации (Рисунок 1). Исключение, основанное на другом механизме переключения, а именно на фотоиндуцированной арилотропии, было обнаружено для *пери*-арилоксихинонов. Это явление было обнаружено Герасименко и др. в 1971 году для простейшего 1-феноксиантрахинона **1** (Рисунок 2A) [36]. Облучение **1** ультрафиолетовым или фиолетовым светом привело к миграции фенильной группы от атома кислорода в положении 1 к соседней карбонильной группе в положении 9 с образованием *ана*-замещенного 9-фенокси-1,10-антрахинона [37]. Соединение **1** и его производные демонстрируют положительный фотохромизм с поглощением обоих изомеров в видимой области (Рисунок 2A) и фотохромизмом, происходящим в твердом состоянии (желтые кристаллы **1** меняют свой цвет на оранжевый под действием УФ света [36]). Исходя из имеющихся данных, **1** можно рассматривать как фотопереключатель P-типа. Таким образом, *пери*-арилоксихиноны представляют собой редкий класс термически стабильных фотопереключателей, управляемых видимым светом и работающих в твердом состоянии.

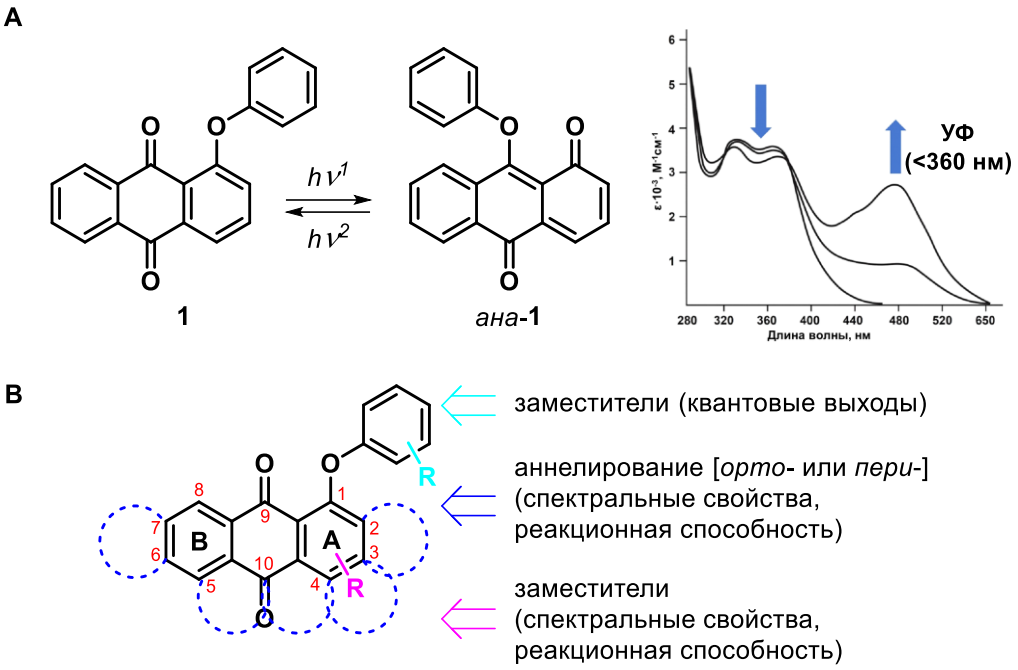


Рисунок 2. Фотохромные свойства простейшего *пери*-арилоксихинона **1** (А, слева) и спектральные изменения **1** в бензоле при облучении УФ светом (А, справа). Химические подходы к модификации структуры **1** (В).

В 1970-1980-х годах было исследовано влияние структуры *пери*-арилоксихинонов на спектральные свойства и некоторые другие характеристики. Эти результаты были обобщены Герасименко [38], Соколюк (Потелещенко) и др. [39], Грицан [40], а также Барачевским [41, 42] в 1990-е годы. Появление за последние два десятилетия новых областей применения фотохромных молекул и связанные с этим проблемы заставляют вновь обратиться к *пери*-арилоксихинонам и по-новому взглянуть на возможности и ограничения этого класса фотопереключателей.

1.1 Фотохромные свойства *пери*-арилоксихинонов

В этом разделе обсуждается, как молекулярная структура *пери*-арилоксихинонов влияет на важнейшие параметры фотопереключения, включая спектры поглощения, квантовые выходы фотореакции, конверсию в фотостационарном состоянии (конверсия ФСС), усталостную устойчивость, а также фотоактивность в целом. Спектральные свойства (максимумы поглощения и коэффициенты экстинкции) исходных и фотогенерированных изомеров любого класса фотохромных соединений определяют чувствительность молекул к свету определенной длины волны, от высокоэнергетического ультрафиолетового излучения до низкоэнергетического красного и ближнего инфракрасного диапазонов [43, 44, 45]. Квантовый выход — это мера эффективности использования света в фотореакции. Содержание изомеров в ФСС при облучении светом конкретной длины волны λ^{ex} зависит от коэффициентов экстинкции изомеров на λ^{ex} и соотношения квантовых выходов для прямой и обратной реакций [46]. Под фотоактивностью мы понимаем наличие или отсутствие фотохромной реакции в заданных условиях. И, наконец, усталостная устойчивость — это способность фотохромной системы обратимо переключаться без деградации.

Обсуждаются три возможных подхода к изменению свойств *пери*-арилоксихинонов (Рисунок 2B): аннелирование (*орто*-аннелирование представляет собой создание нового кольца в 2,3- или 3,4-положениях; *пери*-аннелирование [47] добавляет новое кольцо в 4,10- или 5,10-положениях) и введение функциональных групп в бензольные кольца A и B, а также в мигрирующий арильный фрагмент.

1.1.1 Спектральные свойства

Фотопереключаемые *пери*-арилоксихиноны обладают положительным фотохромизмом. Их термодинамически более стабильные *пара*-изомеры обычно демонстрируют максимумы поглощения в УФ и видимой области (Рисунок 3). Простейший фотопереключаемый *пери*-арилоксихинон **1** демонстрирует относительно длинноволновое поглощение своего *пара*-изомера с максимумом при 364 нм, а *ана*-изомера - при 480 нм. Дальнейшая настройка спектральных свойств возможна путем замещения или аннелирования кольца A (Рисунок 4). В то же время

заместители на мигрирующей арильной группе слабо влияют на максимумы полос поглощения как *пара*-, так и *ана*-изомеров [48, 49, 50]. В целом фотопереключаемые *пери*-арилоксихиноны демонстрируют значительное разделение полос поглощения своего *пара*- и *ана*-изомера в результате того, что полностью ароматическая π-система *пара*-изомера формально состоит из двух бензольных колец, а *ана*-изомера - только из одного бензольного кольца и системы сопряженных двойных связей.

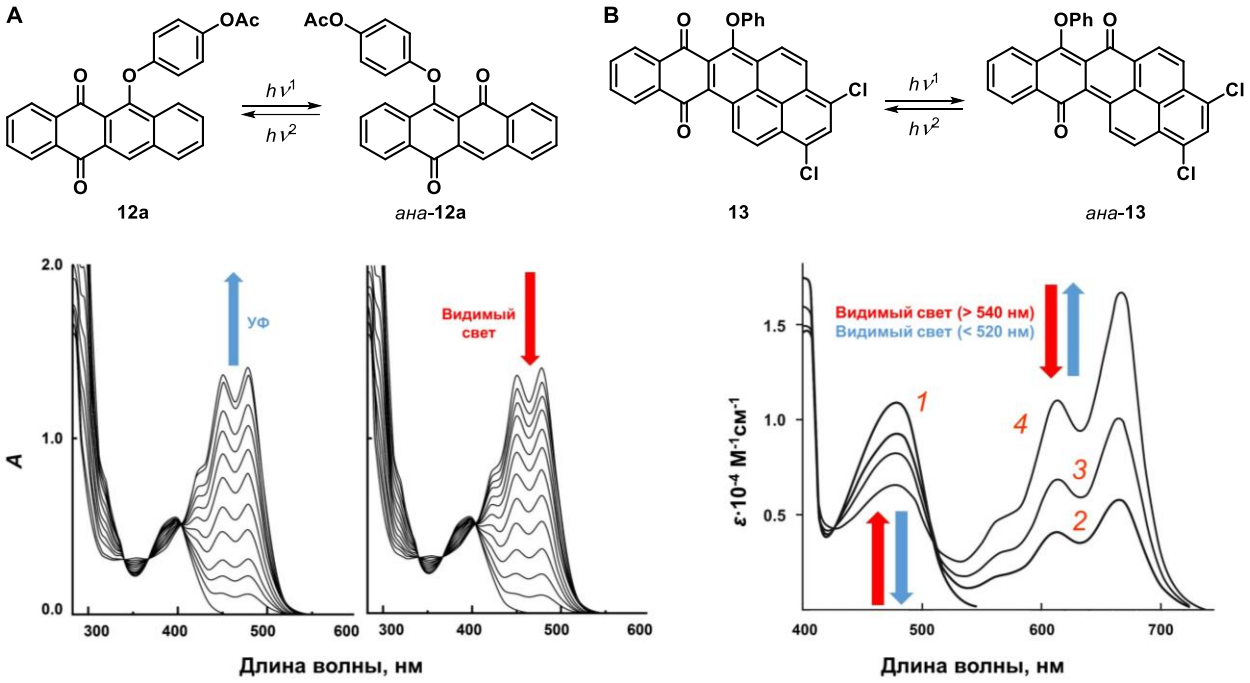


Рисунок 3. Фотопереключение **12a** в толуоле при УФ облучении (λ_{ex} = 365 нм, слева) и последующем облучении видимым светом (λ_{ex} = 505 нм, справа). Фотопереключение **13** при облучении видимым светом в хлорбензоле (Б).

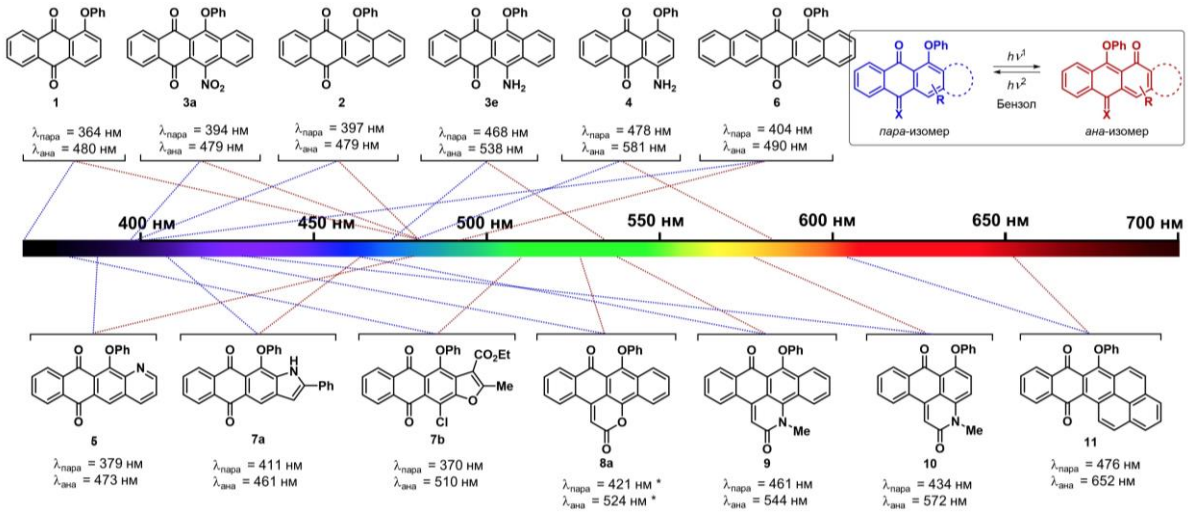


Рисунок 4. Спектральные свойства *пери*-арилоксихинонов: максимумы поглощения *пара*- и *ана*-изомеров в толуоле/бензоле (* в ДМСО).

Влияние *орто*-аннелирования кольца А. Фотохромные превращения и спектральные изменения **12a** до достижения ФСС при облучении УФ светом, а также его обратная изомеризация при облучении видимым светом показаны на Рисунке 3А. Оба процесса характеризуются изобестическими точками, что говорит об образовании только одного продукта реакции (другими словами, фотодеградация отсутствует). Сравнение спектральных свойств *пери*-арилоксихинонов **1** и **2** [51] показывает (Рисунок 3), что бензаннелирование кольца А привело к батохромному сдвигу максимума поглощения *пара*-изомера (с 364 нм до 397 нм), при этом λ^{max} *ана*-изомера остается неизменной, это приводит к существенному изменению формы низкоэнергетической полосы. В отличие от исходного арилоксиантрахинона **1**, его аннелированные производные образуют *ана*-изомеры, обладающие максимумами поглощения с ярко выраженной колебательной тонкой структурой. Так, для *ана*-**12a** характерна заметная полоса поглощения в видимой области с максимумами при 450 нм и 478 нм (Рисунок 3А) [50].

Орто-аннелирование кольца А **1** *N*-содержащими гетероциклами (пиридином для **5** [52] и пирролом для **7a** [53]) приводит к батохромному сдвигу *пара*-изомера, а также к гипсорхромному сдвигу фотогенерируемого изомера. Для **7a** максимум поглощения достигает видимой области (λ = 411 нм в бензоле). Аннелирование фураном оказывает противоположное действие, и максимум поглощения, соответствующий **7b**, имеет красное смещение максимума поглощения *ана*-формы при 510 нм [54].

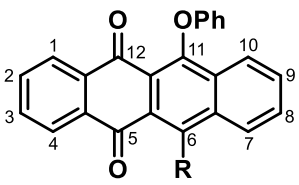
Влияние *орто*-аннелирования кольца В. Присоединение бензола к кольцу В дало 5-фенокси-6,13-пентаценхинон **6** со слегка батохромно сдвинутыми (7-11 нм) максимумами обоих фотоизомеров [55].

Влияние двойного *орто*-аннелирования кольца А. π-удлинение кольца А тремя дополнительными бензольными кольцами [48] значительно смещает максимумы обоих фотоизомеров в красную область спектра для 2,3-фталоилпиренового производного **11**. Оранжевый *пара*-изомер имеет максимум при 476 нм, а соответствующий *ана*-изомер – при 652 нм. Спектральные изменения для аналога **13** представлены на Рисунке 3Б. Следует отметить, что многократное аннелирование бензольных колец является надежным подходом для получения

фотопереключателей с красным смещением, что было недавно продемонстрировано Dube с соавторами для производных *пери*-антрацентиоиндиго [56].

Эффект *пери*-аннелирования. Добавление гетероциклических колец (пиранона, 2-пиридона или пиридина) в 4,10- или 5,10-положения **1** и **2** также приводит к заметному сдвигу поглощения обоих изомеров в красную область спектра. Например, **9** и *ана*-**9** поглощают при 461 нм и 544 нм [57].

Влияние замещения в кольце А. Введение различных заместителей в кольцо А **2** дает возможность изменить его абсорбционные свойства (Рисунок 5) [58]. Наиболее выраженный эффект отмечен при введении амино- и ациламино-групп. В этих случаях максимумы *пара*-изомеров батохромно сдвигались с 400 нм на 429 нм и 468 нм, соответственно, при аналогичном красном смещении *ана*-изомеров.



	λ (*пара*-)	λ (*ана*-)
3a (R = NO_2):	394 нм	479 нм
3b (R = Cl):	398 нм	472 нм
2 (R = H):	397 нм	479 нм
3c (R = OMe):	400 нм	469 нм
3d (R = NHAc):	429 нм	504 нм
3e (R = NH_2):	468 нм	538 нм

Рисунок 5. Спектральные свойства нафтаценхиноновых *пери*-арилоксихинонов.

Количественная оценка спектральных свойств и состава ФСС *ана*-изомеров. При облучении светом обычные фотопереключатели редко достигают количественного перехода (100%) в фотоиндуцированное состояние из-за достижения ФСС, в котором скорости прямой и обратной фотореакций равны. Конверсия *пара*-изомера в *ана*-изомер в ФСС была определена для ряда *пери*-арилоксихинонов (Рисунок 6). Для **2** эта величина достигала 88% в толуоле при облучении на длине волны 366 нм [50]. Сопоставимые конверсии были зарегистрированы для **12b** [59] и **14a**. Таким образом, *пери*-арилоксихиноны характеризуются достаточно высоким фотопереключением между своими изомерами. Благодаря наличию протяженной π-системы неароматического характера *ана*-изомеры обладают более высокими молярными коэффициентами экстинкции, чем их *пара*-аналоги. Например, у **2** ε = 5900 $M^{-1}см^{-1}$, а у *ана*-**2** ε = 16500 $M^{-1}см^{-1}$ [60]. Аналогичные значения были получены для *пери*-арилоксихинонона **3b**, а для *ана*-**7** молярный коэффициент экстинкции достигал 17600 $M^{-1}см^{-1}$.

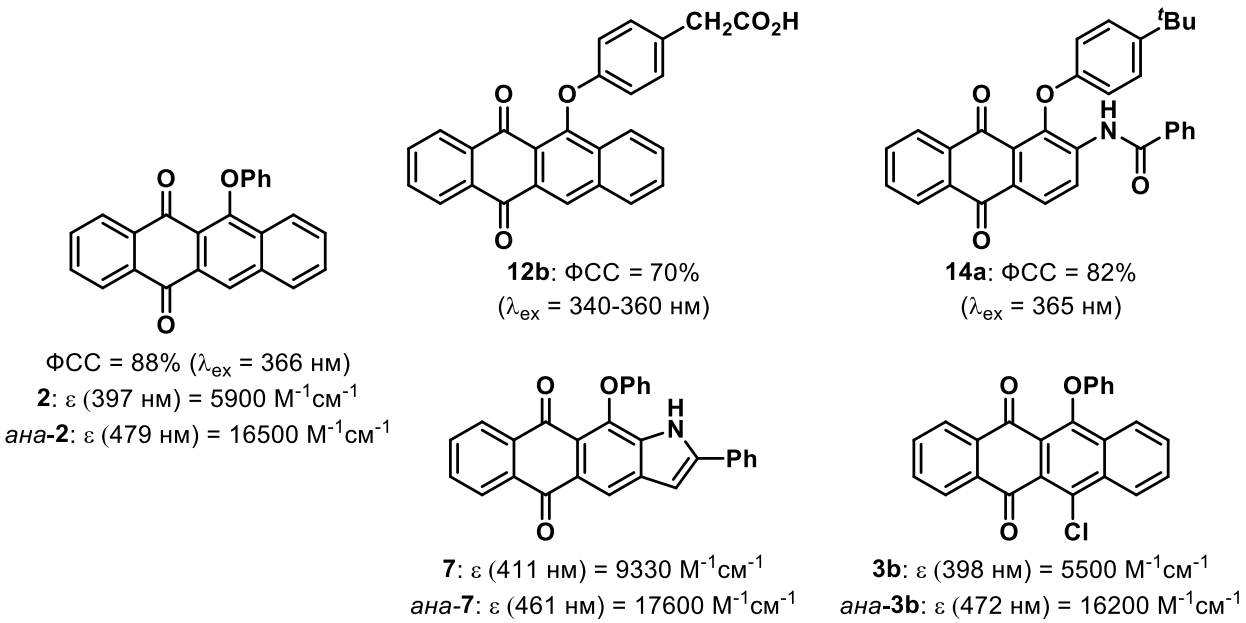


Рисунок 6. Конверсии ФСС и молярные коэффициенты экстинкции для некоторых *пери*-арилоксихинонов в толуоле (**12b** в ДМСО).

Оценка конверсии в фотостационарном состоянии и, следовательно, молярного коэффициента экстинкции фотогенерированных *ана*-изомеров требует использования дополнительного аналитического метода исследования, такого как ^{1}H ЯМР или ВЭЖХ (наряду с электронной спектроскопией). Krongauz и соавторы предложили оригинальный метод определения этой величины с помощью необратимой реакции *ана*-изомера с аминами [61]. Добавление избытка дециламина [61] или аммиака [62] к раствору *пери*-арилоксихинона в ФСС приводило к мгновенному образованию окрашенного продукта с максимумом поглощения, отличным от *ана*-изомера (Рисунок 7). Дальнейшее облучение превращало оставшийся *пара*-изомер через соответствующий *ана*-изомер в аддукт. Для **18** конверсия достигала 83% как в толуоле, так и в ДМСО.

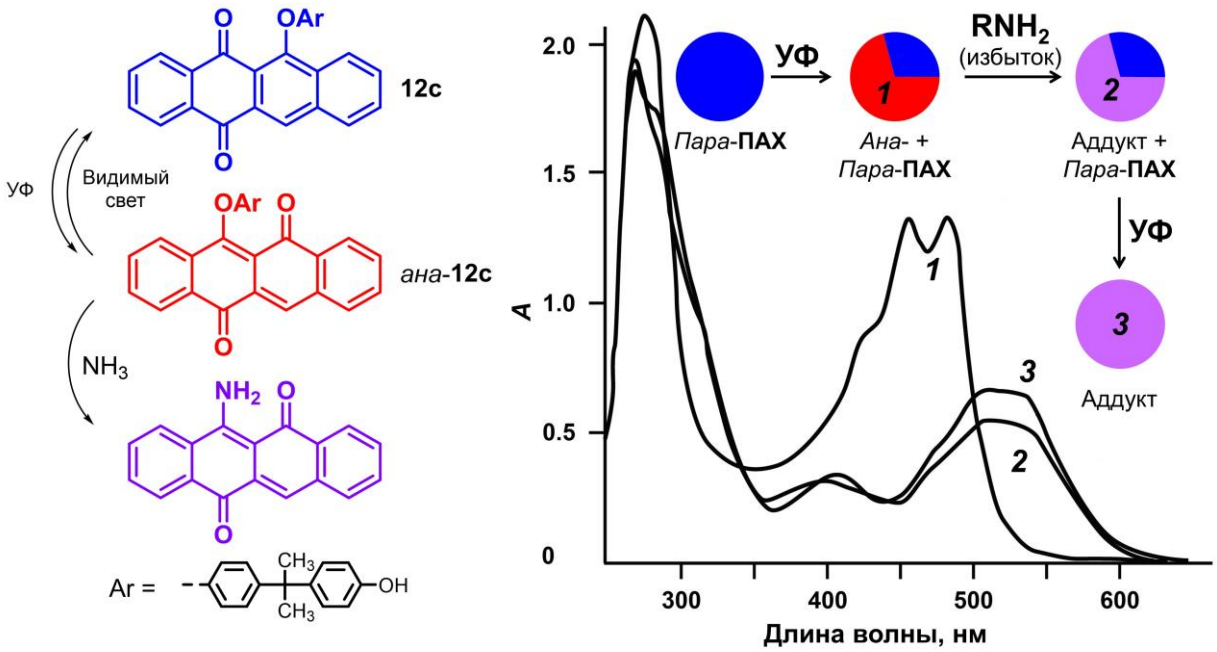


Рисунок 7. Определение конверсии в ФСС *пери*-арилоксихинона **12c** с помощью реакции с аминами. Спектры поглощения **12c** в ФСС после облучения УФ светом (спектр 1); после добавления избытка аммиака (спектр 2) и после последующего облучения УФ светом (спектр 3).

1.1.2 Влияние строения на фотоактивность

Аннелирование. Ранее было успешно продемонстрировано фотопереключение соединений, содержащих фрагмент 1,4-бензохинона (антрахинон, нафтаценхинон и др.). Затем были исследованы родственные соединения, содержащие только один карбонил в переключающем хромофоре (Рисунок 8). *Пери*-аннелирование пиридона и пиридина привело к получению фотоактивных соединений: 6-феноксиантрапиридона **15**, 8-феноксиантрапиридона **16**, 9-феноксинафтаценпиридона **9**, а также 6- и 8-феноксиантрапиридинов **17** и **18** [57, 63]. Фотоактивными оказались и другие гетероциклические производные: 9-феноксинафтацен[5,6-*bc*]пиран-2,8-дион **8a** [64] и 9-фенокси-10*H*-бензо[*c*]нафто[1,2,3-*mn*]акридин-10-он **20** [65]. Среди пиразолоантронов [66] и пиразолонафтаценонов [67] *N*-ацетилированные производные **21** и **22** проявили наиболее выраженное фотопереключение.

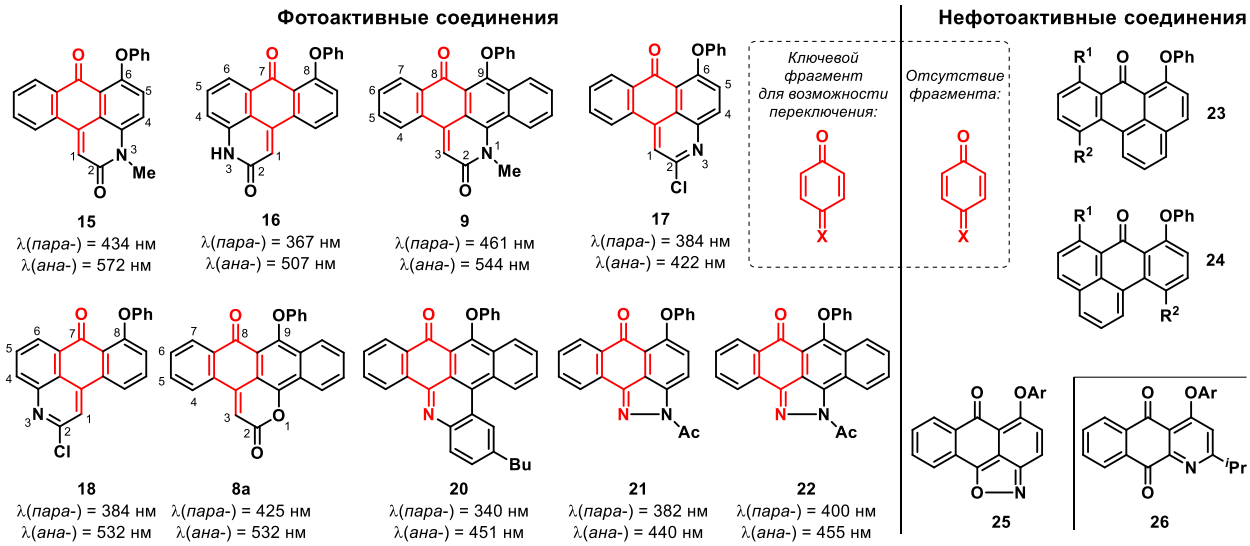


Рисунок 8. Фотоактивность *пери*-арилоксихинонов. Максимумы поглощения приведены в толуоле.

Важно отметить, что аннелирование, при котором не сохраняется центральный 1,4-хиноновый фрагмент (или его аналог с одним кислородом), приводит к потере фотаоктивности. Так, наличие в качестве *пери*-аннелированного фрагмента ароматического бензольного кольца с высокой π-делокализацией приводит к образованию нефотоактивных соединений **23** и **24** [68]. Аналогичный результат был получен для производного **25** на основе изоксазола [69]. Производное бензо[*g*]хинолин-5,10-диона **26** оказалось крайне неустойчивым к УФ свету [70].

Природа заместителей. Влияние различных заместителей в кольцах А и В на фотоактивность и фотостабильность изучалось в многочисленных работах для: 2,4,5-аминозамещенных антрахиноновых *пери*-арилоксихинонов [71], 2-аминозамещенных антрахиноновых *пери*-арилоксихинонов [72 , 73], 3,4,5,8-аминозамещенных антрахиноновых *пери*-арилоксихинонов [74], 2,4,5,8-оксизамещенных антрахиноновых *пери*-арилоксихинонов [75] и 6-замещенных нафтаценхиноновых *пери*-арилоксихинонов [58]. Выявленные закономерности не являются количественными, однако они могут быть полезны для выбора переключателей для различных применений. В зависимости от природы и положения заместителей, полученные *пери*-арилоксихиноны могут быть: фотохромными или нефотохромными, проявлять необратимую изомеризацию и/или (фото)деградацию, и/или выраженную химическую нестабильность в результате гидролиза (Рисунок 9). В ряду антрахиноновых *пери*-арилоксихинонов введение

незамещенных аминогрупп в положения 2, 3 или 8 приводит к образованию нефотохромных соединений или фотопереключателей с неэффективной обратной изомеризацией. Исключение составляют 4- и 5-замещенные производные. В этом случае первичный фотопродукт 4-амино(гидрокси-, ацилокси)-замещенных *пери*-арилоксихинонов подвергается дополнительной термической миграции либо водорода, либо ацильной группы с образованием термически и химически стабильных производных 1,4-бензохиона.

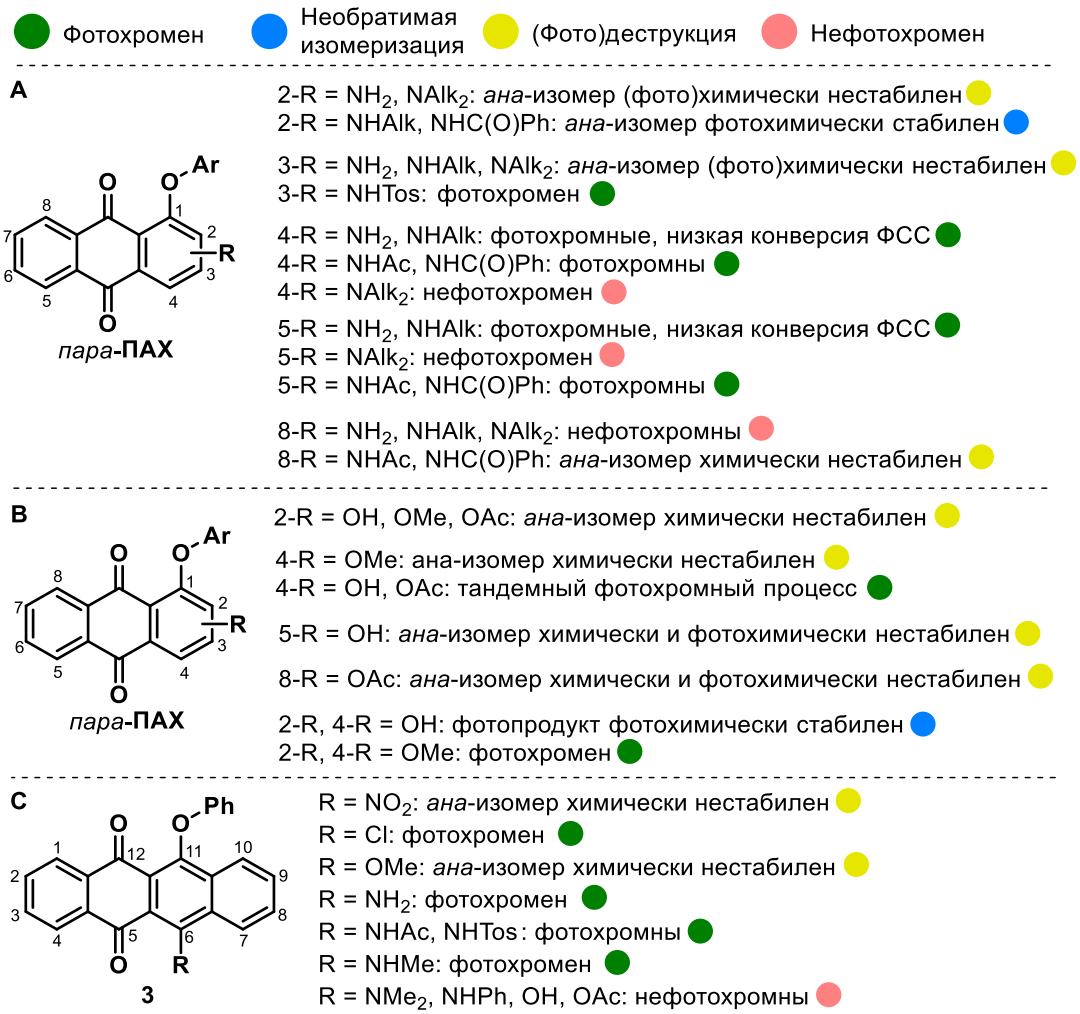


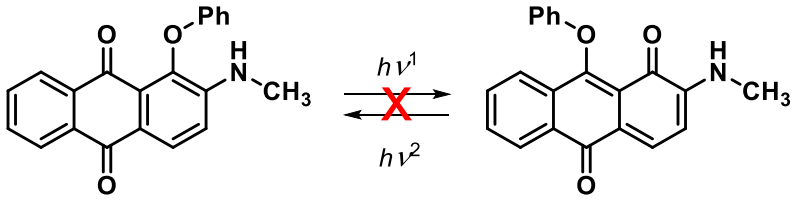
Рисунок 9. Фотоактивность *пери*-арилоксихинонов в зависимости от структуры и заместителей.

Алкилирование соответствующих *пери*-арилоксихинонов, как правило, ухудшает характеристики переключения. Напротив, фотохромизм улучшается при ацилировании или тозилировании аминогрупп. Введение гидроксигрупп, как правило, приводило к соединениям с плохой переключаемостью. Следует, однако,

отметить, что производные 4-OH и 4-OAc демонстрируют тандемный процесс фотоизомеризации (см. далее).

Для 2-моноалкиламино- и 2,4-дигидроксизамещенных *пери*-арилоксихинонов было зарегистрировано интересное явление, заключающееся в необратимом фотопереключении, например, в образовании фотостабильного цветного *ана*-изомера (Схема 1) [72, 73]. Желтые растворы этих соединений при облучении светом становились синими с образованием соответствующих *ана*-изомеров. Эти продукты могут быть выделены из облученных растворов с высокими выходами [73].

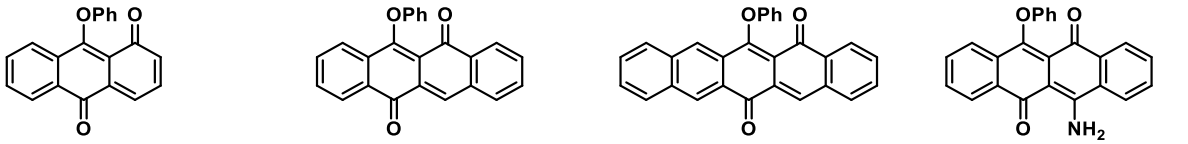
Схема 1. Необратимая фотоизомеризация 2-моноалкилзамещенных *пери*-арилоксихинонов.



27 (*желтый*) *ана*-**27** (*синий*)

1.1.3 Термическая стабильность

Термическая стабильность фотоиндуцированного изомера является одним из ключевых параметров, определяющих область применения фотопереключателей. Было обнаружено, что фотогенерированные *ана*-изомеры *пери*-арилоксихинонов относительно стабильны в отсутствие облучения. В то же время высокая чувствительность этих соединений к влаге затрудняет количественную оценку термической стабильности *ана*-изомера *пери*-арилоксихинонов. Для **1** было обнаружено спонтанное обесцвечивание *ана*-изомера в растворе CCl_4 через несколько дней [37], тогда как *ана*-**2** оказался более стабильным (Рисунок 10). Yokoyama и соавторы сообщили, что при нагревании при 78 °C в толуоле *ана*-**2** медленно разлагается (предположительно, в результате реакции с водой) без образования **2**, что свидетельствует о более высокой термической (но не химической) стабильности *ана*-изомера в растворе [50].



ана-**1**
полная обратная реакция:
- 2 дня в твердом состоянии
- несколько дней в растворе

ана-**2**
завершение обратной реакции:
- нагревание при 230-240 °C
(*фотохромизм сохраняется*)

ана-**6**
полная обратная реакция:
- плавление при 267-268 °C

ана-**3e**
стабильно в:
- плавление при 246-247 °C

Рисунок 10. Термическая стабильность некоторых *ана*-изомеров.

Таким образом, при измерении термической стабильности следует учитывать чрезвычайную чувствительность фотогенерированных *ана*-изомеров к влаге. Их значительная термическая стабильность позволила получить *ана*-изомеры в кристаллическом состоянии для некоторых фотопереключаемых *пери*-арилоксихинонов (к сожалению, без рентгеноструктурного анализа), в том числе *ана*-**2** (в виде оранжевых пластинок) [51], *ана*-**6** (в виде ярко-оранжевых пластинок) [55], *ана*-**3e** (в виде темно-красных игл) [58]. Для первых двух фотоизомеров отмечено термическое обесцвечивание при плавлении. Однако в случае *ана*-**2** обесцвеченный образец сохранял свой фотохромизм и мог быть вновь изомеризован в *ана*-**2**. Изомер *ана*-**3e** был стабилен при нагревании (возможно, этому способствовала Н-миграция). Для ряда *пери*-арилоксихинонов Герасименко отметил частичную обратную реакцию при перекристаллизации. Отметим, что в этих случаях нельзя исключить спонтанное взаимодействие с влагой воздуха.

Для некоторых *пери*-арилоксихинонов была проведена количественная оценка термической стабильности. Термическая стабильность *ана*-**2** оценивалась как $t_{1/2} \approx$ 800 дней в толуоле при к.т. ($k = 10^{-8}$ M^{-1}, E_a = 30 ккал/моль) [76]. Это значение сопоставимо с данными для термически необратимых диарилэтенов и фульгидов.

В то же время для производных антрахинона **1** и **14** отмечена аномально низкая термическая стабильность *ана*-изомеров в полимерной матрице (поливинилацетат, полистирол) (период полураспада: 0.43-17.5 ч) [77]. Возможным объяснением может быть, как наличие влаги в растворителях, используемых для получения раствора фотохромного *пери*-арилоксихинона и полимера, так и проницаемость полимерного слоя для влаги и газов. Критическая важность отсутствия нуклеофильных примесей в материалах на основе *пери*-арилоксихинонов была продемонстрирована для ряда 2- и 4-ациламино-1-арилоксиантрахинонов [78].

Обнаружено, что предварительный нагрев полимерных пленок поливинилацетата (ПВА) при 150 °C в течение 1 ч значительно повышает термостабильность материалов (Рисунок 11). Роль прогрева заключается в удалении следов воды и снижении влаго- и газопроницаемости пленки. В то же время хранение облученных образцов в сухой атмосфере не предотвращало обесцвечивания. Таким образом, чрезвычайная чувствительность фотогенерированного *ана*-изомера к воде требует тщательной сушки образца и защиты от влаги воздуха, и этот подход следует использовать для получения стабильных материалов.

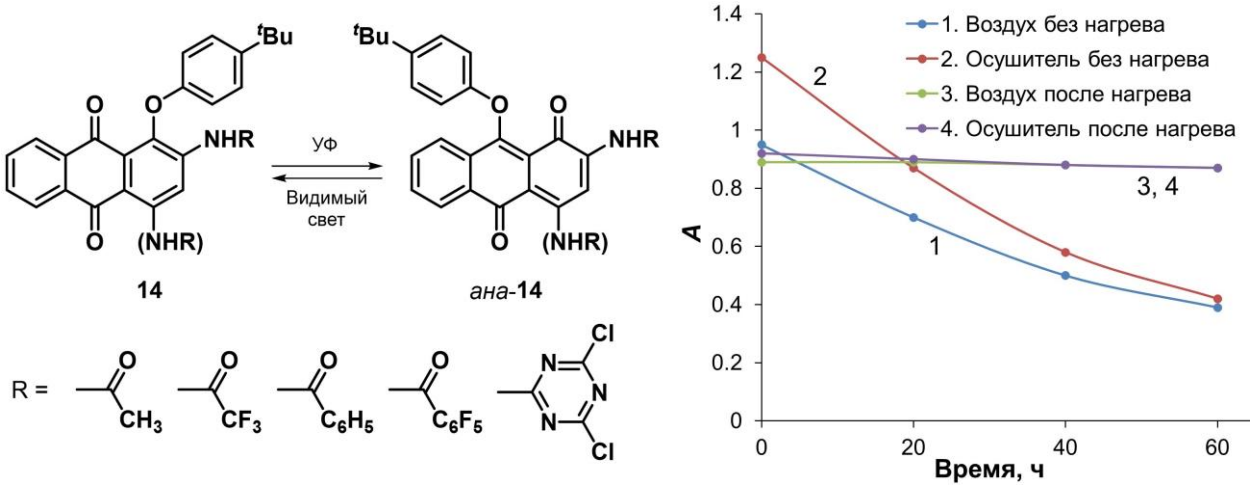
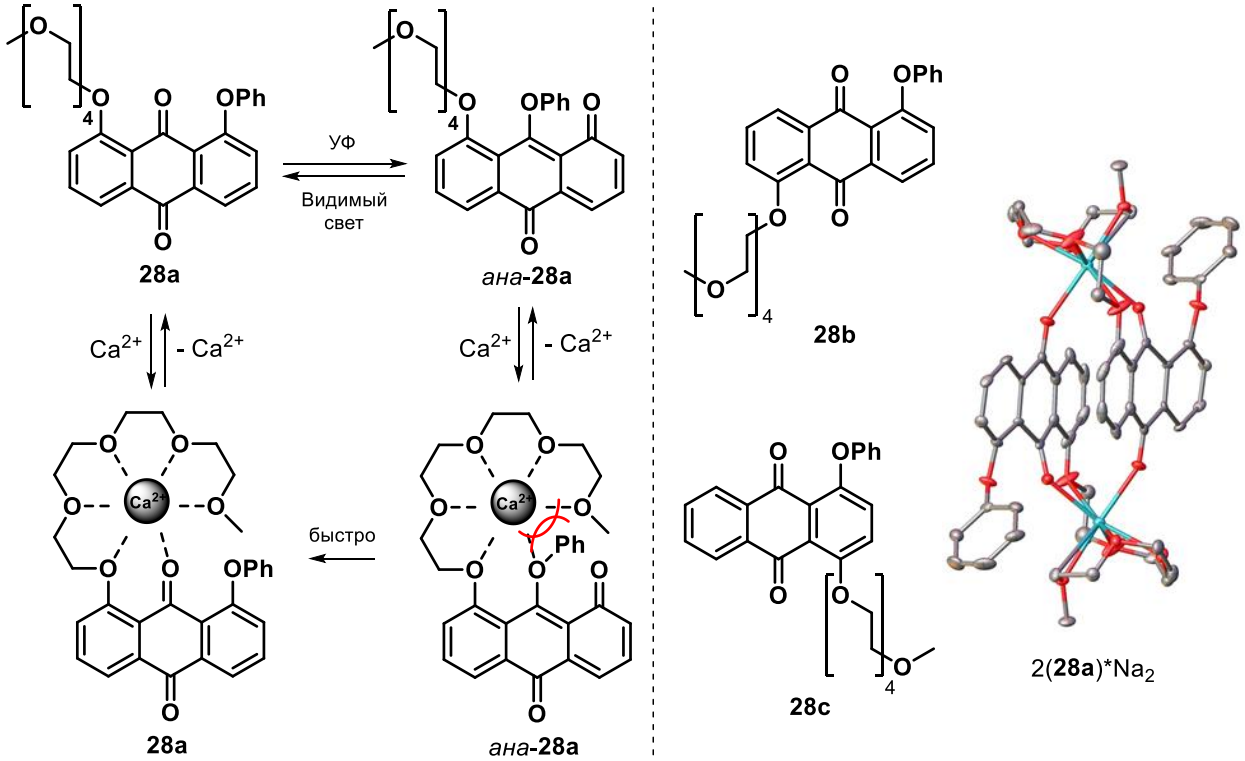


Рисунок 11. Фотопереключение *пери*-арилоксихинонов **14**. Стабильность *ана*-изомера *пери*-арилоксихинона **14a** в ПВА-матрице в зависимости от вида предварительной обработки.

Ускорение обратной изомеризации под действием химических добавок было отмечено для ряда фотопереключателей [79 , 80 , 81] и предложено в качестве способа контролируемого высвобождения солнечной энергии в молекулярных солнечных тепловых накопителях энергии (MOST) [82]. Изомерные производных тетраэтиленгликоля **28b** и **28c**, а также их комплексы с ионами Ca^{2+} и Na^{+} проявляют типичные для *пери*-арилоксихинонов фотохромные свойства (Схема 2) [83]. Напротив, добавление ионов металлов к *ана*-**28a**, содержащему в 8-положении фрагмент тетраэтиленгликоля, приводило к спонтанному обесцвечиванию растворов. Такая дестабилизация *ана*-изомера предположительно является следствием координации иона металла с кислородом феноксигруппы наряду с остатком тетраэтиленгликоля. Стерическое отталкивание приводит к ослаблению связи O-Ph и снижению энергии активации обратной изомеризации. Такое

поведение *пери*-арилоксихинона **28a** в некоторой степени отражает известное свойство фотохромных спиропиранов (Рисунок 1) подвергаться раскрытию до соответствующего мероцианина в присутствии ионов металлов [84, 85, 86].

Схема 2. Реакции *пери*-арилоксихинона **28a**.



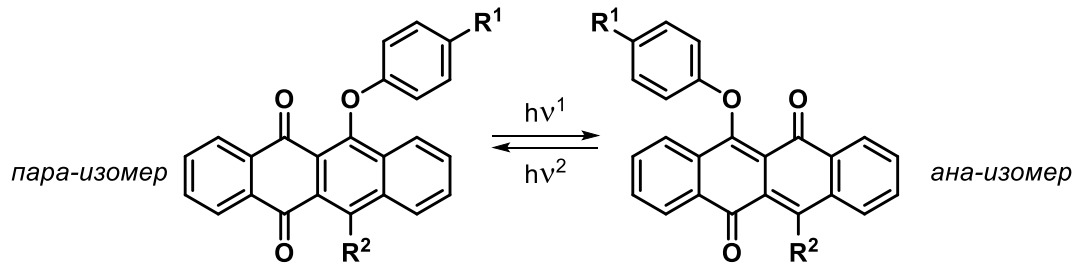
В целом, корректное определение термической стабильности по константе скорости (k) или времени жизни ($t_{1/2}$) в растворе путем измерения темного обесцвечивания пока не проводилось из-за высокой чувствительности *ана*-изомеров к нуклеофилам. Однако в принципе представляется возможным проводить такие эксперименты в тщательно обезвоженных растворителях.

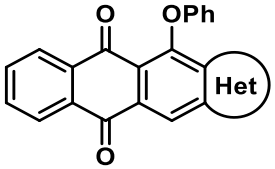
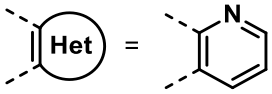
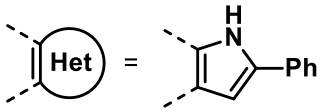
1.1.4 Квантовый выход

Кантовый выход фотореакции – отношение числа частиц, претерпевших превращение, к числу поглощенных веществом квантов света. Эффективность фотореакции характеризуется ее квантовым выходом. В контексте фотохромизма процессы изомеризации с высоким квантовым выходом требуют более короткого времени облучения, что благоприятно для более долгого функционирования соответствующего материала. В Таблице 1 собраны значения квантовых выходов для ряда производных *пери*-арилоксихинонов. Также было показано, что квантовые

выходы прямых реакций *пара→ана* (Φ_{PA}) и обратных реакций *ана→пара* (Φ_{AP}) не зависят ни от присутствия кислорода [60, 87], ни от природы растворителя (ацетонитрил, бензол, толуол, бромоформ, циклогексан) [60].

Таблица 1. Квантовые выходы фотохромных *пери*-арилоксихинонов.

№	Структура	Φ_{PA}	Φ_{AP}	Растворитель	Источник
					
2	$R^1 = R^2 = H$	0.32	0.014	MeCN	[60]
		0.30	0.05	Толуол	[38]
		0.60	-		[5, 10, 11, 88][c]
		0.34	0.049		[50]
		0.36	- [a]	ПММА	[89]
12d	R^1 = OMe; R^2 = H	0.07-0.08	0.035, 0.05	Толуол	[65, 50]
12e	R^1 = NHPh; R^2 = H	0.02	0.015		[65]
12a	R^1 = OAc; R^2 = H	0.27	0.04, 0.10		[38, 50]
12f	R^1 = CN; R^2 = H	0.26	0.075		[50]
12g	$R^1 = NO_2$; R^2 = H	0.20	0.04, 0.05		[38, 50]
12h	$R^1 = C_5H_{11}$; R^2 = H	0.26	- [a]		[89]
		0.32	- [a]	ПММА	[89]
12i	R^1 = Br; R^2 = H	0.36	0.10	Толуол	[39]
12j	R^1 = OH; R^2 = H	0.06	0.32		[39]
3e	R^1 = H; $R^2 = NH_2$	0.02	0.007		[52]
3f	R^1 = H;	0.09	0.016		[52]

№	Структура	Φ_{PA}	Φ_{AP}	Растворитель	Источник
	R^2 = NHC(O)Ph	0.08	- [a]		[89]
		0.19	- [a]	ПММА	[89]
3g	R^1 = H; R^2 = NMeAc	0.016	- [a]	Толуол	[89]
		0.021	- [a]	ПММА	[89]
3h	R^1 = H; R^2 = NHPh	0.0008	- [b]	Толуол	[52]
пара-изомер  *ана*-изомер					
5		0.20	0.07	Толуол	[52]
7a		0.22	0.015	Бензол	[53]

[*a*] квантовый выход не измерялся;
[*b*] обратная реакция не идет;
[*c*] в бензоле.

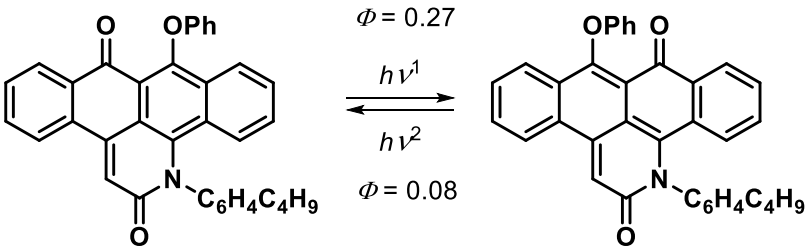
В случае соединения **2** квантовые выходы были измерены независимо несколькими группами. Значения Φ_{PA}, полученные группами Барачевского [87] и Rentzepis [88] (Φ = 0.60), оказались значительно выше, чем оценки, выполненные Yokoyama с соавторами (Φ = 0.34) [50], группой Wirz (Φ = 0. 32) [60], а также группой Коротеева (Φ = 0.30)[89]. Это несоответствие было объяснено неправильным определением коэффициентов экстинкции в случае первоначальных измерений, и поэтому более низкие значения квантовых выходов являются правильными [60].

Влияние заместителей на мигрирующую арильную группу было исследовано для производных **2**. Введение как электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей в *пара*-положение мигрирующего фенильного кольца (*пери*-арилоксихиноны **12a**, **12d-j**) привело к уменьшению квантового выхода. Наиболее сильное снижение было обнаружено для фениламинозамещенных производных, т.е. *пери*-арилоксихинона **12e** (Φ_{PA} = 0.02), гидрокси- и метоксизамещенных *пери*-арилоксихинонов **12d** и **12j** (Φ_{PA} = 0.06-0.08). Квантовые

выходы обратной фотоизомеризации *ана→пара* в несколько раз меньше (Φ_{AP} = 0.015-0.10). Исключение составляют *пери*-арилоксихиноны **12i** и **12j**, несущие атом брома и гидроксильную группу: первый имеет прямой квантовый выход, сравнимый с **2** (Φ_{PA} = 0.36), тогда как второй демонстрирует самый высокий обратный квантовый выход (Φ_{AP} = 0.32).

Введение аминогрупп в 6-положение **2** приводит к производным *пери*-арилоксихинонам **3e**, **f-h**, которые демонстрируют значительное снижение квантового выхода, частично из-за конкурирующих побочных процессов [52]. Замена бензольного кольца в **2** на пиридиновый или пиррольный фрагменты (соединения **5** [52] и **7a** [53]), а также *пери*-аннелирование пиридоном (**29** , показанное на Схеме 3 [52]), снижает эффективность прямой фотореакции, практически не влияя на обратную реакцию.

Схема 3. Фотопереключение и квантовые выходы *пери*-арилоксихинона **29**.



29 *ана*-**29**

Проведено сравнение прямых квантовых выходов для ряда производных нафтаценхинона в толуоле и различных полимерных матрицах (полиметилметакрилат (ПММА), поливинилбутират и полибутилметакрилат) [89]. Оказалось, что во всех случаях квантовые выходы фотоизомеризации в полимерных пленках выше, чем в толуоле. Например, квантовый выход прямой изомеризации *пери*-арилоксихинона **3f** оказался более чем в два раза выше в матрице ПММА по сравнению с раствором.

Влияние замещения в мигрирующей группе на фотореактивность несколько отличается в ряду арилоксизамещенных бензо[*h*]нафто[1,2,3-*de*]хромен-2,8-дионов **8** (Рисунок 12). В этом случае сильные электронодонорные (OMe) и электроноакцепторные (NO_2) заместители сильно замедляют процесс фотоизомеризации. Поскольку на спектральные свойства это почти не влияет, это указывает на значительно более низкий квантовый выход.

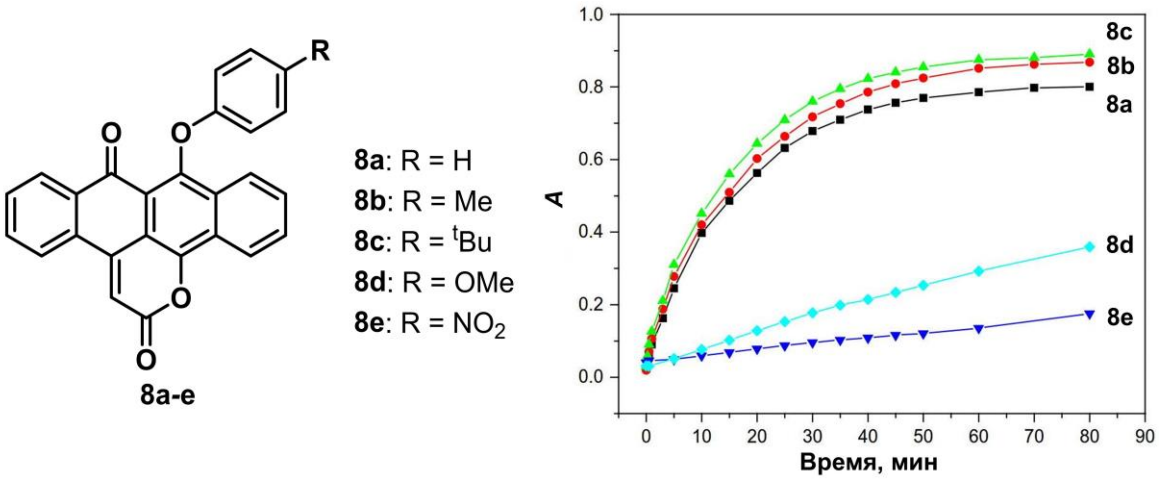
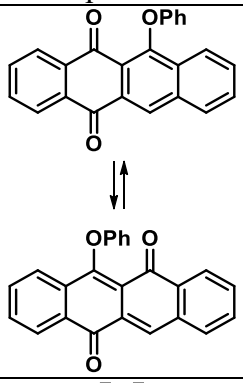
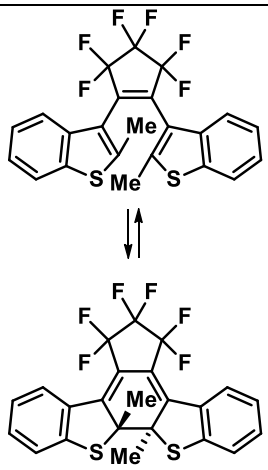
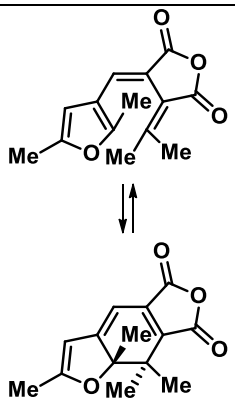


Рисунок 12. Кинетика изомеризации *пери*-арилоксихинонов 8 при облучении УФ светом (365 нм) в ДМСО.

Нами проведен сравнительный анализ фотохромных свойств **2** с известными примерами термически стабильных фотопереключателей – диарилэтеном **DAE** и фульгидом **FF** (Таблица 2). Первый был описан Irie и соавторами [90] и стал одним из самых успешных диарилэтенов благодаря своей превосходной термической стабильности и усталостной устойчивости. Фульгид **FF** был описан Heller и Langan [91] и благодаря своим превосходным характеристикам используется в качестве химического актинометра (коммерчески продается как Aberchrome 540). По сравнению с этими примерами **2** обладает заметно сдвинутым в красную область спектром поглощения. Коэффициенты экстинкции трех типов фотопереключателей сопоставимы из-за похожего перехода от полностью ароматического изомера к менее ароматическому фотогенерированному изомеру с сопряженной π-системой. Квантовые выходы прямой изомеризации также сопоставимы для всех соединений, в то время как квантовый выход обратной реакции для **2** существенно ниже, как и для **FF** и большинства диарилэтенов (отметим, что упомянутый **DAE** является редким примером диарилэтена с высокой эффективностью рециклизации). Таким образом, фотохромные свойства фотопереключаемых *пери*-арилоксихинонов схожи с характеристиками других хорошо изученных классов термически необратимых фотопереключателей, диарилэтенов и фульгидов.

Таблица 2. Сравнение спектральных свойств и квантовых выходов **2** с отдельными примерами других фотохромных семейств.

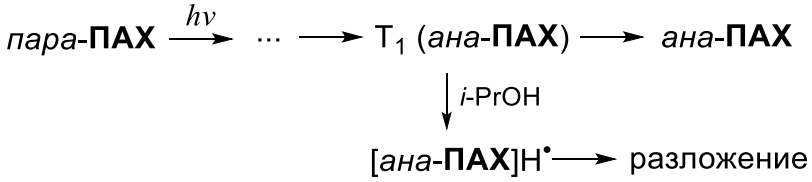
№	Фотопереключатель	Фотопереключаемые свойства
2		Растворитель: MeCN [60] λ_A^{max}, нм (ε, $M^{-1}см^{-1}$) [*a*] = 390 (5500) [*e*] λ_B^{max}, нм (ε, $M^{-1}см^{-1}$) [*b*] = 470 (12000) [*e*] Φ_{AB} [*c*] = 0.32 Φ_{BA} [*d*] = 0.014
DAE		Растворитель: MeCN [92] λ_A^{max} [*a*] = 257 λ_B^{max} [*b*] =525 Φ_{AB} [*c*] = 0.27 Φ_{BA} [*d*] = 0.22 Растворитель: гексан [93] λ_A^{max}, нм (ε, $M^{-1}см^{-1}$) [*a*] = 298 (6800) [*e*] λ_B^{max}, нм (ε, $M^{-1}см^{-1}$) [*b*] = 515 (10000) [*e*] Φ_{AB} [*c*] = 0.31 Φ_{BA} [*d*] = 0.32
FF		Растворитель: этил ацетат [94] λ_A^{max}, нм (ε, $M^{-1}см^{-1}$) [*a*] = 340 (6270) [*e*] λ_B^{max}, нм (ε, $M^{-1}см^{-1}$) [*b*] = 492 (8850) [*e*] Φ_{AB} [*c*] = 0.18 Φ_{BA} [*d*] = 0.06

[*a*] Максимум поглощения (молярный коэффициент экстинкции) изомера **A**, находящегося в основном состоянии;
[*b*] Максимум поглощения (молярный коэффициент экстинкции) фотогенерированного изомера **B**;
[*c*] Квантовый выход прямой фотоизомеризации;
[*d*] Квантовый выход обратной фотоизомеризации;
[*e*] Приблизительные значения, полученные при анализе представленных спектров [60].

1.1.5 Усталостная устойчивость

В ряде работ отмечается высокая усталостная устойчивость *пери*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона до 500 циклов [95]. Для ряда материалов, полученных на основе *пери*-арилоксихинонов, также проводилось многократное переключение (см. раздел II.3.3). Основным источником деградации *пери*-арилоксихинонов является взаимодействие с водой (см. раздел II.1.6). Rentzepis и соавторы раскрыли еще один механизм, связанный с участием высокореакционных триплетных интермедиатов в механизме фотопереключения (Схема 4) [88]. Было предположено, что присоединение атома водорода может конкурировать с последней стадией процесса фотопереключения, интеркомбинационная конверсия из триплетного состояния *ана*-изомер *пери*-арилоксихинона в соответствующее синглетное основное состояние. В присутствии изопропанола квантовый выход прямой фотореакции **2** уменьшался, а квантовый выход необратимой фотодеградации *ана*-**2** увеличивался. Оба результата подтверждают необратимое фоторазложение, обусловленное взаимодействием промежуточного триплета с молекулой растворителя с отщеплением атома водорода.

Схема 4. Путь разложения *пери*-арилоксихинонов.

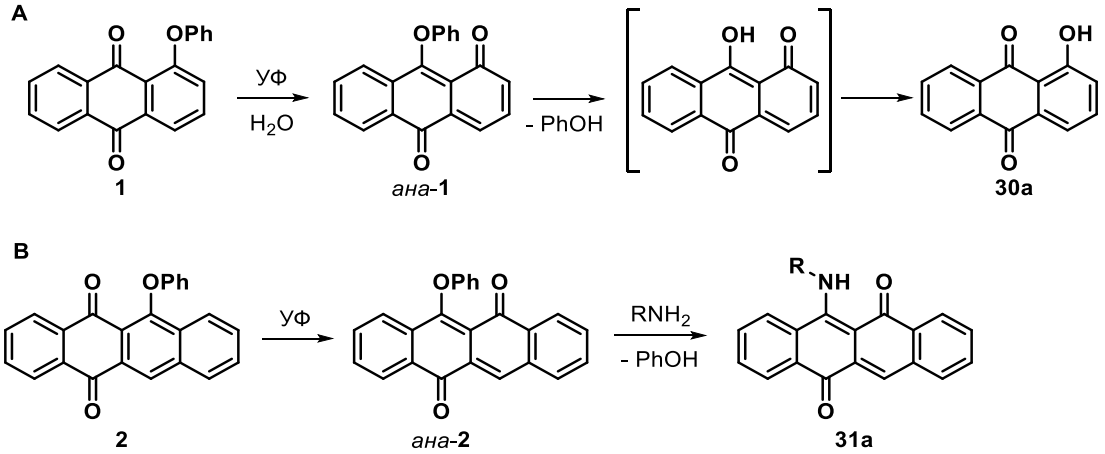


Таким образом, к настоящему времени раскрыты два пути деградации *пери*-арилоксихинонов. Первый связан с термическими (в основном состоянии) реакциями *ана*-изомеров, а второй является следствием высокой реакционной способности переходного триплетного состояния. Из этого следует, что правильный выбор реакционной среды (удаление воды и других нуклеофильных примесей, таких как спирты и амины, и отсутствие хороших доноров атомов Н) позволяет обойти эти препятствия.

1.1.6 Реакционная способность *ана*-изомеров

Несколько нежелательной и в то же время уникальной особенностью фотопереключаемых *пери*-арилоксихинонов является ярко выраженная чувствительность фотогенерируемых *ана*-изомеров к нуклеофилам. Впервые об этом свойстве сообщили Герасименко и соавторы [36]. Они обнаружили, что облучение **1** в спиртах в качестве растворителей не приводит к образованию окрашенных форм. Кроме того, непрерывное облучение бензольного раствора **1** приводило к количественной конверсии в 1-гидроксиантрахинон **30a** (Схема 5А). В основе этих результатов лежит заметная чувствительность *ана*-изомеров к нуклеофилам в растворе. В качестве удобных реагентов для изучения происхождения такой активности рассматривались амины. Герасименко и соавторам не удалось получить продукты взаимодействия *ана*-**1** с аминами из-за крайней чувствительности к воде. Более подходящим для реакции с аммиаком и анилином оказалось производное нафтаценхинона **2**. Облучение с последующей обработкой первичными аминами привело к количественному образованию аддуктов **31a** (Схема 5Б) [51]. Исходные *пара*-изомеры не реагируют с амином, и такая реакционная способность является неотъемлемым свойством *ана*-изомеров.

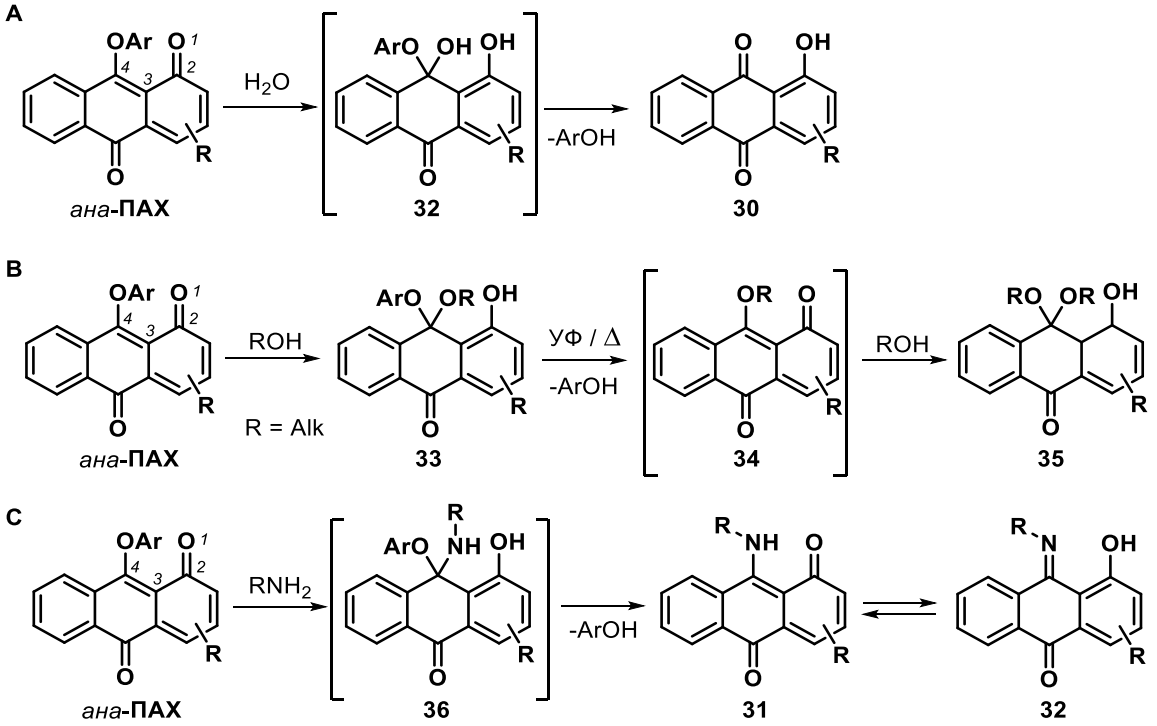
Схема 5. Реакции *ана*-изомеров *пери*-арилоксихинонов с нуклеофильными агентами.



Первичной стадией реакции между *ана*-изомером *пери*-арилоксихинонов и нуклеофильными агентами (вода, спирты, первичные амины) является нуклеофильное сопряженное 1,4-присоединение. Согласно расчетам, этот процесс является самопроизвольным [96]. Селективность нуклеофильной атаки по

положению 4 (Схема 6) может быть объяснена с точки зрения распределения заряда [97] или наибольшего коэффициента в НСМО молекулы *ана*-изомера *пери*-арилоксихинононов [98]. Следующий этап реакции – элиминирование фенола (ArOH) – сильно зависит от структуры первичного аддукта [96, 99]. Аддукт **32** неустойчив в присутствии воды (но может быть детектирован с помощью электронной спектроскопии) и спонтанно отщепляет фенол с образованием стабильного *пери*-гидроксиантрахинона **30** (Схема 6А). Для аддуктов со спиртами **33** (Схема 6В) это элиминирование является несамопроизвольным и может быть реализовано термически или фотохимически. После удаления фенола вторая молекула спирта может присоединиться к промежуточному соединению **34** с образованием ацеталей **35**. В зависимости от времени реакции, промежуточные соединения **33** и **35** могут быть выделены в случае антрахиноновых производных *пери*-арилоксихинонов [97].

Схема 6. Реакции *ана*-изомера *пери*-арилоксихинонов с нуклеофильными агентами: водой (А), спиртами (Б), аминами (В).

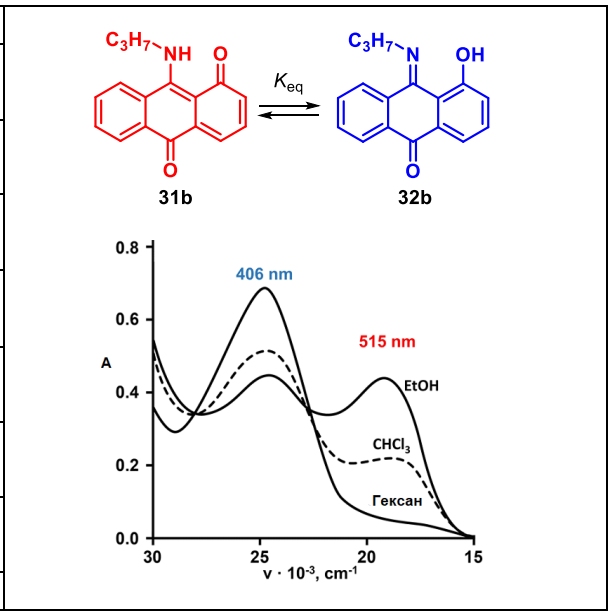


Напротив, аддукты *ана*-изомера *пери*-арилоксихинонов с первичными алифатическими и ароматическими аминами **36** термодинамически нестабильны и спонтанно отщепляют фенол (Схема 6С). Образующийся продукт существует в виде смеси двух таутомерных форм: енамина **31** и оксиимина **32**. Их взаимопревращение

можно контролировать, меняя полярность растворителя (Таблица 3) [99]. В гексане равновесие смещено почти исключительно в сторону оксиимина (96%), тогда как в этаноле содержание енамина возрастает до 41%. Вторичные амины, такие как пиперидин, не образуют соответствующих аддуктов с *ана*-изомерами, однако они усиливают гидролиз *ана*-изомеров под действием воды [58, 74]. В этом процессе амины могут играть роль катализатора, поскольку соответствующие аддукты **32** должны легко образовывать продукты **30**.

Таблица 3. Таутомерное равновесие **31b**/**32b** в различных растворителях (слева). Сольватохромный эффект для **31b**/**32b** (справа).

Растворитель	**31b** (в %)	K_{eq}
Гексан	4.0 ± 0.5	24 ± 3
CCl_4	5.4 ± 0.7	17 ± 2
ЭА	8.3 ± 1.0	11 ± 1
CH_2Cl_2	16 ± 2	5.3 ± 0.8
MeCN	18 ± 2	4.6 ± 0.6
$CHCl_3$	20 ± 3	4.0 ± 0.7
iPrOH	30 ± 4	2.3 ± 0.4
EtOH	41 ± 5	1.4 ± 0.2

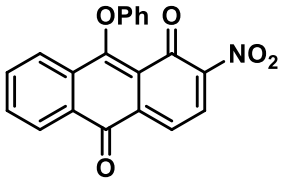
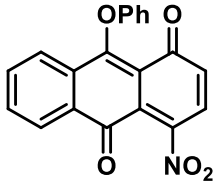
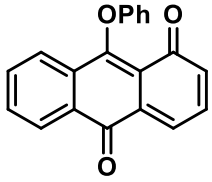
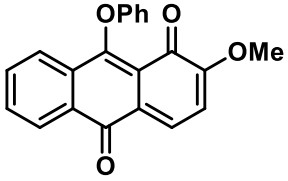
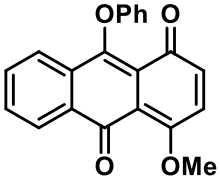
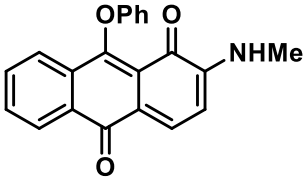
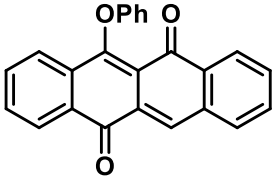


Как и ожидалось, природа нуклеофилов в значительной степени влияет на константу скорости (k) сопряженного 1,4-присоединения. Поэтому при переходе от алкиламинов к спиртам константа скорости уменьшается примерно на четыре порядка [96]. Константы скорости 1,4-присоединения ароматических аминов прекрасно коррелируют с константами Гаммета для различных электронодонорных и электроноакцепторных групп, а полученная линейная зависимость свободной энергии указывает на один и тот же механизм для всего спектра субстратов [98].

Для некоторых *пери*-арилоксихинонов была проведена количественная оценка реакций с нуклеофилами (Таблица 4) [96]. Согласно этому исследованию, производное нафтаценхинона *ана*-**2** значительно менее реакционноспособно по отношению к метанолу, чем *ана*-антрахиноны (сравните списки 7 и 1,3,5,6 в Таблица 4). Даже самый стабильный 2-аминозамещенный 9-фенокси-1,10-антрахинон имеет

примерно на порядок большее значение константы скорости реакции с метанолом. Кинетический анализ с *изо*-пропиламином наглядно демонстрирует, что *ана*-изомеры могут быть в значительной степени стабилизированы введением донорных заместителей.

Таблица 4. Константы скоростей реакций фотогенерированных *ана*-изомеров с метанолом (k_1), водой (k_2) и *изо*-пропиламином (k_3) в толуоле при 298 K.

№	Шифр	Структура	Константы скорости		
			CH_3OH	H_2O	$^{i}PrNH_2$
			k_1, $M^{-1}c^{-1}$	k_2, $M^{-1}c^{-1}$	k_3, $M^{-1}c^{-1}$
1	*ана*-**37a**		4.2	-	$2.1\cdot10^{4}$
2	*ана*-**37b**		-	-	$5.8\cdot10^{3}$
3	*ана*-**1**		0.3	0.02	150
4	*ана*-**37c**		-	-	21
5	*ана*-**37d**		$7\cdot10^{-3}$	-	5.4
6	*ана*-**27**		$3\cdot10^{-4}$	-	4
7	*ана*-**2**		$\approx10^{-5}$	-	-

Обычно *ана*-изомеры *пери*-арилоксихинонов нестабильны в растворах этанола. Так, в 96% растворах этанола константы скорости нуклеофильного присоединения *ана*-**2** и *ана*-**7a** составили 1.1×10^{-4} c^{-1} и 7.6×10^{-5} c^{-1}, соответственно (Рисунок 13A) [53]. Эти значения соответствуют периодам полураспада 1.8 ч и 2.5 ч, соответственно. Более того, было сообщено о неожиданной стабильности некоторых гетероаннелированных аналогов *пери*-арилоксихинонов. *Пери*-арилоксихиноны **10** [57], **38** [57] и **39** [63] сохраняли фотохромизм даже в спиртовых растворах (Рисунок 13B). Удивительно, но фотогенерированный *ана*-**10** был более стабилен при облучении в этаноле, чем в толуоле. Вероятно, этому явлению способствует наличие электронодонорной аминогруппы (в составе пиридона) в хиноновой π-системе.

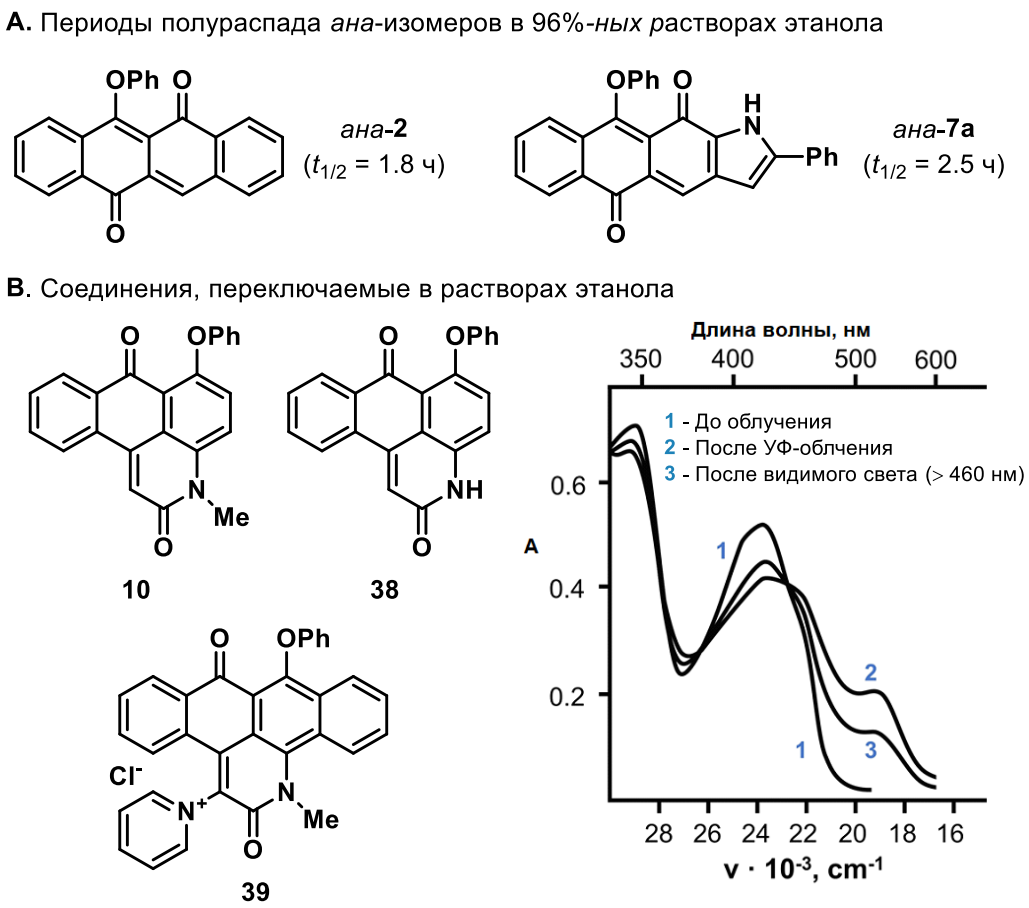


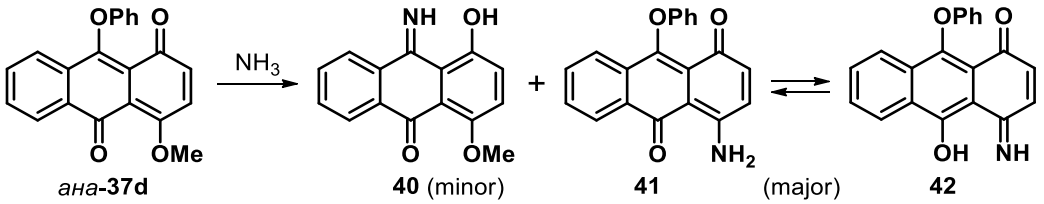
Рисунок 13. Стабильность *ана*-изомеров в этаноле (A). *Пери*-арилоксихиноны, переключаемые в этаноле (B, слева). Спектральные изменения **10** в этаноле при облучении светом (B, справа).

Эффективность реакции *ана*-изомеров с нуклеофилами зависит от незначительных изменений в структуре. Если *ана*-**2** легко реагирует с анилином

(выход 40% через 0.5 ч [51]), то его аналог **12d** с 4-метоксигруппой в мигрирующей арильной группе не вступает в это превращение [100].

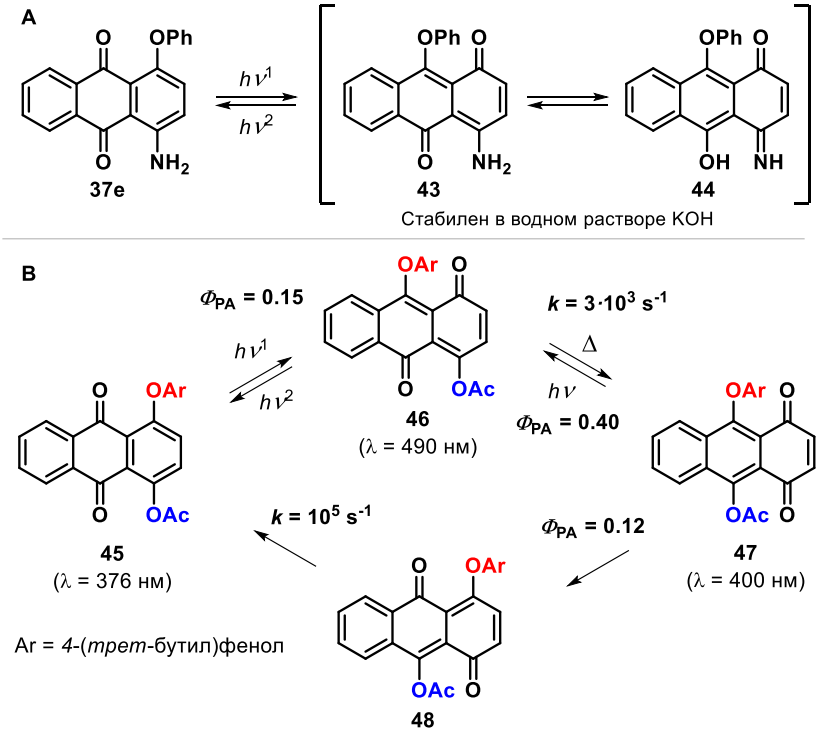
Более сложные реакции с аминами были обнаружены для *ана*-изомеров 4-метоксизамещенного антрахинона **37d** (Схема 7) [75]. Реакция с аммиаком приводит в основном к замещению метокси-группы и образованию продукта, существующего в виде двух таутомеров **41** и **42**. Последние чрезвычайно стабильны по отношению к нуклеофилам, о чем свидетельствует тот факт, что они растворимы в щелочном растворе.

Схема 7. Реакция *ана*-**37d** с аммиаком.



Подходы к стабилизации фотоизомеров. Фотогенерированные изомеры *пери*-арилоксихинонов принадлежат к семейству лабильных *ана*-хинонов, поэтому для их стабилизации было предложено множество подходов. Например, Boldt сообщил о получении алкилзамещенных *ана*-антрахинонов (Схема 8А, слева) [101, 102], а Горелик и соавторы смогли выделить хлорзамещенные *ана*-антрахиноны (Схема 8А, справа) [103]. Эти два подхода, использующие стерическую или электронную стабилизацию, могут быть использованы для получения новых стабильных *пери*-арилоксихинонов. Кроме того, следует отметить, что наибольшей восприимчивостью к гидролизу обладают производные нафтаценхинона [95, 96] и 2- или 4-ациламинозамещенных производных [71, 73].

Схема 8. Стабилизация фотопереключаемых *пери*-арилоксихинонов.



Стабилизация фотоизомеров посредством дополнительной миграции. Фотогенерированные изомеры некоторых *пери*-арилоксихинонов могут быть стабилизированы с помощью дополнительной миграции атома водорода или ацильной группы. После фотолиза 4-амино-1-феноксиантрахинона **37e** был выделен в кристаллическом состоянии его изомер **44** (Схема 8A) [71]. Это соединение было стабильно даже в водном растворе гидроксида калия. Недостатком этого фотопереключателя является низкая конверсия ФСС (до 20%), что, вероятно, связано с ярко выраженным фотоиндуцированным процессом переноса заряда.

4-Гидрокси- и 4-ацетилоксизамещенные *пери*-арилоксихиноны также участвуют в тандемных процессах после облучения (Схема 8B) [75]. Механистическое исследование было проведено для **45** [104]. При облучении при комнатной температуре **45** образовывал стабильный фотопродукт со слегка смещенным максимумом поглощения при 400 нм, соответствующий структуре 1,4-бензохинона **47**. При 77 K удалось обнаружить два промежуточных продукта **46** и **48**. Первый из них, **46**, образовался в результате миграции арильной группы из **45**. Для него была обнаружена быстрая миграция ацила в сторону **47**. При облучении **47** вовлекался в два процесса: обратную ацильную миграцию к **46** (Φ_{PA} = 0.40) и миграцию арильной группы к **48** (Φ_{PA} = 0.12). *ана*-Хинон **48** термически нестабилен

и подвергается быстрой изомеризации в **45**. Таким образом, прямая и обратная реакции **45** протекают по разным путям.

Аномальные фотопродукты. Ярко выраженная химическая активность *ана*-изомеров в некоторых случаях обуславливает неожиданное поведение фотогенерируемых изомеров. *Пери*-арилоксихинон на основе пиразолоантрона **21** с феноксигруппой в 5-положении демонстрирует фотохромизм с ожидаемым фотоиндуцированным максимумом при 440 нм (Рисунок 14A, B) [94]. Однако его аналог **49** с феноксигруппой в 7-положении при облучении светом образует фотоиндуцированные изомеры со смещенными в красную область максимумами поглощения до 577 нм (Рисунок 14C, D). Эти продукты были термически и фотохимически нестабильны и образовывали *ана*-**49**, который вступал в реакции с водой и бутиламином с образованием соответствующих аддуктов. Для данного интермедиата была предложена цвиттерионная спироциклическая структура **50**, стабилизированная за счет делокализации заряда в пиразольном фрагменте и ароматизации антраценового ядра.

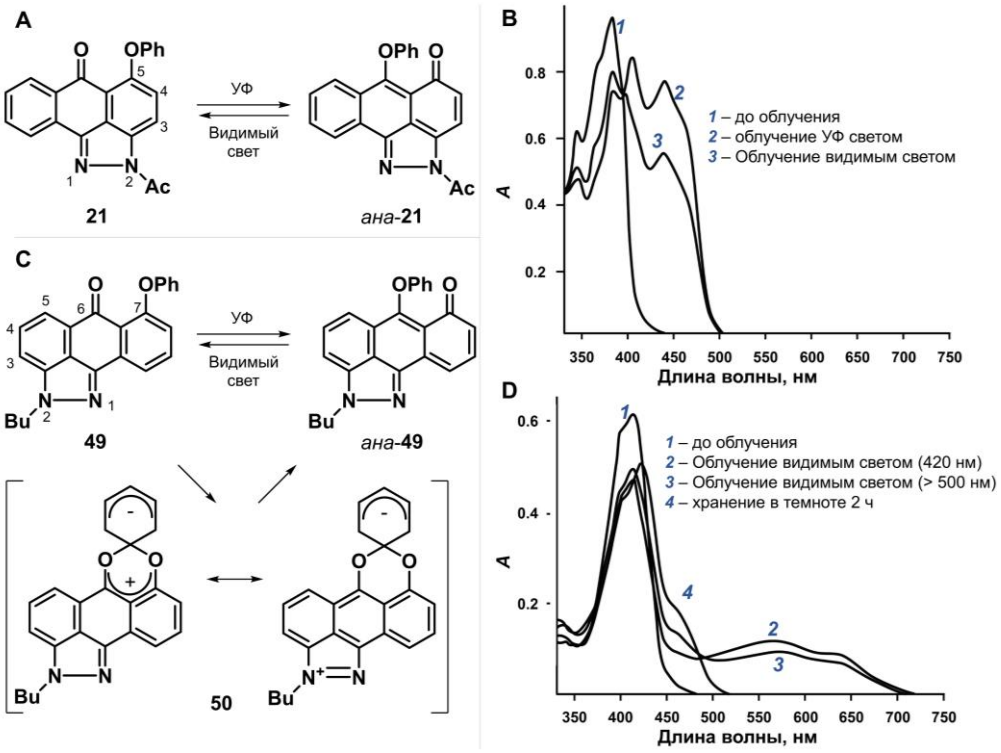


Рисунок 14. Предполагаемые фотохромные превращения и спектральные изменения в толуоле для *пери*-арилоксихинонов **21** (A и B, соответственно) и **49** (C и D, соответственно).

1.1.7 Переключение в твердом состоянии

В этом разделе обсуждаются результаты исследования фотопереключения *пери*-арилоксихинонов в твердом состоянии: в полимерных пленках, полимерах и кристаллах.

Тонкие полимерные пленки. В ранних работах фотохромные тонкопленочные материалы были получены путем смешивания *пери*-арилоксихинона с полимерами. Были получены поливинилацетат и полистирол с содержанием *пери*-арилоксихинонов от 2 до 22% и толщиной менее 80 мкм [77]. ПММА, поливинилбутираль, а также полибутилметакрилат были использованы для приготовления материалов с 10-15% масссовым содержанием *пери*-арилоксихинонов с толщиной пленки 2-3 мкм [89].

Три типа фотохромных полимеров с молекулами *пери*-арилоксихинонов, ковалентно связанными с основной цепью, были получены путем функционализации ПММА, полистирола и полисилоксана, содержащих активные эфирные группы (Рисунок 15) [95]. Для этого был использован п*ери*-арилоксихинон **51**, содержащий концевую аминогруппу в мигрирующем ариле. Фрагмент фотохрома был привит с помощью амидных линкеров посредством реакции аминогрупп с *N*-гидроксисукцинимидными фрагментами, степень замещения составила около 90%.

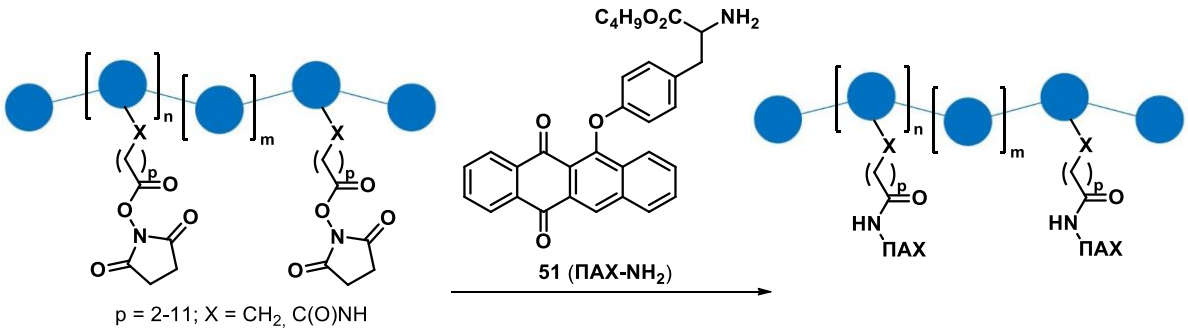


Рисунок 15. Модификация полимеров с помощью *пери*-арилоксихинона **51**.

Все вышеперечисленные полимеры были фотоактивными [61]. Переход от растворов полимеров к соответствующим тонким пленкам приводит к постепенному уменьшению прямого квантового выхода (Φ_{PA}), вероятно, из-за увеличения вязкости среды. В ряду фотохром **51**, растворов полисилоксана на его основе в эфире, и соответствующая полимерная пленка (X = CH_2, p = 9) начальные скорости

фотоизомеризации находились в соотношении 100 : 66 : 44. В целом авторы обнаружили, что квантовый выход в тонких пленках снижается на 10-50% по сравнению с раствором. На фотопереключение влияет длина линкера между основной цепью и *пери*-арилоксихиноном, концентрация групп *пери*-арилоксихинонов, природа полимера и линкера. Интересно, что удлинение алкильных линкеров в боковой цепи полисилоксана (от p = 2 до p = 9) приводило к снижению начальной скорости образования *ана*-изомера. В целом, как оказалось, тонкие пленки с высоким содержанием *пери*-арилоксихинонов могут быть получены с сохранением фотохромных и механических свойств.

Для получения производных *пери*-арилоксихинонов применялись различные методы полимеризации (Рисунок 16). *Пери*-арилоксихиноны с присоединенными виниловыми и метакрилатными группами подвергаются AIBN-инициированной радикальной сополимеризации со стиролом (полимеры **52** и **55**) [105, 106] и метилметакрилатом (полимеры **53** и **54**) [106, 107]. Для мономеров на основе норборнена была проведена Pd-катализируемая сополимеризация в присутствии {(η^3-аллил)Pd-(SbF_6)} в качестве катализатора с образованием **56** и **57** [108]. Полимеризация метатезисом с раскрытием цикла (ROMP) в присутствии катализатора Граббса первого поколения была успешно применена для синтеза сополимеров **58** с производными порфирина [109]. Полученные материалы были фотоактивными во всех случаях.

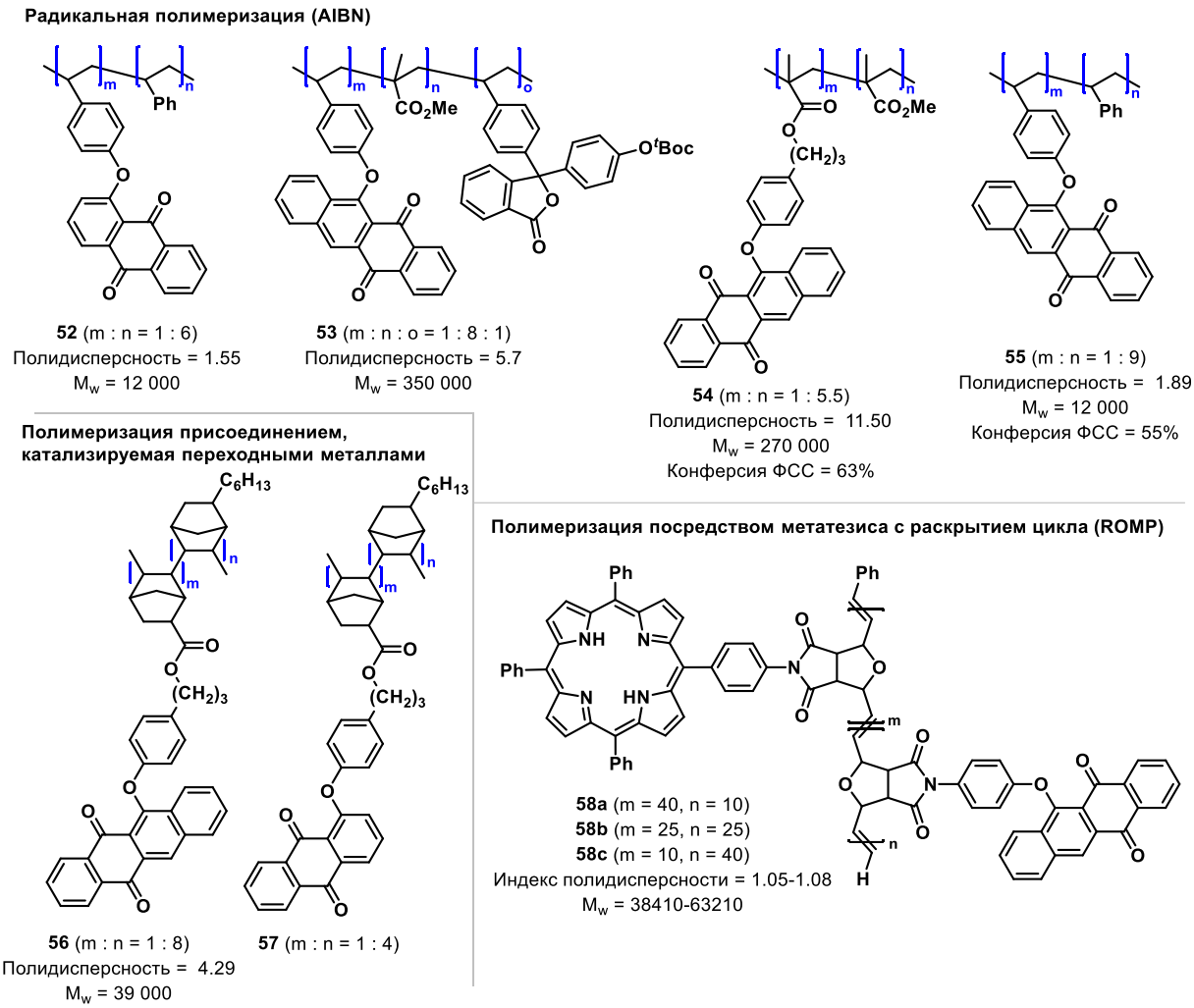


Рисунок 16. Фотохромные полимеры на основе *пери*-арилоксихинонов.

Переключение в самособирающихся монослоях. Известны работы по получению двумерных ансамблей фотохромных молекул на поверхностях, включая интерфейсы на границе жидкость/твердое тело [110, 111]. Технология Langmuir–Blodgett (LB) была использована для получения стабильных и упорядоченных структур, включающих от 1 до 40 монослоев *пери*-арилоксихинона **2** на высокоориентированном пиролитическом графите [112, 113]. Было показано, что эти многослойные ансамбли со сверхвысокой плотностью *пери*-арилоксихинона являются фотоактивными, а сканирующая туннельная микроскопия (STM) позволила наблюдать фотохромную реакцию с образованием *ана*-**2**. Как видно из Рисунка 17, STM изображения слоя LB заметно отличаются для *пара*- и *ана*-изомеров, что отражается в значительно измененных параметрах упаковки.

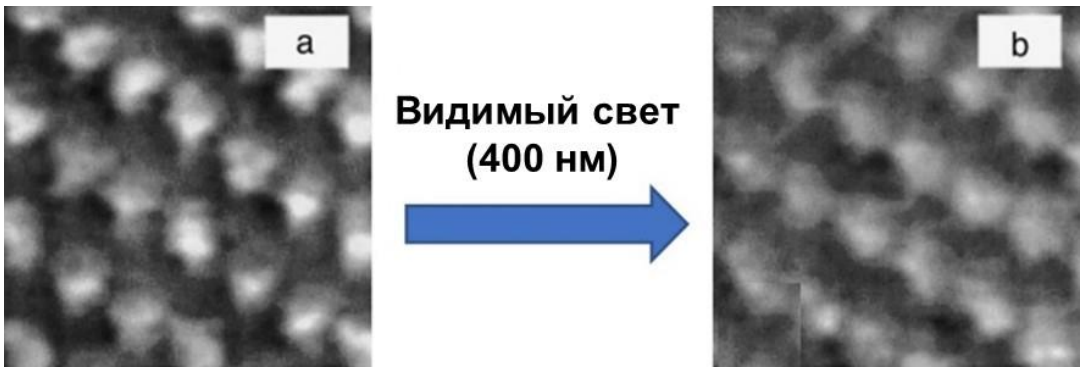
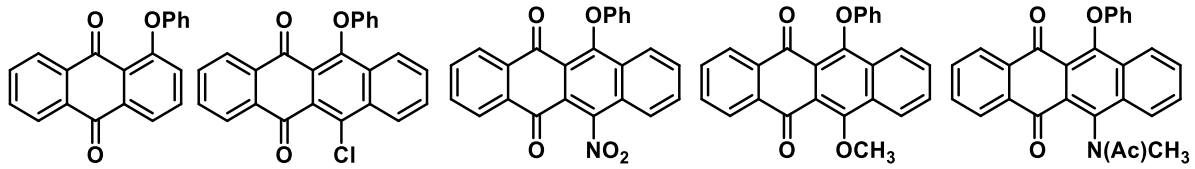


Рисунок 17. STM изображения трехслойных пленок *пери*-арилоксихинона **2** до (a) и после (b) облучения (размер примерно 2.2 нм × 2.2 нм) [113].

Кристаллическое состояние. Герасименко и соавторы сообщали о фотоактивности ряда кристаллов *пери*-арилоксихинонов (Рисунок 18). Желтые кристаллы представленных соединений становятся оранжевыми или красно-оранжевыми при облучении солнечным или УФ светом [36, 58]. К сожалению, более подробной информации об этом явлении нет. Степень проникновения света в объемные кристаллы зависит в основном от коэффициентов экстинкции, и в случае некоторых диарилэтенов эта величина может достигать миллиметров [11]. Поэтому было бы интересно исследовать фотопереключение кристаллов *пери*-арилоксихинонов и сравнить их с диарилэтенами.



пара-**1** (*кристаллический порошок*) | *пара*-**16** (*кристаллы*) | *пара*-**3a** (*кристаллы*) | *пара*-**3c** (*кристаллы*) | *пара*-**3g** (*кристаллы*)

Рисунок 18. *Пери*-арилоксихиноны, демонстрирующие фотопереключение в кристаллическом состоянии.

1.1.8 Электронная структура и окислительно-восстановительные свойства

Граничные молекулярные орбитали **2** и *ана*-**2** были рассчитаны Jacquemin и соавторами (Рисунок 19) [114]. В случае **2** электронная плотность в ВЗМО в значительной степени расположена на мигрирующей фенильной группе. Расчеты показывают, что электронное возбуждение связано с частичным переносом электрона с фенильного кольца на антрахиноновое ядро. В соответствующем *ана*-

изомере, напротив, фенильное кольцо играет незначительную роль, и как ВЗМО, так и НСМО делокализованы по всему хиноновому ядру.

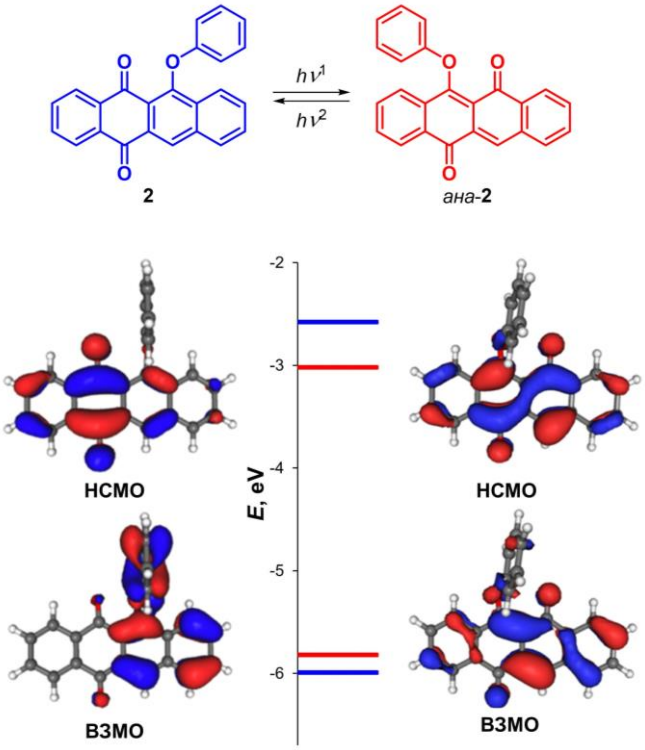
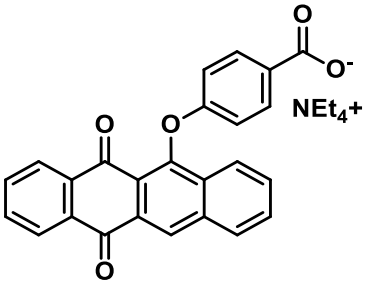
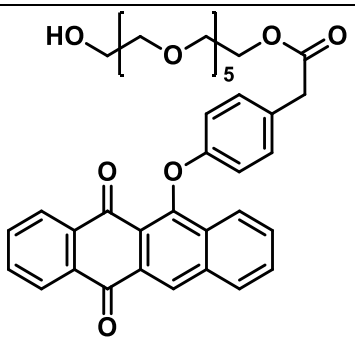
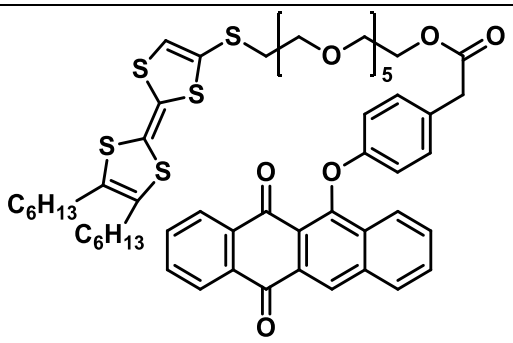
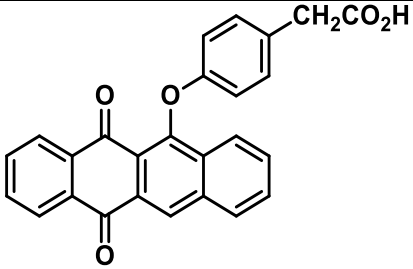


Рисунок 19. Граничные молекулярные орбитали для *пери*-арилоксихинона **2**.

Окислительно-восстановительные свойства ряда *пери*-арилоксихинонов были изучены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА, Таблица 5). Известно, что хиноны являются хорошими акцепторами электронов. Branda и соавторы изучили восстановление **59** с помощью ЦВА (Рисунок 20) [115]. В соответствии с приведенными выше расчетными данными, предсказывающими более низкий уровень НСМО для *ана*-изомера, было показано, что *ана*-**59** с потенциалом катодного пика E_p^c = -0.72 В является лучшим акцептором электронов, чем **59** (E_p^c = -1.15 В). Восстановительные потенциалы были также измерены для *пери*-арилоксихинонов **60** и **61** [116]. Для обоих соединений было отмечено значительное увеличение восстановительных потенциалов при фотоизомеризации. Это было подтверждено теоретическими расчетами, согласно которым энергия НСМО *ана*-**60** ($E_{НСМО}$ = -3.02 В) была ниже, чем у соответствующего **60** ($E_{НСМО}$ = -2.58 В). Кроме того, были получены данные о потенциалах восстановления для *пери*-арилоксихинона **62** [79, 80, 81].

Таблица 5. Окислительно-восстановительные свойства некоторых *пери*-арилоксихинонов.

№	Структура	Изомер	Восстановительный потенциал, E_p^c, В
59		*пара*-	-1.15[*a*]
		ана-	-0.72[*a*]
60		*ана*-	-0.61[*b*]
61		*пара*-	< -0.8[*b*]
		ана-	-0.74[*b*]
62		*пара*-	-0.91, -1.46[*c*]

[*a*] Fc/Fc^+ электрод в качестве электрода сравнения;
[*b*] Ag/Ag^+ электрод в качестве электрода сравнения;
[*c*] Насыщенный каломельный электрод (НКЭ) в качестве электрода сравнения.

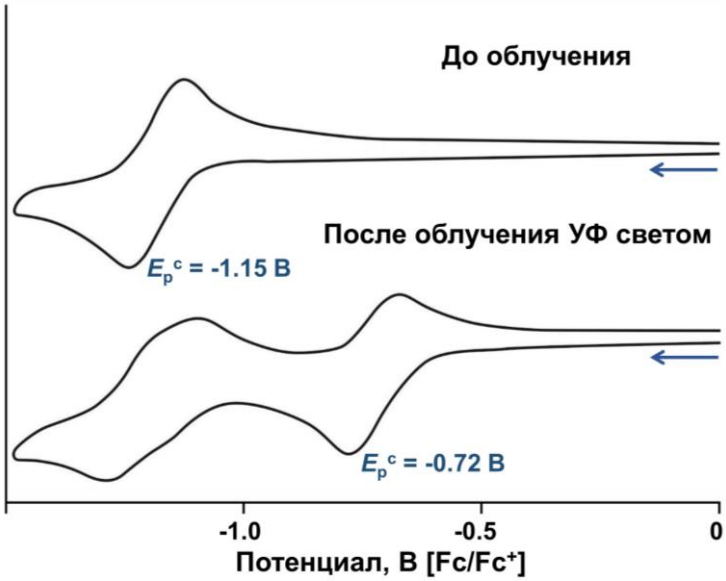


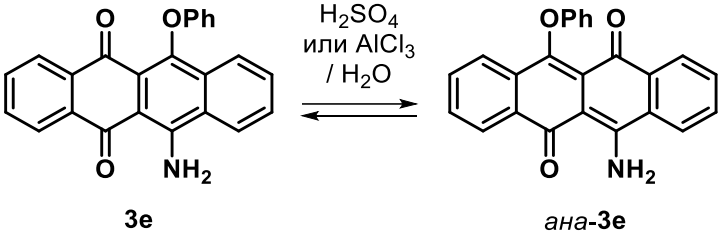
Рисунок 20. Циклические вольтамперограммы *пери*-арилоксихинона **59** и ФСС при облучении светом с длиной волны 365 нм в растворе CH_2Cl_2.

Управление переносом заряда с помощью фотопереключателей представляет фундаментальный интерес для молекулярной электроники. В этом контексте фоточувствительная молекула должна обладать бистабильностью, а также существенными различиями в электронной структуре обоих изомеров, позволяющими создавать состояния с высокой и низкой проводимостью. Этим требованиям удовлетворяют диарилэтены, поэтому они активно изучаются в этом направлении [117 , 118]. Для таких применений можно рассматривать и фотопереключаемые *пери*-арилоксихиноны. Если в *пара*-изомере имеются две изолированные π-системы, разделенные бензохиноновым блоком, то в *ана*-изомере π-сопряжение распространяется на всю молекулу. Таким образом, ожидается, что *ана*-изомеры будут обладать более высокой проводимостью по сравнению с *пара*-изомерами. Действительно, фотопереключаемые *пери*-арилоксихиноны были изучены в этом контексте – по крайней мере, в ряде работ [119 , 120], и эти теоретические результаты раскрывают потенциал *пери*-арилоксихинонов для применения в молекулярной электронике.

1.1.9 Переключение под воздействием кислот

Пери-арилоксихиноны могут переключаться не только под действием света, но и при действии внешних химических агентов, а именно, кислоты Льюиса и Бренстеда. Производное нафтаценхиноны могут быть превращены в *ана*-изомеры добавлением кислот Льюиса или Бренстеда [121]. В случае 6-аминозамещенных производных основным компонентом равновесной смеси является *ана*-изомер, в других случаях равновесие смещено в сторону *пара*-изомера. Так, обработка **3e** серной кислотой привела к равновесной смеси, содержащей 11% *пара*-изомера и 67% *ана*-изомера (Схема 9). Такая же смесь была получена после обработки *ана*-изомера кислотой, что подтверждает равновесие. Взаимодействие **3e** с хлоридом алюминия привело к смеси 76% *пара*-изомера и 22% *ана*-изомера. Обработка *ана*-**3e** приводит к смеси с 4% *пара*-изомера и 92% *ана*-изомера. Аналоги **3e**, содержащие различные заместители вместо аминогруппы (H, OMe, OPh), также подвергаются этому превращению. Такое двунаправленное переключение при использовании различных химических агентов напоминает превращение фотохромных дигидроазуленов [122].

Схема 9. Химическое переключение *пери*-арилоксихинонова **3e**.



3e *ана*-**3e**

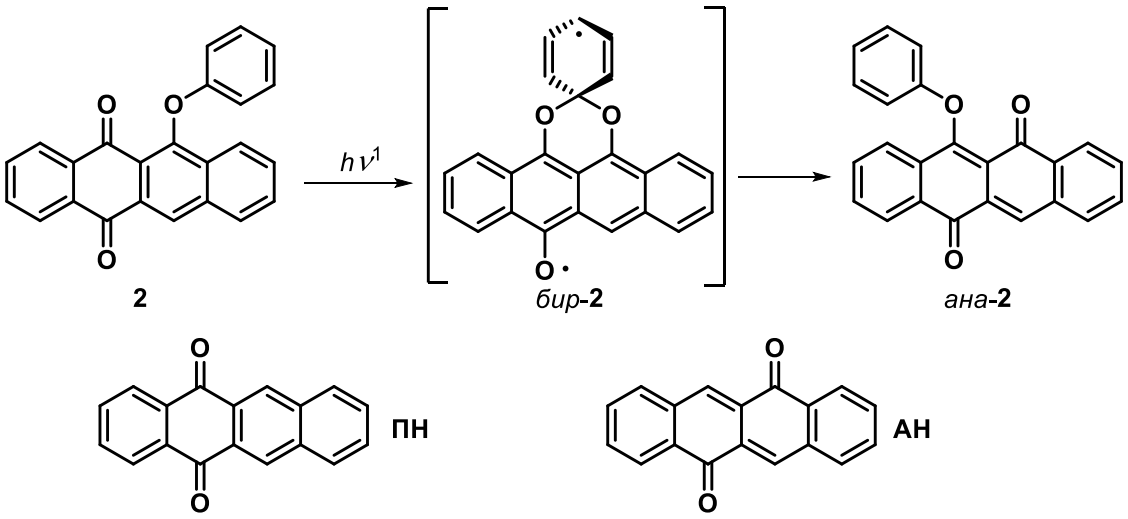
1.2 Механизм изомеризации *пери*-арилоксихинонов

Механизм переключения *пери*-арилоксихинонов был изучен с помощью различных экспериментальных методик группами Барачевского [87], Rentzepis [88], Малахова [123] и Wirz [60]. Первое экспериментальное исследование было проведено для *пери*-арилоксихинона **2** с помощью лазерного флеш-фотолиза (λ^{ex} = 347 нм, τ = 25 нс) [87], в качестве эталона были использованы незамещенные *пара*- и *ана*-нафтаценхиноны (**ПН** и **АН**). Хорошо известно, что *пара*-хиноны, такие как **ПН**, легко переходят в триплетное состояние посредством интеркомбинационной конверсии из первоначально образованного возбужденного синглетного состояния [87]. Однако при возбуждении **2** давал окрашенный продукт с сильным гипсохромным смещением поглощения (~410 нм) по сравнению с **ПН** (~490 нм), и таким образом триплетное состояние исходного *пара*-изомера было исключено. Интересно, что время жизни зависело от вязкости растворителя и концентрации кислорода, что явно указывало на триплетное состояние. В насыщенном кислородом растворе время жизни было значительно короче ($\tau_{1/2}$ = 0.22 мкс) по сравнению с насыщенным аргоном раствором ($\tau_{1/2}$ = 4 мкс), и эти значения были выше в триацетине. Тушение этого триплета приводило к образованию как **2**, так и *ана*-**2**. Выход *ана*-**2** не зависел от вязкости растворителя и концентрации кислорода. Основываясь на этих данных, авторы предложили бирадикальную структуру *бир*-**2** для ключевого триплетного интермедиата (Схема 10A).

Группа Rentzepis изучила механизм изомеризации **2** методом лазерного флеш-фотолиза с улучшенным временным разрешением (λ_{ex} = 355 нм, τ = 8 нс / 25 пс) в толуоле [88]. Спиро-форма *бир*-**2** была исключена из рассмотрения, и был предложен адиабатический механизм, включающий триплет *ана*-**2** в качестве ключевого промежуточного соединения (Схема 10B).

Также были изучены первичные процессы фотоизомеризации **2** с помощью фемтосекундных лазерных импульсов (λ_{ex} = 307 нм) [123]. Время жизни первого возбужденного синглетного состояния S_1, идентифицированного как состояние π,π^*, составило 12.5 пс в толуоле. Следуя правилу Эль Сайеда, интеркомбинационная конверсия привела к триплетному состоянию T_1.

Схема 10. Механизмы изомеризации **2**.



A. Механизм, предложенный Барачевским и др.:

2 $\xrightarrow{h\nu}$ S_1 (**2**) $\longrightarrow$ T_1 (*бир*-**2**) $\xrightarrow{Q}$ *ана*-**2**

λ_{max}		~ 410 нм
τ		0.22 мс (O_2)

B. Механизм, предложенный Rentzepis и др.:

2 $\xrightarrow{h\nu}$ S_1 (**2**) $\longrightarrow$ T_1 (**2**) $\longrightarrow$ T_1 (*ана*-**2**) $\longrightarrow$ *ана*-**2**

λ_{max}	380 нм	500 нм	~ 400, 460 нм	
τ	83 пс	8.3 пс	6.3 мс	

C. Механизм, предложенный Wirz и др:

2 $\xrightarrow{h\nu}$ S_x (**2**) $\longrightarrow$ S_1 (**2**) $\longrightarrow$ T_1 (**2**) $\longrightarrow$ T_1 (*бир*-**2**) $\longrightarrow$ *ана*-**2**

λ_{max}			490 нм	390 нм	
τ	1.2 ± 0.3 пс	14 ± 2 пс	~ 2 нс	5.4 ± 1.0 нс	

Механизм был исследован с помощью полуэмпирических методов с расчетом энергий соответствующих возбужденных состояний *пара*- и *ана*-изомеров вдоль координаты реакции - длины связи O-C (Рисунок 21) [121]. В результате этих расчетов было установлено, что фотохимическая изомеризация протекает исключительно по триплетному пути с глубоким минимумом, соответствующим бирадикальному спирокомплексу *бир*-**2**.

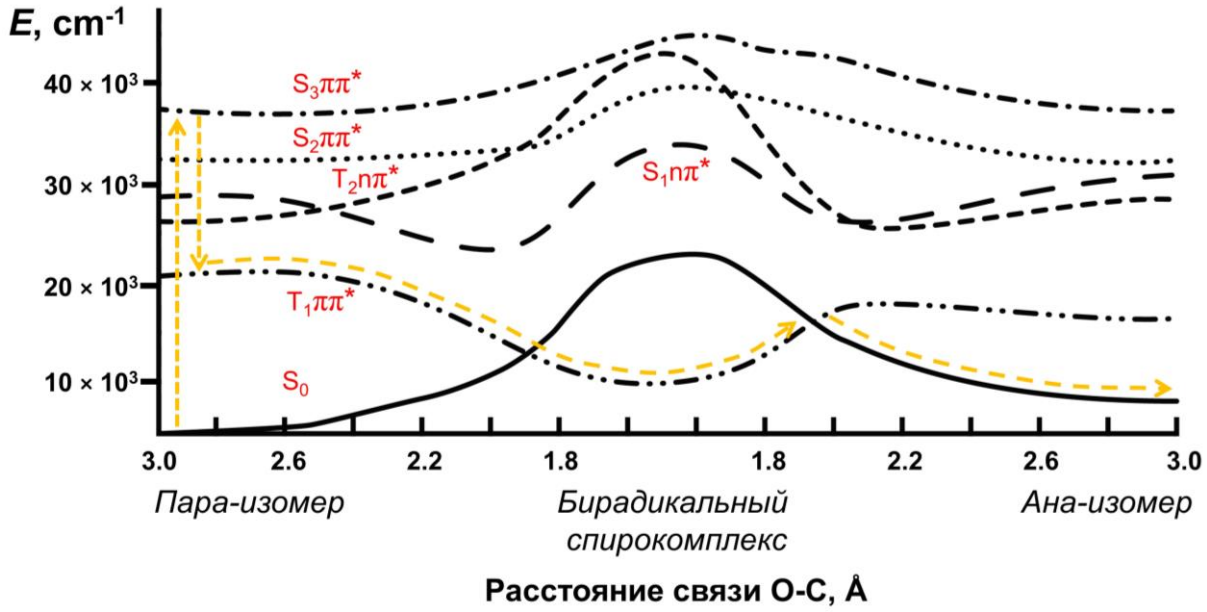


Рисунок 21. Поверхности потенциальной энергии для возбужденных состояний **2**.

Возможно, наиболее полное и глубокое механистическое исследование с использованием различных методов было выполнено Wirz и соавторами [83]. Сочетание субпикосекундной накачки-зондирования, фотоакустической и эмиссионной спектроскопии, а также наносекундного лазерного флэш-фотолиза (λ_{ex} = 248 нм / 308 нм / 351 нм, τ = 25 нс) позволило обнаружить и оценить время жизни ряда интермедиатов (Схема 10С). Ключевой находкой стало обнаружение короткоживущего триплетного состояния **2** (τ ~ 2 нс) наряду с другим триплетным состоянием (*бир*-**2**), свойства которого не совпадали со свойствами триплетного состояния, полученного непосредственно из *ана*-**2**. В дополнительных экспериментах по триплетной сенсибилизации *ана*-**2** с использованием эозина **Y** превращение *ана*-**2** → **2** обнаружено не было. Таким образом, обратная фотореакция протекает непосредственно из низшего синглетного состояния. Обнаружение триплетного состояния *ана*-**2** в ходе предыдущих исследований было обосновано как результат повторного возбуждения спиро-бирадикала или *ана*-изомера. Таким образом, в отличие от вывода Rentzepis и соавторов [88], реакция протекает через неадиабатическую миграцию фенила. Квантово-химические расчеты энергий для трех возможных триплетных промежуточных продуктов также свидетельствуют о предпочтении неадиабатического пути через триплетный бирадикал *бир*-**2** [124].

1.3 Применение *пери*-арилоксихинонов

1.3.1 Фотоактивируемые сенсоры

Высокая реакционная способность *ана*-изомеров по отношению к нуклеофилам может быть использована для разработки «умных» датчиков, активируемых светом [125,126]. Ранние работы показали высокую чувствительность *ана*-изомера к нуклеофилам: аминам, спиртам и воде. Также упоминалась реакционная способность по отношению к *C*-нуклеофилам, однако без экспериментальных данных.

Изучено взаимодействие *ана*-**63** с рядом анионов (CN^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $H_2PO_4^-$, AcO^-; противоионом во всех случаях служил *n*-Bu_4N^+) (Рисунок 22) [127]. Значимый спектральный отклик был получен только для цианид-ионов, сопровождающийся появлением интенсивной полосы в видимой и ближней ИК-областях и снижением интенсивности полосы, соответствующей *ана*-изомеру. Этот глубоко окрашенный промежуточный продукт (предположительно **65**) термически нестабилен, добавление кислоты усиливает его деградацию до конечного продукта **64**.

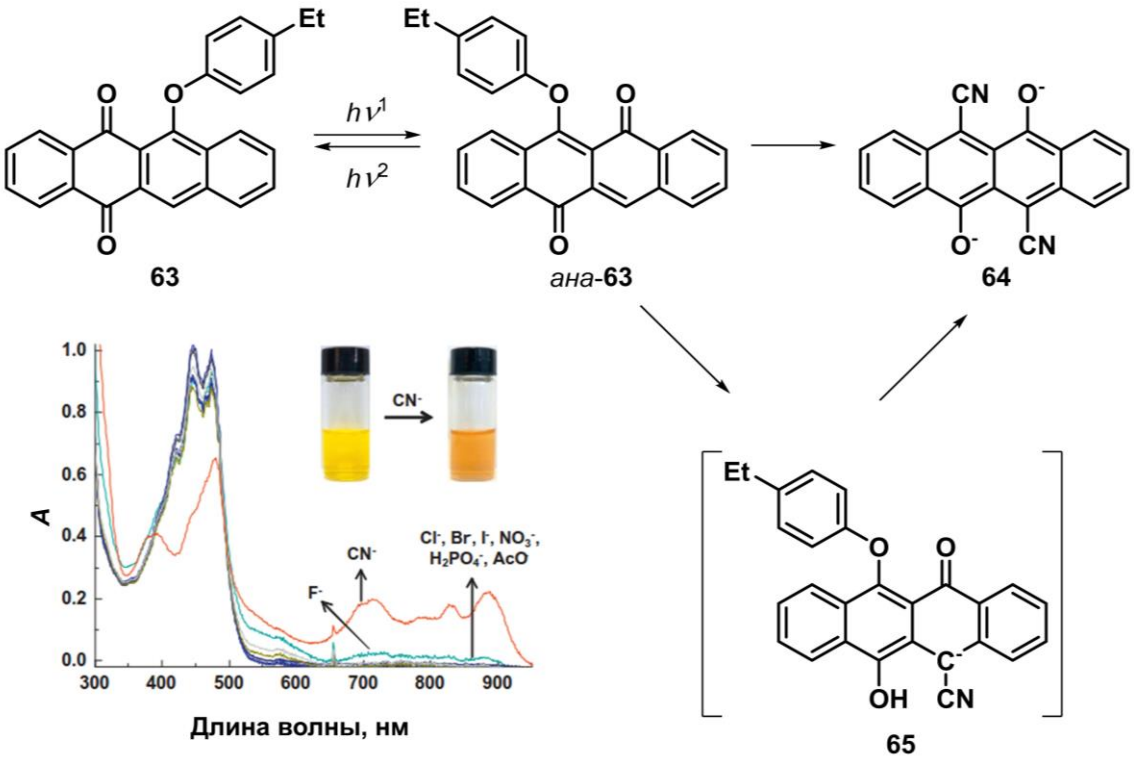


Рисунок 22. Фотопереключение **63** и изменения спектра поглощения *ана*-**63** при добавлении различных анионов.

Ана-изомеры *пери*-арилоксихинонов показали селективность по отношению к нуклеофилам, что было использовано для разработки сенсора для аминов [100]. Третичные амины и анилин не влияют на поглощение облученного раствора **12d** (ср. Рисунки 23B и 23C). Облучение **12d** в присутствии первичных аминов приводит к образованию аддуктов **66** с красным смещением поглощения по сравнению с *ана*-**12d** (Рисунки 23A и 23C). Вторичные амины вызывают только гидролиз *ана*-изомера в сторону гидрокси-производных с синим сдвигом максимума поглощения.

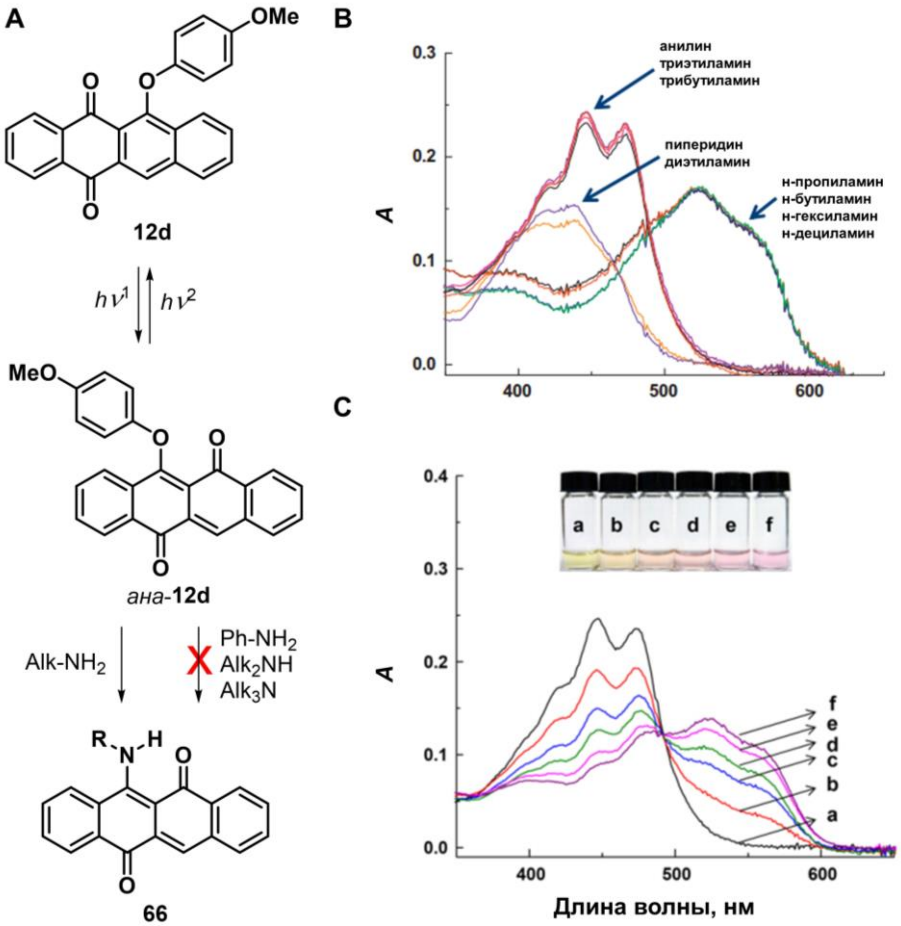


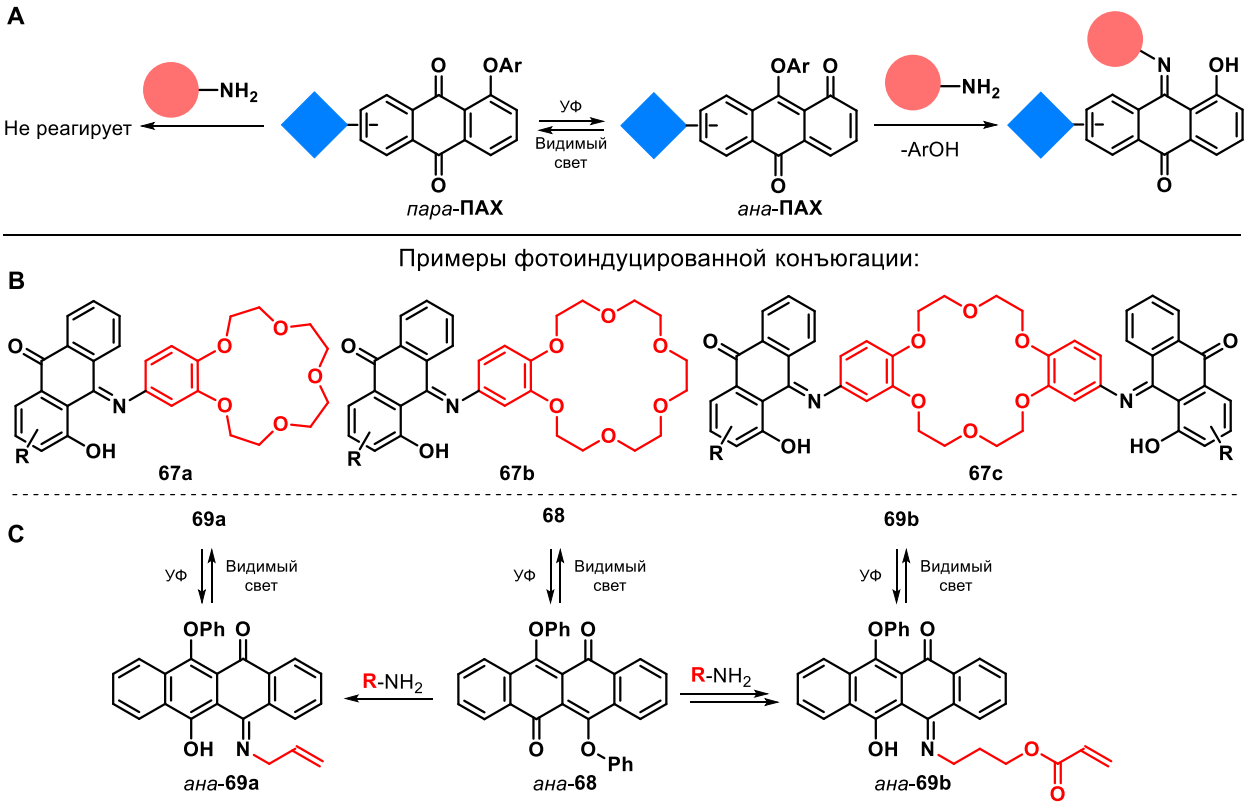
Рисунок 23. Химические превращения **12d** (A). Спектральные изменения раствора *ана*-**12d** в присутствии различных аминов (Б). Спектральные изменения раствора *ана*-**14b** (MeCN, 25 мкМ) в присутствии 0 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e) и 25 (f) мкМ *н*-бутиламина (C).

1.3.2 Получение конъюгатов

Высокоэффективные и селективные реакции аминов с *ана*-изомерами *пери*-арилоксихинонов могут быть использованы в качестве инструмента для фотоконтролируемой конъюгации соединений с антрахиноновыми и амино

фрагментами, как это показано на Схеме 11А. В исходном состоянии *пери*-арилоксихиноны не взаимодействуют с аминами, но при фотоизомеризации в *ана*-изомер эта способность активируется. Используя этот подход, можно ковалентно связывать две молекулы, содержащие фрагменты амин и *пери*-арилоксихинона.

Схема 11. Фотоиндуцированная конъюгация с использованием молекул *пери*-арилоксихинонов.



Эта идея была реализована при разработке новых краун-эфиров, функционализированных молекулами *пери*-арилоксихинонов (Схема 11Б). Диаминозамещенные дибензо-18-краун-6- [128], 4-аминобензо-15-краун-5- [129], и 4-аминобензо-18-краун-6 [130] эфиры были конъюгированы с *пери*-арилоксихиноном с помощью фотоактивации. Полученные производные вступали в комплексообразования с щелочными и щелочноземельными металлами. π-π Стекинг между частями *пери*-арилоксихинонов обеспечивает более высокую стабильность комплексов 2:1 **67a** с Sr^{2+} и Ba^{2+}, чем соответствующих комплексов 1:1. Другой интересной особенностью является смещение равновесия аддукта в сторону окси-

иминового таутомера за счет электроноотнимающего действия катиона краун-металла на атом азота амина.

Реакции *ана*-изомеров с аминами была использована для синтеза мономеров на основе *пери*-арилоксихинонов (Схема 11С) [95]. *Пери*-арилоксихинон **68** имеет две феноксигруппы в *пери*-положении. Обработка соответствующего *ана*-изомера аммиаком и первичными аминами приводит к замещению только одной феноксигруппы, однако продукты представляют собой *ана*-изомеры соответствующих 6-замещенных нафтаценхинонов [58]. Последние по-прежнему фотохромны и образуют *пара*-изомеры при облучении видимым светом. Эта стратегия позволяет синтезировать мономеры *ана*-**69a**,**b** на основе *пери*-арилоксихинонов. Интересно, что авторам [95] не удалось полимеризовать их свободнорадикальной сополимеризацией с гептаном и метилметакрилатом соответственно. Вероятно, превращение *ана*-**69a**,**b** в соответствующие *пара*-изомеры могло бы помочь преодолеть эту проблему.

1.3.3 Гибриды *пери*-арилоксихинонов с функциональными молекулами

Производные хинона, включая 1,4-бензохинон, представляют большой интерес для применения в химии материалов благодаря своим уникальным окислительно-восстановительным свойствам [131 , 132]. Branda и соавторы получили серию производных *пери*-арилоксихинонов и порфиринов для управления фотоиндуцированным переносом электрона с целью разработки устройств памяти с неразрушающим считыванием информации. Они синтезировали ковалентные диады **70**, содержащие фотопереключаемые *пери*-арилоксихиноны, присоединенные через фениленовые или бензамидные линкеры к *мезо*-положению тетрафенилпорфирина (Рисунок 24А) [133]. Эти соединения не были фотохромны, скорее всего, из-за тушения возбужденного состояния в результате процесса переноса электрона/энергии от возбужденного *пери*-арилоксихинона к порфирину. Учитывая легкость окисления порфирина – и восстановления *пери*-арилоксихинона - наблюдаемое явление не является неожиданным и наблюдалось для гибридов азобензол-порфирин [134].

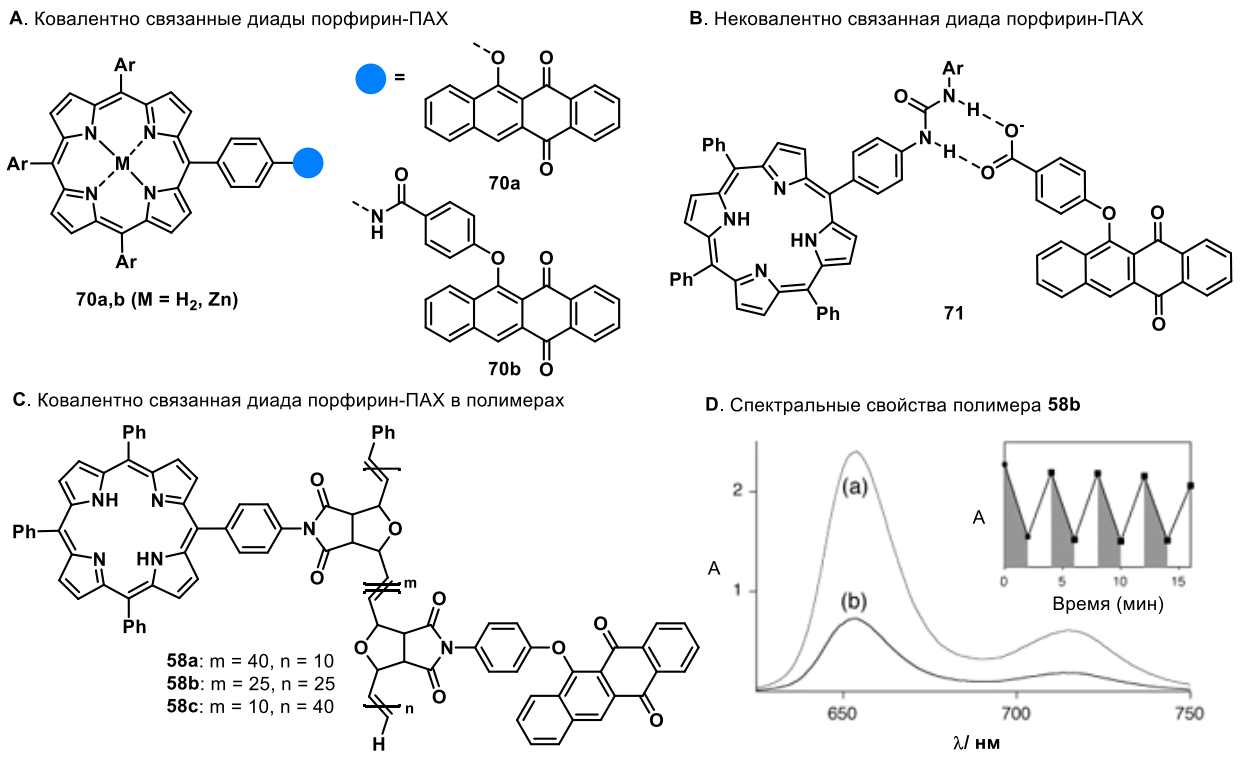


Рисунок 24. Гибридные молекулы порфирин-*пери*-арилоксихинон: ковалентно связанные (A), нековалентно связанные (B), ковалентно связанные в полимере (C). Спектры люминесценции **58b** до (a) и после облучения УФ светом (D). Модуляция флуоресценции при попеременном облучении УФ/видимым светом (на вставке).

Чтобы уменьшить негативное влияние порфирина на фотохромизм *пери*-арилоксихинона, был разработан нековалентный гибрид **71** [114]. Карбоксильная группа фотохрома показала сильное нековалентное взаимодействие с фргаментом мочевины порфирина с образованием супрамолекулярного комплекса (Рисунок 24B). Как обсуждалось выше, циклическая вольтамперометрия показывает, что *ана*-изомер является лучшим акцептором электронов по сравнению с *пара*-изомером *пери*-арилоксихинона. Расчеты свободной энергии фотоиндуцированного переноса электрона также показали, что перенос электрона с порфирина на *ана*-изомер является более энергетически выгодны процессом. Было показано, что люминесценция порфирина гасится фотогенерируемым *ана*-изомером гораздо эффективнее, что интерпретируется как следствие более благоприятного переноса электрона/заряда.

Было описано эффективное фотопереключение сополимеров *пери*-арилоксихинона и порфирина в твердом состоянии (Рисунок 24C) [109]. В отличие от ковалентно связанных диад **70**, полимеры продемонстрировали фотохромные

характеристики, предположительно благодаря более длинному и жесткому линкеру, разделяющему два типа функциональных фрагментов, что уменьшает фотоиндуцированный перенос электрона. Однако тушение все еще было возможно, что позволяло регулировать интенсивность флуоресценции (Рисунок 24D).

Различия в электроноакцепторных способностях между изомерами *пери*-арилоксихинонов были использованы для управления внутримолекулярным переносом электронов с помощью УФ облучения и координации ионов металлов [86]. Диада **61** содержит 6-фенокси-5,12-нафтаценхинон, связанный с электронодонорной тетратиафульваленовой (TTF) группой через цепь гекса(этиленгликоля) (Рисунок 25A). По данным электронной спектроскопии и циклической вольтамперометрии взаимодействие между фрагментами TTF и *пери*-арилоксихинона в **61** было незначительным как для *пара*-, так и для *ана*-изомеров, и диада демонстрировала фотохромные характеристики, характерные для *пери*-арилоксихинонов (Рисунок 25B). Добавление ионов металлов (Pb^{2+}, Sc^{3+}, Zn^{2+}) к раствору **61** практически не приводило к изменению спектра поглощения. Однако в присутствии ионов металлов *ана*-**61** образовывал комплекс с длинноволновым максимумом поглощения около 790 нм (Рисунок 25C), соответствующий катион-радикальному состоянию ($TTF^{\bullet+}$), обнаруженному методом спектроскопии электронного спинового резонанса (Рисунок 25D). Добавление ионов металлов облегчает восстановление фрагмента *пери*-арилоксихинона, как показала циклическая вольтамперометрия. На основании этих данных авторы предположили, что координация гекса(этиленгликоля) и иона металла приводит к уменьшению расстояния, что облегчает внутримолекулярный перенос электронов.

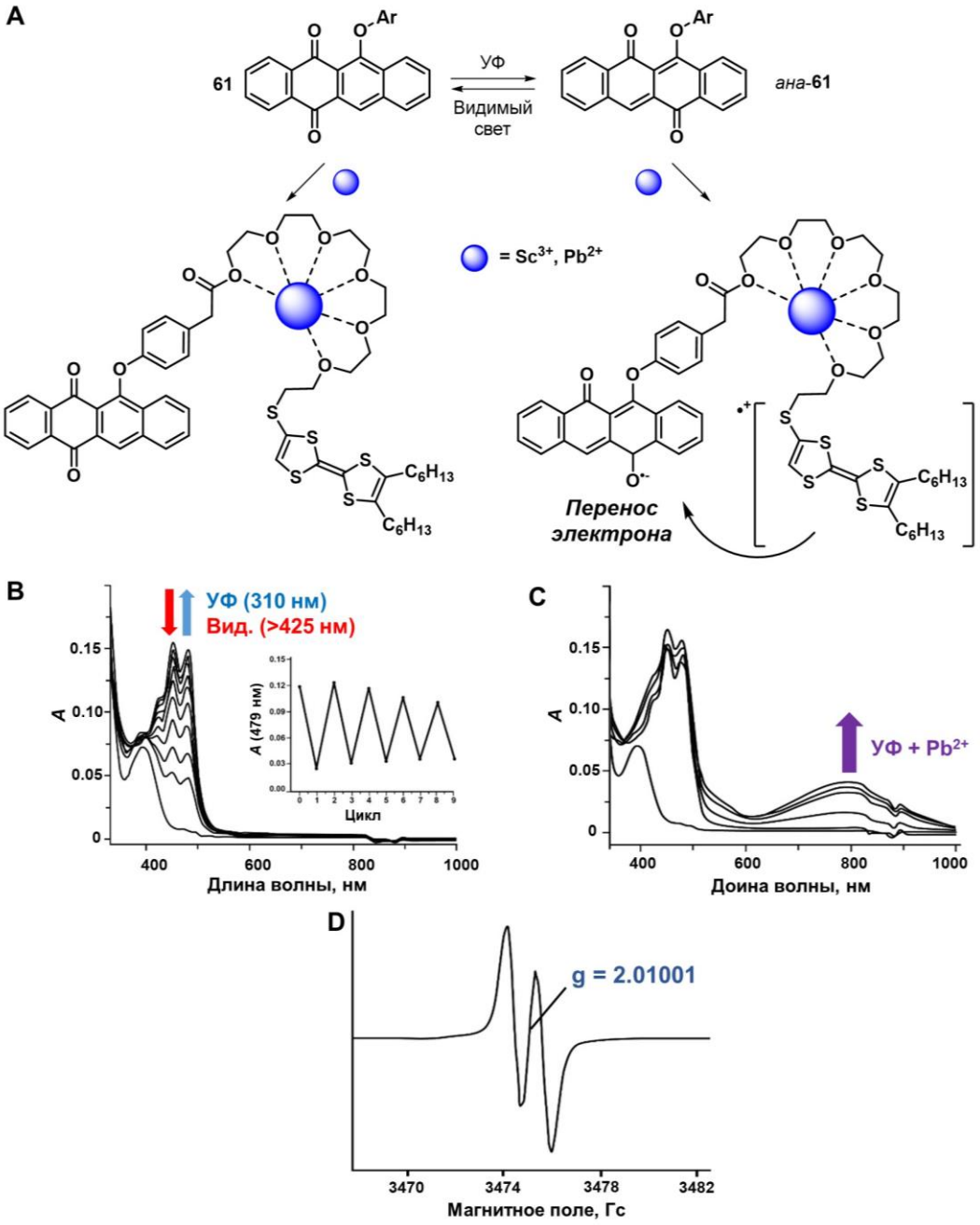


Рисунок 25. Контроль внутримолекулярного переноса электрона с помощью УФ облучения и координации ионов металлов в диаде *пери*-арилоксихинон-TTF (A). Спектральные изменения **61** при облучении УФ/видимым светом (B). Спектры поглощения **61** после УФ облучения с последующим добавлением солей металлов (C). ЭПР спектр *ана*-**61** в присутствии Pb^{2+} (D).

1.3.4 Мультифотохромные системы

Молекулы, содержащие два и более фотохромных фрагмента, называются мультифотохромными [135, 136]. Интерес к таким системам вызван возможностью

конструирования молекул, существующих в более чем двух состояниях, переход между которыми осуществляется светом разных длин волн, термически или другими воздействиями.

Первым гибридным *пери*-арилоксихиноном был **72a**, содержащий азобензол в качестве мигрирующей группы (Рисунок 26A) [62]. При УФ облучении **72a** наблюдались значительные изменения в поглощении. Сравнение спектральных изменений с другими *пери*-арилоксихинонами (Рисунок 4) позволяет предположить, что заметная полоса при 352 нм в спектре **72a** связана с азобензольным фрагментом, а ее превращение в полосу с синим смещением напоминает процесс *E/Z*-изомеризации в азобензольном фрагменте [137]. Необратимая реакция с аммиаком показала образование соответствующего *ана*-изомера с конверсией 16% в ФСС (Рисунок 7). Таким образом, в этой системе наблюдались оба процесса, арилотропия и *E/Z*-изомеризация. Аналогичные результаты были получены для аналогов **72b-d** с различными заместителями в *пара*-положении [138].

Branda и соавторы изучали гибридную молекулу на основе *пери*-арилоксихинона и диарилэтена (Рисунок 26B) [139]. Как упоминалось выше, оба семейства фотопереключателей обладают схожими свойствами, включая положительный фотохромизм и термически стабильные фотоизомеры. Важно отметить, что полосы поглощения этих двух хромофоров достаточно разделены, чтобы быть способными вызывать селективную циклизацию диарилэтена (**73o** → **73c**) и рециклизацию (**73c** → **73o**) под действием света с длинами волн 313 нм и >557 нм, соответственно. Управление этой молекулярной системой светом разной длины волны позволило реализовать переключатели, существующие в четырех состояниях, селективно переключаемых светом.

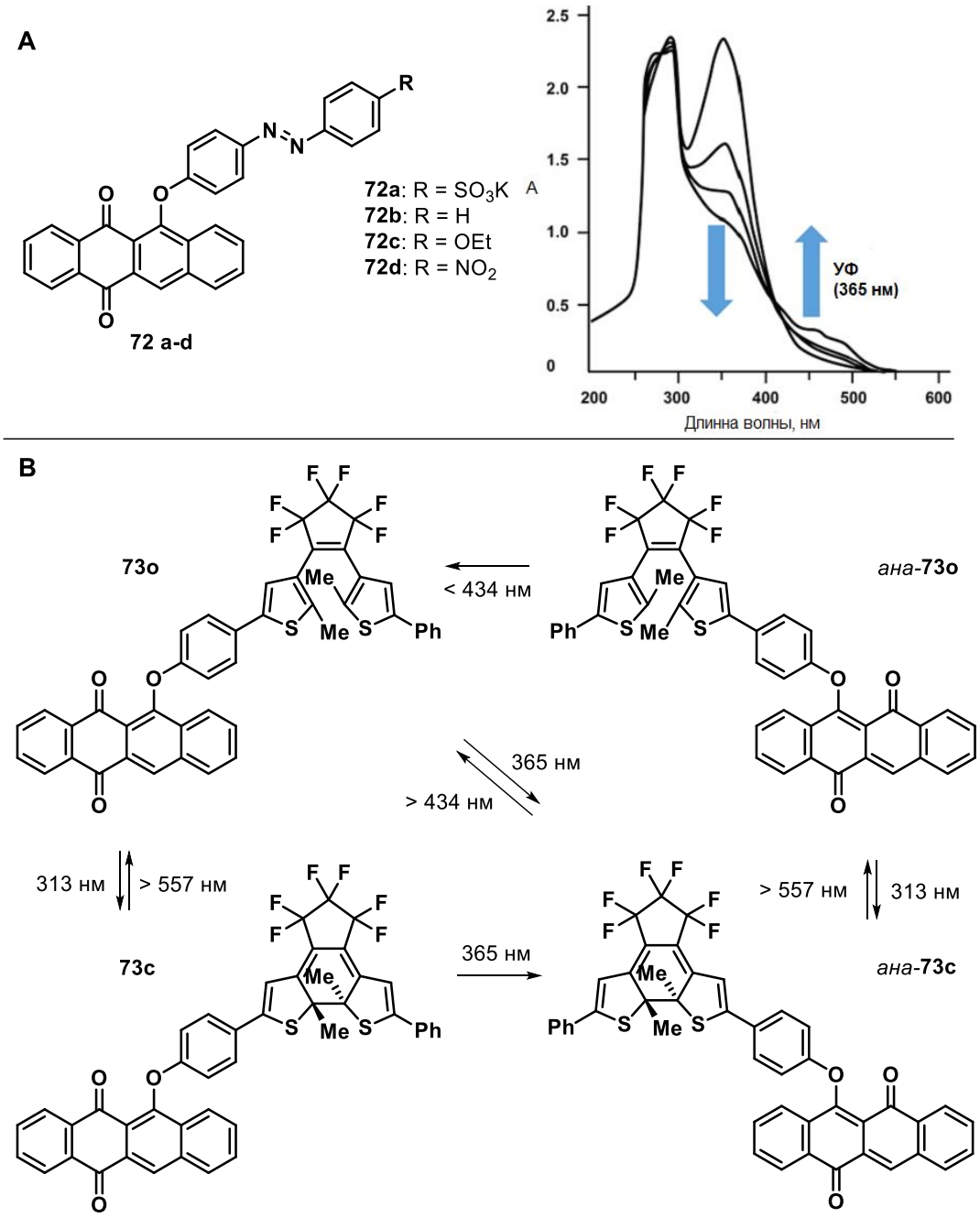


Рисунок 26. Мультифотохромные системы на основе *пери*-арилоксихинонов. Гибриды с азобензолом и спектральные изменения при облучении **72a** в ДМСО УФ светом (365 нм) (А). Переключение диады *пери*-арилоксихинон/диарилэтилен (В).

1.3.5 Интерфейсные материалы

Willner и соавторы разработали золотые электроды на основе *пери*-арилоксихинонов как новый тип чувствительных интерфейсных материалов [140, 141]. *Пери*-арилоксихинона **74** был ковалентно связан с золотыми электродами через цистаминовые линкеры (Рисунок 27А) [141]. Чтобы избежать плохо определенных

окислительных свойств в результате неплотной упаковки, была создана жесткая монослойная сборка путем дополнительной обработки поверхности 1-тетрадеканетиолом. Удивительно, но только электрод в *пара*-положении был электрохимически активен с хорошо выраженным квазиобратимым востановительным пиком при -0.62 В. Эффективная фотоизомеризация монослоя достигалась УФ облучением (340 нм < λ < 360 нм). Было доказано, что ФСС облученного монослоя является практически количественным. Циклическая вольтамперограмма показывает только фоновый ток электролита (Рисунок 27B). Таким образом, *ана*-конфигурация электрода является электрохимически неактивной. Облучение видимым светом привело к восстановлению исходных окислительно-восстановительных свойств. Фотопереключение можно было провести не менее 10 циклов без деградации. Поскольку перенос электронов часто связан с переносом протонов, неудивительно, что окислительно-восстановительные свойства монослойного электрода оказались чувствительными к pH. При увеличении pH наблюдался отрицательный сдвиг окислительно-восстановительной кривой, который объяснялся протонно-связанным восстановлением **74** внутри монослоя с участием двух электронов и двух протонов.

Окислительно-восстановительные свойства интерфейса были использованы для разработки электрокаталитической системы, запускаемой светом (Рисунок 27C) [142]. Первичный окислительно-восстановительный процесс **74** был объединен с ферментативной реакцией, а именно, электрохимическим восстановлением нитрат-анионов, катализируемым нитрат-редуктазой (NR). На первом этапе электрохимически восстановленный **74** способствовал электрохимическому восстановлению *N,N′*-дибензил-4,4′-бипиридиния (BV). Последний, в свою очередь, участвовал в ферментативном восстановлении и активации восстановления нитрата → нитрита. Фотоизомеризация *пери*-арилоксихинона приводила к полному предотвращению восстановления BV и деактивации каталитического цикла.

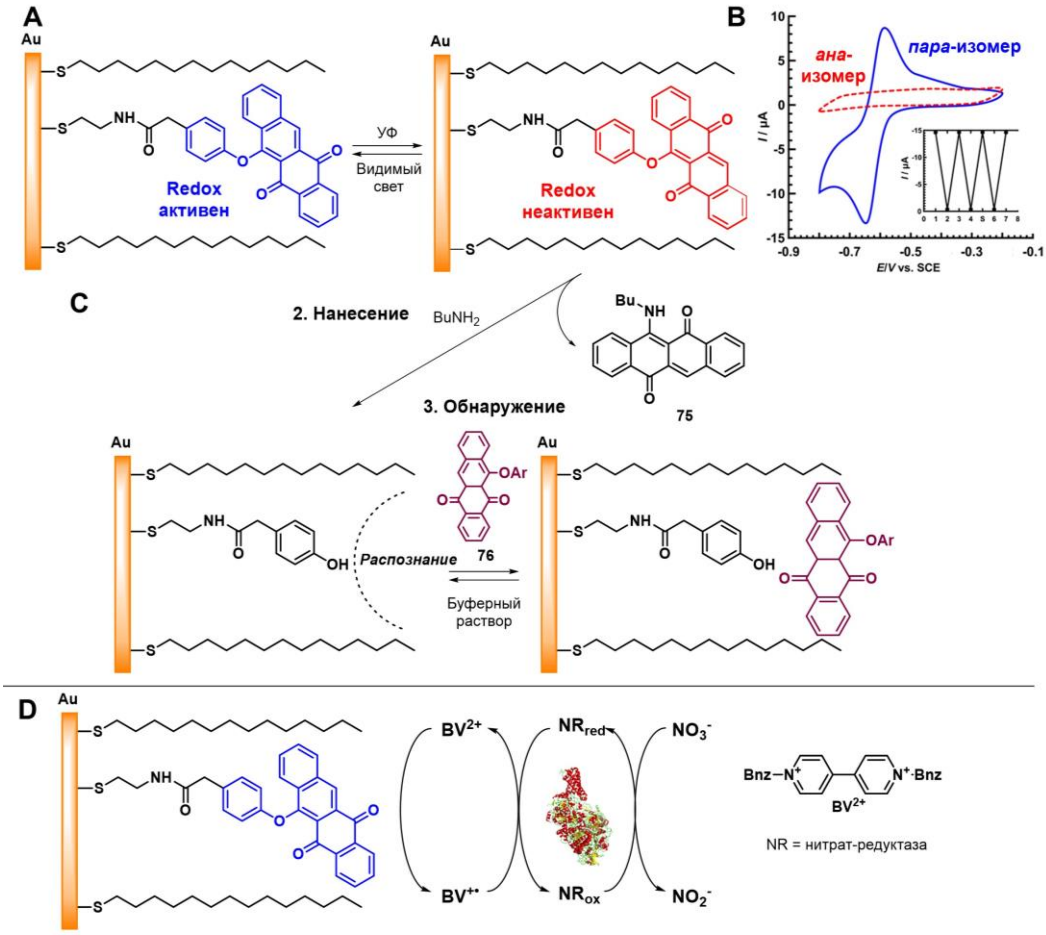


Рисунок 27. Электро- и фотоактивный электрод на основе *пери*-арилоксихинона. Фотопереключение (A) и циклическая вольтамперометрия различных состояний и множественное фотопереключение (на вставке) (B). Создание участков молекулярного распознавания в монослоях и распознавание молекулы *пери*-арилоксихинона (C). Участие фотоактивных электродов в каскадном биокаталитическом процессе (D).

Монослои на основе *пери*-арилоксихинона, собранные на золотых электродах, были использованы для разработки материалов с «впечатанными» участками молекулярного распознавания (Рисунок 27D) [143, 144]. Обработка предварительно облученных электродов нуклеофильным реагентом (*n*-бутиламином) привела к удалению молекул на основе хинона из монослоя в виде 6-(бутиламино)тетрацен-5,11-диона (Рисунок 27C). В то же время фенольная часть исходной молекулы *пери*-арилоксихинона сохранялась на поверхности золота. Отщепление молекулы хинона можно рассматривать как процесс «отпечатывания». При этом на поверхности остается участок распознавания, представляющий собой относительно большую

полость с дополнительной фенольной гидроксильной группой на «дне». Было обнаружено, что молекула **76** хорошо координируется с этим участком, образуя относительно стабильный комплекс, что было подтверждено с помощью циклической вольтамперометрии и микрогравиметрического анализа. Ассоциация оказалась обратимой, поскольку в чистом буферном растворе молекулы снова диссоциируют. Было показано, что распознавание является селективным, поскольку добавление ряда антрахинонов, нафтохинонов, бипиридиниевых соединений вместо **76** не приводило к детектируемым супрамолекулярным взаимодействиям «хозяин-гость».

1.4 Синтез *пери*-арилоксихинонов

К настоящему времени, как показано выше, было получено большое количество фотохромных *пери*-арилоксихинонов с различными ароматическими циклами, начиная от простых антрахинонов и заканчивая более сложными аннелированными системами, включающими гетероциклы и различные заместители. Несмотря на такое структурное разнообразие, основные синтетические маршруты довольно просты и следуют одной общей стратегии (Схема 12). Так, исходными материалами для *пери*-арилоксихинонов всегда являются ароматические хиноны или их аналоги, имеющие уходящую группу (Cl, Br, NO_2) в *пери*-положении. Последняя замещается арилоксигруппой, при этом соседние карбонильные группа способствуют нуклеофильному замещению. Вытеснение обычно осуществляется путем нагревания антрахинонового субстрата либо в расплавленном феноле, либо в растворенном полярном апротовом растворителе (ДМСО, ДМФА, сульфолан) в присутствии основания (NaOH, KOH, K_2CO_3).

Схема 12. Общий синтетический подход для молекул *пери*-арилоксихинонов.

пара-**ПАХ**

1.5 Заключение

Фотохромизм *пери*-арилоксихинонов основывается на обратимой миграции арильной группы на карбонил с образованием *ана*-хинона под действием УФ света. Обратная миграция индуцируется облучением видимым светом. Фотохромное превращение *пери*-арилоксихинонов имеет следующие особенности:

1) **Термическая бистабильность.** Имеющиеся *качественные* данные указывают на то, что фотогенерируемые *ана*-изомеры термически стабильны и не возвращаются (или возвращаются очень медленно) в исходное состояние в темноте.

2) **Химическая чувствительность.** Фотогенерируемые *ана*-изомеры взаимодействуют с нуклеофильными реагентами (вода, спирты, амины) с образованием фотохимически неактивных аддуктов.

3) **Переключение в твердом состоянии.** Фотоактивность *пери*-арилоксихинонов сохраняется в твердом состоянии, включая кристаллы и полимеры.

4) **Модуляция электронных свойств**. *Пери*-арилоксихиноны характеризуются значительным изменением окислительно-восстановительных свойств и уровней граничных молекулярных орбиталей при фотопереключении.

Механизм фотоизомеризации *пери*-арилоксихинонов, исследованный с помощью время-разрешенных методов и квантово-химических расчетов, заключается в неадиабатической миграции фенила через триплетный бирадикальный спироциклический комплекс. На основе этого класса фотохромов были разработаны фотоактивируемые сенсоры, системы с управляемым переносом электрона, люминесцентные полимеры, мультифотохромные системы и электроды с фотоуправляемыми свойствами.

На сегодняшний день остается нерешенным ряд вопросов, касающихся реакционной способности и строения *пери*-арилоксихинонов:

1) В литературе практически отсутствуют данные об использовании спектроскопии ЯМР для изучения фотохромизма производных нафтаценхинона. Почти не изучено влияние заместителей в мигрирующей арильной группе на важные фотохромные характеристики, такие как молярные коэффициенты экстинкции, квантовые выходы фотореакций, конверсия в фотостационарном состоянии, а также термическая и гидролитическая стабильность.

2) Нет данных о взаимодействии *ана*-изомеров *пери*-арилоксихинонов с фенолами. Исследование реакций *ана*-изомеров с этими нуклеофильными агентами может дать новую информацию о реакционной способности *пери*-арилоксихинонов.

3) Молекулярная структура *пери*-арилоксихинонов практически не изучалась методом рентгеноструктурного анализа. Структура *ана*-изомеров также не изучалась данным методом.

* * *

Данная работа посвящена решению данных задач и получению новых данных о структуре и реакционной способности *пери*-арилоксихинонов как перспективного класса фотопереключаемых соединений.

ГЛАВА 2. Реакционная способность и строение *пери*-арилоксихинонов (обсуждение результатов)

Структура работы представлена на Рисунке 28. В первой части описан синтез новых фотохромных производных нафтаценхинона. Во второй части работы описаны результаты исследования фотохромных свойств *пери*-арилоксихинонов. В третьей части исследовано взаимодействие производных антрахинона и нафтаценхинона с фенолами в роли нуклеофильных агентов. В последней, четвертой части изучена молекулярная структура ряда *пери*-арилоксихинонов.

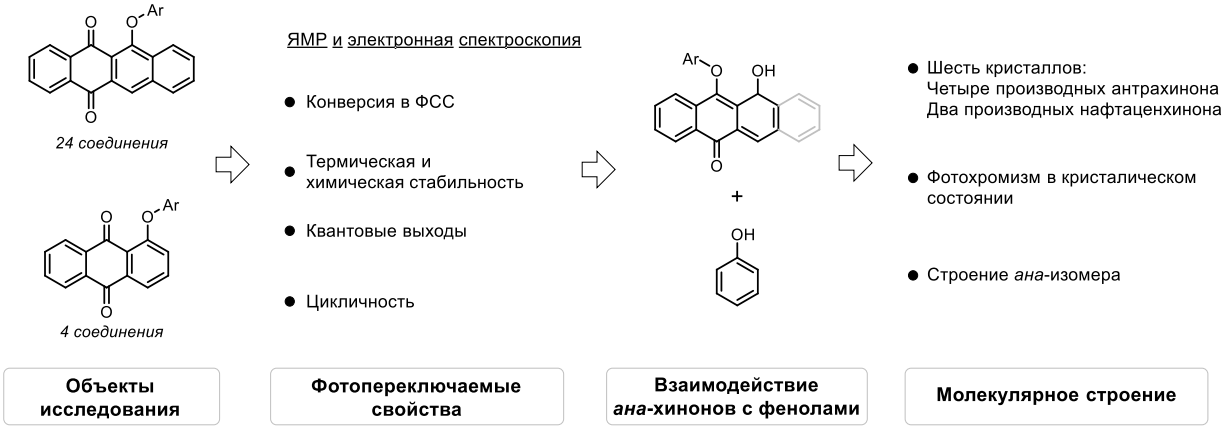


Рисунок 28. Структура работы.

Объекты исследования в диссертационной работе можно разделить на две группы. Первая группа – это ранее описанные производные антрахинона (Рисунок 29), синтезированные в группе Л. С. Клименко (Югорский государственный университет). Вторую группу составляют производные нафтаценхинона, синтезированные в данной работе.

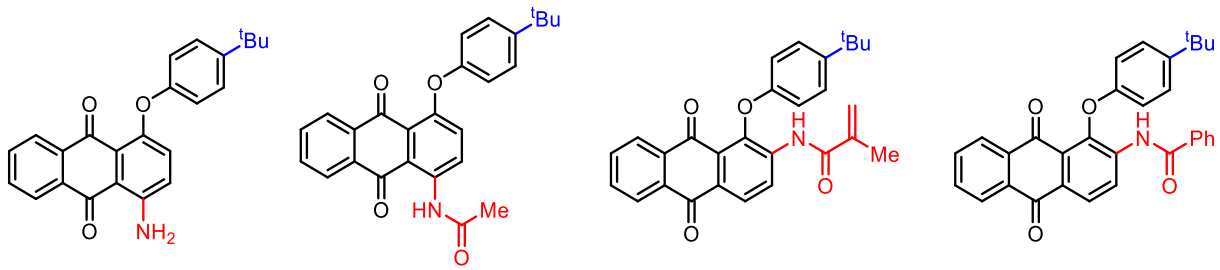
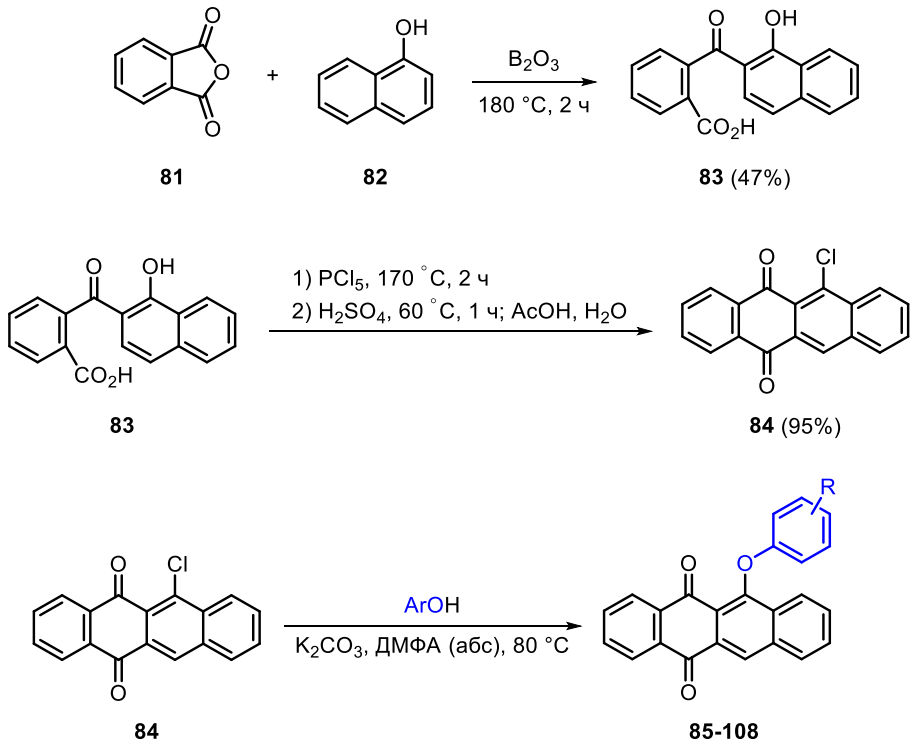


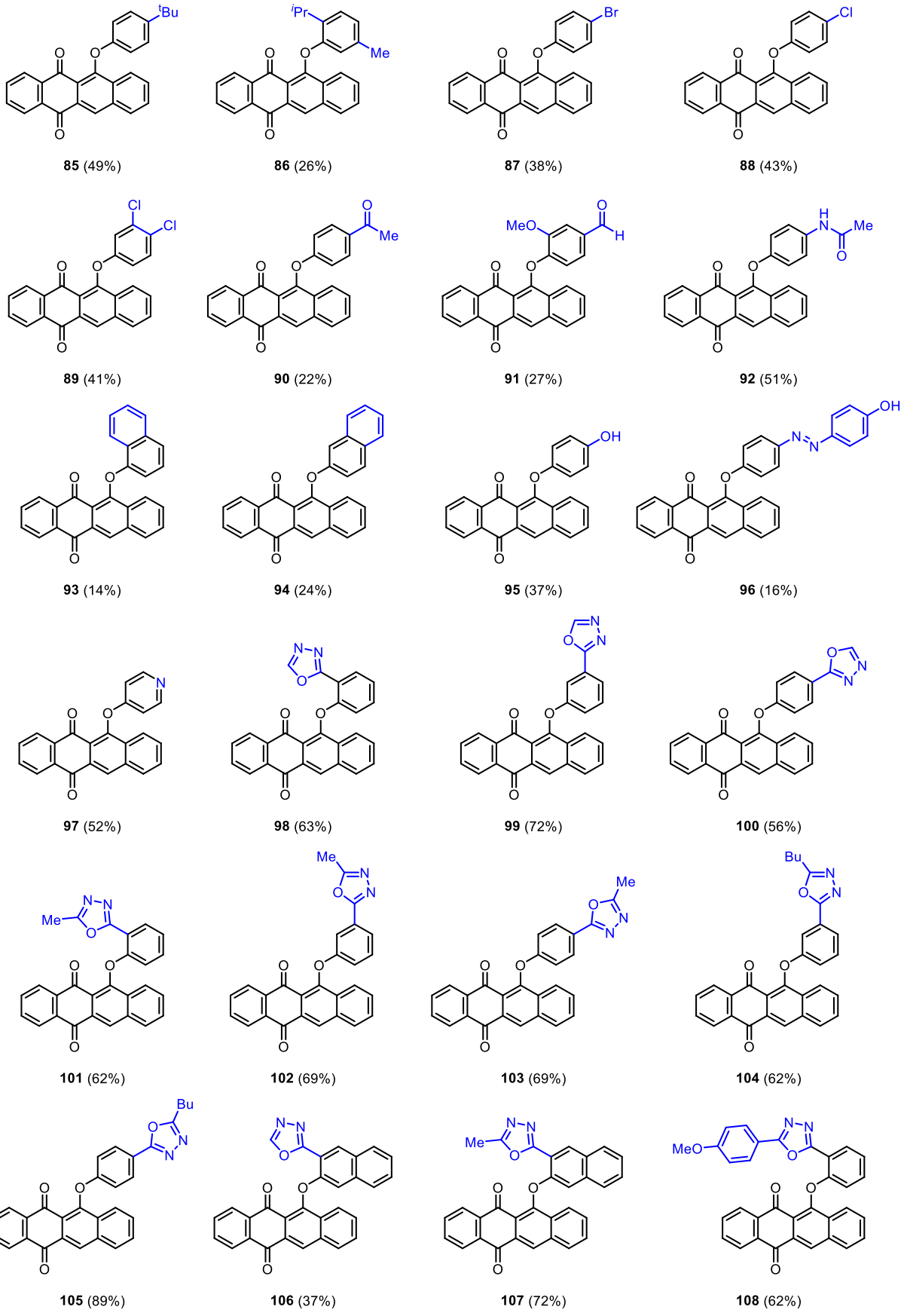
Рисунок 29. Производные *пери*-арилоксихинонов на основе антрахинона.

2.1 Синтез *пери*-арилоксихинонов

Синтез производных *пери*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона с заместителями различного строения в мигрирующей арильной группе проводился с использованием модифицированной методики [88]. Исходными соединениями были фталевый ангидрид **81** и 1-нафтол **82**, из которых получали промежуточную кислоту **83** при нагревании с оксидом бора (III) с выходом 47% (Схема 13). Циклизацию кислоты **83** на первой стадии проводили с пентахлоридом фосфора с последующей обработкой избытком серной кислоты с получением 6-хлортетрацен-5,12-дион **84**. Модификация литературной методики [88], заключающаяся в использовании двухкратного избытка серной кислоты и изменения способа очистки, позволила увеличить выход **84** с 80% до 95%. Целевые *пери*-арилоксихиноны получали взаимодействием **84** с фенолами различного строения в сухом ДМФА в присутствии K_2CO_3 в качестве основания [115]. Структуры полученных продуктов приведены на Рисунок 30. Продукты выделяли без использования колоночной хроматографии с выходами от 14% до 86% в виде желтых или оранжевых порошков, охарактеризованных ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопией и масс-спектрометрией. Соединения **86**, **88-94**, **96-108** описаны впервые.

Схема 13. Синтез производных *пери*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона.





85 (49%) **86** (26%) **87** (38%) **88** (43%)

89 (41%) **90** (22%) **91** (27%) **92** (51%)

93 (14%) **94** (24%) **95** (37%) **96** (16%)

97 (52%) **98** (63%) **99** (72%) **100** (56%)

101 (62%) **102** (69%) **103** (69%) **104** (62%)

105 (89%) **106** (37%) **107** (72%) **108** (62%)

Рисунок 30. Строение синтезированных соединений.

Структура продуктов **85** и **108** была подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа (см. раздел 2.4). Это первые примеры рентгеноструктурного анализа фотохромных *пери*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона, ранее сообщалось о молекулярной структуре одного производного антрахинона [83]. Для соединения **103**, а также соединения на основе анатрахинона **80**, проведено полное соотнесение сигналов ЯМР ^{1}H и ^{13}C, выполненное с использованием двумерных методик COSY, NOESY, HSQC, HMBC. Результаты соотнесения приведены на Рисунке 31 и в приложении.

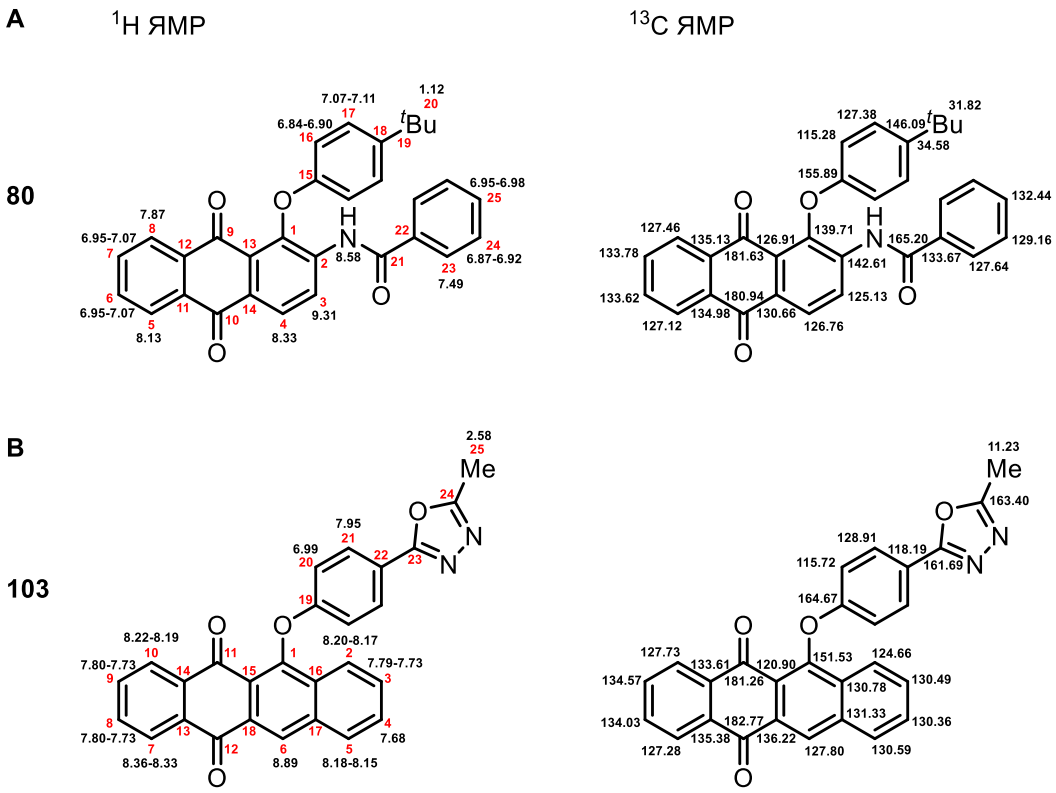


Рисунок 31. Соотнесение сигналов ^{1}H и ^{13}C ЯМР производного антрахинона **80** (A) и производного нафтаценхинона **103** (B).

Отдельно рассмотрим структуры **95** и **96**, синтезированные из гидрохинона и 4,4'-дигидроксиазобензола. Наличие двух гидроксильных групп делает возможным образование продукта двойного нуклеофильного замещения. Однако, в обоих случаях был выделен только продукт однократного замещения. Выходы оказались невелики, 37% и 16% для **95** и **96**, соответственно. Строение обоих продуктов было доказано с помощью спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения. Интегрирование сигналов, а также сходство ^{1}H ЯМР спектров

96 и соединения с оксадиазольным фрагментом **103** подтверждают, что **96** имеет только один фрагмент нафтаценхинона (Рисунок 32).

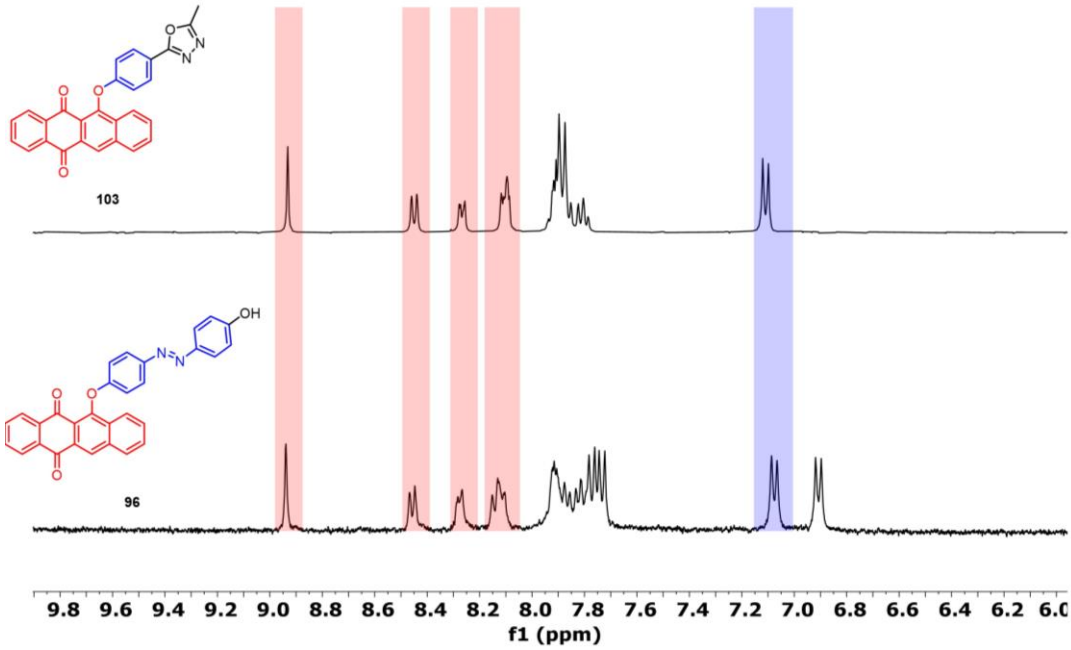


Рисунок 32. Сравнение спектров ^{1}H ЯМР для **96** и **105** (ДМСО-d_6).

2.2 Фотохромные свойства *пери*-арилоксихинонов

Важнейшими параметрами фотохромной молекулы являются спектральные свойства исходного соединения и его фотоиндуцированного изомера (максимумы полос поглощения и молярные коэффициенты экстинкции), квантовые выходы прямой и обратной реакций, конверсия в фотостационарном состоянии ФСС, а также термическая стабильность и усталостная устойчивость (способность выдержать множество циклов изомеризации). В данной части работы эти характеристики изучены для ряда *пери*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона, что позволило выявить корреляции между строением и свойствами данного класса фотохромов.

2.2.1 Спектральные свойства

Фотопереключение полученных *пери*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона изучалось с использованием электронной и ЯМР спектроскопии. На Рисунке 33 (справа) показан фотохромизм соединения **85**, содержащего в мигрирующей группе остаток *трет*-бутила. Исходная форма обладает максимумом поглощения при λ_{max} = 413 нм (растворитель – дихлорметан). При облучении УФ светом (λ^{ex} = 365 нм) наблюдается появление полосы поглощения с тонкой колебательной структурой в области 450-500 нм, за которую отвечает *ана*-**85**. Этот процесс наблюдался также с помощью спектроскопии ЯМР ^{1}H (Рисунок 33, слева). Облучение раствора **85** УФ светом в $CDCl_3$ привело к появлению нового набора сигналов, принадлежащего фотогенерируемому продукту *ана*-**85**. Характерным является сильнопольный сдвиг синглета H^6 с 8.8 м.д. до 8.2 м.д. при изомеризации. Максимальная конверсия (фотостационарной 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 (конверсия при этом, согласно данным спектроскопии ЯМР, не меняется).

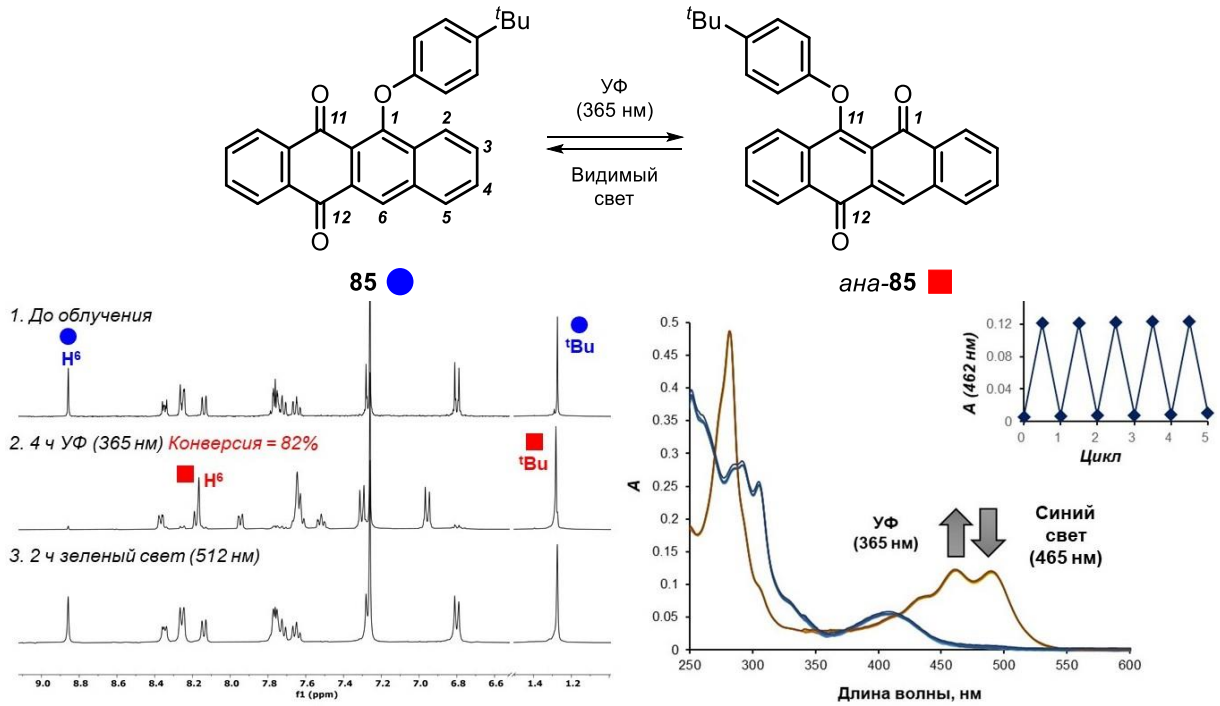


Рисунок 33. Фотопереключение **85**. Спектры ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, $c \approx 10^{-2}$ М) и поглощения (CH_2Cl_2, $c \approx 10^{-5}$ М) после облучения УФ (λ_{ex} = 365 нм) и видимым (λ_{ex} = 465 или 512 нм) светом.

Обратная реакция превращения *ана*-**85** в исходную форму **85** протекает при облучении синим (λ_{ex} = 465 нм) или зеленым (λ_{ex} = 512 нм) светом с количественным выходом. Согласно данным спектроскопии ЯМР после одного цикла изомеризации продукты деградации фотохрома отсутствуют. Проведение пяти циклов изомеризации в разбавленном растворе, как видно из данных электронной спектроскопии (Рисунок 33) также не приводит к изменению конверсии.

Сходная спектральная картина наблюдалась для всех синтезированных *пери*-арилоксихинонов за исключением соединений **96** и **97** (см. далее). В частности, заместители в мигрирующей арильной группе не оказывают влияния на положение максимумов полос поглощения *пери*-арилоксихинонов. Это можно продемонстрировать на примере *пери*-арилоксихинона **108**, аналога **85** с дополнительным оксадиазольным заместителем в *орто*-положении мигрирующего арила (Рисунок 34). Максимумы полос поглощения и конверсия в ФСС (76% против 82%) остались практически неизменными.

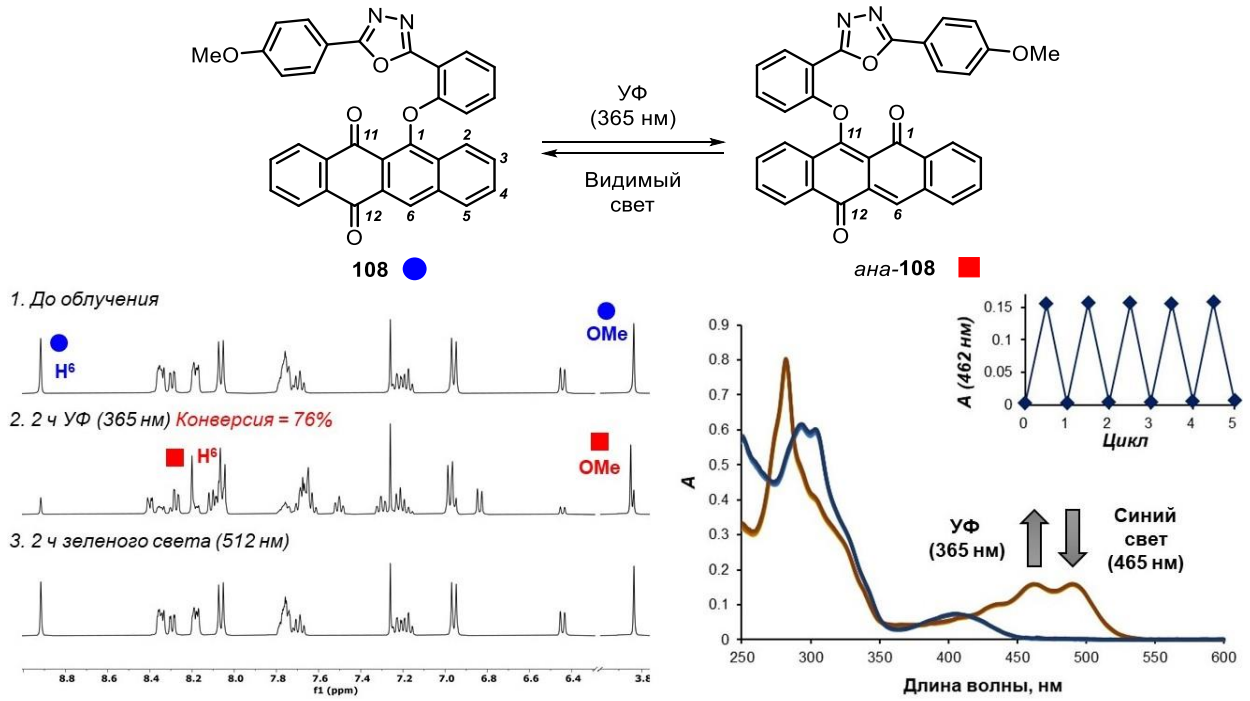


Рисунок 34. Фотопереключение **108**. Спектры ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, $c \approx 10^{-2}$ М) и поглощения (CH_2Cl_2, $c \approx 10^{-5}$ М) после облучения УФ (λ_{ex} = 365 нм) и синим светом (λ_{ex} = 465 нм).

Исключениями из синтезированных соединений являлись соединение **97**, содержащее остаток пиридина в качестве мигрирующей арильной группы, и производное азобензола **96**. Первый *пери*-арилоксихинон был фотохимически

инертен и не образовывал новых продуктов при облучении УФ светом. Возможно, причина этого связана с природой ключевого спироциклического интермедиата (см. раздел II.2), в частности, с гашением возбужденного триплета остатком пиридина другой молекулы. Косвенным подтверждением этого является ЯМР эксперимент по облучению *пери*-арилоксихинона **80** в присутствии известного [145] гасителя триплетных состояний, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (DABCO, 1 эквивалент, дейтерированный толуол). Даже продолжительное облучение УФ светом (365 нм) не приводило к появлению *ана*-изомера, в отличие от эксперимента без присутствия амина (о фотохромных свойствах соединения **80** см. раздел 3.3.2).

Гибридный *пери*-арилоксихинон **96** содержит в своем составе фрагмент азобензола, т.е. в одной молекуле объединены два фотохрома: *пери*-арилоксихинон, отвечающий за арилотропию, и азобензол, отвечающий за *E/Z* – изомеризацию [17]. Схожая по структуре молекула была получены ранее Fang и соавторами [62], однако природа фотоактивности не была изучена. Известно,что термодинамически более стабильным изомером азобензолов является *E*-форма. Облучение *E*-**96** УФ светом (λ_{ex} = 365 нм) привело к изменению спектра поглощения (Рисунок 35). Наблюдается образование характерной для *ана*-изомеров полосы в области 450-500 нм, при этом происходит значительное изменение спектра в УФ области. Дальнейшее облучение синим светом (λ_{ex} = 465 нм) приводит к исчезновению характерной полосы в видимой области, что говорит об арилотропии с образованием исходного изомера. При этом спектр в УФ области не возвращается в исходное состояние. Интересно, что новое облучение УФ и видимым светом приводит к восстановлению спектра. Это позволило нам предположить, что первоначальное облучение *E*-**96** приводит как к миграции арильной группы, так и к *E*-/*Z*-изомеризации. Однако, последующее облучение видимым светом приводит только к изомеризации посредством арилотропии, тогда как азобензольный фрагмент остается в *Z*-конфигурации.

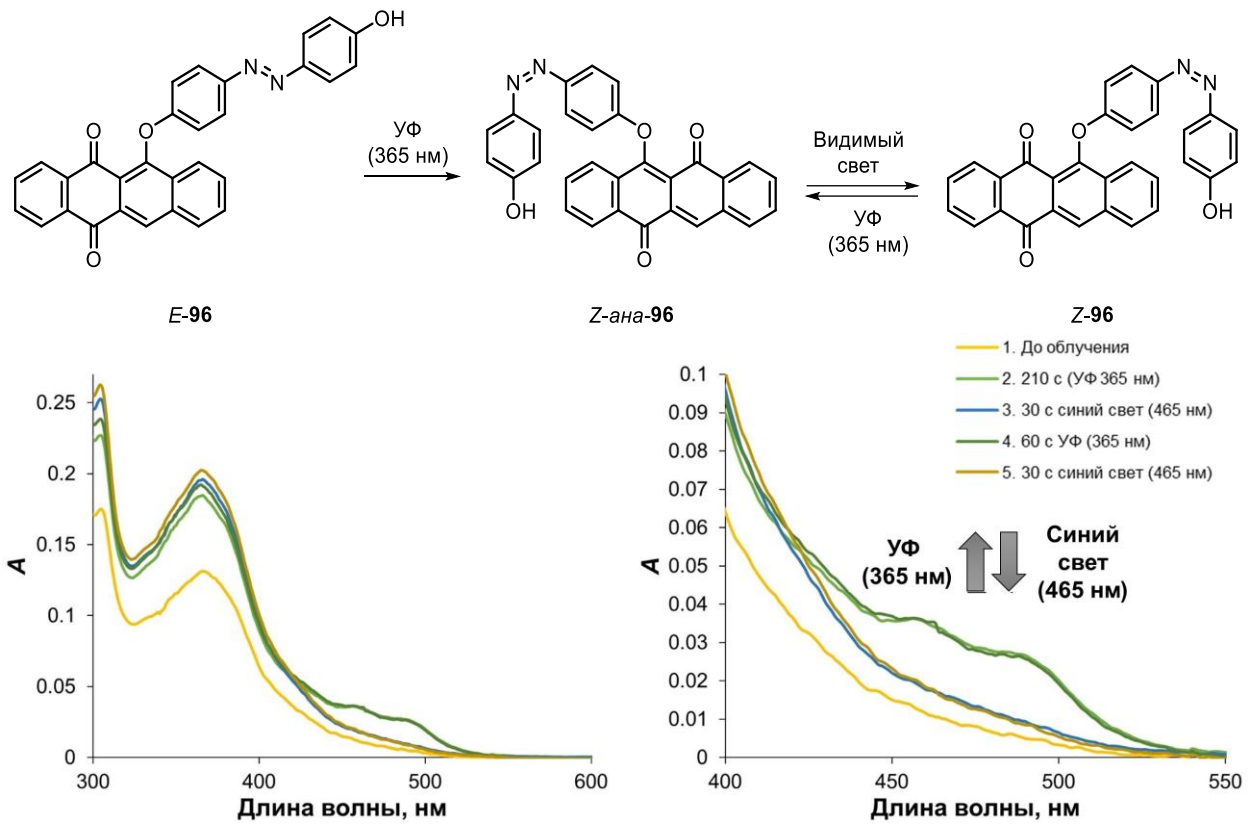


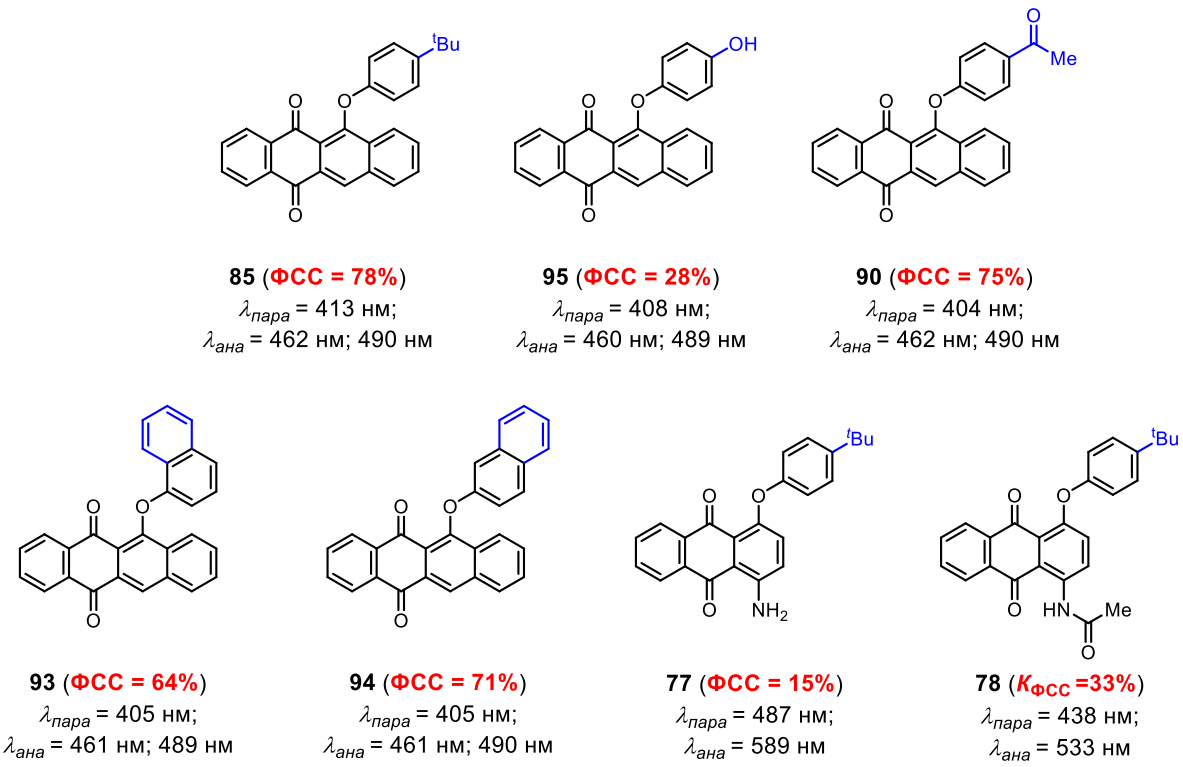
Рисунок 35. Спектры поглощения *E*-**96** в CH_2Cl_2 до и после облучения УФ (λ_{ex} = 365 нм) и синим светом (λ_{ex} = 465 нм).

2.2.2 Фотостационарное состояние

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

Для соединения **85** величина конверсии в ФСС, определенная с помощью спектроскопии ЯМР ^{1}H, составила 78% (Рисунок 36), что является довольно высокой величиной, сопоставимой с большинством известных диарилэтенов [151]. Введение гидроксильной группы 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 обратных реакций, соответственно [39]). Замена фенильной группы на α- и β-нафтильные также приводит к понижению конверсии до 64% (1-нафтил) и 71% (2-нафтил). Аналогичный эффект был зафиксирован для соединений **106** и **107**, дополнительно замещенных фрагментом оксадиазола (в обоих случаях конверсия составила 62%).



85 (**ФСС = 78%**)
$\lambda_{пара}$ = 413 нм;
$\lambda_{ана}$ = 462 нм; 490 нм

95 (**ФСС = 28%**)
$\lambda_{пара}$ = 408 нм;
$\lambda_{ана}$ = 460 нм; 489 нм

90 (**ФСС = 75%**)
$\lambda_{пара}$ = 404 нм;
$\lambda_{ана}$ = 462 нм; 490 нм

93 (**ФСС = 64%**)
$\lambda_{пара}$ = 405 нм;
$\lambda_{ана}$ = 461 нм; 489 нм

94 (**ФСС = 71%**)
$\lambda_{пара}$ = 405 нм;
$\lambda_{ана}$ = 461 нм; 490 нм

77 (**ФСС = 15%**)
$\lambda_{пара}$ = 487 нм;
$\lambda_{ана}$ = 589 нм

78 (**$K_{ФСС}$ =33%**)
$\lambda_{пара}$ = 438 нм;
$\lambda_{ана}$ = 533 нм

Рисунок 36. Конверсии в ФСС ряда *пери*-арилоксихинонов.

Введение аминогруппы в положение 4 антрахинона (соединение **77**) приводит к фотохрому с низким значением конверсии в ФСС (15%). Это связано с образованием возбужденного состояния с переносом заряда, что, как известно для диарилэтенов, снижает квантовый выход изомеризации [146]. Ацилирование аминогруппы (соединение **78**) приводит к повышению конверсии до 33%, что, очевидно, связано с уменьшением донорной способности атома азота. Этот эффект хорошо заметен при анализе спектров поглощения этих соединений при облучении УФ светом (Рисунок 37). Для соединения **78** полоса поглощения *ана*-изомера имеет большую интенсивность.

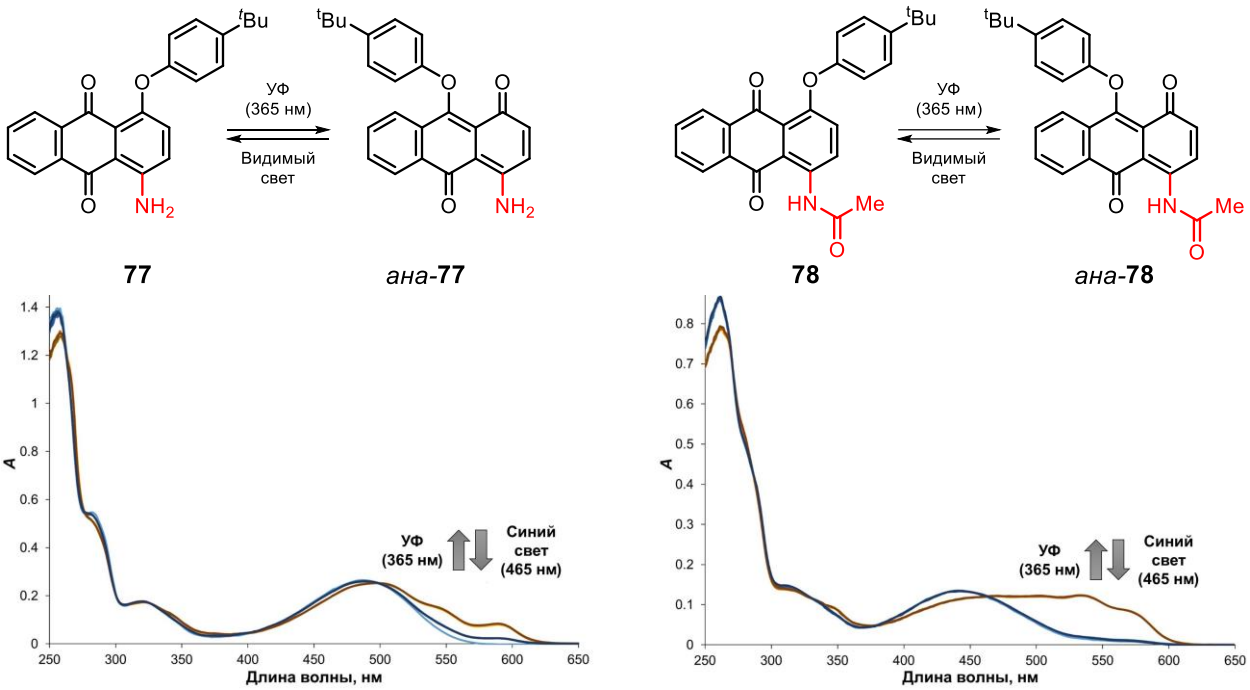


Рисунок 37. Спектральные изменения производных антрахинона **77** и **78** в CH_2Cl_2 (*c* ≈ 10^{-5} М) при облучении УФ (λ_{max} = 365 нм) и видимым светом (λ_{max} = 465 нм).

2.2.3 Усталостная устойчивость

Как было показано с использованием электронной спектроскопии (Рисунки 33 и 34), процесс фотоизомеризации *пери*-арилоксихинонов можно провести на протяжении 5 циклов в разбавленном растворе дихлорметана без заметной деградации. Однако более надежным методом обнаружения побочных процессов при фотоизомеризации органических соединений является спектроскопия ^{1}H ЯМР. В данной работе многократное переключение производных нафтаценхинона было впервые изучено с помощью данного метода. На Рисунке 38 представлены результаты эксперимента по последовательному облучению **85** УФ и видимым светом в $CDCl_3$ (всего семь циклов). Было зафиксировано постепенное образование продукта гидролиза *ана*-изомера, соединения **110**, имеющего характерный пик гидроксильной группы около 14.6 м.д. Аналогичные результаты были получены для производных нафтаценхинона **86** – **94**. Наличие следов воды в растворителе не является единственным фактором, обуславливающим химическую нестабильность *ана*-**85**. Было обнаружено, что пропускание хлористого водорода также ускоряет процесс гидролиза. Например, при выдерживании *ана*-**85** 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 **110** 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 **85** и его аналогов.

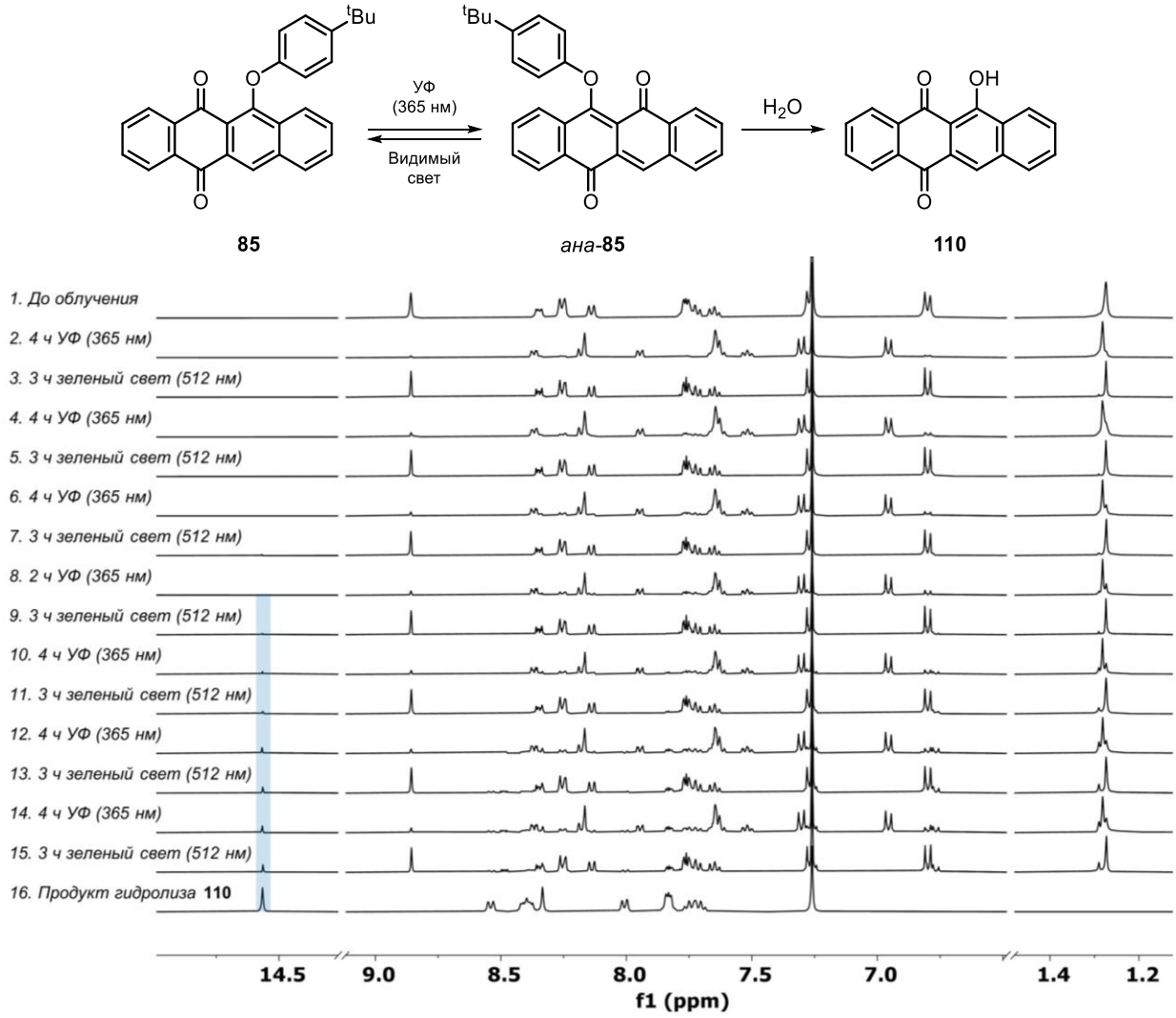


Рисунок 38. Многократное фотопереключение (7 циклов) производного нафтаценхинона **85** в $CDCl_3$ (c = 2.1·10^{-2} М) УФ (λ_{ex} = 365 нм) и видимым светом (λ_{ex} = 512 нм) в присутствии кислорода воздуха.

Для увеличения химической стабильности *ана*-изомеров *пери*-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.

Нами была получена серия производных нафтаценхина с оксадиазольным фрагментом в *орто-*, *мета-* или *пара*-положениях мигрирующей фенильной группы **98-108** (Рисунок 30).

Действительно, многократное фотопереключение производного нафтаценхинона **98** в $CDCl_3$ не привело к образованию продуктов деградации (Рисунок 39). После 13 циклов арилотропии побочные продукты не наблюдались. В частности, не был зафиксирован гидрокси-замещенный нафтаценхинон **110** (отметим, что во время этих экспериментов в спектрах присутствовал пик воды при 1.6. м.д.). Аналогичная картина наблюдалась для производных нафтаценхинона **98-108**.

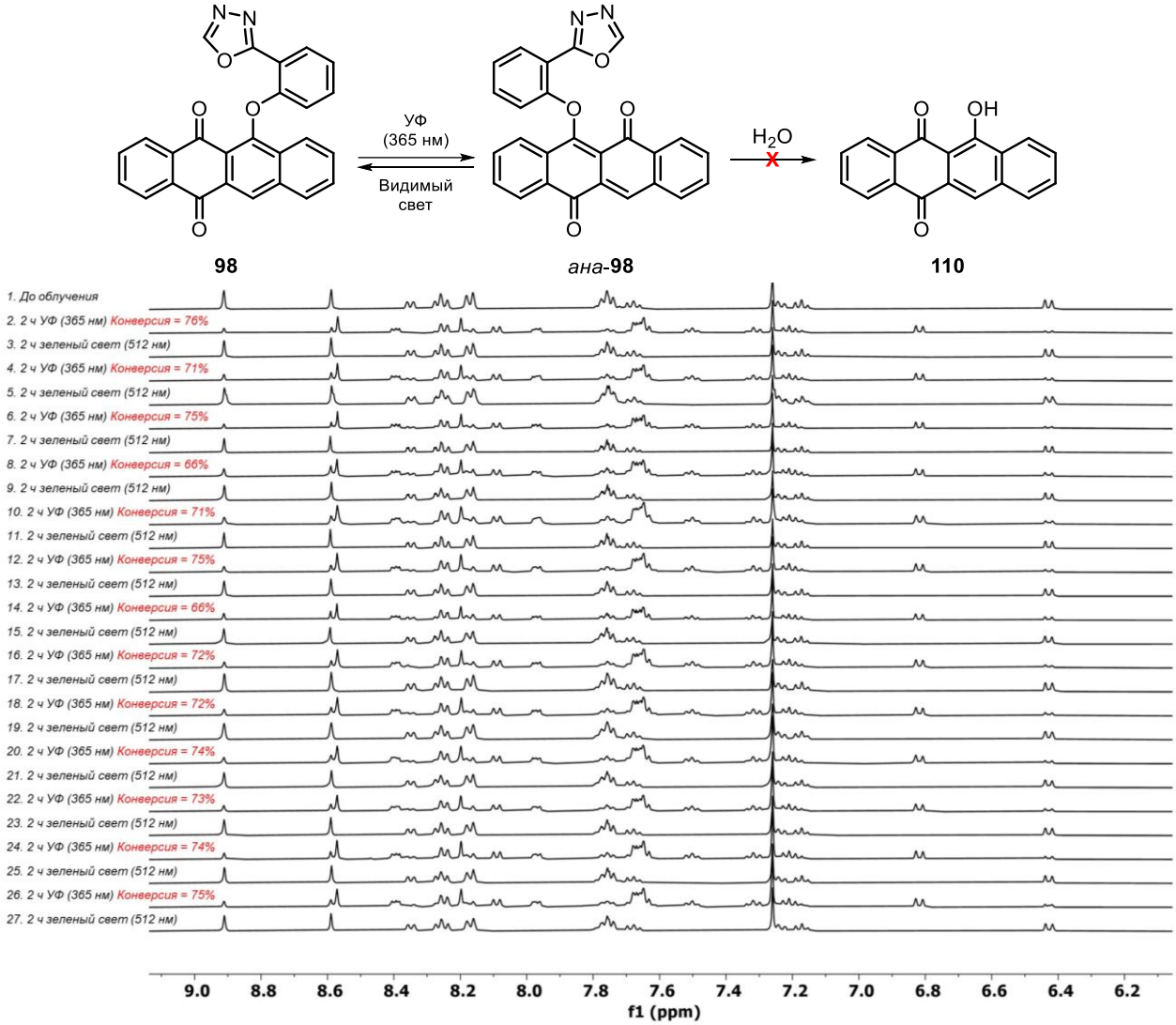


Рисунок 39. Многократное фотопереключение (13 циклов) производного нафтаценхинона **98** в $CDCl_3$ ($c = 1.4 \cdot 10^{-2}$ М) УФ (λ_{ex} = 365 нм) и видимым светом (λ_{ex} = 512 нм) в присутствии кислорода воздуха.

Переключение **103** в $(CD_3)_2CO$ и CD_3CN (использованы без дополнительной осушки) также проходило без образования побочных продуктов в течение пяти циклов (Рисунок 40). Такое поведение в неосушенных растворителях показывает, что производные нафтаценхинона действительно являются эффективными фотопереключателями. Тем не менее, следует отметить, что облучение **103** в $(CD_3)_2SO$, содержащем значительные примеси воды, на протяжении пяти циклов привело к заметному образованию продукта гидролиза.

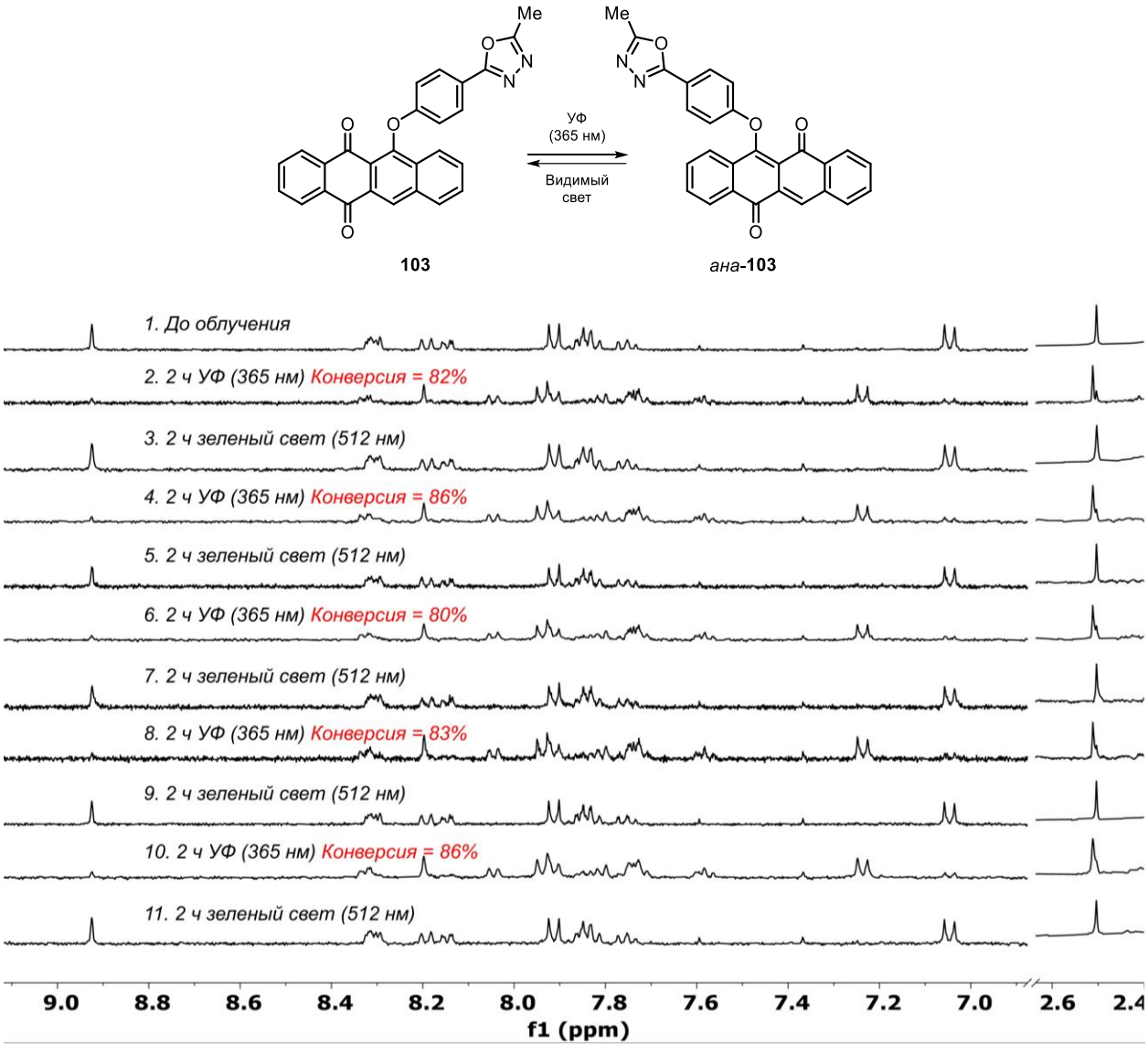


Рисунок 40. Многократное фотопереключение (5 циклов) производного нафтаценхинона **103** в CD_3CN (c = 1.16·10^{-2} М) УФ (λ_{ex} = 365 нм) и видимым светом (λ_{ex} = 512 нм) в присутствии кислорода воздуха.

2.2.4 Термическая стабильность *ана*-изомеров

В данном разделе обсуждается термическая стабильность *ана*-изомеров, связанная с их темновым превращением в исходные изомеры. Получение устойчивых к гидролизу фотохромов позволило оценить это свойство *пери*-арилоксихинонов. Для этого производное нафтаценхинона **103** облучали УФ светом (λ_{ex} = 365 нм) до достижения ФСС, а затем хранили в темноте в течение 1 месяца при комнатной температуре в присутствии кислорода воздуха (Рисунок 41). 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 **106** и **107**. Их *ана*-изомеры подвергались значительному гидролизу во время хранения в течение одиннадцати дней.

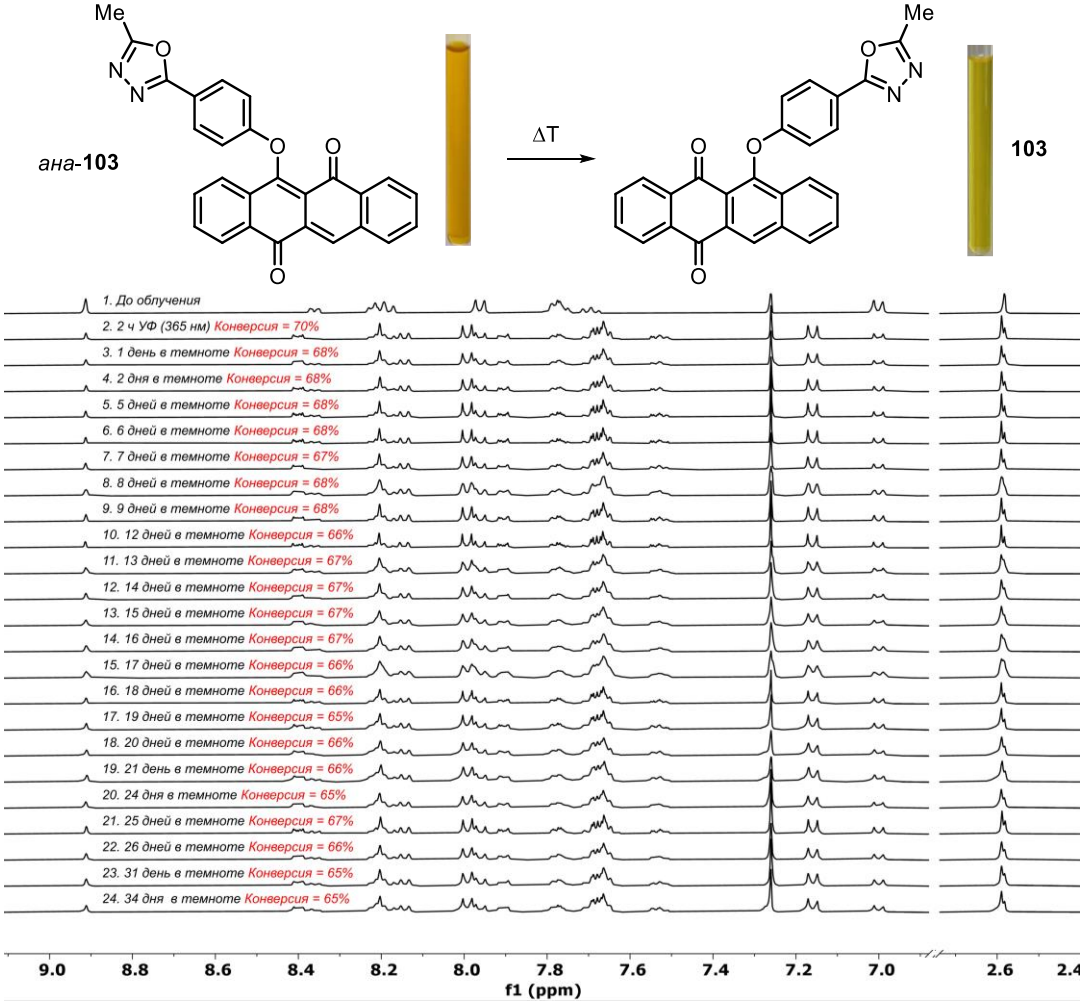


Рисунок 41. Термическая и химическая стабильность *ана*-**103** в $CDCl_3$ ($c \approx 10^{-2}$ М) в присутствии кислорода воздуха при 298 К.

В отличие от термически стабильных диарилэтенов [147, 148], 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*-**108** превращались в **108** в течение одиннадцати дней, Рисунок 42) 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 [149,150].

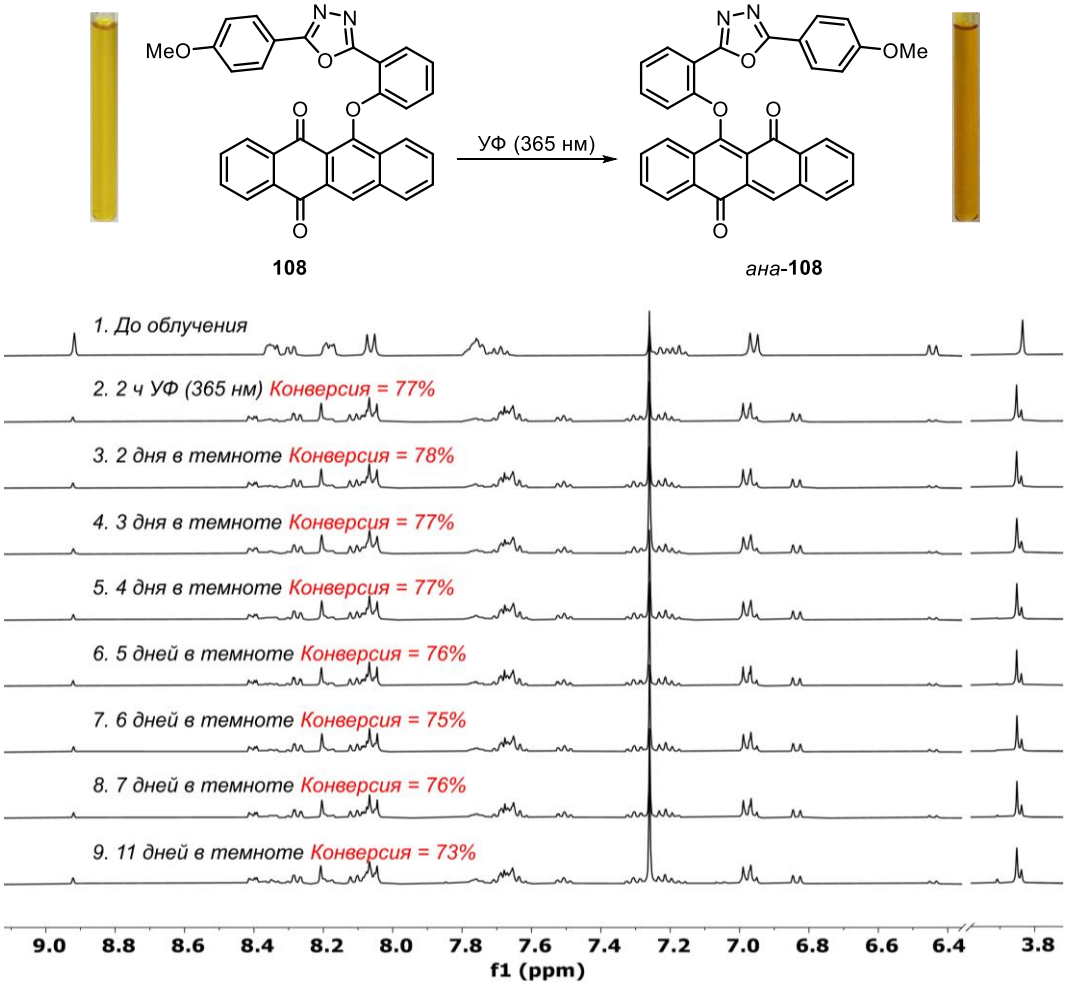


Рисунок 42. Термическая стабильность *ана*-**108** в $CDCl_3$ ($c \approx 10^{-2}$ М) в присутствии кислорода воздуха при 298 К.

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

Согласно расчетам, структура *ана*-**108** менее стабильна, чем **108** при ΔE_{ZPE} 9.8 ккал/моль. Термический процесс *ана*-**108** → **108** протекает как 1,5-сигматропная *O*,*O*'-миграция арильной группы. Было локализовано переходное состояние **TS**, и его структура представлена на Рисунке 43. Расстояния между мигрирующим атомом углерода и ближайшими двумя атомами кислорода почти равны (1.547 и 1.607 Å). Двугранный угол между плоскостями нафтаценхинона и мигрирующего арила составляет почти 90°, а диарилзамещенный оксадиазольный фрагмент сохраняет планарность, как и в случае **108** по результатам РСА.

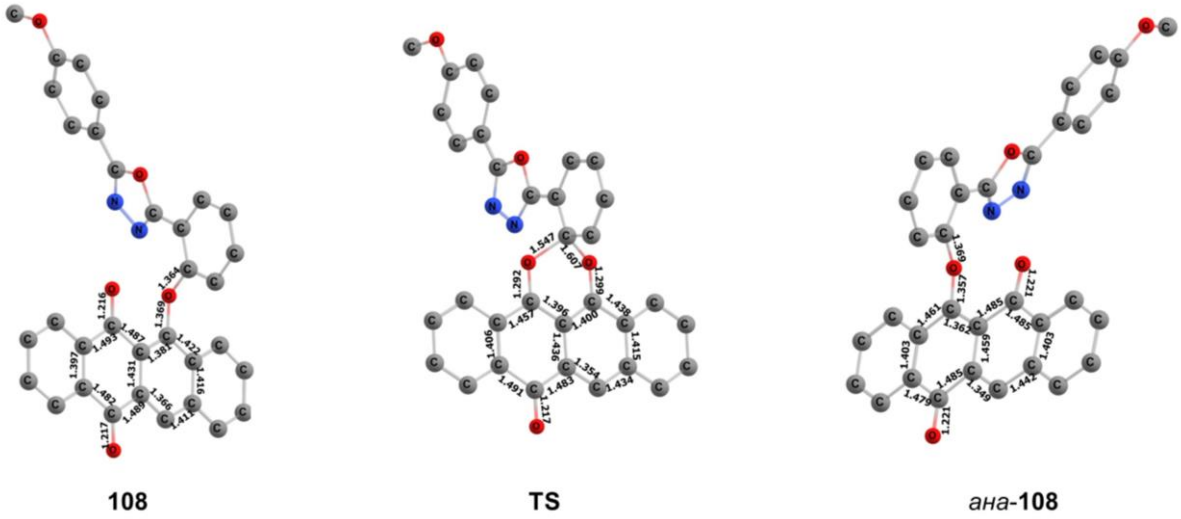


Рисунок 43. Геометрические параметры **108**, *ана*-**108** и переходного состояния **TS**, рассчитанные методом CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) PCM в дихлорметане. Атомы водорода не показаны, длины связей указаны в ангстремах.

Установлено, что барьер реакции *ана*-**108** → **108** составляет 28.0 ккал/моль (Рисунок 44). Это значение сопоставимо с аналогичными результатами для некоторых диарилэтенов [148, 151] и определяет значительную термическую стабильность производных нафтаценхинона.

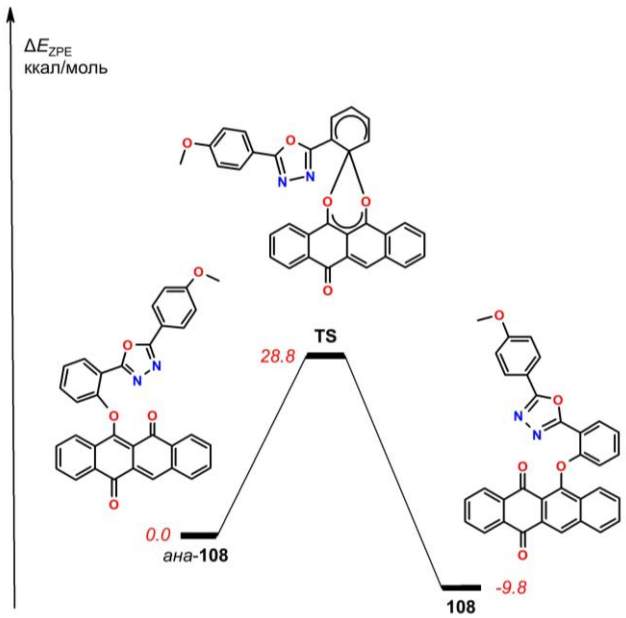


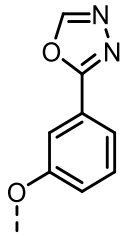
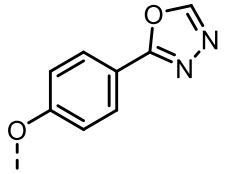
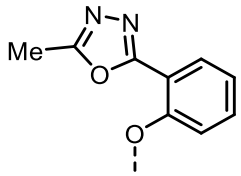
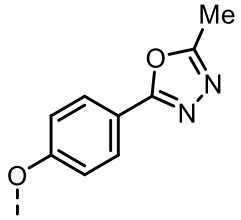
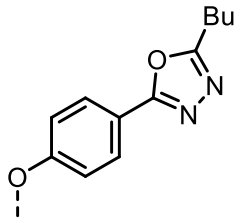
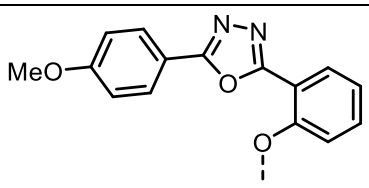
Рисунок 44. Энергетический профиль взаимопревращения *ана*-**108** и **108**.

2.2.5 Коэффициенты экстинкции и квантовые выходы

В отличие от положения максимумов полос поглощения, молярный коэффициент поглощения (ε) *пери*-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 6).

Для этих соединений самые низкие значения ε были получены для **99** с *мета*-положением группы оксадиазола. Изменение положения с *орто*- на *пара*- приводит к увеличению ε с 3700 до 5400 $M^{-1}см^{-1}$ для исходного изомера и с 8800 до 10000 $M^{-1}см^{-1}$ 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 $M^{-1}см^{-1}$ для соединений **103** и **105**. Введение *пара*-метоксифенильной группы в оксадиазольный фрагмент способствует увеличению коэффициента экстинкции *ана*-изомера до 21900 $M^{-1}см^{-1}$.

Таблица 6. Фотофизические свойства некоторых *пери*-арилоксихинонов.

№	Строение мигрирующего арила	Конверсия ФСС, %	λ_P^{max}, нм (ε, $M^{-1}см^{-1}$)[a]	λ_A^{max}, нм (ε, $M^{-1}см^{-1}$)[b]	Φ_{PA}[c]	Φ_{AP}[d]
99		94	405 (3700)	462 (8800), 490	0.31	0.15
100		73	406 (5400)	462 (10000), 490	0.24	0.21
101		78	409 (5700)	463 (8900), 491	0.24	0.27
103		70	407 (5700)	463 (17000), 489	0.15	0.16
105		69	406 (6200)	463 (18600), 490	0.13	0.12
108		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.

Квантовые выходы фотореакций (Φ) являются мерой эффективности фотохимических реакций. Ранее эти величины были измерены для ряда *пери*-

арилоксихинонов (Таблица 1). В нашей работе было исследовано влияние положения оксадиазольных заместителей на данную величину. Самое высокое значение квантового выхода прямой фотореакции Φ_{PA} было обнаружено для *мета*-замещенного **99**, которое соотносится с высокой конверсией в ФСС около 94% согласно спектроскопии ЯМР. Родственные *мета*-замещенные **102** и **104** 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 **100** (R = H), **103** (R = метил), **105** (R = бутил) эти величины снижаются, что соотносится с увеличением коэффициента экстинкции. Самое низкое значение Φ_{AP} было обнаружено для соединения **108** 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 **108**. В целом, измеренные квантовые выходы сопоставимы с литературными данными (Таблица 1).

2.3 Реакции фотогенерированных *ана*-хинонов с фенолами

В последнее десятилетие фотопереключатели получили свое применение в динамической ковалентной химии [152], которая управляет образованием и разрывом ковалентных связей с целью разработки разлагаемых, перерабатываемых и заживляемых материалов [153, 154, 155], а также платформ для доставки лекарств [156]. Обратимая фотоизомеризация позволяет временно активировать определенные функциональные группы, что открывает путь к динамической ковалентной системе, позволяющей осуществлять обмен фрагментами молекул (Рисунок 45). Возвращение переключателя в исходное состояние под действием света с другой длиной волны приводит к прекращению обмена и образованию системы с новым составом. Для реализации фотоконтролируемых динамических ковалентных систем были использованы различные семейства фотохромных соединений, включая диарилэтены [34,157,158], производные азобензолов [159] и ацилгидразонов [160].

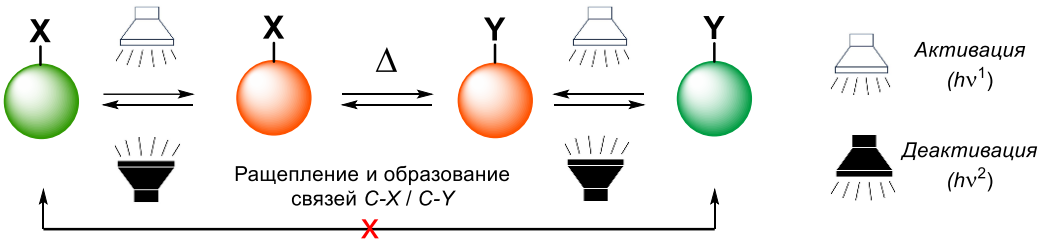


Рисунок 45. Контролируемое образование / расщепление ковалентных связей с использованием фотопереключателей.

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

2.3.1 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 (уровень PBE0 / 6-31G(d,p), обеспечивающий приемлемую точность при разумных затратах машинного времени [161]). Предполагаемыми продуктами присоединения 4-(*трет*-бутил)фенола ***п*-ТБФ** к *ана*-**85** и *ана*-**80** являются аддукты **115** и **111**, соответственно (Рисунок 46). Для обеих реакций, которые являются *окса*-реакциями Михаэля, удалось локализовать шестичленные переходные состояния. В случае производного нафтаценхинона, образующийся продукт обмена **115** менее стабилен, чем *ана*-**85** на 10.5 ккал/моль. В случае производных антрахинона, образующийся продукт **111** стабильнее *ана*-**80** на 1.1 ккал/моль. Барьер в случае производных антрахинона ниже, чем у производного нафтаценхинона на 6 ккал/моль.

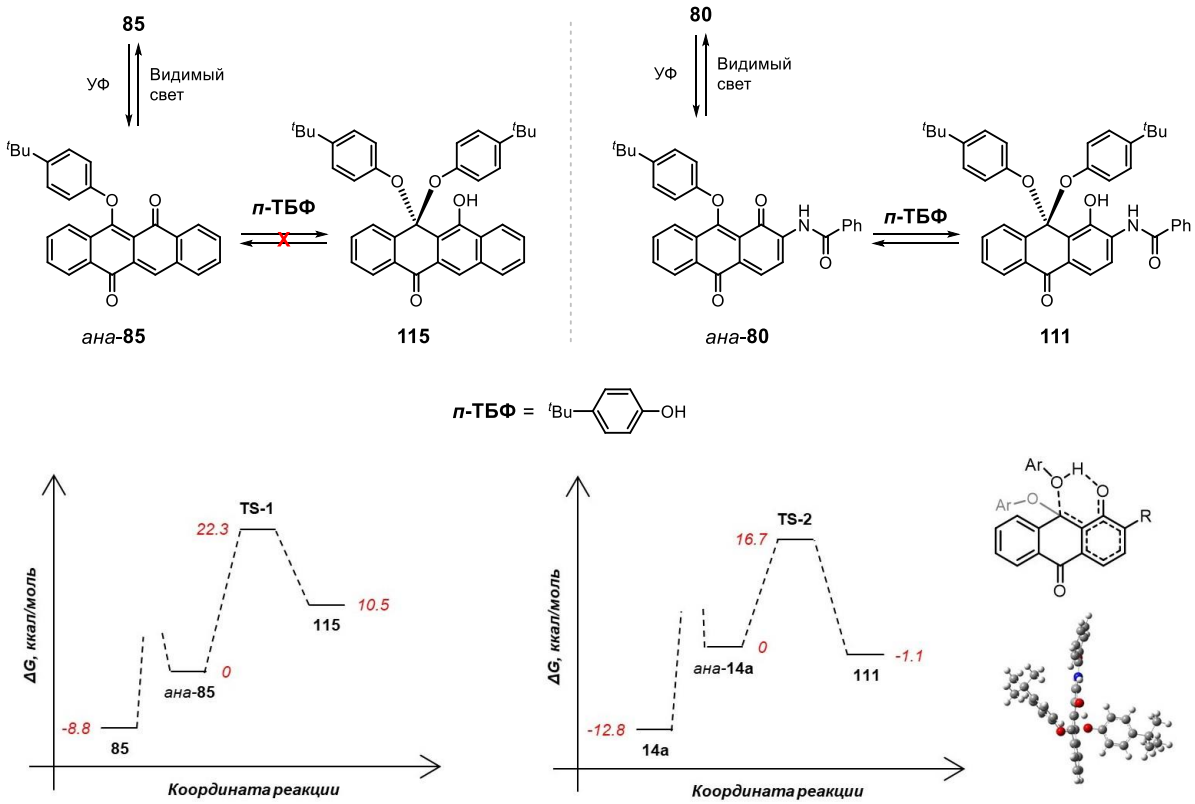


Рисунок 46. Результаты DFT расчетов взаимодействия *ана*-изомеров с фенолом.

Данные результаты говорят о том, что производные антрахинона должны вступать в более эффективное взаимодействие с фенолами, чем производные нафтаценхинона. Это следует как из меньшего энергетического барьера, так и термодинамической стабильности аддуктов. Проведение ЯМР экспериментов с **85** и *пара*-(*трет*-бутил)фенолом показало, что взаимодействие отсутствует, тогда как соединение **80** вступало в данную реакцию.

2.3.2 Фотопереключаемые свойства 80

Как типичный представитель семейства *пери*-арилоксихинонов, **80** проявляет положительный фотохромизм при облучении УФ светом (λ_{ex} = 365 нм) (Рисунок 47). В ходе этого процесса слегка желтый **80** (λ_{max} = 370 нм, ε = 12500 $M^{-1}см^{-1}$, растворитель – сухой дихлорметан) изомеризуется в красный *ана*-**80** (λ_{max} = 545 нм, ε = 6500 $M^{-1}см^{-1}$). Облучение зеленым светом (λ_{ex} = 512 нм) восстанавливает исходные спектры за счет количественного превращения *ана*-**80** обратно в **80**. Квантовый выход прямой и обратной фотореакций составил 0.12 и 0.03, соответственно. Переключение между **80** и *ана*-**80** можно было проводить не менее пяти раз в дихлорметане в присутствии кислорода воздуха с заметной потерей фотохромных свойств (около 10% из-за частичного гидролиза). Изомеризация привела к заметным изменениям в спектрах ^{1}H ЯМР (растворитель – сухой дейтерированный бензол). Потеря ароматичности и образование системы сопряженных π-связей привели к заметному смещению протонов NH и H^3, в то время как положение синглета *трет*-бутильной группы изменилось незначительно. Конверсия в фотостационарном состоянии при превращении **80** в *ана*-**80** после 3 ч облучения УФ светом (λ_{ex} = 365 нм) составила 81%, а облучение видимым светом (1.5 ч, λ_{ex} = 512 нм) привело к восстановлению исходного спектра и количественной обратной изомеризации в **80**.

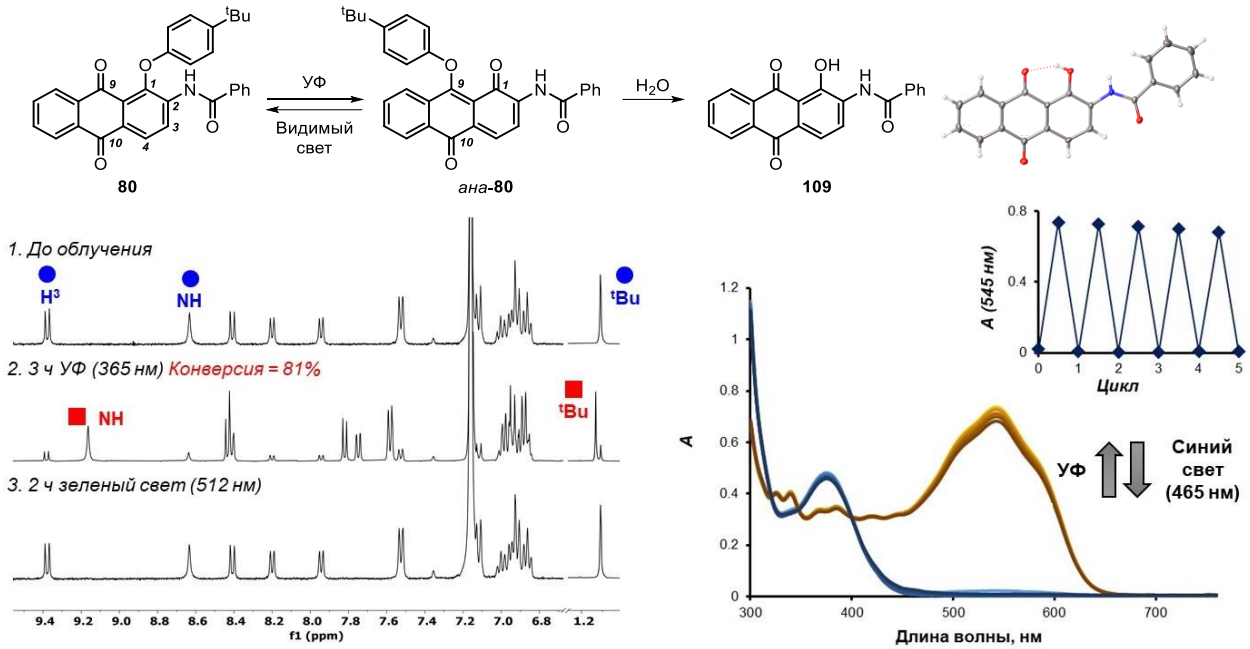


Рисунок 47. Фотопереключение **80** и молекулярная структура продукта гидролиза **109** по данным РСА. Спектры ^{1}H ЯМР (абс. C_6D_6) и поглощения в дихлорметане после облучения УФ (λ_{ex} = 365 нм) и зеленым светом (λ_{ex} = 512 нм).

Фотолиз **80** в присутствии воды (неосушенный бензол) приводил к постепенному образованию гидроксиантрахинона **109,** продукта гидролиза *ана*-**80**, согласно данным спектроскопии ЯМР. Препаративный синтез **109** был проведен в присутствии триэтиламина (выход составил 74%) и его строение было доказано с помощью РСА. Отметим, что результаты РСА **109** были опубликованы ранее [162], однако для кристаллизации был использован не толуол, как в нашем случае, а смесь толуол / диэтиловый эфир. Это привело к определенным различиям в структуре кристалла, в частности, кристаллизация из чистого толуола привела к включению молекулы растворителя в кристалл.

Как было показано выше, *пери*-арилоксихинон **80** является типичным представителем данного класса фотохромов. Фотогенерируемый *ана*-изомер является химически активным 1,10-антрахиноном. Такие соединения, как показал Boldt в 1970-х годах [101,163], обладают выраженной реакционной способностью и подвергаются присоединению нуклеофилов в положении 9. Для демонстрации разницы электронных свойств изомеров **80** / *ана*-**80**, мы использовали циклическую вольтамперометрию и расчеты с помощью теории функционала плотности (Рисунок 48А). Соединение **80** 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 [115]. Изомеризация привела к уменьшению уровня НСМО и увеличению ВЗМО, а также к изменению их топологии (Рисунок 48В). Электронная плотность ВЗМО и НСМО *ана*-**80** расположена в основном на 1,5-нафтохиноновой части, в отличие от *пара*-изомера.

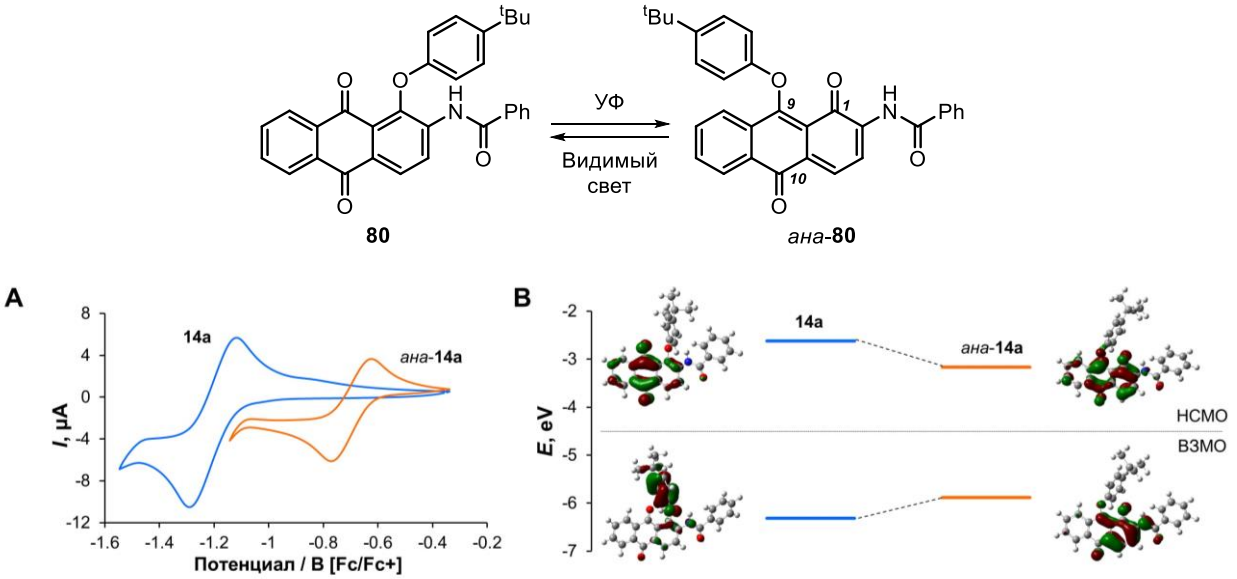


Рисунок 48. Циклическая вольтамперометрия в области восстановления **80** / *ана*-**80**; ацетонитрил / 0.1 М Bu_4NPF_6 (скорость сканирования 0.1 В/$с^{-1}$) (А). Рассчитанные ВЗМО и НСМО **80** (синяя линия) и *ана*-**80** (оранжевая линия) (В).

Присоединение нуклеофилов к *ана*-изомерам *пери*-арилоксихинов, как правило, происходит по атому углерода при арилокси-группе. Селективность атаки нуклеофилов по 9 положению *ана*-хинона объясняется наибольшим коэффициентом НСМО в этом положении (орбитальный контроль) [98]. Проведенные нами расчеты для *ана*-**80** подтвердили эти результаты. Форма НСМО *ана*-**80** (Рисунок 49) показывает, что наибольший коэффициент находится на атоме углерода при арилокси-группе.

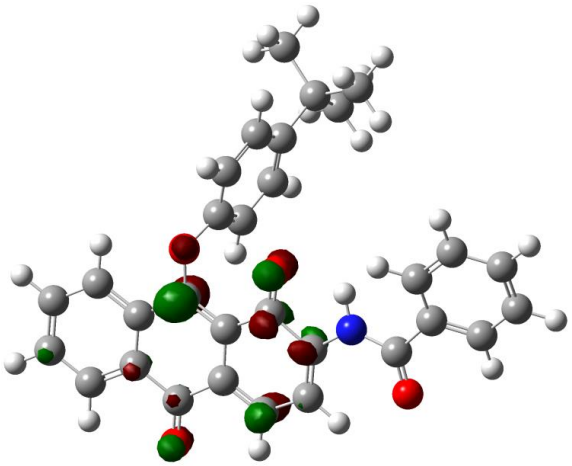


Рисунок 49. Распределение электронной плотности НСМО для *ана*-**80** (предельное значение электронной плотности = 0.07).

2.3.3 Обратимое присоединение *п*-ТБФ к *ана*-80

Пери-арилоксихинон **80** не вступает во взаимодействие с 4-(*трет*-бутил)фенолом (***п*-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 ***п*-ТБФ** к *ана*-**80** приведет к аддукту 4-гидрокси-10,10-диарилоксиантрацен-9-ону (**ГДА**) **111** с двумя одинаковыми арилоксигруппами (Рисунок 50А). В отличие от реакций фотогенерированных *ана*-хинонов с аминами и спиртами [99, 164], этот процесс не должен приводить к необратимой потере переключаемых свойств, поскольку обратное отщепление приведет исключительно к *ана*-**80**. Действительно, облучение **80** в присутствии 1 эквивалента ***п*-ТБФ** дало смесь *ана*-**80** и аддукта **111** по данным спектроскопии ЯМР (Рисунок 50В). Продукт **111** характеризовался пиком двух групп ^{t}Bu при 0.94 м.д., а также резонансом гидрокси- и амидных групп при 8.70 и 8.56 м.д. (соотнесение было подтверждено методом ЯМР N-H HSQC, Рисунок 51). Облучение зеленым светом привело к полному исчезновению обоих фотопродуктов и восстановлению исходного спектра.

Образование продукта **111** было доказано с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения (ионизация электроспреем). Был зарегистрирован сигнал, соответствующий иону [**111**+Na]$^{+}$ $C_{41}H_{39}NaNO_5$ (расчетная масса 648.2721, найдено 648.2775).

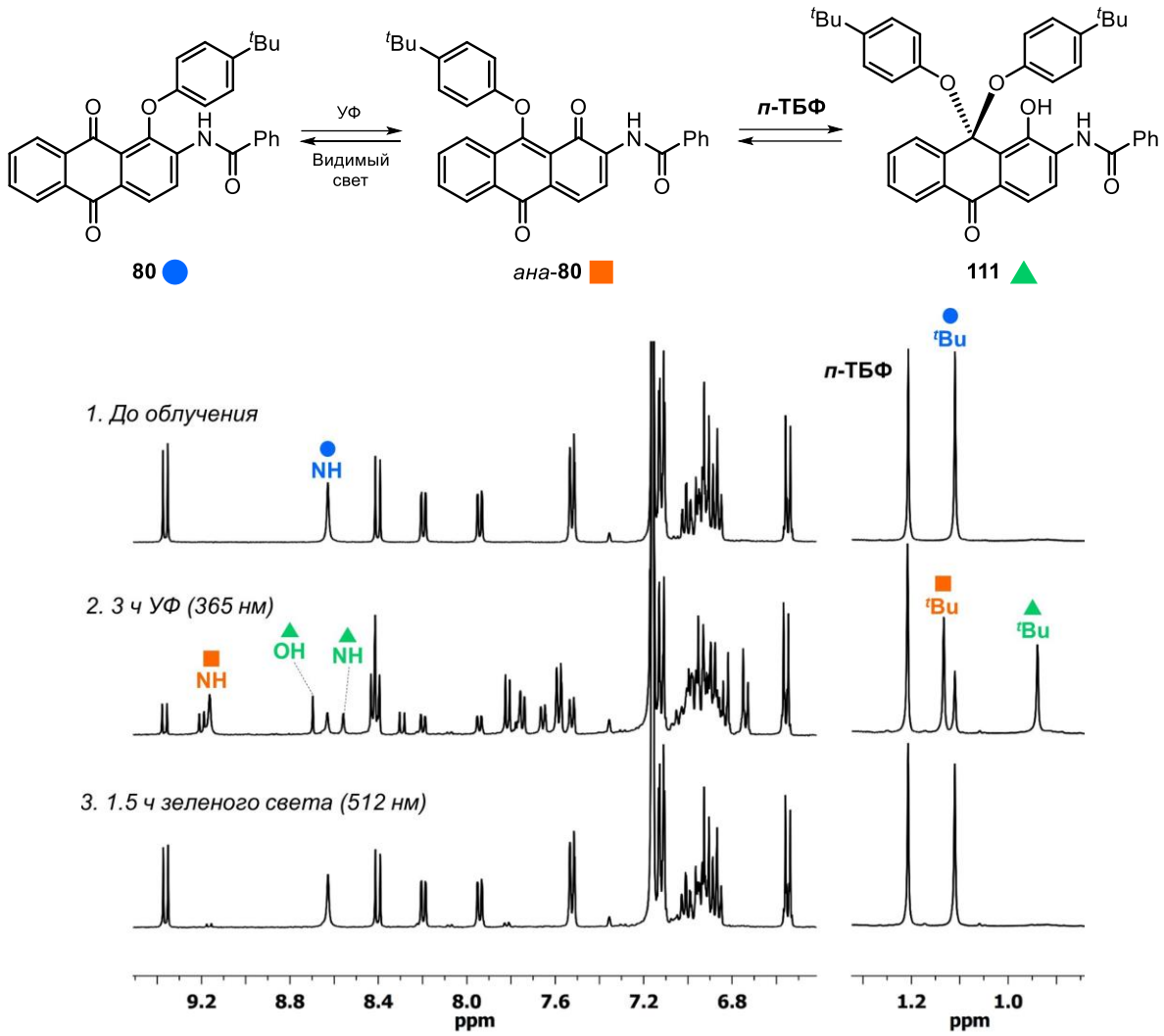


Рисунок 50. Обратимое присоединение 4-(*трет*-бутил)фенола (***п*-ТБФ**) к *ана*-**80** и оптимизированная структура **111** (A). Спектры ^{1}H ЯМР (бензол, *c* = 0.02 M) смеси **80** и ***п*-ТБФ** при облучении УФ (λ_{ex} = 365 нм) и зеленым светом (λ_{ex} = 512 нм) (B).

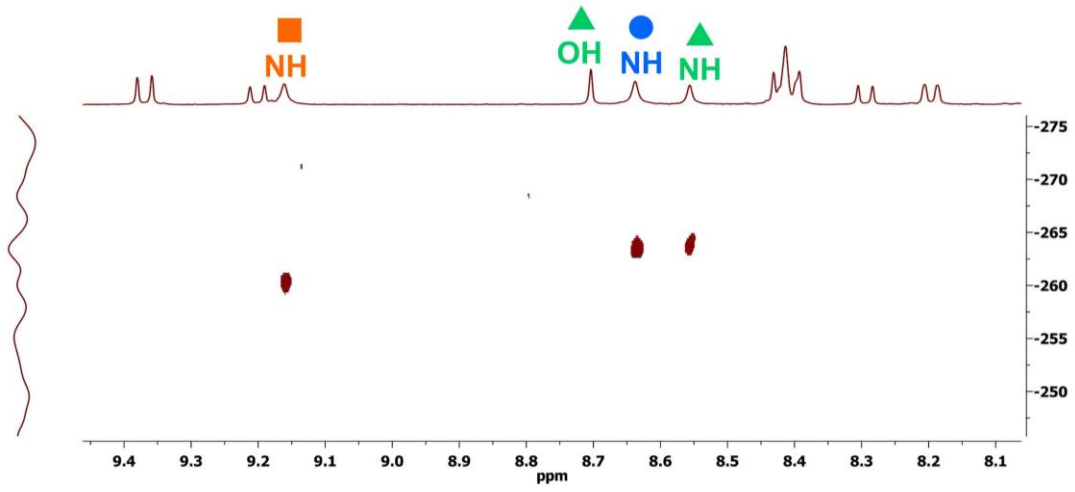


Рисунок 51. N-H HSQC спектр смеси **80** и ***п*-ТБФ**, облученной УФ (λ_{ex} = 365 нм) в абсолютном C_6D_6.

При прибавлении ***п*-ТБФ** к предоблученному раствору **80**, содержащему смесь *ана*- и *пара*-изомеров, происходило мгновенное образование аддукта **ГДА 111** (Рисунок 52, спектр 3). Это видно по новым сигналам ^{t}Bu и NH групп. Спустя 1 ч и 12 ч в темноте (Рисунок 52, спектры 4 и 5) новые продукты реакции не образовывались. После облучения видимым светом спектр вернулся в исходное состояние и содержал смесь из **80** и ***п*-ТБФ** (Рисунок 52, спектр 6). Дальнейшее облучение УФ светом (λ_{ex} = 365 нм) привело к образованию смеси **80**, ***ана*-80**, ***п*-ТБФ** и **ГДА 111** (сравн. Рисунки 50 и 52).

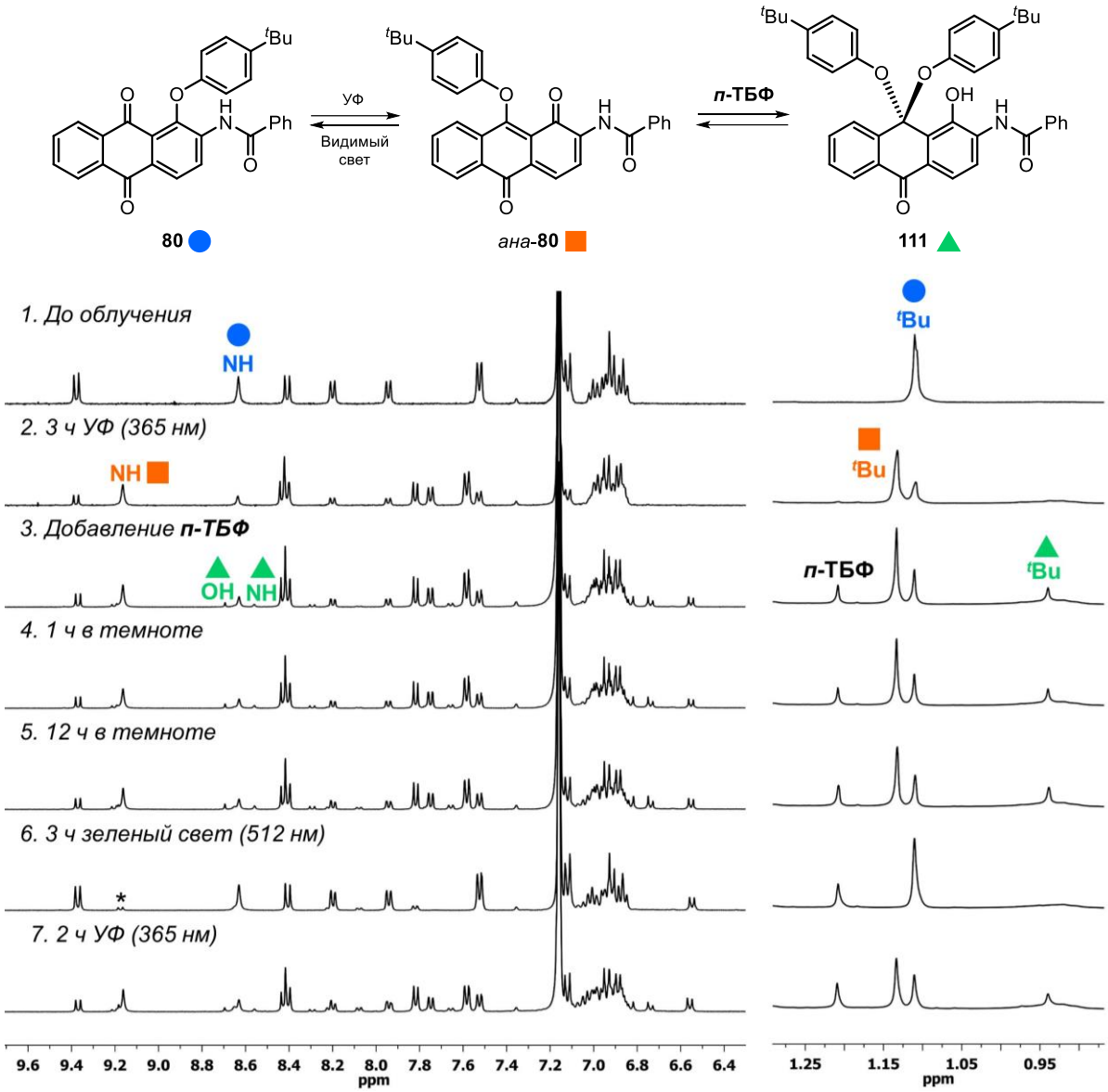
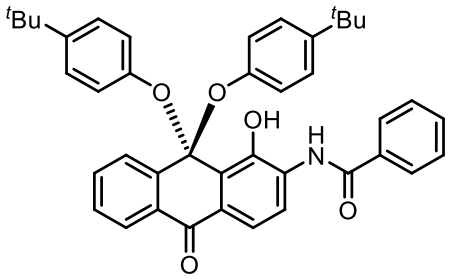


Рисунок 52. Спектры ^{1}H ЯМР предварительно облученного раствора *пара*-**80** после добавления ***п*-ТБФ** (0.75 : 0.25) в абс. C_6D_6. * - **109**, продукта гидролиза *ана*-**80**.

Согласно расчетам (Таблица 7), **111** поглощает исключительно в УФ области. Это означает, что **111** существует в тепловом равновесии с *ана*-**80** и ***п*-ТБФ**,

а вывод окрашенного *ана*-хинона из системы путем облучения видимым светом приводит к исчезновению **111**. Добавление ***п*-ТБФ** к предоблученному раствору **80** приводит к мгновенному образованию **111**, доказывая, что это реакция темновая (не требует облучения).

Таблица 7. Рассчитанные длина волны λ (нм) и сила осциллятора *f* для **111** (уровень теории TD-DFT / CAM-B3LYP / 6-31G(d)).

 **111**	Возбужденное состояние	λ, нм (*f*)
	1	338.34 (0.0000)
	2	310.78 (0.4666)
	3	275.95 (0.0544)
	4	263.36 (0.0073)
	5	259.40 (0.0144)

Интересно, что аддукт **111** может образоваться даже без добавления свободного ***п*-ТБФ** за счет высвобождения последнего в результате гидролиза *ана*-**80** (Рисунок 53). Это было показано в ЯМР эксперименте с использованием неосушенного дейтерированного бензола в качестве растворителя. При облучении **80** наблюдалось образование пика аддукта **111** при 0.95 м.д.

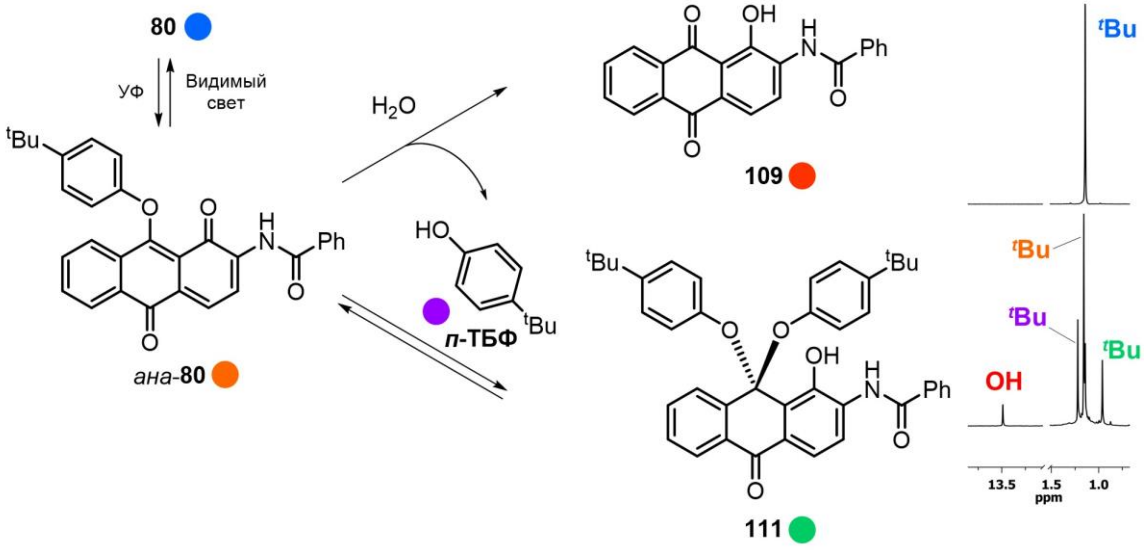
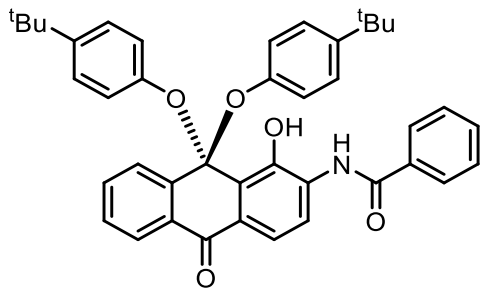


Рисунок 53. Динамическая система, запускаемая взаимодействием с водой (слева) и часть спектра ЯМР такой смеси (справа).

2.3.4 Структура аддуктов ГДА[2]

Вероятно, во время образования аддуктов **ГДА** арилоксигруппа *ана*-изомера отклоняется в одну сторону и становится псевдоаксиальной, в то время как атакующая группа остается в псевдоэкваториальной позиции. Реакция сопровождается восстановлением ароматичности фенольного кольца, что может способствовать сопряженному присоединению, подобно недавнему примеру *тиа*-реакции Михаэля [165]. Аддукты **ГДА** ранее не были описаны, и мы использовали расчеты с использованием теории функционала плотности (уровень PBE0 / 6-31G(d,p)) для получения предварительных данных об их строении. Согласно расчетам, в **111** присутствуют две неэквивалентные арилоксигруппы с псевдоэкваториальной и псевдоаксиальной ориентацией, что соответствует данным для родственных производных 9,9-дигидроантрацена [166] и антрона [167]. Обе арилоксигруппы направлены в сторону от молекулы и ортогональны друг другу. Конформационный анализ показал, что доля двух основных конформеров составляет 58% и 34% (Таблица 8, Рисунок 54).

Таблица 8. Распределение конформеров для **ГДА 111**.



111

Конформер	Разница в энергии, ккал/моль	Заселенность по Больцману, %
1	0.00	58.03
2	0.31	34.16
3	1.19	7.75
4	4.52	0.03
5	4.71	0.02
6	4.96	0.01

[2] Конформационный анализ проведен С.А. Уханевым (ИрИХ СО РАН).

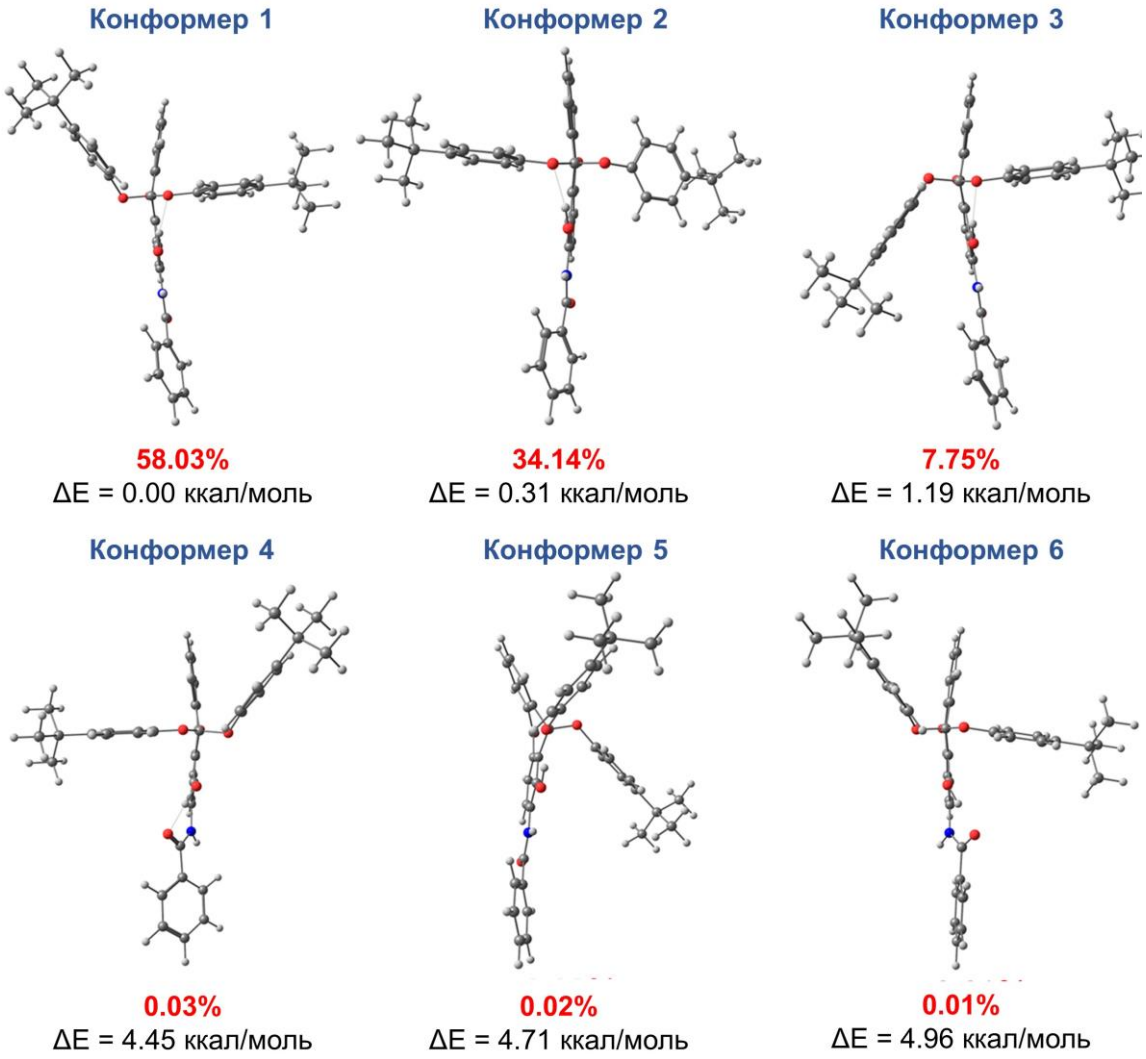


Рисунок 54. Конформационный анализ **ГДА 111**.

2.3.5 Обратимое присоединение *пара*-замещенных фенолов к *ана*-80

Мы исследовали динамический обмен арилоксигрупп в смесях фотогенерированного *ана*-**80** с *пара*-замещенными (метокси-, метил-, хлор- и нитро-) производными фенола. В исходном состоянии **80** 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 (***п*-МОФ**) к предварительно облученному раствору **80** мгновенно привело к образованию ожидаемого «несимметричного» **ГДА 112** с двумя различными арилоксигруппами и следами *ана*-**114** с метоксизамещенной арилоксигруппой, а также свободного ***п*-ТБФ** по

данным ^{1}H ЯМР спектроскопии (Рисунок 55B, спектр c). Структура **112** подтверждается интегрированием пиков групп ^{t}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**, **111** и **113**. Через 24 ч в темноте система содержала три вида **ГДА**, **111**, **112** и **113**, а также два *ана*-хинона (*ана*-**80** и *ана*-**114**) 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 55C).

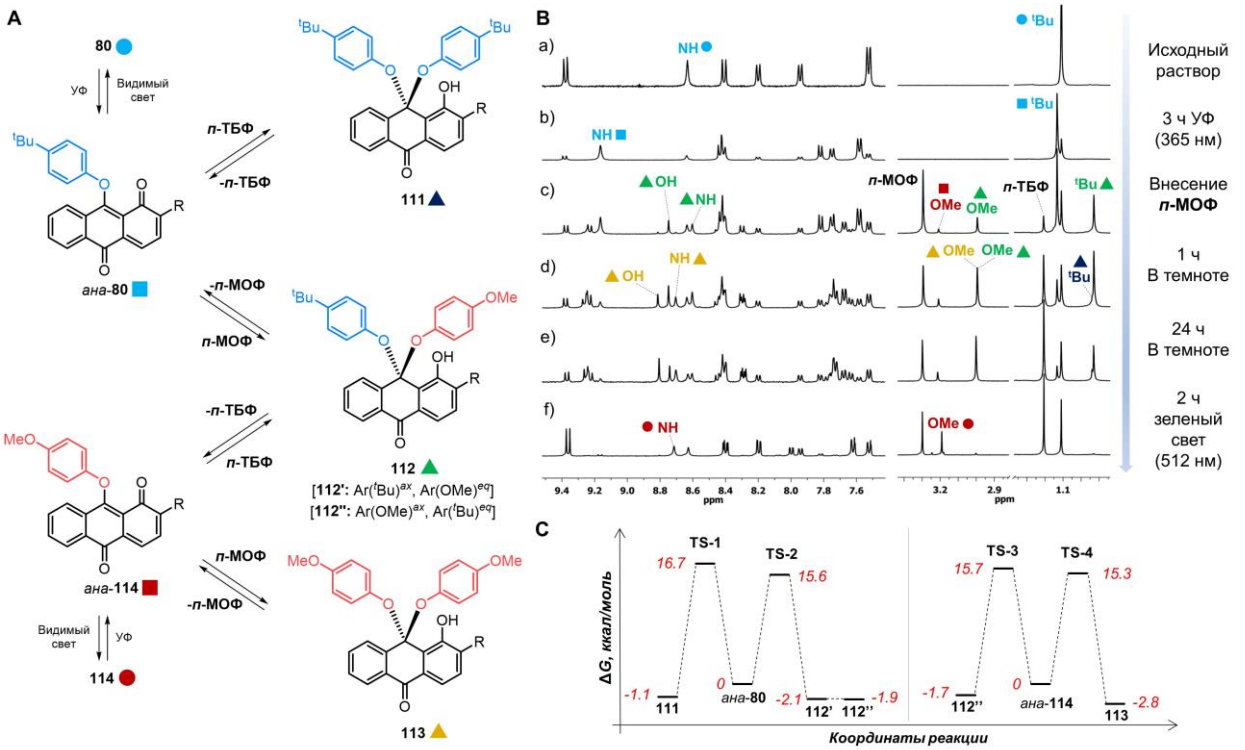


Рисунок 55. Динамическая многокомпонентная система, запускаемая присоединением 4-метоксифенола к *ана*-**80** (A), и спектры ^{1}H ЯМР (бензол, *c* = 0.02 M) этого процесса (B). Энергетический профиль реакций *ана*-хинонов с фенолами (уровень теории PBE0/6-31G(d,p), C).

Облучение зеленым светом привело к исчезновению аддуктов **ГДА 111**, **112** и **113** и *ана*-хинонов благодаря обратимой изомеризации последних в *пара*-изомеры. После завершения обратной изомеризации соотношение между **80** и **114** было близко к 1:1 (спектр f). Использование большего избытка ***п*-МОФ** позволило увеличить конверсию из **80** в **114** до 67%. По сравнению с присоединением ***п*-ТБФ**

по *окса*-Михаэлю (Рисунок 48), реакция ***п*-МОФ** с *ана*-**80** протекает более самопроизвольно и имеет меньший энергетический барьер (15.6 против 16.7 ккал/моль). Для **ГДА 112** возможно существование двух конформеров **112′** и **112″**, в которых разные арильные группы имеют псевдоаксиальное или псевдоэкваториальное расположение. Они практически не различаются по энергиям, согласно результатам расчетов (Рисунок 55С). Быстрое равновесие [168] между этими конформерами позволяет «установить связь» между *ана*-**80** и *ана*-**114** в динамической системе. Эксперименты с 4-метил- и 4-хлорзамещенными фенолами также показали обмен арилоксигрупп (продукты обмена были зафиксированы с помощью масс-спектрометрии, как и в случае 4-метокси-замещенного *пери*-арилоксихинона). Реакция *ана*-**80** 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 арилоксиобмена.

Таким образом, *пери*-арилоксихиноны (на примере производного антрахинона **80**) обладают способностью к образованию динамических ковалентных систем при взаимодействии с фенолами. Фотоизомеризация **80** 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 [169, 170] (Рисунок 56).

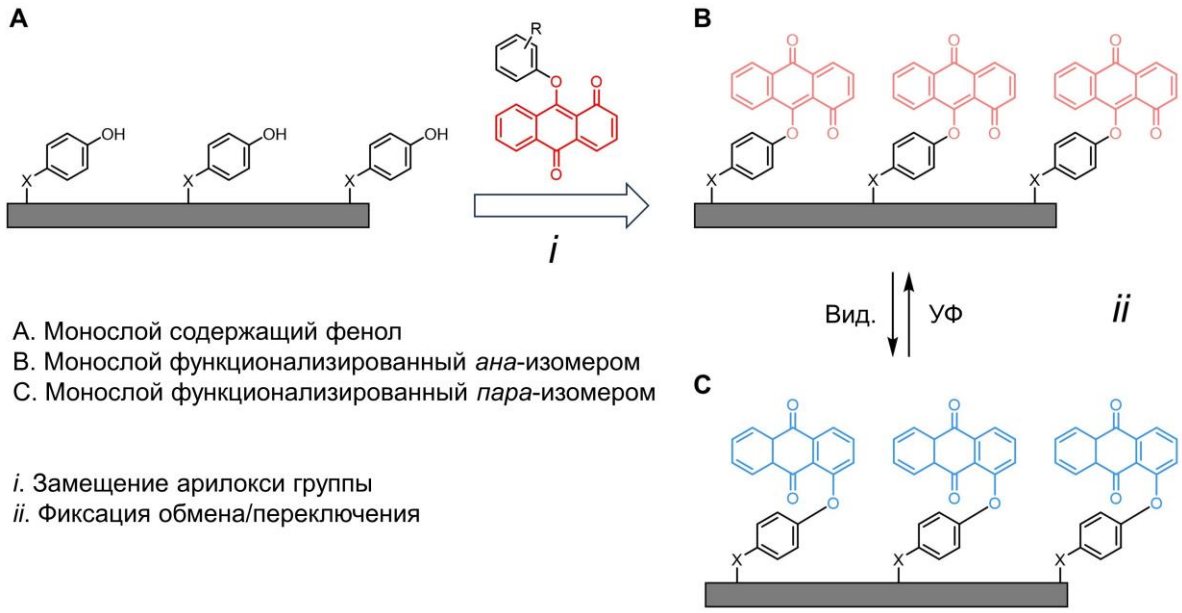


Рисунок 56. Функционализация поверхности материала, содержащего фенольные группы.

2.4 Строение и фотоактивность *пери*-арилоксихинонов в кристаллическом состоянии[3]

В последние два десятилетия интенсивно развивается область, изучающая светочувствительные кристаллы на основе фотохромных соединений различных классов [171, 172]. Геометрические изменения, связанные с фотоизомеризацией молекул, часто приводят к обратимому изменению формы, размера и поверхности монокристаллов на макроскопическом уровне. В зависимости от строения, молекулярной упаковки, формы и размера кристалла были реализованы различные типы механического движения таких кристаллов: сжатие [173], расширение [173], сокращение [174], скручивание [175, 176, 177, 178, 179], изгиб [32, 180, 181, 182, 183, 184], сворачивание в спираль [185, 186]. Особый интерес представляют подобные материалы на основе термически стабильных фотохромов. В начале этого века настоящим прорывом стало получение фотоактивных кристаллов диарилэтенов под руководством Irie [187, 188]. В последующие годы было достигнуто углубленное понимание природы их светочувствительности [189] и были разработаны разнообразные типы соответствующих кристаллических материалов [151, 171].

Герасименко и соавторы сообщали о фотоактивности ряда кристаллов *пери*-арилоксихинонов, а именно 1-феноксиантрахинона и четырех производных нафтаценхинона [36, 58]. 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 [72]. Также неизвестны примеры РСА для *ана*-изомеров, хотя Герасименко сообщал о получении кристаллов этих соединений [51, 55, 58]. Таким образом, изучение строения и фотоактивности *пери*-арилоксихинонов в кристаллическом состоянии представляет несомненный интерес.

[3] РСА выполнен к.х.н. А.В. Вологжаниной (ИНЭОС РАН); д.х.н. И.В. Стерховой (ИрИХ СО РАН).

2.4.1 Молекулярная структура *пери*-арилоксихинонов

Были получены монокристаллы четырех производных антрахинона (**77**–**80**) и двух производных нафтаценхинона (**85** и **108**). Кристаллизация проводилась из толуола, кроме соединения **108**, монокристалл которого был получен в дейтерированном хлороформе. Монокристаллы *ана*-**85** были выращены из предоблученного УФ светом (λ_{ex} = 365 нм) раствора **85** (конверсия в данной реакции составила 88%) с последующей перекристаллизацией из абсолютного бензола. Кристаллографические данные для всех соединений приведены в Приложениях.

Ключевым интермедиатом прямой реакции изомеризации *пери*-арилоксихинонов является спироциклический бирадикал ***bir*** (Рисунок 57, 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 57, посередине), описывающие расположение арилоксигруппы относительно фрагмента антрахинона / нафтаценхинона. На Рисунке 57 (справа) для примера приведен общей вид молекулы **80**.

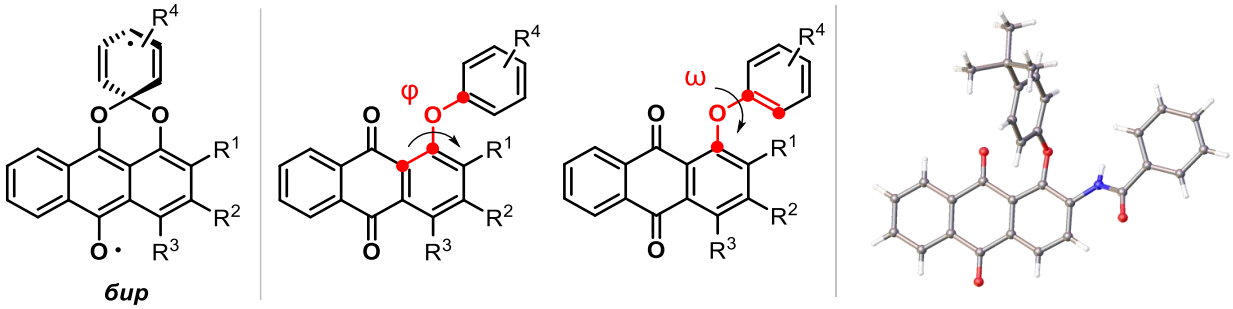


Рисунок 57. Строение спироциклического интермедиата; рассмотренные двухгранные углы; молекулярная структура **80** по данным РСА.

На Рисунке 59 представлены результаты анализа молекулярных структур *пери*-арилоксихинонов **77**–**80**, **85** и **108** 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 **79**, в независимой части ячейки которого находятся две кристаллографически независимые молекулы, геометрические параметры отличаются незначительно.

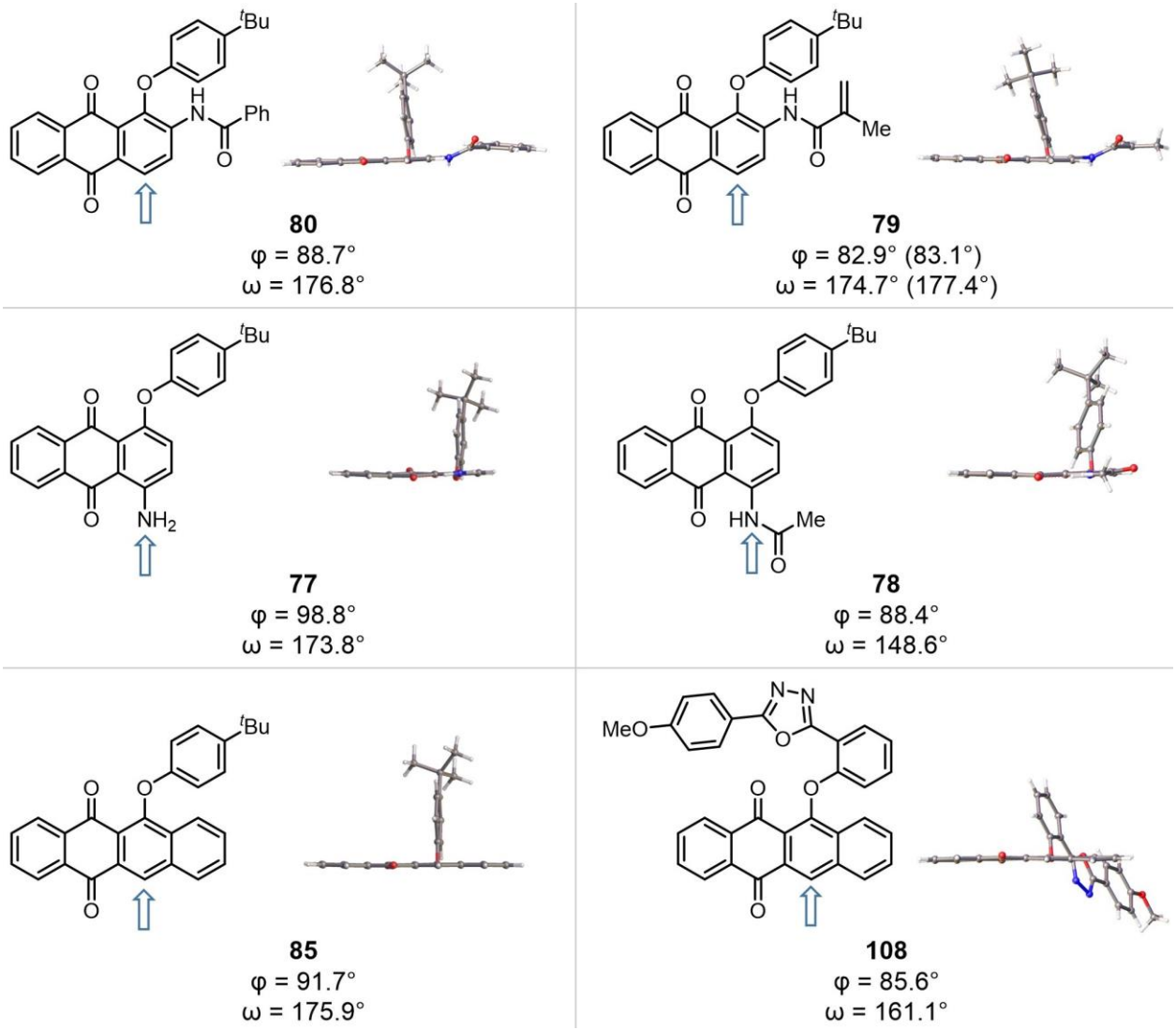


Рисунок 58. Конформации *пери*-арилоксихинонов, согласно данным РСА.

Таким образом, все изученные *пери*-арилоксихиноны имеют схожую конформацию, в которой связь O-C(мигрирующий арил) ортогональна плоскости антрахинона / нафтаценхинона. Такая «предорганизация» молекул, вероятно, сохраняется и в растворе, что определяет возможность фотохимической миграции арильной группы. Для выяснения этого в будущем возможно проведение конформационного анализа с использование расчетных методов.

На Рисунке 59 приведено сравнение конформаций *пери*-арилоксихинона **85** и его фотоизомера *ана*-**85**. Фрагменты тетрацен-5,11-диона имеют слегка

искаженную структуру. Такая деформация встречалась в некоторых структурных аналогах, содержащих несимметрично расположенные электроноакцепторные заместители [190 , 191 , 192]. В независимой части ячейки *ана*-**85** имеются две кристаллографически независимые молекулы, двухгранные углы φ и ω которых несколько отличаются друг от друга (например, для φ эти величины составили 87.4° и 94.1°). Эти величины незначительно отличаются от исходной формы **85**, таким образом, «предорганизация» к арилотропии сохраняется и в случае *ана*-изомеров.

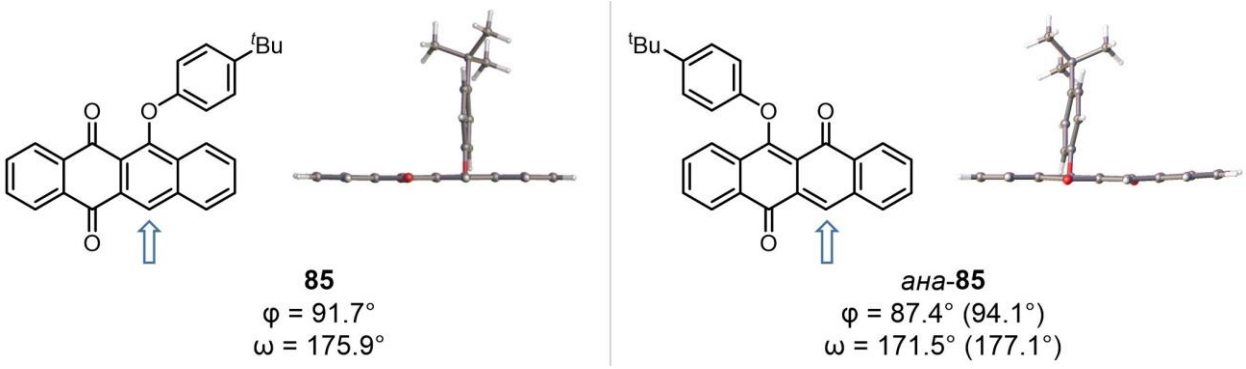


Рисунок 59. Конформации **85** и *ана*-**85**, согласно данным РСА.

2.4.2 Фотохромизм в кристаллическом состоянии

Была изучена фотоактивность *пери*-арилоксихононов в кристаллическом состоянии. Облучение кристаллов соединения **80**, главным образом имеющих размер от 1 до 5 мм, УФ светом (λ_{ex} = 365 нм) в течение 1.5 минуты приводит к изменению окраски с желтой на красную (Рисунок 60). Это соответствует изменениям, наблюдаемым в растворе (см. выше). Облучение видимым светом (λ_{ex} = 512 нм) привело к восстановлению исходной окраски. После одного цикла не наблюдалось разрушение кристаллов. 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 [193]. По всей видимости, малая глубина проникновения света препятствует изомеризации в объеме кристаллов *пери*-арилоксихононов. Данная картина наблюдалась для всех соединений, кроме **77**, темно-красная окраска которого препятствовала визуальной оценки протекания фотореакции в кристалле.

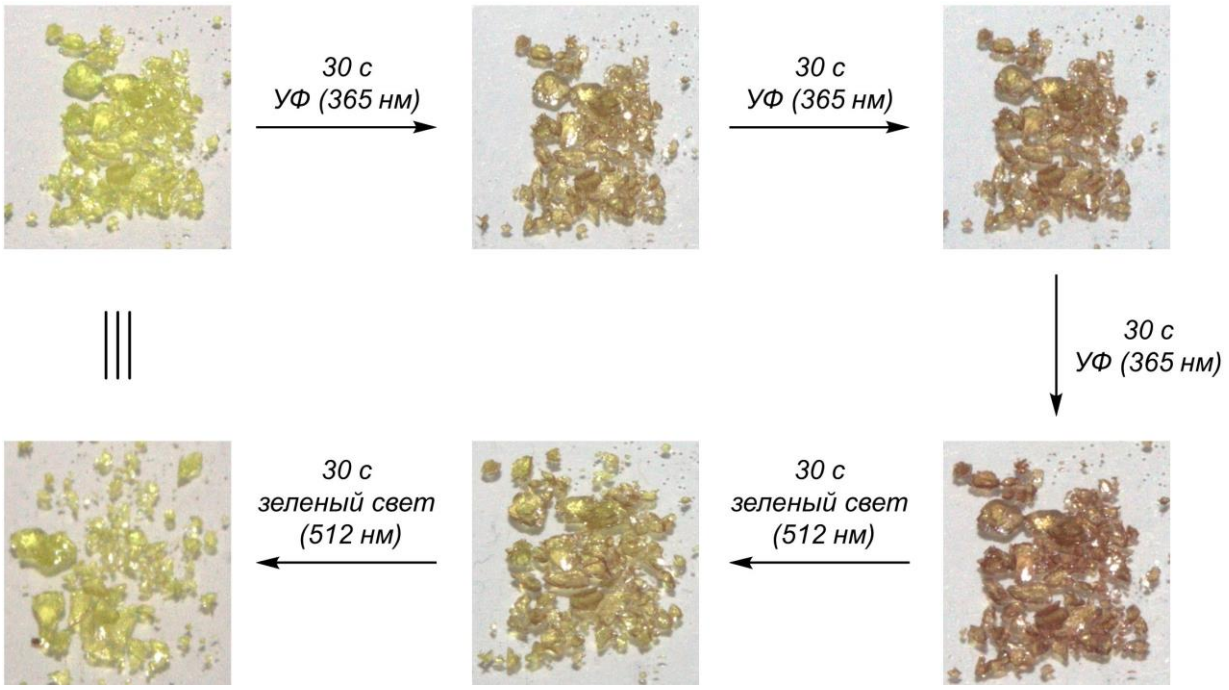


Рисунок 60. Фотохромизм в кристаллическом состоянии *пери*-арилоксихинона **80** при облучении УФ (λ_{ex} = 365 нм) и видимым светом (λ_{ex} = 512 нм).

Облучение кристаллов *ана*-**85** видимым светом (λ_{ex} = 512 нм) приводит частично к образованию исходного *пара*-изомера (Рисунок 61). Облучении зеленым светом (λ_{ex} = 512 нм) в течение 3 ч приводит к образованию исходной формы лишь до 17%. Увеличении времени облучения до 16 ч приводило к образованию *пара*-формы до 37%. Увеличение времени облучения до 50 ч привело к образованию исходного *пара*-изомера до 63%. Более длительное облучение видимым светом в течение 120 ч привело к образованию *пара*-изомера *пери*-арилоксихинона **85** до 85%. Во время облучения зеленым светом (λ_{ex} = 512 нм) фиксируется изменение окраски кристаллов с оранжевого на желтый цвет, при этом наблюдается деструкция кристаллов *ана*-**85** без, однако, фотохимических побочных процессов. Более эффективная конверсия *ана*-изомера **85** в кристалле, возможно, связана с постепенным разрушением макроструктуры кристалла (в частности, из-за наличия сольватного бензола), вследствие чего увеличивается поверхность облучения. С другой сторона, большая эффективность фотореакции может быть связана с большей проникающей способностью зеленого света в объем кристаллов по сравнению с УФ светом, который поглощается обоими изомерами.

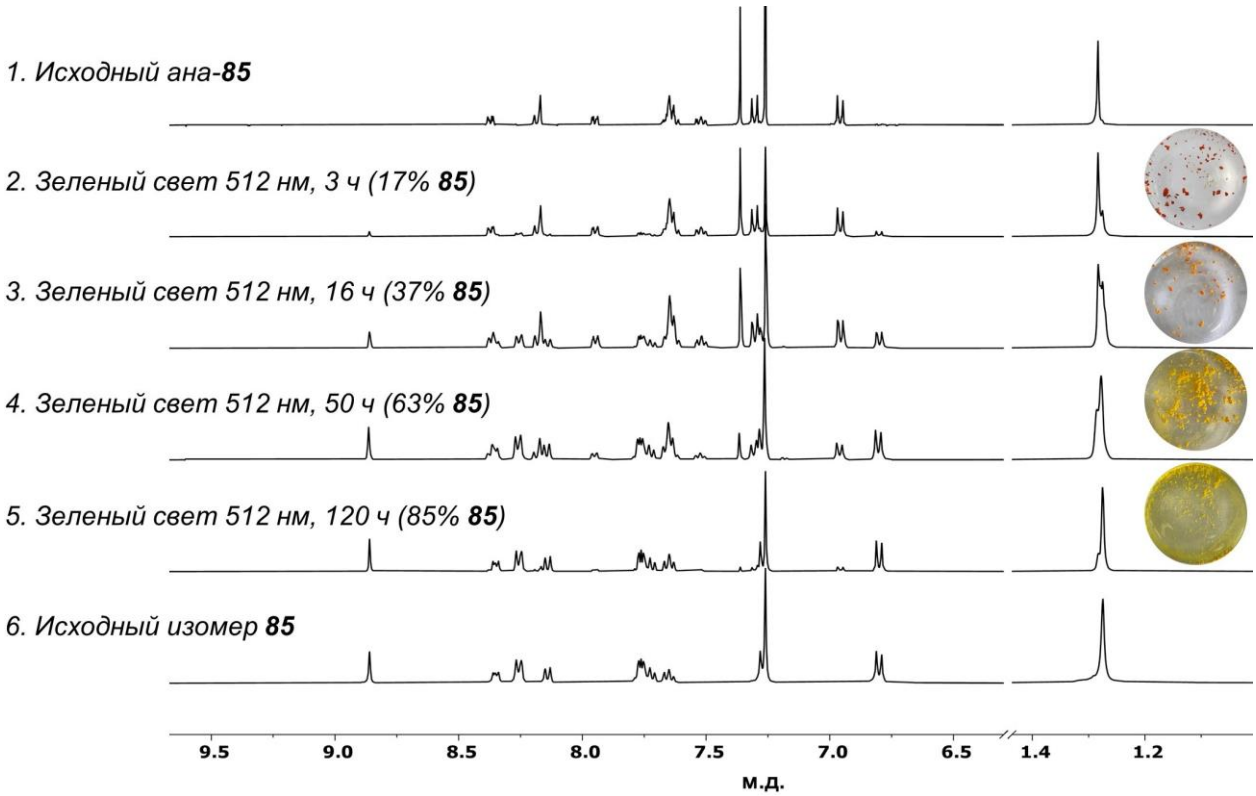


Рисунок 61. Облучение кристаллов *ана*-изомера *пери*-арилоксихинона **85** видимым светом (λ_{ex} = 512 нм).

Таким образом, первое систематическое исследование кристаллов *пери*-арилоксихинонов 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 объем кристалла. В случае *ана*-изомера наблюдалось более эффективное превращение, сопровождающееся разрушением макроструктуры кристаллов.

Полученные нами данные показывают перспективность создания и изучения кристаллов *пери*-арилоксихинонов, имеющих небольшую толщину (например, игл [32]), с целью получения фотоуправляемых актуаторов нового типа, а также поиска новых материалов с «photosalient» эффектом [194].

ГЛАВА 3. Экспериментальная часть

Общая часть Спектры ЯМР ^{1}H (400 МГц) и ^{13}C (101 МГц) были зарегистрированы на приборе Bruker AV400 в C_6D_6, C_7D_8, $CDCl_3$, CD_3CN, $(CD_3)_2CO$ и $(CD_3)_2SO$. Химические сдвиги приведены в ppm с использованием остаточных сигналов C_6D_6, C_7D_8, $CDCl_3$, CD_3CN, $(CD_3)_2CO$ или $(CD_3)_2SO$ в качестве внутренних стандартов. Дейтрированные растворители C_6D_6 и C_7D_8 были высушены на молекулярных ситах 4 Å.

Масс-спектры высокого разрешения регистрировали с помощью ВЭЖХ Agilent 1200/Agilent 6210 TOF и спектрометров Bruker micrOTOF, оснащенных источником ионизации электрораспылением (ESI). Точки плавления (без поправок) измеряли на приборе SMP10 (Stuart).

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата/гальваностата на приборе Autolab 302N, управление производилось с помощью встроенного программного обеспечения (Nova 1.10). Использовали трехэлектродную систему, содержащую платиновый дисковый электрод в качестве рабочего электрода, лист Pt в качестве противоэлектрода, хлоридсеребряный электрод $Ag|AgCl|Cl^-$ (насыщенный KCl) в качестве электрода сравнения, и ацетонитрильные растворы, содержащие 0.1 М электролит тетра-*n*-бутиламмоний гексафторфосфат $[Bu_4N]PF_6$. В качестве внутреннего стандарта использовался ферроцен (E = 0 эВ).

Рентгеноструктурный анализ соединений выполнен на дифрактометрах «Bruker D8 Quest» и «Bruker D8 Venture» с излучением Mo-Ka (λ = 0.71073) и использованием φ- и ω-сканирования. Структуры расшифрованы и уточнены прямыми методами с помощью комплекса программ SHELX [195]. Данные были скорректированы с учетом эффектов поглощения и использованием метода мультисканирования (SADABS). Неводородные атомы уточнены анизотропно с помощью набора программ SHELX [195]. Кристаллографические данные для соединений **77**-**80**, **85**, *ана*-**85**, **108** приведены в разделе VII.3.

Спектрофотометрические исследования. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см. Экспериментальные измерения проводили в растворах свежеперегнанного дихлорметана, хороформа и толуола в присутствии

воздуха. УФ облучение проводили с помощью лампы Vilber Lourmat 365 нм (15 Вт). Облучение видимым светом осуществлялось зеленым (λ_{max} = 512 нм) и синим (λ_{max} = 465 нм) светодиодными источниками.

Коэффициенты экстинкции в максимумах поглощения (ε) для пери-арилоксихинонов были измерены в трех независимых экспериментах для каждого значения; для расчетов использовались соответствующие средние значения. Для определения конверсии использовали спектроскопию ЯМР в сочетании с электронной спектроскопией (в 1 мм ячейках).

Квантовые выходы прямой и обратной фотореакций (Φ_{PA} и Φ_{AP}, соответственно) измеряли по ранее описанному методу [196]. В качестве химического актинометра использовали 1,2-бис(2-метил-1-бензотиофен-3-ил)перфторциклопентен в растворе гексана при длине волны 313 и 512 нм.

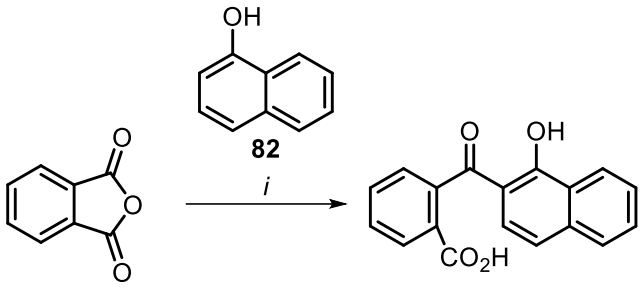
Расчеты на уровне теории функционала плотности были произведены с использованием программных пакетов Gaussian 09 версий A.02 [197], C.01 [198] и E.01 [199]. Расчет реакций *ана*-изомеров с фенолами выполнялся с использованием функционала PBE0 [200, 201] с базисным набором 6-31G(d,p) в газовой фазе. Для подтверждения того, что оптимизированная структура соответствует истинному минимуму на поверхности потенциальной энергии, проводился расчет колебательных частот. Электронные переходы были рассчитаны с помощью нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) [202] на уровне теории CAM-B3LYP [203]. Для расчета переходных состояний использовался формализм QST2. Переходные состояния были подтверждены расчетами внутренней координаты реакции (IRC).

Квантово-химические расчеты термической стабильности *ана*-изомера проводились с использованием теории функционала плотности с использованием гибридного функционала CAM-B3LYP и базисного набора 6-311++G(d,p) с учетом сольватации. При учете сольватации (дихлорметан) использовалась модель поляризационного континуума PCM (радиусы атомных сфер задавались согласно модели UFF) [204]. Локализация стационарных точек на поверхности потенциальной энергии проводилась путем полной оптимизации геометрии молекул. Идентификация стационарных точек проводилась аналитически путем расчета матрицы вторых производных (силовых констант). Поиск переходных

состояний осуществлялся с помощью квадратичного метода синхронного транзита QST3. Соответствие переходных состояний обсуждаемым механизмам устанавливалось с помощью градиентного спуска (движения по градиентной линии от седловой точки к соседнему минимуму вдоль положительного и отрицательного направлений вектора перехода) [205].

Конформационный анализ. Неэмпирические расчеты конформаторов **ГДА 111** проводились в несколько этапов. Первоначальный конформационный поиск выполнялся с помощью программы Spartan`14. Генерация серии низкоэнергетических конформеров осуществлялась методом Хартри-Фока с базисным набором 6-31G(d,p). На этом этапе было обнаружено более 20 конформаций. Среди них были отобраны шесть конформеров (разница в энергии между самым стабильным и самым нестабильным не превышает 5 ккал/моль). Вторым этапом квантово-химических расчетов было уточнение геометрии выбранных конформаций, полученных на первом этапе. Это было достигнуто на уровне теории функционала плотности с функционалом PBE0/pc-3 [200, 201, 206, 207]. Влияние неспецифической сольватации (бензол) учитывалось в рамках модели поляризуемого континуума Tomasi (IEF-PCM) [208, 209]. Население локальных минимумов рассчитывали по общим энергиям конформеров с использованием распределения Больцмана при температуре 298 К. Согласно распределению Больцмана, наиболее вероятную конфигурацию молекулы **ГДА 111** определяют три конформера.

3.1 Синтез исходных соединений

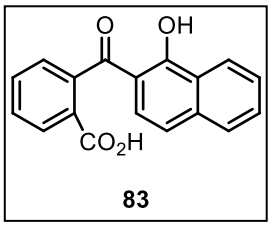


81 **83 (47 %)**

i: B_2O_3, 180 °C, 2 ч

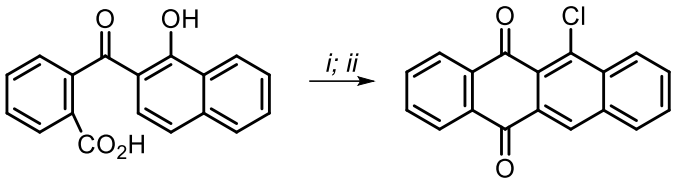
Фталевый ангидрид **81** (8.10 г, 55 ммоль), 1-нафтол **82** (5.00 г, 35 ммоль) и оксид бора(III) (3.80 г, 55 ммоль) тщательно растирали в ступке. Смесь нагревали при температуре 180°C в течение 2 ч, затем реакционную массу охлаждали до 115°C. Добавляли горячую воду (200 мл) и кипятили смесь с обратным холодильником в течение 1 ч. Затем полученную суспензию отфильтровывали на стеклянном воронкообразном фильтре и промывали горячей водой. Остаток растворяли в хлороформе (50 мл) и добавляли к раствору гексан (100 мл). Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе.

3-Бензоил-4-гидрокси-2-нафтойная кислота (83).



Выход 47% (4.8 г). Бежевый порошок, т. пл. 184 – 185ºC (лит. 184 – 185 ºC [210]).

^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 13.58 (с, 1H), 8.52 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 8.11 (д, J = 7.9 Гц, 1H), 7.75 – 7.52 (м, 5H), 7.40 (д, J = 7.5 Гц, 1H), 7.11 (д, J = 8.8 Гц, 1H), 6.98 (д, J = 8.8 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 202.45, 170.61, 163.04, 141.13, 137.52, 133.45, 131.31, 130.37, 129.83, 127.66, 127.62, 127.48, 126.48, 126.08, 125.28, 124.63, 118.46, 113.65. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{18}H_{13}O_4$ 293.0808, найдено 293.0813.

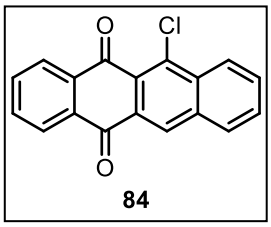


83 (47 %) **84 (95 %)**

i: 1. PCl_5, 170 °C, 2 ч; AcOH, H_2O
ii: 2. H_2SO_4, 60 °C, 1 ч; H_2O

Смесь 2-(1-гидрокси-2-нафтоил)бензойной кислоты **83** (2.00 г, 6.7 ммоль) и PCl_5 (21.00 г, 98.4 ммоль) нагревали при 170°C в течение 2 часов. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и при перемешивании медленно добавляли уксусную кислоту (10 мл). Смесь выливали в воду (150 мл), собирали осадок и высушивали на воздухе. Остаток растворяли в H_2SO_4 (20 мл) и нагревали при 60°C в течение 1 ч. Затем в реакционную смесь добавляли лед при активном перемешивании. Суспензию фильтровали и промывали водой. Остаток растворяли в хлороформе (50 мл) и добавляли к раствору гексан (100 мл). Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе.

6-Хлортетрацен-5,12-дион (84).

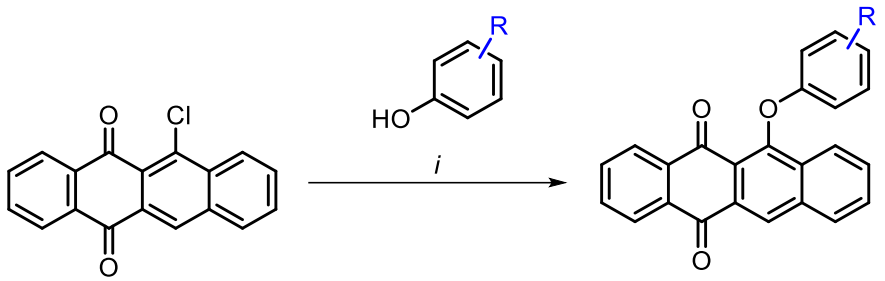


84

Выход 95% (1.9 г). Темно-оранжевый порошок, т. пл. 255 – 256 ºС (лит. 258 ºС [95]).

^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.86 (с, 1H), 8.70 (д, J = 8.6 Гц, 1H), 8.40 – 8.29 (м, 2H), 8.09 (д, J = 8.0 Гц, 1H), 7.88 – 7.70 (м, 4H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 182.43, 182.39, 135.95, 135.53, 134.90, 134.70, 134.60, 133.96, 133.28, 131.00, 130.76, 130.61, 130.10, 129.38, 128.02, 127.13, 127.07, 126.04. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{18}H_{10}ClO_2$ 293.0364, найдено 293.0366.

3.2. Синтез производных нафтаценхинона

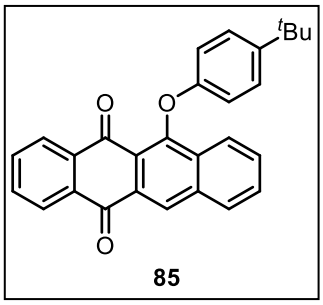


84 (95 %) **85-108**

i: K_2CO_3, ДМФА (сухой), 80 °C

Общая процедура. Соответствующий фенол (0,21 ммоль) растворяли в сухом ДМФА (5 мл) и добавляли к реакционной смеси K_2CO_3 (310 мг, 0.2 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа. Затем добавляли 6-хлортетрацен-5,12-дион **84** (50 мг, 0.2 ммоль) и реакционную смесь нагревали при 80°C до завершения реакции (контроль проводили с помощью ТСХ; петролейный эфир/этилацетат 2:1). Реакционную смесь заливали в воду, экстрагировали ЭА (3×50 мл), объединенные органические фазы промывали водой, сушили над $MgSO_4$, фильтровали и упаривали. Полученный порошок растворяли в $CHCl_3$ (5 мл), фильтрат осаждали диэтиловым эфиром (10 мл). Суспензию отфильтровывали, осадок промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе.

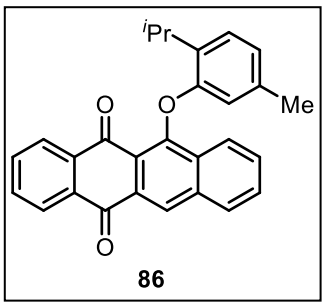
6-(4-(*Трет*-бутил)фенокси)тетрацен-5,12-дион (85).



85

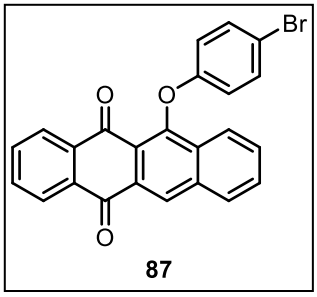
Выход 67% (46.8 мг). Желтый порошок, т. пл. 246 – 247 ºС. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.86 (с, 1H), 8.38 – 8.31 (м, 1H), 8.25 (д, J = 9.2 Гц, 2H), 8.14 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 7.81 – 7.71 (м, 3H), 7.68 – 7.62 (м, 1H), 7.28 (с, 2H), 6.80 (д, J = 8.9 Гц, 2H), 1.27 (с, 9H). ^{1}H ЯМР (400 МГц, C_6D_6): δ = 8.89 (с, 1H), 8.32 – 8.26 (м, 1H), 8.23 (д, J = 8.8 Гц, 1H), 8.09 – 8.03 (м, 1H), 7.53 (д, J = 8.9 Гц, 1H), 7.15 – 6.91 (м, 8H), 1.16 (с, 9H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 183.01, 181.21, 157.10, 152.90, 144.66, 136.14, 135.65, 134.40, 133.71, 133.63, 131.99, 130.85, 130.37, 130.17, 129.93, 127.76, 127.18, 127.13, 126.64 (2C), 125.28, 121.23, 114.42 (2C), 34.27, 31.61 (3C). HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{28}H_{23}O_3$ 407.1642, найдено 407.1648.

6-(2-Изопропил-5-метилфенокси)тетрацен-5,12-дион (86).



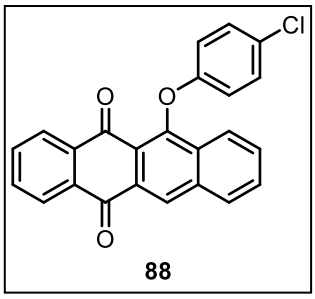
Выход 26% (73 мг). Желтый порошок, т. пл. 251 – 252 ºС. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.87 (с, 1H), 8.38 – 8.32 (м, 1H), 8.27 – 8.21 (м, 1H), 8.19 – 8.11 (м, 2H), 7.80 – 7.69 (м, 3H), 7.68 – 7.60 (м, 1H), 7.33 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 6.81 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 5.90 (с, 1H), 3.89 – 3.77 (м, 1H), 1.99 (с, 3H), 1.55 (с, 6H). HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{28}H_{23}O_3$ 407.1642, найдено 407.1644.

6-(4-Бромфенокси)тетрацен-5,12-дион (87).



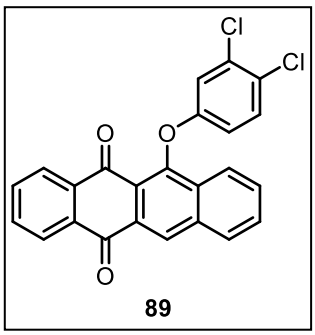
Выход 38% (110 мг). Желтый порошок, т. пл. 265 – 266 ºС. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.89 (с, 1H), 8.39 – 8.32 (м, 1H), 8.27 – 8.13 (м, 3H), 7.81 – 7.72 (м, 3H), 7.72 – 7.64 (м, 1H), 7.38 (д, *J* = 9.1 Гц, 2H), 6.78 (д, *J* = 9.1 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 182.87, 181.28, 169.13, 168.72, 158.40, 136.23, 135.45, 134.58, 133.98, 133.62, 132.78 (2C), 131.54, 130.82, 130.56, 130.44, 130.26, 127.78, 127.64, 127.27, 124.83, 116.88 (2C), 114.59. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{24}H_{14}BrO_3$ 429.0121, найдено 429.0127.

6-(4-Хлорфенокси)тетрацен-5,12-дион (88).



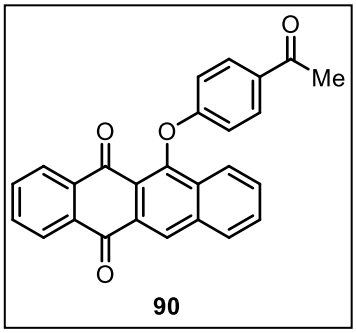
Выход 43% (114 мг). Желтый порошок, т. пл. 265 – 266 ºС. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.89 (с, 1H), 8.41 – 8.32 (м, 1H), 8.28 – 8.14 (м, 3H), 7.84 – 7.73 (м, 3H), 7.73 – 7.64 (м, 1H), 7.24 (д, *J* = 9.1 Гц, 2H), 6.84 (д, *J* = 9.1 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 182.73, 181.44, 163.49, 163.01, 157.73, 136.09, 135.32, 134.43, 133.83, 133.48, 131.44, 130.69, 130.41, 130.28, 130.10, 129.69 (2C), 127.64, 127.47, 127.12, 127.06, 124.70, 116.22 (2C). HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{24}H_{14}ClO_3$ 385.0626, найдено 385.0629.

6-(3,4-Дихлорфенокси)тетрацен-5,12-дион (89).



Выход 41% (118 мг). Оранжевый порошок, т. пл. 269 – 270 ºС. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.90 (с, 1H), 8.40 – 8.31 (м, 1H), 8.27 – 8.20 (м, 1H), 8.20 – 8.13 (м, 2H), 7.84 – 7.74 (м, 3H), 7.72 – 7.67 (м, 1H), 7.34 (д, *J* = 8.9 Гц, 1H), 6.96 (д, *J* = 2.9 Гц, 1H), 6.82 – 6.75 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 157.93, 156.19, 146.60, 136.11, 135.22, 134.48, 133.96, 133.47, 133.34, 131.10, 131.02, 130.63, 130.50, 130.41, 130.31, 127.79, 127.63, 127.19, 125.59, 124.43, 121.52, 116.95, 114.79, 114.29. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{24}H_{13}Cl_2O_3$ 419.0236, найдено 419.0251.

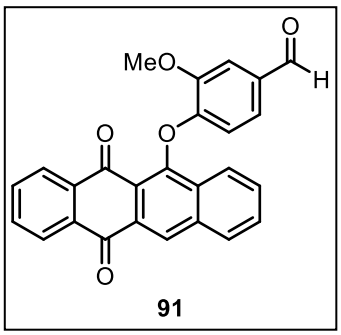
6-(4-Ацетилфенокси)тетрацен-5,12-дион (90).



Выход 22% (59 мг). Светло-оранжевый порошок, т. пл. 225 – 226 ºС.

^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): 8.91 (с, 1H), 8.39 – 8.33 (м, 1H), 8.25 – 8.13 (м, 3H), 7.94 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 7.82 – 7.73 (м, 3H), 7.72 – 7.65 (м, 1H), 6.95 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 2.54 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 196.73, 182.78, 181.31, 162.93, 151.50, 136.23, 135.38, 134.59, 134.06, 133.63, 131.77, 131.30, 131.00 (2C), 130.77, 130.61, 130.52, 130.38, 127.85, 127.78, 127.31, 124.64, 120.90, 114.98 (2C), 26.55. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{26}H_{17}O_4$ 393.1121, найдено 393.1124.

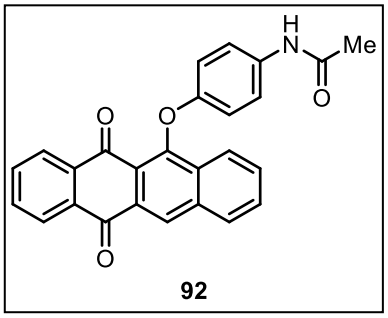
6-(4-Ацетил-2-метоксифенокси)тетрацен-5,12-дион (91).



91

Выход 27% (75 мг). Оранжевый порошок, т. пл. 247 – 248 ºС. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): 9.84 (с, 1H), 8.91 (с, 1H), 8.39 – 8.32 (м, 1H), 8.26 – 8.14 (м, 3H), 7.82 – 7.72 (м, 3H), 7.72 – 7.65 (м, 2H), 7.22 – 7.15 (м, 1H), 6.37 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 4.21 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 190.93, 182.76, 161.05, 160.61, 153.71, 151.61, 149.77, 136.19, 135.36, 134.57, 134.04, 133.60, 131.67, 131.05, 130.74, 130.56 (2C), 130.45, 127.92, 127.88, 127.29, 126.08, 124.56, 113.02, 110.90, 56.76. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{26}H_{17}O_5$ 409.1071, найдено 409.1086.

N-(4-((6,11-Диоксо-6,11-дигидротетрацен-5-ил)окси)фенил)ацетамид (92).

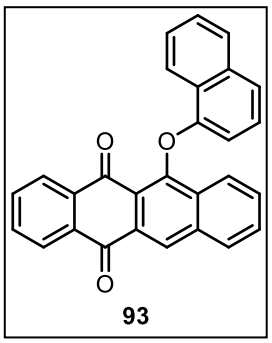


92

Выход 51% (142 мг). Желтый порошок, т. пл. 306 – 307 ºС.

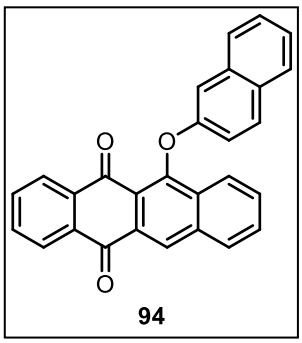
^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): *δ* = 8.87 (с, 1H), 8.38 – 8.31 (м, 1H), 8.26 – 8.19 (м, 2H), 8.14 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 7.81 – 7.70 (м, 3H), 7.69 – 7.62 (м, 1H), 7.38 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 7.08 (с, 1H), 6.84 (д, *J* = 9.0 Гц, 2H), 2.14 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 182.17, 180.46, 167.81, 154.47, 151.38, 135.69, 134.97, 134.68, 134.09, 133.62, 133.11, 130.75, 130.67, 130.60, 130.32 (2C), 126.90, 126.63, 126.58, 124.02, 121.18, 120.66 (2C), 114.87 (2C), 23.75. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{26}H_{18}NO_4$ 408.123, найдено 408.1234.

6-(Нафталин-2-илокси)тетрацен-5,12-дион (93).



Выход 14% (38 мг). Оранжевый порошок, т. пл. 289 – 290 ºС. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.92 (с, 1H), 8.76 (д, J = 8.6 Гц, 1H), 8.40 – 8.33 (м, 1H), 8.22 – 8.14 (м, 3H), 7.93 (д, J = 7.7 Гц, 1H), 7.80 – 7.55 (м, 6H), 7.51 (д, J = 8.0 Гц, 1H), 7.10 (т, J = 8.0 Гц, 1H), 6.21 (д, J = 7.7 Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 196.67, 134.46, 131.75, 130.97, 130.51, 130.34, 130.15, 187.81, 165.54, 155.26, 150.30, 133.80, 133.65, 130.53, 130.37, 127.92, 127.88, 127.45, 127.21, 127.01, 126.21, 125.63, 125.59, 125.01, 122.42, 121.99, 119.38, 106.49. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{28}H_{17}O_3$ 401.1172, найдено 401.1180.

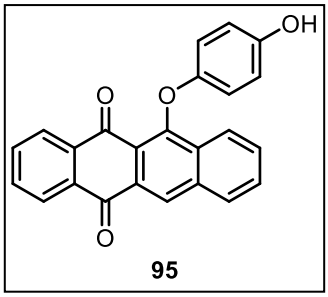
6-(Нафталин-1-илокси)тетрацен-5,12-дион (94).



Выход 65% (24 мг). Светло-оранжевый порошок, т. пл. 271 – 272 ºС.

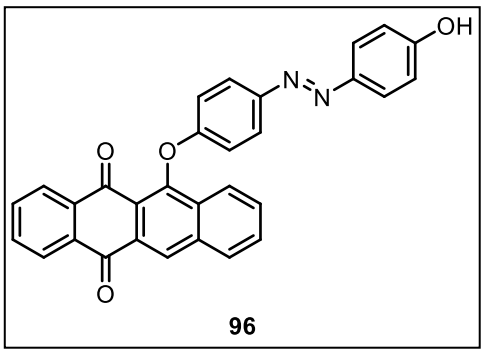
^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.93 (с, 1H), 8.40 – 8.33 (м, 1H), 8.27 (д, J = 8.8 Гц, 1H), 8.23 – 8.16 (м, 2H), 7.90 (д, 1H), 7.83 – 7.69 (м, 4H), 7.68 – 7.60 (м, 1H), 7.53 – 7.44 (м, 2H), 7.36 – 7.30 (м, 2H), 6.84 – 6.80 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 183.07, 178.02, 174.86, 157.41, 136.29, 134.50, 134.37, 133.85, 132.01, 131.81, 130.96, 130.52, 130.35, 130.27, 130.14, 129.84, 129.77, 127.90, 127.82, 127.50, 127.21, 127.05, 126.60, 125.15. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{28}H_{17}O_3$ 401.1172, найдено 401.1178.

6-(4-Гидроксифенокси)тетрацен-5,12-дион (95).



Выход 37% (107 мг). Желтый порошок, т. пл. 266 – 268 ºС. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $(CD_3)_2SO$): δ = 9.03 (с, 1H), 8.86 (с, 1H), 8.40 (д, J = 7.7 Гц, 1H), 8.28 – 8.23 (м, 1H), 8.16 – 8.08 (м, 2H), 7.94 – 7.89 (м, 2H), 7.83 (т, J = 7.7 Гц, 1H), 7.77 (т, J = 6.9 Гц, 1H), 6.71 (д, J = 8.9 Гц, 2H), 6.64 (д, J = 9.1 Гц, 2H). HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{24}H_{15}O_4$ 367.0965, найдено 367.0967.

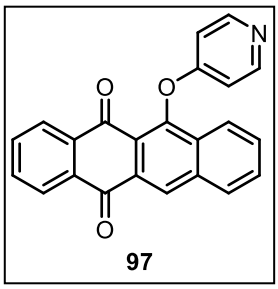
(*E*)-6-(4-((4-Гидроксифенил)диазенил)фенокси)тетрацен-5,12-дион (96).



96

Выход 16% (30 мг). Оранжевый порошок. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $(CD_3)_2SO$): δ = 8.10 (s, 1H), 7.61 (д, J = 8.0 Гц, 1H), 7.47 – 7.40 (м, 1H), 7.33 – 7.23 (м, 2H), 7.13 – 6.85 (м, 9H), 6.23 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 6.06 (д, J = 8.6 Гц, 2H). HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{30}H_{19}N_2O_4$ 471.1339, найдено 471.1348.

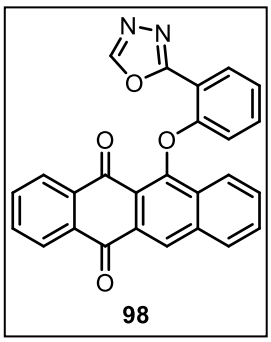
6-(Пиридин-4-илокси)тетрацен-5,12-дион (97).



97

Выход 52% (124 мг). Желтый порошок, т. пл. более 310 ºС. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 9.15 (с, 1H), 8.44 – 8.36 (м, 1H), 8.31 – 8.22 (м, 2H), 7.91 – 7.79 (м, 4H), 7.72 – 7.65 (м, 1H), 7.33 (д, J = 7.7 Гц, 2H), 6.65 (д, J = 7.7 Гц, 2H). HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{23}H_{14}NO_3$ 352.0968, найдено 352.0972.

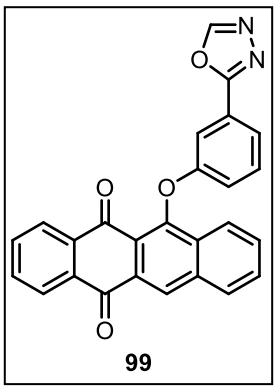
6-(2-(1,3,4-Оксадиазол-2-ил)фенокси)тетрацен-5,12-дион (98).



98

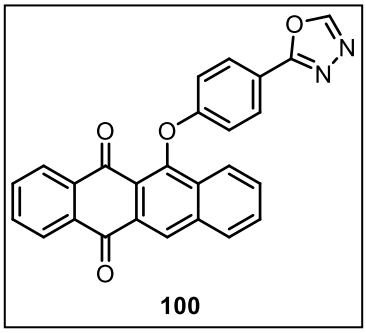
Выход 63% (57 мг). Светло-коричневый порошок, т. пл. 273 – 274 ºС. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.91 (с, 1H), 8.59 (с, 1H), 8.38 – 8.32 (м, 1H), 8.30 – 8.22 (м, 2H), 8.17 (д, J = 7.5 Гц, 2H), 7.82 – 7.64 (м, 4H), 7.26 – 7.14 (м, 2H), 6.46 – 6.39 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 182.83, 181.02, 163.73, 157.19, 153.10, 151.43, 136.22, 135.42, 134.53, 133.96, 133.58, 133.21, 131.42, 131.15, 130.78, 130.52 (2C), 130.46, 127.79, 127.26 (2C), 124.80, 122.48, 120.93, 113.87, 113.12. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{26}H_{15}N_2O_4$ 419.1026, найдено 419.1030.

6- (3- (1,3,4-Оксадиазол-2-ил) фенокси)тетрацен-5,12-дион (99).



Выход 72% (128 мг). Оранжевый порошок, т. пл. 300 – 301 ºС. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.92 (с, 1H), 8.44 – 8.33 (м, 2H), 8.25 – 8.16 (м, 3H), 7.83 – 7.65 (м, 5H), 7.57 – 7.43 (м, 2H), 7.19 – 7.14 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 182.83, 181.37, 164.51, 159.69, 152.73, 151.62, 136.33, 135.44, 134.56, 134.04, 133.68, 131.47, 130.86 (2C), 130.67, 130.50, 130.37, 127.90, 127.74, 127.32, 125.13, 124.71, 121.10, 121.03, 119.15, 113.34. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{26}H_{15}N_2O_4$ 419.1026, найдено 419.1032.

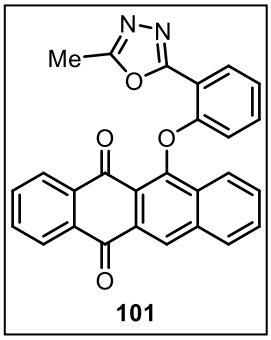
6- (4- (1,3,4-Оксадиазол-2-ил) фенокси)тетрацен-5,12-дион (100).



Выход 56% (41 мг). Бледно-желтый порошок, т. пл. 277 – 278 ºС.

^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.92 (с, 1H), 8.43 – 8.33 (м, 2H), 8.26 – 8.15 (м, 3H), 8.03 (д, J = 8.9 Гц, 2H), 7.83 – 7.66 (м, 4H), 7.03 (д, J = 8.6 Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 182.77, 181.32, 164.60, 162.08, 152.45, 151.48, 136.26, 135.42, 134.61, 134.08, 133.66, 131.33, 130.83, 130.65, 130.55, 130.42, 129.37 (2C), 127.89, 127.78, 127.33, 124.64, 120.93, 117.72, 115.88 (2C). HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{26}H_{15}N_2O_4$ 419.1026, найдено 419.1034.

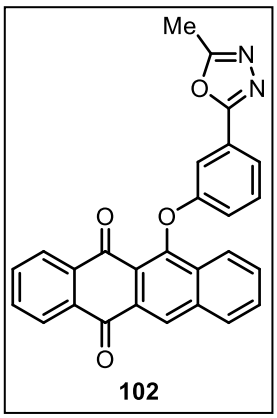
6- (2- (5-Метил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)фенокси)тетрацен-5,12-дион (101).



Выход 62% (125 мг). Темно-оранжевый порошок, т. пл. 290 – 291 ºС.

^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.90 (с, 1H), 8.35 (д, J = 9.1 Гц, 1H), 8.26 (д, J = 7.9 Гц, 1H), 8.21 – 8.13 (м, 3H), 7.81 – 7.62 (м, 4H), 7.25 – 7.10 (м, 2H), 6.41 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 2.65 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 182.85, 180.95, 163.93, 163.68, 156.98, 151.51, 136.18, 135.42, 134.49, 133.89, 133.54, 132.73, 131.44, 130.79, 130.73, 130.46, 130.43, 130.37, 127.76, 127.70, 127.22, 124.89, 122.34, 120.99, 113.83, 113.47, 11.41. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{27}H_{17}N_2O_4$ 433.1183, найдено 433.1191.

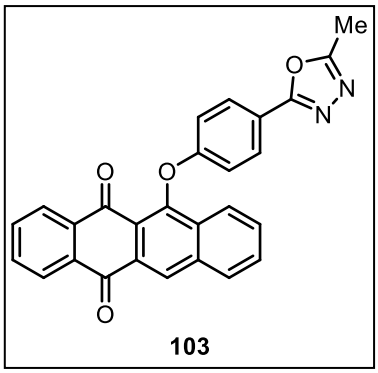
6-(3-(5-Метил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)фенокси)тетрацен-5,12-дион (102).



Выход 69% (203 мг). Бледно-желтый порошок, т. пл. 287 – 288 ºС.

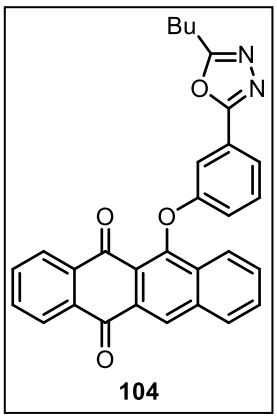
^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.91 (с, 1H), 8.36 (д, J = 9.1 Гц, 1H), 8.25 – 8.15 (м, 3H), 7.81 – 7.65 (м, 5H), 7.49 – 7.40 (м, 2H), 7.13 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 2.55 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 182.83, 181.28, 164.59, 163.81, 159.64, 151.70, 136.30, 135.45, 134.51, 133.97, 133.66, 131.50, 130.86, 130.71, 130.62, 130.44, 130.30, 127.79, 127.71, 127.27, 125.63, 124.73, 121.02, 120.73, 118.68, 112.96, 11.21. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{27}H_{15}N_2O_4$ 433.1183, найдено 433.1191.

6- (4- (5-Метил-1,3,4-оксадиазол-2-ил) фенокси)тетрацен-5,12-дион (103).



Выход 69% (51 мг). Желтый порошок, т. пл. 297 – 298 ºС. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.89 (с, 1H), 8.39 – 8.30 (м, 1H), 8.25 – 8.13 (м, 3H), 7.95 (д, J = 9.0 Гц, 2H), 7.81 – 7.73 (м, 3H), 7.71 – 7.65 (м, 1H), 6.99 (д, J = 9.0 Гц, 2H), 2.58 (s, 3H). ^{1}H NMR (400 МГц, CD_3CN): δ = 8.92 (с, 1H), 8.34 – 8.28 (м, 2H), 8.22 – 8.13 (м, 2H), 7.91 (д, J = 9.1 Гц, 2H), 7.89 – 7.80 (м, 3H), 7.78 – 7.72 (м, 1H), 7.05 (д, J = 8.8 Гц, 2H), 2.50 (с, 3H). ^{1}H NMR (400 МГц, $(CD_3)_2CO$): δ = 8.95 (с, 1H), 8.44 – 8.39 (м, 1H), 8.35 – 8.31 (м, 1H), 8.27 – 8.22 (м, 1H), 8.18 – 8.14 (м, 1H), 7.98 – 7.86 (м, 5H), 7.86 – 7.79 (м, 1H), 7.14 (д, J = 8.8 Гц, 2H), 2.54 (с, 3H). ^{1}H NMR (400 МГц, $(CD_3)_2SO$): δ = 8.93 (с, 1H), 8.45 (д, J = 7.5 Гц, 1H), 8.33 – 8.23 (м, 1H), 8.14 – 8.06 (м, 2H), 7.95 – 7.76 (м, 6H), 7.11 (д, J = 8.6 Гц, 2H), 2.54 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 182.74, 181.26, 164.67, 163.40, 161.69, 151.53, 136.22, 135.38, 134.57, 134.02, 133.60, 131.33, 130.78, 130.59, 130.49, 130.35, 128.91 (2C), 127.80, 127.73, 127.28, 124.65, 120.89, 118.19, 115.72 (2C), 11.23. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{27}H_{17}N_2O_4$ 433.1183, найдено 433.1190.

6-(3-(5-Бутил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)фенокси)тетрацен-5,12-дион (104).

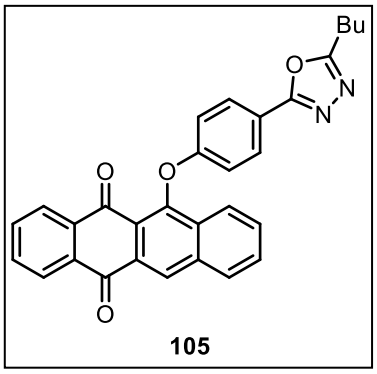


104

Выход 62% (201 мг). Темно-оранжевый порошок, т. пл. 190 – 191 ºС.

1H ЯМР (400 МГц, CDCl3): δ = 8.91 (с, 1H), 8.39 – 8.32 (м, 1H), 8.25 – 8.14 (м, 3H), 7.82 – 7.63 (м, 5H), 7.55 – 7.50 (м, 1H), 7.47 – 7.38 (м, 1H), 7.11 – 7.04 (м, 1H), 2.87 (т, J = 7.6 Гц, 2H), 1.83 – 1.73 (м, 2H), 1.48 – 1.36 (м, 2H), 0.94 (т, J = 7.4 Гц, 3H). 13C ЯМР (101 МГц, CDCl3): δ = 182.76, 181.25, 167.25, 164.38, 159.59, 151.64, 136.25, 135.40, 134.47, 133.93, 133.60, 131.44, 130.79, 130.64, 130.58, 130.40, 130.26, 127.76, 127.67, 127.23, 125.70, 124.69, 120.98, 120.71, 118.41, 113.14, 28.68, 25.20, 22.21, 13.65. HRMS (ESI-TOF) *m/z* [M+H]+ рассчитано для $C_{30}H_{23}N_2O_4$ 475.1652, найдено 475.1654.

6- (4- (5-Бутил-1,3,4-оксадиазол-2-ил) фенокси)тетрацен-5,12-дион (105).

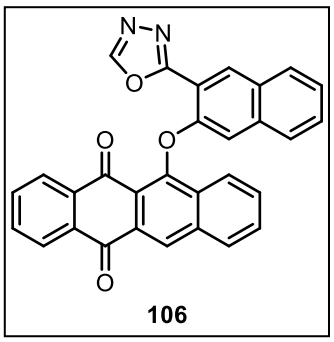


105

Выход 86% (70 мг). Светло-оранжевый порошок, т. пл. 203 – 204 ºС.

^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.92 (с, 1H), 8.40 – 8.34 (м, 1H), 8.26 – 8.16 (м, 3H), 7.98 (д, J = 8.9 Гц, 2H), 7.86 – 7.63 (м, 4H), 7.01 (д, J = 8.9 Гц, 2H), 2.90 (т, J = 7.5 Гц, 2H), 1.87 – 1.75 (м, 2H), 1.52 – 1.38 (м, 2H), 0.97 (т, J = 7.3 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 182.74, 181.23, 166.82, 164.46, 161.66, 151.55, 136.22, 135.39, 134.55, 134.01, 133.61, 131.34, 130.79, 130.58, 130.48, 130.34, 128.93 (2C), 127.76, 127.72, 127.27, 124.65, 120.90, 118.33, 115.71 (2C), 28.77, 25.24, 22.26, 13.70. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{30}H_{23}N_2O_4$ 475.1652, найдено 475.1660.

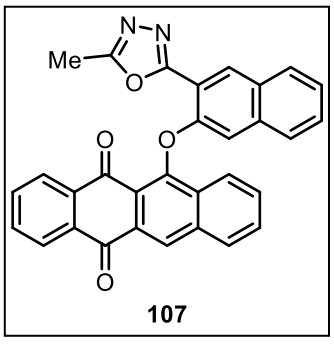
6-((3-(1,3,4-Оксадиазол-2-ил)нафталин-2-ил)окси)тетрацен-5,12-дион (106).



Выход 37% (119 мг). Коричневый порошок, т. пл. 280 – 281 ºС.

^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.96 (с, 1H), 8.81 (с, 1H), 8.64 (с, 1H), 8.35 (д, J = 7.7 Гц, 1H), 8.30 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 8.21 (д, J = 7.9 Гц, 1H), 8.12 (д, J = 7.6 Гц, 1H), 7.93 (д, J = 5.4 Гц, 1H), 7.81 – 7.63 (м, 4H), 7.43 – 7.36 (м, 3H), 6.68 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 182.94, 180.84, 163.89, 154.38, 153.37, 151.72, 136.31, 135.60, 135.39, 134.51, 133.93, 133.57, 132.58, 131.45, 130.92, 130.56 (2C), 130.47, 128.90, 128.85, 128.71, 127.84 (2C), 127.25, 126.81, 125.44, 124.93, 120.77, 114.23, 109.26. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{30}H_{17}N_2O_4$ 469.1183, найдено 469.1185.

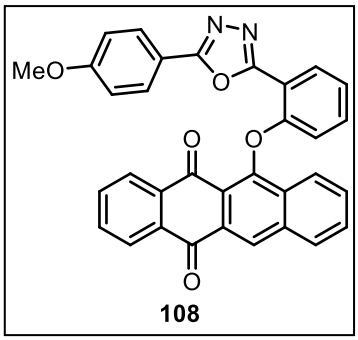
6-((3-(5-Метил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)нафталин-2-ил)окси)тетрацен-5,12-дион (107).



Выход 72% (219 мг). Светло-коричневый порошок, т. пл. 284 – 285 ºС.

^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.95 (с, 1H), 8.73 (с, 1H), 8.39 – 8.28 (м, 2H), 8.20 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 8.17 – 8.10 (м, 1H), 7.95 – 7.88 (м, 1H), 7.81 – 7.62 (м, 4H), 7.42 – 7.32 (м, 3H), 6.66 (с, 1H), 2.69 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 182.89, 180.70, 164.19, 163.79, 154.33, 151.79, 136.24, 135.38, 135.33, 134.43, 133.81, 133.51, 131.98, 131.44, 130.86, 130.47, 130.43, 130.35, 128.88, 128.70, 128.41, 127.74, 127.69, 127.15, 126.73, 125.26, 125.00, 120.82, 114.69, 109.17, 11.44. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{31}H_{19}N_2O_4$ 483.1339, найдено 483.1346.

6- (2- (5- (4-Метоксифенил) -1,3,4-оксадиазол-2-ил) фенокси) тетрацен-5,12-дион (108).

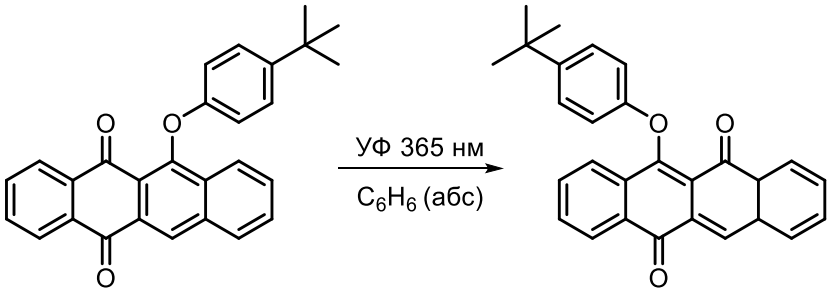


108

Выход 58% (52 мг). Оранжевый порошок, т. пл. 287 – 288 °C.

^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.92 (с, 1H), 8.38 – 8.25 (м, 3H), 8.21 – 8.15 (м, 2H), 8.06 (д, J = 8.8 Гц, 2H), 7.80 – 7.65 (м, 4H), 7.24 – 7.14 (м, 2H), 6.96 (д, J = 8.9 Гц, 2H), 6.44 (д, J = 8.3 Гц, 1H), 3.84 (с, 3H). ^{13}C NMR (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 182.91, 180.92, 164.87, 163.02, 162.29, 157.03, 151.59, 136.23, 135.49, 134.52, 133.88, 133.58, 132.68, 131.51, 130.92, 130.81, 130.49, 130.47, 130.44, 128.89 (2C), 127.79, 127.70, 127.22, 124.92, 122.39, 121.03, 116.95, 114.55 (2C), 113.81, 113.64, 55.54. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{33}H_{21}N_2O_5$ 525.1445, найдено 525.1441.

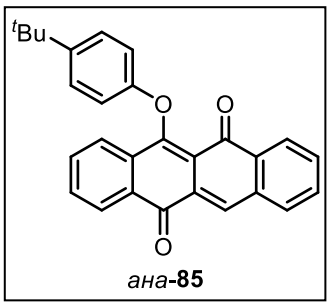
3.3 Получение кристаллов *ана*-85



85 *ана*-**85**

Соединение **85** (200 мг) растворяли в 200 мл сухого бензола и облучали УФ светом (λ_{ex} = 365 нм) в течение 12 ч до ФСС (конверсия составила 88%). Контроль фотоизомеризации осуществляли с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии. Затем из реакционной массы отгоняли 170 мл бензол. Из остывшего объема раствора выпали оранжевые кристаллы.

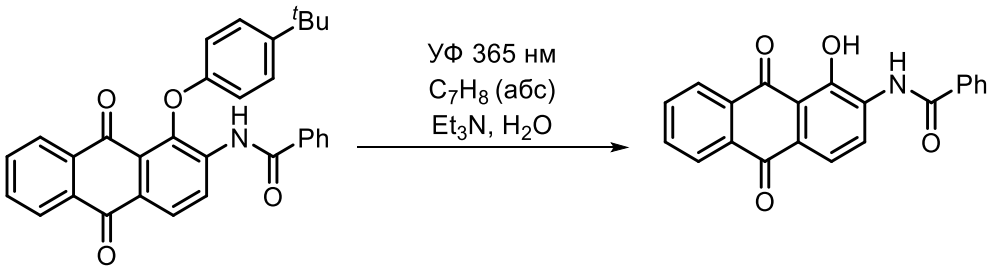
6-(4-(*Трет*-бутил)фенокси)тетрацен-5,11-дион (*ана*-85).



Оранжевые кристаллы, т. пл. 210-211 ºС.

^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.40 – 8.35 (м, 1H), 8.23 – 8.16 (м, 2H), 7.99 – 7.92 (м, 1H), 7.70 – 7.60 (м, 4H), 7.57 – 7.49 (м, 1H), 7.31 (д, J = 8.9 Гц, 2H), 6.97 (д, J = 8.9 Гц, 2H), 1.29 (с, 9H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 181.66, 181.16, 155.92, 155.46, 145.41, 134.85, 134.62, 134.56, 134.49, 134.10, 133.70, 133.69 131.93, 131.39, 131.34, 130.24, 128.29, 128.27, 127.46, 126.87 (2C), 119.70, 114.35 (2C), 34.37, 31.62 (3C).

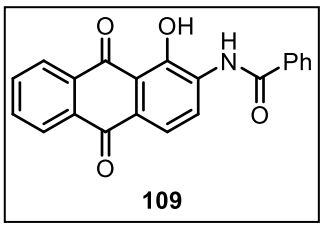
3.4 Синтез продуктов гидролиза *пери*-арилоксихинонов



80 **109**

Синтез **109** и **110** проводили по следующей методике. **80** (300 мг, 0.63 ммоль) растворяли в сухом толуоле (300 мл), добавляли Et_3N (0.12 мл, 0.1 ммоль) и дистиллированную воду (3 мл). Реакционную смесь облучали УФ светом (λ_{ex} = 365 нм) в круглодонной колбе из боросиликатного стекла в течение 13 ч. Смесь упаривали в вакууме, растворяли в этилацетате (100 мл) и промывали водой (100 мл). Раствор сушили сульфатом магния и упаривали в вакууме. Остаток перекристаллизовали из бензола. Продукт был получен в виде оранжевого порошка с выходом 0.16 г (76%).

***N*-(1-Гидрокси-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2-ил)бензамид (109).**

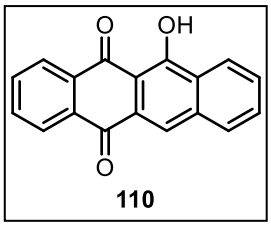


109

Выход 74% (160 мг). Оранжевый порошок, т. пл. 209-210 ºС (лит. 208-209 ºС).

^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 13.39 (с, 1H), 9.00 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 8.91 (с, 1H), 8.38 – 8.31 (м, 2H), 8.01 – 7.94 (м, 3H), 7.90 – 7.78 (м, 2H), 7.67 – 7.59 (м, 1H), 7.59 – 7.52 (м, 2H). ^{1}H ЯМР (400 МГц, C_6D_6): *δ* = 13.50 (с, 1H), 9.17 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H), 8.65 (с, 1H), 8.25 – 8.18 (м, 1H), 8.11 – 8.04 (м, 1H), 7.93 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H), 7.86 – 7.78 (м, 2H), 7.13 – 6.98 (м, 5H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 189.34, 181.39, 165.61, 151.12, 135.18, 134.29, 133.98, 133.63, 133.14, 132.63, 129.15 (2C), 127.72, 127.38 (3C), 127.03, 124.66, 121.18, 115.54, 31.05. HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{21}H_{14}NO_4$ 344.0917, найдено 344.0911.

6-Гидрокситетрацен-5,12-дион (110).



110

Оранжевые иглы, т. пл. > 300 ºС (лит. 312 ºС).

^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): *δ* = 14.57 (с, 1H), 8.54 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 8.44 – 8.36 (м, 2H), 8.33 (с, 1H), 8.01 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.88 – 7.80 (м, 2H), 7.79 – 7.66 (м, 2H). ^{1}H NMR (400 МГц, $(CD_3)_2SO$): *δ* = 14.49 (с, 1H), 8.50 – 8.42 (м, 1H), 8.39 – 8.32 (м, 2H), 8.32 – 8.24 (м, 2H), 8.04 – 7.93 (м, 2H), 7.92 – 7.78 (м, 2H). HRMS (ESI-TOF) *m/z* $[M+H]^+$ рассчитано для $C_{18}H_{11}O_3$ 275.0703, найдено 275.0711.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирована серия новых фотохромных *пери*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона с заместителями различной природы в мигрирующей арильной группе. Показана возможность их многократного переключения без признаков фотодеградации. Получен ряд *пери*-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 *пери*-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 *пери*-арилоксихинонов методом рентгеноструктурного анализа, включающее шесть *пери*-арилоксихинонов и один *ана*-изомер. Обнаружена общая предорганизация молекул, предположительно способствующая фотохимической арилотропии. Показана способность *пери*-арилоксихинонов переключаться в кристаллическом состоянии под действием УФ и видимого света.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ФСС	Фотостационарное состояние
ВЭЖХ	Высокоэффективная жидкостная хроматография
ПВА	Поливинилацетат
ПММА	Полиметилметакрилат
УФ свет	Ультрафиолетовый свет
Вид. свет	Свет видимого диапазона спектра
ВЗМО	Высшая занятая молекулярная орбиталь
НСМО	Низшая свободная молекулярная орбиталь
ЭПР	Электронный парамагнитный резонанс
РСА	Рентгеноструктурный анализ
ЦВА	Циклическая вольтамперометрия
DFT	Теория функционала плотности
РСМ	Модель поляризационного континуума
ГДА	4-Гидрокси-10,10-диарилоксиантрацен-9-он
ДАЭ	Диарилэтен
п-МОФ	4-метоксифенол
п-ТБФ	4-(*трет*-бутил)метоксифенол
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Bouas-Laurent, H. Organic photochromism (IUPAC Technical Report) / H. Bouas-Laurent, H. Dürr // Pure Appl. Chem. – 2001. – Vol. 73. – P. 639-665.

2 Goulet-Hanssens, A. Enlightening Materials with Photoswitches / A. Goulet-Hanssens, F. Eisenreich, S. Hecht // Adv. Mater. – 2020. – Vol. 32. – P. 1905966.

3 Tian, H. Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications / H. Tian, J. Zhang. – Imgram Publishing, UK. – 2016. – P. 421.

4 Pianowski, Z. L. Recent Implementations of Molecular Photoswitches into Smart Materials and Biological Systems / Z. L. Pianowski // Chem. Eur. J. – 2019. – Vol. 25. – P. 5128-5144.

5 Hirshberg, Y. Reversible Formation and Eradication of Colors by Irradiation at Low Temperatures. A Photochemical Memory Model / Y. Hirshberg // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78. – P. 2304-2312.

6 Barachevsky, V. A. Thermally irreversible organic photochromic compounds for optical memory / V. A. Barachevsky, Yu. P. Strokach, Yu. A. Puankov, M. M. Krayushkin // J. Phys. Org. Chem. – 2007. – Vol. 20. – P. 1007-1020.

7 Broichhagen, J. A Roadmap to Success in Photopharmacology / J. Broichhagen, J. A. Frank, D. Trauner // Acc. Chem. Res. – 2015. – Vol. 48. – P. 1947-1960.

8 Hull, K. In Vivo Photopharmacology / K. Hull, J. Morstein, D. Trauner // Chem. Rev. – 2018. – Vol. 118. – P. 10710-10747.

9 Lerch, M. M. Emerging Targets in Photopharmacology / M. M. Lerch, M. J. Hansen, G. M. van Dam, W. Szymanski, B. L. Feringa // Angew. Chem. Int. Ed. – 2016. – Vol. 55. – P. 10978-10999.

10 Neilson, B. M. Illuminating Photoswitchable Catalysis / B. M. Neilson, C. W. Bielawski // ACS Catal. – 2013. – Vol. 3. – P. 1874-1885.

11 Jablonkai, I. Chapter Seven - A new color in green chemistry: Photochromic molecular switches as components of multifunctional catalytic systems in Nontraditional Activation Methods in Green and Sustainable Applications / I. Jablonkai, A. Kunfi, D.-H. Qu, G. London // Advances in Green and Sustainable Chemistry. – 2021. – P. 241-282.

12 Bisoyi, H. K. Light-Driven Liquid Crystalline Materials: From Photo-Induced Phase Transitions and Property Modulations to Applications / H. K. Bisoyi, Q. Li // Chem. Rev. – 2016. – Vol. 116. – P. 15089-15166.

13 White, T. J. Photomechanical effects in liquid crystalline polymer networks and elastomers / T. J. White // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. – 2018. – Vol. 56. – P. 695-705.
14 Zhang, Q. Photo-Regulated Supramolecular Polymers: Shining Beyond Disassembly and Reassembly / Q. Zhang, D.-H. Qu, H. Tian // Adv. Opt. Mat. – 2019. – Vol. 7. – P. 1900033.
15 Xu, F. Photoresponsive Supramolecular Polymers: From Light-Controlled Small Molecules to Smart Materials / F. Xu, B. L. Feringa // Adv. Mater. – 2023. – Vol. 35. – P. 2204413.
16 Yokoyama, Y. Fulgides for Memories and Switches / Y. Yokoyama // Chem. Rev. – 2000. – Vol 100. – P. 1717-1740.
17 Bandara, H. M. D. Photoisomerization in different classes of azobenzene / H. M. D. Bandara, S. C. Burdette // Chem. Soc. Rev. – 2012. – Vol. 41. – P. 1809-1825.
18 Minkin, V. I. Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds / V. I. Minkin // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104. – P. 2751-2776.
19 Kortekaas, L. The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome / L. Kortekaas, W. R. Browne // Chem. Soc. Rev. – 2019. – Vol. 48. – P 3406-3424.
20 Harris, J. D. New molecular switch architectures / J. D. Harris, M. J. Moran, I. Aprahamian // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2018. – Vol. 115. – P. 9414-9422.
21 Lerch, M. M. The (photo)chemistry of Stenhouse photoswitches: guiding principles and system design / M. M. Lerch, W. Szymański, B. L. Feringa // Chem. Soc. Rev. – 2018. – Vol. 47. – P. 1910-1937.
22 Siewertsen, R. Highly Efficient Reversible Z−E Photoisomerization of a Bridged Azobenzene with Visible Light through Resolved S1(nπ*) Absorption Bands / R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131. – P. 15594-15595.
23 Aprahamian, I. Hydrazone switches and things in between / I. Aprahamian // Chem. Commun. – 2017. – Vol. 53. – P. 6674-6684.
24. van Dijken, J. D. J.. Acylhydrazones as Widely Tunable Photoswitches / J. D. J. van Dijken, P. Kovaříček, S. P. Ihrig, S. Hecht // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – Vol. 137. – P. 14982-14991.

25 Hoorens, M. Iminothioindoxyl as a molecular photoswitch with 100 nm band separation in the visible range / W. H. M. W. H. Hoorens, M. Medved', A. D. Laurent, M. Di Donato, S. Fanetti, L. Slappendel, M. Hilbers, B. L. Feringa, W. Jan Buma, W. Szymanski // Nat. Commun. – 2019. – Vol. 10. – P. 2390.

26 Wiedbrauk, S. Hemithioindigo—an emerging photoswitch / S. Wiedbrauk, H. Dube // Tetrahedron Lett. – 2015. – Vol. 56. – P. 4266-4274.

27 Lin, S. Fluorescent Photochromic α-Cyanodiarylethene Molecular Switches: An Emerging and Promising Class of Functional Diarylethene / S. Lin, K. G. Gutierrez-Cuevas, X. Zhang, J. Guo, Q. Li // Adv. Funct. Mater. – 2021. – Vol. 31. – P. 2007957.

28 Gonzalez, A. Solid-state photoswitching molecules: structural design for isomerization in condensed phase / A. Gonzalez, E. S. Kengmana, M. V. Fonseca, G. G. D. Han // Mater. Today Adv. – 2020. – Vol. 6. – P. 100058.

29 Shibaev, V. Photoactive liquid crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties / V. Shibaev, A. Bobrovsky, N. Boiko // Prog. Polym. Sci. – 2003. – Vol. 28. – P. 729-836.

30 Rösner, B. Reversible Photoswitching of a Spin-Crossover Molecular Complex in the Solid State at Room Temperature / B. Rösner, M. Milek, A. Witt, B. Gobaut, P. Torelli, R. H. Fink, M. M. Khusniyarov // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – Vol. 54. – P. 12976-12980.

31 Hayakawa, R. Optically and Electrically Driven Organic Thin Film Transistors with Diarylethene Photochromic Channel Layers / R. Hayakawa, K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Chikyow, Y. Wakayama // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2013. – Vol. 5. – P. 3625-3630.

32 Morimoto, M. A Diarylethene Cocrystal that Converts Light into Mechanical Work / M. Morimoto, M. Irie // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132. – P. 14172-14178.

33 Dolgopolova, E. A. Connecting Wires: Photoinduced Electronic Structure Modulation in Metal–Organic Frameworks / E. A. Dolgopolova, V. A. Galitskiy, C. R. Martin, H. N. Gregory, B. J. Yarbrough, A. M. Rice, A. A. Berseneva, O. A. Ejegbavwo, K. S. Stephenson, P. Kittikhunnatham, S. G. Karakalos, M. D. Smith, A. B. Greytak, S. Garashchuk, N. B. Shustova // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – Vol. 141. – P. 5350−5358.

34 Kathan, M. Control of Imine Exchange Kinetics with Photoswitches to Modulate Self-Healing in Polysiloxane Networks by Light Illumination / M. Kathan, P. Kovaříček, C.

Jurissek, A. Senf, A. Dallmann, A. F. Thünemann, S. Hecht // Angew. Chem. Int. Ed. – 2016. – Vol. 55. – P. 13882-13886.

35 Bobrovsky, A. Effect of Molecular Structure on Chiro-Optical and Photo-Optical Properties of Smart Liquid Crystalline Polyacrylates / A. Bobrovsky, V. Shibaev, A. Bubnov, V. Hamplová, M. Kašpar, M. Glogarová // Macromolecules. – 2013. – Vol. 46. – P. 4276-4284.

36 Герасименко Ю. Е. 1-феноксиантрахинон - представитель нового типа фотохромных соединений / Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Потелещенко // Журн. Всесоюз. хим. о-ва. им Д. И. Менделеева. – 1971. – Т. 16. – С. 105-109.

37 Костылев, В. Н. Спектральное проявление фотохромизма 1-феноксиантрахинона и 10-феноксинафтаценхинона / В. Н. Костылев, Б. Е. Зайцев, В. А. Барачевский, Н. Т. Потелещенко, Ю. Е. Герасименко // Опт. Спектр. – 1971. – Т. 30. – С. 86-89.

38 Герасименко, Ю. Е. в: Органические фотопереключатели (ред. А. В. Ельцов). Химия, Ленинград. – 1982. – С. 224-233

39 Соколюк, Н. Т. Нафтаценхиноны: синтез и свойства / Н. Т. Соколюк, В. В. Романов, Л. П. Писулина // Успехи химии. – 1993. – Т. 62. – С. 1005-1024.

40 Gritsan, N. P. Photochromism of Quinoid Compounds / N. P. Gritsan, L. S. Klimenko // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1994. – Vol. 246. – P. 103-106.

41 Barachevsky, V. A. Photochromism of Aryloxyquinones / V. A. Barachevsky // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1994. – Vol. – 246. P. 95-102.

42 Barachevsky, V. A. Photochromic Quinones, in Organic Photochromic and Thermochromic Compounds / V. A. Barachevsky, J. C. Crano, R. Guglielmetti // Eds. Plenum Press, New York. – 1999. – Vol. 1.

43 Bléger, D. Visible-Light-Activated Molecular Switches / D. Bléger, S. Hecht // Angew. Chem., Int. Ed. – 2015. – Vol. 54. – P. 11338-11349.

44 Jia, S. Photoswitchable Molecules in Long-Wavelength Light-Responsive Drug Delivery: From Molecular Design to Applications / S. Jia, W.-K. Fong, B. Graham, B. J. Boyd // Chem. Mater. – 2018. – Vol. 30. – P. 2873-2887.

45 Zhang, Z. Stepping Out of the Blue: From Visible to Near-IR Triggered Photoswitches / Z. Zhang, W. Wang, M. O'Hagan, J. Dai, J. Zhang, H, Tian // Angew. Chem. Int. Ed. – 2022. – Vol. 61. – P. e202205758.

46 Kathan, M. Photoswitchable molecules as key ingredients to drive systems away from the global thermodynamic minimum / M. Kathan, S. Hecht // Chem. Soc. Rev. – 2017. – Vol. 46. – P. 5536-5550.

47 Tsvetkov, N. P. Radical Alkyne peri-Annulation Reactions for the Synthesis of Functionalized Phenalenes, Benzanthrenes, and Olympicene / N. P. Tsvetkov, E. Gonzalez-Rodriguez, A. Hughes, G. dos Passos Gomes, F. D. White, F. Kuriakose, I. V. Alabugin // Angew. Chem. Int. Ed. – 2018. – Vol. 57. – P. 3651-3655.

48 Герасименко, Ю. Е. XX. Фотохромизм 1-фенокси-2,3-фталоилпирена и его производных / Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Потелещенко, // Журн. орган. химии. – 1973. – Т. 9. – С. 2392-2395.

49 Gerasimenko, Y. E. Photochromism of peri-aryloxy-p-quinones. Determination of molar extinction coefficients of 6-phenoxy-5,11-naphthacenequinones / Y. E. Gerasimenko, A. A. Parshutkin, N. T. Poteleshchenko, V. V. Romanov // J. Appl. Spectrosc. – 1979. – Vol. 30. – P. 691-693.

50 Yokoyama, Y. Y. Photochromic Properties of Thermally Irreversible 6-Aryloxy-5,12-naphthacenequinones / Yokoyama, S. Fukui, Y. Yokoyama // Chem. Lett. – 1996. – Vol. 25. – P. 355-356.

51 Герасименко, Е. Ю. Фотоизомеризация 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона / Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Потелещенко // Журн. орган. химии. – 1971. – Т. 7. – С. 2413-2415.

52 Koroteev, N. I. Photochemical and Spectroscopic Properties of Naphthacenequinones as Candidates for 3D Optical Data Storage / N. I. Koroteev, S. A. Magnitskii, V. V. Shubin, N. T. Sokolyuk, // Jpn. J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 36. – P. 424-425.

53 Kolodina, E. A. Synthesis and photochromic properties of 11-phenoxy-2-phenylnaphth[2,3-f]indole-5,10-dione / E. A. Kolodina, M. S. Shvartsberg, N. P. Gritsan // Mendeleev Commun. – 2008. – Vol. 18. – P. 302-304.

54 Щекотихин, А. Е. Синтез и фотохимические свойства феноксипроизводных антра[2,3-b]фуран-5,10-диона / А. Е. Щекотихин, Е. К. Шевцова, Ю. Н. Лузиков, В. А. Барачевский, В. Ф. Травень. Н. Лузиков, В. А. Барачевский, В. Ф. Травень // Журн. орган. химии. – 2008. – Т. 44. – С. 855-862.

55 Герасименко Ю. Е. Фотохромизм пери-арилокси-р-хинонов. 6-Фенокси-5,13-пентаценхинон / Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Потелещенко // Журн. орган. химии. – 1979. – Т. 15. – С. 393-396.

56 Köttner, L. Peri-Anthracenethioindigo: A Scaffold for Efficient All-Red-Light and Near-Infrared Molecular Photoswitching / L. Köttner, E. Ciekalski, H. Dube // Angew. Chem. Int. Ed. – 2023. – Vol. 62. – e202312955.

57 Герасименко, Е. Ю. Синтез и фотохромизм феноксипроизводных антра- и нафтаценэпиридонов / Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Потелешенко // Журн. орган. химии. – 1982. – Т. 18. – С. 1039-1043.

58 Герасименко Ю. Е. Фотохромизм периарилокси-р-хинонов. Синтез некоторых замещенных феноксинафтаценхинонов / Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Потелещенко, В. В. Романов // Журн. орган. химии. – 1980. – Т. 16. – С. 1938-1945.

59 Doron, A. An Electroactive Photoisomerizable Monolayer-Electrode: A Command Surface for the Amperometric Transduction of Recorded Optical Signals / A. Doron, E. Katz, M. Portnoy, I. Willner // Angew. Chem. Int. Ed. – 1996. – Vol. 35. – P. 1535-1537.

60 Born, R. Photochromism of phenoxynaphthacenequinones: diabatic or adiabatic phenyl group transfer? / R. Born, W. Fischer, D. Heger, B. Tokarczyk, J. Wirz // Photochem. Photobiol. Sci. – 2007. – Vol. 6. – P. 552-559.

61 Zelichenok, A. Photochemistry and multiple holographical recording in polymers with photochromic phenoxy-naphthacene-quinone side groups / A. Zelichenok, F. Buchholz, E. Fischer, J. Ratner, V. Krongauz, H. Anneser, C. Bräuchle // J. Photochem. Photobiol. A. – 1993. – Vol. 76. – P. 135-141.

62 Fang, Z. Synthesis and photochromism in solution of phenoxynaphthacenequinone derivatives / Z. Fang, S.-Z. Wang, Z.-F. Yang, B. Chen, F.-T. Li, J.-Q. Wang, S.-X. Xu, Z.-J. Jiang, T.-R. Fang // J. Photochem. Photobiol. A. – 1995. – Vol. 88. – P. 23-30.

63 Герасименко Ю. Е. Синтез и фотохромные свойства феноксипроизводных антрапиридона и антрапиридина / Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Соколюк, Л. П. Писулина // Журн. орган. химии. – 1983. – Т. 19. – С. 1312-1316.

64 Герасименко Ю. Е. Синтез фотохромного 9-фенокси-нафтацено[12,11-bc]-2,8-пирандиона / Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Соколюк, Л. П. Писулина // Журн. орган. химии. – 1985. – Т. 21. – С. 453-454.

65 Соколюк, Н. Т. Синтез и фотоарилотропная перегруппировка 10-феноксинафтаценокерамидонина / Н. Т. Соколюк, Л. П. Писулина // Журн. орган. химии. – 2002. – Т. 38. – С. 1212-1213.

66 Соколюк, Н. Т. Синтез и фотохимические свойства пери-феноксипроизводных 6Н-антра[1,9-cd]-6-пиразолона / Н. Т. Соколюк, Л. П. Писулина, Е. И. Кожевникова // Журн. орган. химии. – 1992. – Т. 28. – С. 2193-2200.

67 Соколюк, Н. Т. Синтез и фотохимические свойства пери-феноксипроизводных пиразолонафтаценона / Н. Т. Соколюк, Л. П. Писулина // Журн. орган. химии. – 1994. – Т. 30. – С. 447-452.

68 Герасименко, Ю. Е. Синтез и фотохимические свойства феноксипроизводных бензантрона // Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Соколюк, Л. П. Писулина // Журн. орган. химии. – 1986. – Т. 22. – С. 632-636.

69 Klimenko, L. S. Photochemical and Thermal Transformations of 1-Aryloxy-2- and 4-Azidoanthraquinones / L. S. Klimenko, E. A. Pritchina, N. P. Gritsan // Chem. Eur. J. – 2003. – Vol. 9. – P. 1639-1644.

70 Колодина, Е. А. Синтез и гетероциклизация виц-аминоацителеновых производных 1, 4-нафтохинона / Колодина Е. А., Шварцберг М. С. // автореферат. – Новосибирск: НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, 2011. – 24 с.

71 Герасименко, Ю. Е. Фотохрамизм пери-арилокси-n-хинонов. 2-, 4-, 5-аминопроизводные 1-феноксиантрахинона / Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Потелещенко, В. В. Романов // Журн. орган. химии. – 1978. – Т. 14. – С. 2387-2391.

72 Фокин, Е. П. 2-алкиламино-9-феноксиантрахинонов-1,10 / Е. П. Фокин, С. А. Русских, Л. С. Клименко // Известия СО АН СССР. Серия химических наук. – 1977. – Т. 13. – С. 2010-2011.

73 Фокин, Е. П. Фотохимические реакции 1-фенокси-2-ампиноантрахинонов. Получение и некоторые свойства 2-алкиламино-9-феноксиантрахинонов-1,10 / Е. П. Фокин, С. А. Русских, Л. С. Клименко, В. В. Русских // Известия СО АН СССР. Серия химических наук. – 1978. – Т. 7. – С. 110-120.

74 Фокин, Е. П. О фотохромных свойствах аминопроизводных 1-арилоксиантрахинонов / Е. П. Фокин, С. А. Русских, Л. С. Клименко // Известия СО АН СССР. Серия химических наук. – 1979. – Т. 9. – С. 117-123.

75 Фокин, Е. П. Синтез и фотохромные свойства гидрокси-, метокси- и ацетокси-производных 1-арилоксиантрахинона / Е. П. Фокин, Л. С. Клименко, С. А. Русских, Н. П. Грицан // Известия СО АН СССР. Серия химических наук. – 1981. – Т. 12. – С. 116-125.

76 В. А. Барачевский, Н. Т. Соколюк с соавторами. Неопубликованные данные.

77 Ерошкин, В. И. Сравнительное изучение фотохромных свойств 1-арил-оксиантрахинонов в полимерных пленках / В. И. Ерошкин, Е. П. Фокин, А. И. Волков, Т. А. Андреева, Л. С. Клименко, Ю. К. Долгих, А. Ф. Симоненко // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65. – С. 1479-1484.

78 Литвинов, В. А. Синтез и исследование свойств фотохромных материалов на основе производных антрахинона / В. А. Литвинов, Л. С. Клименко // Вестник ЮГУ. – 2016. – Т. 12. – С. 12-19.

79 Asato, R. Energy Storage upon Photochromic 6-pai Photocyclization and Efficient On-Demand Heat Release with Oxidation Stimuli / R. Asato, C. J. Martin, T. Nakashima, J. P. Calupitan, G. Rapenne, T. Kawai // J. Phys. Chem. Lett. – 2021. – Vol. 12. – P. 11391-11398.

80 Gurke, J. Acid-catalysed thermal cycloreversion of a diarylethene: a potential way for triggered release of stored light energy? / J. Gurke, M. Quick, N. P. Ernsting, S. Hecht // Chem. Commun. – 2017. – Vol. 53. – P. 2150-2153.

81 Wang, Z. Evaluating Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Photoswitches for Solar Energy Storage Applications / Z. Wang, J. Udmark, K. Börjesson, R. Rodrigues, A. Roffey, M. Abrahamsson, M. B. Nielsen, K. Moth-Poulsen // Chem. Sys. Chem. – 2017. – Vol. 10. – P. 3049-3055.

82 Wang, Z. Storing energy with molecular photoisomers / Z. Wang, P. Erhart, T. Li, Z.-Y. Zhang, D. Sampedro, Z. Hu, Hermann A. Wegner, O. Brummel, J. Libuda, M. B. Nielsen, K. Moth-Poulsen // Joule. – 2021. – Vol. 5. – P. 3116–3136.

83 Мартьянов, Т. П. Олигоэфирные производные 1-феноксиантрахинона: Синтез, фотохромизм и комплексообразование с катионами металлов / Т. П. Мартьянов, Л. С. Клименко, Е. Н. Ушаков // Журн. орган. химии. – 2016. – Т. 52. – С. 1126-1136.

84 Phillips, J. P. Photochromic Chelating Agents / J. P. Phillips, A. Mueller, F. Przystal // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – Vol. 87. – P. 4020.

85 Winkler, J. D. Photodynamic Fluorescent Metal Ion Sensors with Parts per Billion Sensitivity / J. D. Winkler, C. M. Bowen, V. Michelet // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 120. – P. 3237-3242.

86 Feuerstein, T. J. Investigating the Photochemistry of Spiropyran Metal Complexes with Online LED-NMR / T. J. Feuerstein, R. Müller, C. Barner-Kowollik, P. W. Roesky // Inorg. Chem. – 2019. – Vol. 58. – P. 15479-15486.

87 Строкач, Ю. П. Механизм фотоизомеризации феноксинафтаценхинонов в растворах при лазерном фотовозбуждении / Ю. П. Строкач, В. А. Барачевский, Н. Т. Соколюк, Ю. Е. Герасименко // Хим. физика. – 1987. – Т. 6. – С. 320-328.

88 Malkin, J. Photochromism and Kinetics of Naphthacenequinones / J. Malkin, A. Zelichenok, V. Krongauz, A. S. Dvornikov, P. M. Rentzepis // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – Vol. 116. – P. 1101-1105.

89 Binyukov, V. I. Photoisomerization Quantum Yields of Naphthacenequinones Embedded into Polymeric Matrices / V. I. Binyukov, N. I. Koroteev, S. A. Krikunov, S. A. Magnitskii, D. V. Malakhov, V. V. Shubin, N. T. Sokolyuk // Jpn. J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 37. – P. 2118-2119.

90 Hanazawa, M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of 1,2-bis (2-methylbenzo[b]thiophen-3yl)perfluorocyclocoalkene derivatives / M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1992. – P. 206-207.

91 Heller, H. G. Photochromic heterocyclic fulgides. Part 3. The use of (E)-α-(2,5-dimethyl-3-furylethylidene)(isopropylidene)succinic anhydride as a simple convenient chemical actinometer / H. G. Heller, J. R. Langan // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1981. – P. 341-343.

92 Cui, X. Reversible Photoswitching of Triplet–Triplet Annihilation Upconversion Using Dithienylethene Photochromic Switches / X. Cui, J. Zhao, Y. Zhou, J. Ma, Y. Zhao // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 136. – P. 9256-9259.

93 Sumi, T. Photoirradiation wavelength dependence of cycloreversion quantum yields of diarylethenes / T. Sumi, Y. Takagi, A. Yagi, M. Morimoto, M. Irie // Chem. Commun. – 2014. – Vol. 50. – P. 3928-3930.

94 Uhlmann, E. New aspects in the photokinetics of Aberchrome 540 / E. Uhlmann, G. Gauglitz // J. Photochem. Photobiolog. – 1996. – Vol. 98. – P. 45-49.

95 Buchholtz, F. Synthesis of new photochromic polymers based on phenoxynaphthacenequinone / F. Buchholtz, A. Zelichenok, V. Krongauz // Macromolecules. – 1993. – Vol. 26. – P. 906-910.

96 Klimenko, L. Reactions of Photoinduced 9-Aryloxy-1,10-Anthraquinones / L. Klimenko, Z. Leonenko, N. Gritsan // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1997. – Vol. 297. – P. 181-188.

97 Klimenko, L. S. Kinetics and mechanism of the reaction of photoinduced 9-aryloxy-1,10-anthraquinones with alcohols / L. S. Klimenko, N. P. Gritsan, E. P. Fokin // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. – 1990. – Vol. 39. – P. 306–310.

98 Леоненко, З. В. Кинетические исследования реакции 9-арилокси-1,10-антрахинонов с алкил- и ариламинами / З. В. Леоненко, Н. П. Грицан, Л. С. Клименко // Журн. орган. химии. – 1995. – Т. 44. – С. 247-252.

99 Gritsan, N. P. Experimental and quantum chemical study of the reactions of 1,10-anthraquinones with alcohols and amines / N. P. Gritsan, L. S. Klimenko, Z. V. Leonenko, l. Ya. Mainagashev, V. L Mamatyuk, V. P. Vetchinov // Tetrahedron. – 1995. – Vol. 51. – P. 3061-3076.

100 Park, S. Colorimetric detection of aliphatic primary amines and a molecular logic gate based on a photochromic phenoxyquinone derivative / S. Park, E. Heo, Y.-S. Nam, C. Woo Lee, J.-M. Kim // J. Photochem. Photobiol. A. – 2012. – Vol. 238. – P. 1-6.

101 Boldt, P. Synthesis of an ana-Anthraquinone / P. Boldt, A. Topp //Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1970. – Vol. 9. – P. 164-165.

102 Setiabudi, F. Quinones, 10. Synthesis of 3-tert-Butyl-5,8-dimethyl-1,10-anthraquinone / F. Setiabudi, P. Boldt // Liebigs Ann. Chem. – 1985. – Vol. 6. – P. 1272–1279.

103 Горелик, М. В. Взаимодействие α-оксиантрахинонов с хлористым тионилом. Получение производных 1,10-антрахинона / М. В. Горелик, С. П. Титова, В. А. Трдатян // Zh. Org. Khim. – 1979. – Т. 15. – С. 157-165.

104 Gritsan, N. P. Mechanism of the photochr0mic conversions of 1-phenoxy-4-acetoxy-9,10-anthraquinone / N. P. Gritsan, S. A. Russkikh, L. S. Klimenko, V. F. Plyusnin // Theor. Exp. Chem. – 1984. – Vol. 19. – P. 533-539.

105 Ju, S. Y. Photochromism of a Styrene-derived polymer having pendant phenoxyanthraquinones / S. Y. Ju, K.-D. Ahn, D. K. Han, D. H. Suh, J.-M. Kim // J. Photosci. – 2000. – Vol. 7. – P. 131-133.

106 Ju, S. Y. Synthesis and photochromism of polymer-bound phenoxyquinone derivatives / S. Y. Ju, D.-I. Kwon, S.-J. Min, K.-D. Ahn, K. H. Park, J.-M. Kim // J. Photochem. Photobiolog. A. – 2003. – Vol. 160. – P. 151-157.

107 Ahn, K.-D. Multi-Regulated Color Tuning of a Patterned Polymer Film Incorporating Pendant Phenoxyquinones and Phenolphthaleins / K.-D. Ahn, J.-H. Kang, K.-W. Chi, K.-D. Park, C. W. Lee // Bull. Korean Chem. Soc. – 2009. – Vol. 30. – P. 1243-1244.

108 Kim, J.-M. Synthesis of Norbornene-Derived Polymers Having Pendant Phenoxyquinones for Photochromism / J.-M. Kim, H.-Y. Shin, K. H. Park, T.-H. Kim, S. Y. Ju, D. K. Han, K.-D. Ahn // Macromolecules. – 2001. – Vol. 34. – P. 4291-4293.

109 Myles, A.J. Photoregulation of Luminescence Quenching in Photochromic Porphyrin–Phenoxynaphthacene- quinone Copolymers / A.J. Myles, B. Gorodetsky, N. R. Branda // Adv. Mater. – 2004. – Vol. 16. – P. 922-925.

110 Dai, H.-L. Photo-regulation of 2D supramolecular self-assembly: On-surface photochemistry studied by STM / H.-L. Dai, Y.-F. Geng, Q.-D. Zeng, C. Wang // Chin. Chem. Lett. – 2017. – Vol. 28. – P. 729-737.

111 Frath, D. Photoresponsive supramolecular self-assemblies at the liquid/solid interface / D. Frath, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsudav // J. Photochem. Photobiolog. C. – 2018. – Vol. 34. – P. 29-40.

112 Oreshkin, I. Direct STM observation of electronic structure modification of naphthacenequinone molecules due to photoisomerization / I. Oreshkin, V.I. Panov, S.I. Vasil’ev, N.I. Koroteev, S.A. Magnitskii // JETP Lett. – 1998. – Vol. 68. – P. 521-526.

113 Maslova, N.S. Light-induced conformational transitions of individual molecules in ordered films / N.S. Maslova, A.I. Oreshkin, V.I. Panov, S.A. Magnitskii // Solid State Commun. – 2000. – Vol. 117. – P. 41-46.

114 Maurela, F. An ab initio simulation of a dithienylethene/phenoxynaphthacenequinone photochromic hybrid / F. Maurela, A. Perriera, D. Jacquemin // J. Photochem. Photobiol. A. – 2011. – Vol. 218. – P. 33-40.

115 Myles A. J. Controlling Photoinduced Electron Transfer within a Hydrogen-Bonded Porphyrin−Phenoxynaphthacenequinone Photochromic System / A. J. Myles, N. R. Branda // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123. – P. 177-178.

116 Jia, L. A new tetrathiafulvalene–phenoxynaphthacenequinone dyad: switching on the intramolecular electron-transfer with UV light irradiation and metal ion coordination / L. Jia, G. Zhang, D. Zhang, J. Xiang, W. Xu, D. Zhu // Chem. Commun. – 2011. – Vol. 47. – P. 322-324.

117 Kim, Y. Charge Transport Characteristics of Diarylethene Photoswitching Single-Molecule Junctions / Y. Kim, T. J. Hellmuth, D. Sysoiev, F. Pauly, T. Pietsch, J. Wolf, A. Erbe, T. Huhn, U. Groth, U. E. Steiner, E. Scheer // Nano Lett. – 2012. – Vol. 12. – P. 3736-3742.

118 Jia, C. Covalently bonded single-molecule junctions with stable and reversible photoswitched conductivity / C. Jia, A. Migliore, N. Xin, S. Huang, J. Wang, Q. Yang, S. Wang, H. Chen, D. Wang, B. Feng, Z. Liu, G. Zhang, D.-H. Qu, H. Tian, M. A. Ratner, H. Q. Xu, A. Nitzan, X. Guo // Science. – 2016. – Vol. 352. – P. 1443-1445.

119 Zhao, P. Ab initio investigation of the I-V characteristics of the phenoxynaphthacenequinone-based optical molecular switch / P. Zhao, D.S. Liu, S. J. Xie // Phys. Lett. A. – 2008. – Vol. 372. – P. 5811-5815.

120 Zhao, P. First-principles study of the switching characteristics of the phenoxynaphthacenequinone-based optical molecular switch with carbon nanotube electrodes / P. Zhao, C.F. Fang, Y.M. Wang, Y.X. Zhai, D.S. Liu // Physica E. – 2009. – Vol. 41. – P. 474-478.

121 Герасименко, Ю. Е. Перегруппировка феноксинафтахинонов под действием протонных кислот и кислот Льюиса / Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Потелещенко, В. В. Романов. Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Потелещенко, В. В. Романов // Журн. орган. химии. – 1980. – Т. 16. – С. 2014-2015.

122 Нильсен, М. Б. Настройка пары дигидроазулен - винилгептафульвен для хранения солнечной энергии / М. Б. Нильсен, Н. Ри, К. В. Миккельсен, М. Каччарини // Успехи химии. – 2020. – Т. 89. – С. 573-586.

123 Малахов, Д. В. Реакции первичной фотоизомеризации 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона // Д. В. Малахов, Ф. Е. Гостев, Н. И. Коротеев, В. В. Лозовой, С. А.

Магницкий, О. М. Саркисов, Д. Г. Товбин, А. А. Титов // Хим. физика. – 1999. – Т. 18. – С. 18-25.

124 Gritsan N. P. Photochromism of Quinonfs Experimental and Quantum Chemical Study / N. P. Gritsan // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1997. – Vol. 297. – P. 167-174.

125 Fredrich, S. Sensitive Assays by Nucleophile-Induced Rearrangement of Photoactivated Diarylethenes / S. Fredrich, A. Bonasera, V. Valderrey, S. Hecht // J. Am. Chem. Soc. – 2018. – Vol. 140. – P. 6432-6440.

126 B. Kaur, A dual-mode visual detector for toxic hydrazine / B. Kaur, R. Raza, N. R. Branda // RSC Adv. – 2021. – Vol. 11. – P. 22835-22841.

127 Sung Park, I. A photochromic phenoxyquinone based cyanide ion sensor / I. Sung Park, E.-J. Heo, J.-M. Kim // Tetrahedron Lett. – 2011. – Vol. 52. – P. 2454-2457.

128 Klimenko, L S. Photochemical synthesis of dibenzo-18-crown-6 ligands containing two 1-hydroxy-2-R-9,10-anthraquinone-9-imino side arms / L S. Klimenko, S Z. Kusov, V. M. Vlasov // Mendeleev Commun. – 2002. – Vol. 12. – P. 102-103.

129 Martyanov, T. P. Tautomeric chromoionophores derived from 1-aryloxyanthraquinones and 4-aminobenzo-15-crown-5 ether: Sandwich complex formation enhanced by interchromophoric interactions / T. P. Martyanov, L. S. Klimenko, V. I. Kozlovskiy, E. N. Ushakov // Tetrahedron. – 2017. – Vol. 73. – P. 681-691.

130 Мартьянов, Т. П. Краунсодержащие нафто- и антрахиноны: синтез и комплексообразование с катионами щелочных и щелочноземельных металлов / Т. П. Мартьянов, Е. Н. Ушаков, В. А. Савельев, Л. С. Клименко // Успехи химии. – 2012. – Т. 61. – С. 2282-2294.

131 Son, E. J. Quinone and its derivatives for energy harvesting and storage materials / E. J. Son, J. H. Kim, K. Kim, C. B. Park // J. Mater. Chem. A. – 2016. – Vol. 4. – P. 11179-11202.

132 Bitenc, J. Quinone Based Materials as Renewable High Energy Density Cathode Materials for Rechargeable Magnesium Batteries / J. Bitenc, T. Pavčnik, U. Košir, K. Pirnat // Materials. – 2020. – Vol. 13. – P. 506.

133 Myles, A. J. Porphyrinic phenoxynaphthacenequinones / A. J. Myles, N. R. Branda // Tetrahedron Lett. – 2000. – Vol. 41. – P. 3785-3788.

134 Peters, M. V. Synthesis and Characterization of Azobenzene-Confined Porphyrins / M. V. Peters, R. Goddard, S. Hecht // J. Org. Chem. – 2006. – Vol. 71. – P. 7846-7849.

135 Fihey, A. Multiphotochromic molecular systems / A. Fihey, A. Perrier, W. R. Browned, D. Jacquemin // Chem. Soc. Rev. – 2015. – Vol. 44. – P. 3719-3759.

136 Perrier, A. Single Molecule Multiphotochromism with Diarylethenes / A. Perrier, F. Maurel, D. Jacquemin // Acc. Chem. Res. – 2012. – Vol. 45. – P. 1173-1182.

137 Zimmerman, G. The Photochemical Isomerization of Azobenzene / G. Zimmerman, L.-Y. Chow, U.-J. Paik // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – Vol. 80. – P. 3528-3531.

138 Fang, Z. Synthesis and Properties of Dichromogenic Compounds Containing Both Phenoxynaphthacenequinone and Azobenzene Photochromes / Z. Fang, H. Zhang, S. Wang, Z. Yang, T. Fang, S. Xu, F. Wang // Chin. J. Appl. Chem. – 1997. – Vol. 14. – P. 1-5.

139 Myles, A. J. A Multi-Addressable Photochromic 1,2-Dithienylcyclopentene-Phenoxynaphthacenequinone Hybrid / A. J. Myles, T. J. Wigglesworth, N. R. Branda // Adv. Mat. – 2003. – Vol. 15. – P. 745-748.

140 Willner, I. Gated molecular and biomolecular optoelectronic systems via photoisomerizable monolayer electrodes / I. Willner, A. Doron, E. Katz // J. Phys. Org. Chem. – 1998. – Vol. 11. – P. 546-560.

141 Katz, E. Modified Electrodes and Electrochemical Systems Switchable by Light Signals / E. Katz // Electroanalysis. – 2018. – Vol. 30. – P. 759-797.

142 Doron, A. Amperometric Transduction and Amplification of Optical Signals Recorded by a Phenoxynaphthacenequinone Monolayer Electrode: Photochemical and pH-Gated Electron Transfer / A. Doron, M. Portnoy, M. Lion-Dagan, E. Katz, I. Willner // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – Vol. 118. – P. 8937-8944.

143 Lahav, M. Photochemical Imprint of Molecular Recognition Sites in Monolayers Assembled on Au Electrodes / M. Lahav, E. Katz, A. Doron, F. Patolsky, I. Willner // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – Vol. 121. – P. 862-863.

144 Lahav, M. Photochemical Imprint of Molecular Recognition Sites in Two-Dimensional Monolayers Assembled on Au Electrodes: Effects of the Monolayer Structures on the Binding Affinities and Association Kinetics to the Imprinted Interfaces / M. Lahav, E. Katz, I. Willner // Langmuir. – 2001. – Vol. 17. – P. 7387-7395.

145 Ouannes, C. Quenching of singlet oxygen by tertiary aliphatic amines. Effect of DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) / C. Ouannes, T. Wilson // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 90. – P. 6527-6528.

146 Kharitonov, V. B. Redirecting of charge transfer enables control of photoactivity of terarylenes / V. B. Kharitonov, E. S. Sergeeva, E. K. Kouame, Y. V. Nelyubina, I. A. Ushakov, D. A. Loginov, A. G. Lvov // Org. Lett. – 2022. – Vol. 24. – P. 7538–7543

147 Patel, P. D. Theoretical Study of Photochromic Compounds: Part 3. Prediction of Thermal Stability / P. D. Patel, A. E. Masunov // J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115. – P. 10292-10297.

148 Li, X. Photochromic Diarylethenes with Heterocyclic Aromatic Rings: Correlation between Thermal Bistability and Geometrical Characters of Transition States / X. Li, Q. Zou, H. Ågren // J. Phys. Chem. A. – 2015. – Vol. 119. – P. 9140-9147.

149 Sturala, J. Excited-State Aromatic Interactions in the Aggregation-Induced Emission of Molecular Rotors / J. Sturala, M. K. Etherington, A. N. Bismillah, H. F. Higginbotham, W. Trewby, J. A. Aguilar, E. H. C. Bromley, A.-J. Avestro, A. P. Monkman, P. R. McGonigal // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – Vol. 139. – P. 17882-17889.

150 Wazzan, N. DFT calculations of the tautomerization and NLO properties of 5-amino-7-(pyrrolidin-1-yl)-2,4,4-trimethyl-1,4-dihydro-1,6-naphthyridine-8-carbonitrile (APNC) / N. Wazzan, Z. Safi // J. Mol. Struct. – 2017. – Vol. 1143. – P. 397-404.

151 Irie, M. Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators / M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake / Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114. – P. 12174–12277.

152 Lehn, J.-M. From Supramolecular Chemistry towards Constitu-tional Dynamic Chemistry and Adaptive Chemistry / J.-M. Lehn // Chem. Soc. Rev. – 2007. – Vol. 36. – P. 151-160.

153 Demarteau, J. Biorenewable and Circular Polydiketoenamine Plastics / J. Demarteau, B. Cousineau, Z. Wang, B. Bose, S. Cheong, G. Lan, N. R. Baral, S. J. Teat, C. D. Scown, J. D. Keasling, B. A. Helms // Nat. Sustain. – 2023. – Vol. 6. – P. 1426-1435.

154 Perera, M. M. Dynamic Covalent Bonds in Self-Healing, Shape Memory, and Controllable Stiffness Hydrogels //M. M. Perera, N. Ayres // Polym. Chem. – 2020. – Vol. 11. – P. 1410-1423.

155 Zhang, Y. Dynamic Covalent Polymers for Biomedical Applications / Y. Zhang, Y. Qi, S. Ulrich, M. Barboiu, O. Ramström // Mater. Chem. Front. – 2020. – Vol. 4. – P. 489-506.

156 Lu, F. Delivery Nanoplatforms Based on Dynamic Covalent Chemistry. / F. Lu, H. Zhang, W. Pan, N. Li, B. Tang // Chem. Commun. – 2021. – Vol. 57. – P. 7067-7082.

157 Kathan, M. Light-Driven Molecular Trap Enables Bidirectional Manipulation of Dynamic Covalent Systems / M. Kathan, F. Eisenreich, C. Jurissek, A. Dallmann, J. Gurke, S. Hecht // Nat. Chem. – 2018. – Vol. 10. – P. 1031-1036.

158 Hai, Y. Light-Induced Formation/Scission of C−N, C−O, and C−S Bonds Enables Switchable Stability/Degradability in Covalent Systems / Y. Hai, H. Ye, Z. Li, H. Zou, H. Lu, L. You // J. Am. Chem. Soc. – 2021. – Vol. 143. – P. 20368-20376.

159 Accardo, J. V. Using Visible Light to Tune Boronic Acid−Ester Equilibria / J. V. Accardo, E. R. McClure, M. A. Mosquera, J. A. Kalow // J. Am. Chem. Soc. – 2020. – Vol. 142. – P. 19969-19979.

160 Barsoum, D. N. Remote-Controlled Exchange Rates by Photoswitchable Internal Catalysis of Dynamic Covalent Bonds/ D. N. Barsoum, V. C. Kirinda, B. Kang, J. A. Kalow // J. Am. Chem. Soc. – 2022. – Vol. 144. – P. 10168-10173.

161 Santra, G. Benefits of Range-Separated Hybrid and Double-Hybrid Functionals for a Large and Diverse Data Set of Reaction Energies and Barrier Heights / G. Santra, R. Calinsky, J. M. L. Martin // J. Phys. Chem. A. – 2022. – Vol. 126. – P. 5492–5505.

162 Martyanov, T. P. Selective colorimetric sensor for cyanide anion based on 1-hydroxyanthraquinone / T. P. Martyanov, A. A. Kudrevatykh, E. N. Ushakov, D. V. Korchagin, I. V. Sulimenkov, S. G. Vasil'ev, S. P. Gromov, L. S. Klimenko // Tetrahedron. 2021. Vol. 93. P. 132312.

163 Topp, A. Versuche Zur Darstellung Des 1,10-Anthrachinons / A. Topp, P. Boldt, H. Schmand, V. Chinonsynthesen // Justus Liebigs Ann. Chem. – 1974. – P. 1167-1182.

164 Gritsan, N. P. Photochromism of Quinoid Compounds: Properties of Photo-Induced Ana-Quinones / N. P. Gritsan, L. S. Klimenko // J. Photo-chem. Photobiol., A. – 1993. – Vol. 70. – P. 103-117.

165 Crolais, A. E. Enhancing the Equilibrium of Dynamic Thia-Michael Reactions through Heterocyclic Design / A. E. Crolais, N. D. Dolinski, N. R. Boynton, J. M. Radhakrishnan, S. A. Snyder, S. J. Rowan // J. Am. Chem. Soc. – 2023. – Vol. 145. – P. 14427-14434.

166 Stähler, C.Coupled Rocking Motion in a Light-Driven Rotary Molecular Motor / C. Stähler, D. R. S. Pooler, R. Costil, D. Sudan, P. van der Meulen, R. Toyoda, B. L. Feringa // J. Org. Chem. – 2024. – Vol. 89. – P. 1-8.

167 Becker, H. D. Relationship between Fluorescence and Molecular Geometry. Proximity Effects in Fluorescence Quenching by the Anthrone-Anthracene Interaction / H. D. Becker, K. Sandros, B. W. Skelton, A. H. White, J. Phys. Chem. – 1981. – Vol. 85. – P. 2927-2930.
168 Rabideau, P. W. The Conformational Analysis of 1,4-Cyclohexadienes: 1,4-Dihydrobenzenes, 1,4-Dihydronaphthalenes, and 9,10-Dihydroanthracenes / P. W. Rabideau // Acc. Chem. Res. – 1978. – Vol. 11. – P. 141-147.
169 Rahim, M. A. Phenolic Building Blocks for the Assembly of Functional Materials / S. L. Kristufek, S. Pan, J. J. Richardson, F. Caruso // Angew. Chem., Int. Ed. – 2019. – Vol. 58. – P. 1904-1927.
170 Hwang, H.-J. Immobilization of Phenol-Containing Molecules on Self-Assembled Monolayers on Gold via Surface Chemistry / H.-J. Hwang, I. Choi, Y.-J. Kim, Y.-K. Kim, W.-S. Yeo // Colloids Surf., B. – 2019. – Vol. 173. – P. 164-170.
171 Kitagawa, D. Symmetry Breaking and Photomechanical Behavior of Photochromic Organic Crystals / D. Kitagawa, C. J. Bardeen, S. Kobatake // Symmetry. – 2020. – Vol. 12. – P. 1478.
172 Wang, Y. Photoresponsive single crystals of organic small molecules / Y. Wang, Y. Chen, F. Wang, S. Lu, X. Chen // Dyes Pigm. – 2025. – Vol. 241. – № 112846ю
173 Kuroki, L. Photoinduced Shape Changes of Diarylethene Single Crystals: Correlation between Shape Changes and Molecular Packing / L. Kuroki, S. Takami, K. Yoza, M. Morimoto, M. Irie // Photochem. Photobiol. Sci. – 2010. – Vol. 9. – P. 221-225.
174 Hatano, E. Photosalient Phenomena that Mimic Impatiens Are Observed in Hollow Crystals of Diarylethene with a Perfluorocyclohexene Ring. / E. Hatano, M. Morimoto, T. Imai, K. Hyodo, A. Fujimoto, R. Nishimura, A. Sekine, N. Yasuda, S. Yokojima, S. Nakamura // Angew. Chem. Int. Ed. – 2017. – Vol. 56. – P. 12576-12580.
175 Uchida, K. Photoresponsive Rolling and Bending of Thin Crystals of Chiral Diarylethenes / K. Uchida, S. I. Sukata, Y. Matsuzawa, M. Akazawa, J. J. D. de Jong, N. Katsonis, Y. Kojima, S. Nakamura, J. Areephong, A. Meetsma, // Chem. Commun. – 2008. – Vol. 3. – P. 326-328.
176 Kim, T. Photoinduced Curling of Organic Molecular Crystal Nanowires / T. Kim, M. K. Al-Muhanna, S. D. Al-Suwaidan, R. O. Al-Kaysi, C. J. Bardeen // Angew. Chem. Int. Ed. – 2013. – Vol. 52. – P. 6889-6893.

177 Taniguchi, T. Mechanical Motion of Chiral Azobenzene Crystals with Twisting upon Photoirradiation / T. Taniguchi, J. Fujisawa, M. Shiro, H. Koshima, T. Asahi // Chem. Eur. J. – 2016. – Vol. 22. – P. 7950-7958.

178 Nath, N. K. Surface and Bulk Effects in Photochemical Reactions and Photomechanical Effects in Dynamic Molecular Crystals / N. K. Nath, T. Runcevski, C. Y. Lai, M. Chiesa, R. E. Dinnebier, P. Naumov // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – Vol. 137. – P. 13866-13875.

179 Tong, F. Photomechanical Motion of Diarylethene Molecular Crystal Nanowires / F. Tong, D. Kitagawa, X. Dong, S. Kobatake, C. J. Bardeen // Nanoscale. – 2018. – Vol. 10. – P. 3393-3398.

180 Terao, F. Light-Driven Molecular-Crystal Actuators: Rapid and Reversible Bending of Rodlike Mixed Crystals of Diarylethene Derivatives / F. Terao, M. Morimoto, M. Irie, Angew. Chem. Int. Ed. – 2012. – Vol. 51. – P. 901-904.

181 Al-Kaysi, R. O. Reversible Photoinduced Shape Changes of Crystalline Organic Nanorods / R. O. Al-Kaysi, C. J. Bardeen // Adv. Mater. – 2007. – Vol. 19. – P. 1276-1280.

182 Bushuyev, O. S. Shaping Crystals with Light: Crystal-to-Crystal Isomerization and Photomechanical Effect in Fluorinated Azobenzenes / O. S. Bushuyev, A. Tomberg, T. Friscic, C. J. Barrett // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – Vol. 135. – P. 12556-12559.

183 Nath, N. K. Model for Photoinduced Bending of Slender Molecular Crystals / N. K. Nath, L. Pejov, S. M. Nichols, C. Hu, N. Saleh, B. Kahr, P. Naumov // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 136. – 2757-2766.

184 Halabi, J. M. Spatial Photocontrol of the Optical Output from an Organic Crystal Waveguide / J. M. Halabi, E. Ahmed, L. Catalano, D. P. Karothu, R. Rezgui, P. Naumov // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – Vol. 141. – P. 14966-14970.

185 Kitagawa, D. Photoinduced Twisting of a Photochromic Diarylethene Crystal / D. Kitagawa, H. Nishi, S. Kobatake // Angew. Chem. Int. Ed. – 2013. – Vol. 52. – P. 9320-9322.

186 Zhu, L. Reversible Photoinduced Twisting of Molecular Crystal Microribbons / L. Zhu, R. O. Al-Kaysi, C. J. Bardeen // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 133. – P. 12569-12575.

187 Irie, M. Reversible Surface Morphology Changes of a Photochromic Diarylethene Single Crystal by Photoirradiation / M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi // Science. – 2001. – Vol. 291. – P. 1769-1772.

188 Kobatake. S. Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation / S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie // Nature. – 2007. – Vol. 446. – P. 778–781.

189 Irie, M. Single-crystalline photochromism of diarylethenes: reactivity–structure relationship / S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie // Chem. Commun. – 2002. – P. 2804-2805.

190 Kimoto, T. Bis(methylthio)tetracenes: Synthesis, Crystal-Packing Structures, and OFET Properties / T. Kimoto, K. Tanaka, M. Kawahata, K. Yamaguchi, S. Otsubo // J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 76. – P. 5018-5025 (DOI: 10.1021/jo200696a).

191 Moon, H. Synthesis, Crystal Structure, and Transistor Performance of Tetracene Derivatives / H. Moon, R. Zeis, E.-J. Borkent, C. Besnard, A. J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, Z. Bao // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126. – P. 15322-15323.

192 Astakala, R. V. 11-Hydroxy-7-Methoxy-2,8-Dimethyltetracene-5,12-Dione / R. V. Astakala, G. Preet, A. H. Hasan, R. Desai, J. A. Asenjo, B. Andrews, W. T. A. Harrison, R. Ebel, M. Jaspars // Molbank. – 2024. – Vol. 2. – P. M1822 (DOI: 10.3390/M1822).

193 Kobatake, S. Photochromism of 1,2-Bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in a Single-Crystalline Phase. Conrotatory Thermal Cycloreversion of the Closed-Ring Isomer / S. Kobatake, K. Shibata, K. Uchida, M. Irie // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122. – P. 12135-12141.

194 Nakagawa, Y. Photosalient Effect of Diarylethene Crystals of Thiazoyl and Thienyl Derivatives / Y. Nakagawa, M. Morimoto, N. Yasuda, K. Hyodo, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida // Chem. Eur. J. – 2019. – Vol. 25. – P. 7874-7880.

195 Sheldrick, G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // Acta Crystallogr. – 2008. – Vol. D64. – P. 112-122.

196 Sumi, T. T Photoirradiation wavelength dependence of cycloreversion quantum yields of diarylethenes / T. T. Sumi, Y. Takagi, A. Yagi, M. Morimoto, M. Irie // Chem. Commun. – 2014. – Vol. 50. – P. 3928-3930.

197 Frisch M. J. Gaussian 09, Revision A.02 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.

A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

198 Frisch M. J. Gaussian 09, Revision C.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009. Gaussian, Inc., Wallingford CT, USA (2009). Last accessed 02.09.2023.

199 Frisch M. J. Gaussian 09, Revision E.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Carica- to, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin,

R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox // Wallingford CT. – 2013.

200 Perdew, J. P. Rationale for Mixing Exact Exchange with Density Functional Approximations / J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke // *J*. Chem. Phys. – 1996. – Vol. 105. – P. 9982.

201 Adamo, C. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model / C. Adamo, V. J. Barone // Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110. – P. 6158.

202 Casida, M. E. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold / M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, // J. Chem. Phys. – 1998. – Vol. 108. – P. 4439.

203 Yanai, T. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) / T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 393. – P. 51.

204 Miertus, S. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilizaion of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects / S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi // Chem. Phys. – 1981. – Vol. 55. – 117-129.

205 Minyaev R.M. Gradient lines on multidimensional potential energy surfaces and chemical reaction mechanisms / R. M. Minyaev // Russ. Chem. Rev. – 1994. – Vol. 63. – P. 883-903.

206 Jensen, F. J. Polarization consistent basis sets: Principles / F. J. Jensen // Chem. Phys. – 2001. – Vol. 115. – P. 9113-9125.

207 Jensen, F. J. Polarization consistent basis sets. II. Estimating the Kohn–Sham basis set limit / F. J. Jensen // Chem. Phys. – 2002. – Vol. 116. – P. 7372-7379.

208 Tomasi J. The IEF Version of the PCM Solvation Method: An Overview of a New Method Addressed to Study Molecular Solutes at the QM Ab Initio Level / J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès // THEOCHEM. – 1999. – Vol. 464. – P. 211-226.

209 Tomasi, J. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // Chem. Rev. – 2005. – Vol. 105. – P. 2999-3094.

210 Tsunoda, T. Kogakuku Kenkyu Hokoku. – 1956. – Vol. 12. – P. 19-82.

ПРИЛОЖЕНИЯ

2D ЯМР корреляции для соединения 80

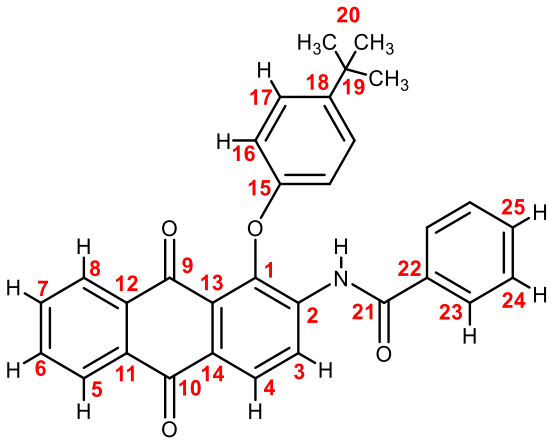
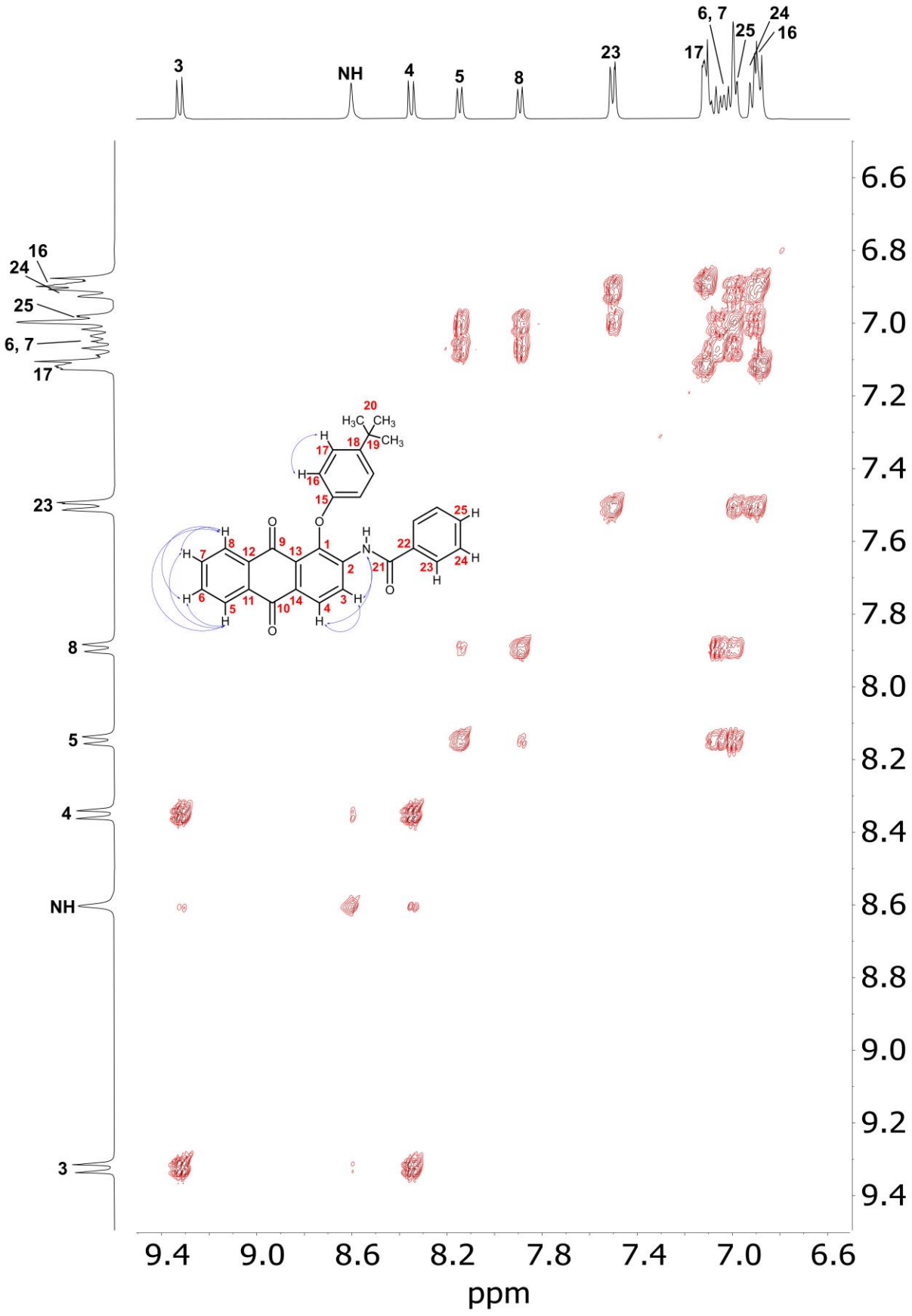


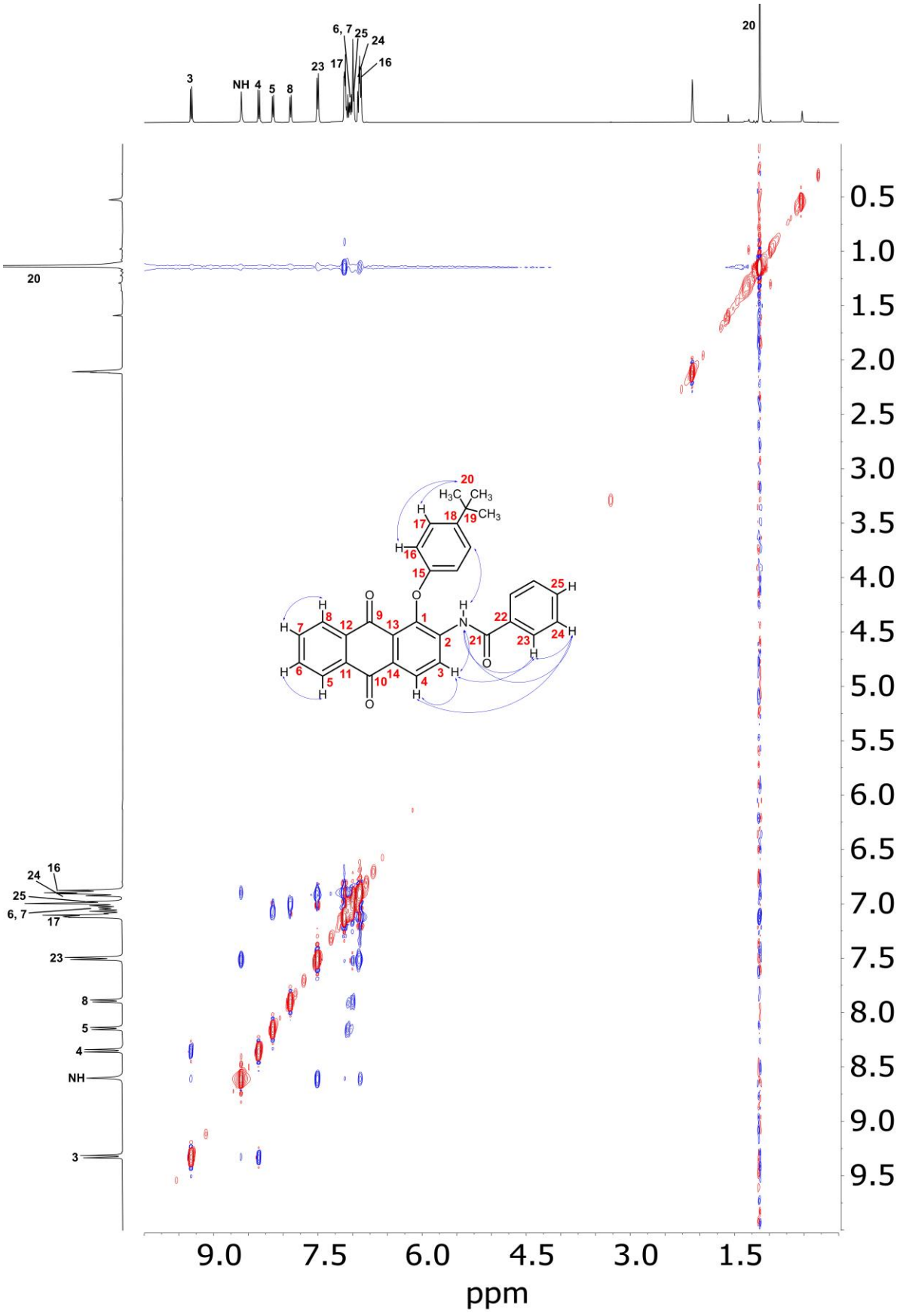
Таблица 9. Соотнесение сигналов ЯМР и 2D ЯМР корреляции для соединения **80**.

№	^{1}H	^{13}C	COSY	NOESY	HMBC
1	-	139.71	-	-	3, 4
2	-	142.61	-	-	4
3	9.31 (д, *J* = 8.7 Гц)	125.13	4, NH	4, 23, NH	1, 4, 9, 13, 14, 21, 22
4	8.33 (д, *J* = 8.7 Гц)	126.76	3, NH	3, 24	1, 2, 3, 8, 10, 13, 14, 15
5	8.13 (д, *J* = 7.8 Гц)	127.12	6, 7, 8	6	7, 8, 10, 12
6	6.95-7.07 (м)	133.62	5, 8	5	8, 10, 11
7	6.95-7.07 (м)	133.78	5, 8	8	5, 9, 12, 13
8	7.87 (д, *J* = 7.8 Гц)	127.46	5, 6, 7	7	4, 5, 6, 9, 11
9	-	181.63	-	-	3, 7, 8
10	-	180.94	-	-	4, 5, 6
11	-	134.98	-	-	6, 8
12	-	135.13	-	-	5, 7
13	-	126.91	-	-	3, 4, 7
14	-	130.66	-	-	3, 4
15	-	155.89	-	-	4, 16, 17
16	6.84-6.90 (м)	115.28	17	20	15, 18, 19
17	7.07-7.11 (м)	127.38	16	20, NH	15, 16, 19, 20
18	-	146.09	-	-	16, 17
19	-	34.58	-	-	16, 17
20	1.12 (с)	31.82	-	16, 17	17
21	-	165.20	-	-	3, 24
22	-	133.67	-	-	3
23	7.49 (д, *J* = 8.4 Гц)	127.64	-	3, 24, NH	24, 25
24	6.87-6.92 (м)	129.16	-	4, 23, NH	21, 23, 25
25	6.95-6.98 (м)	132.44	-	-	23, 24
NH	8.58 (с)	-	3, 4	3, 17, 23, 24	-

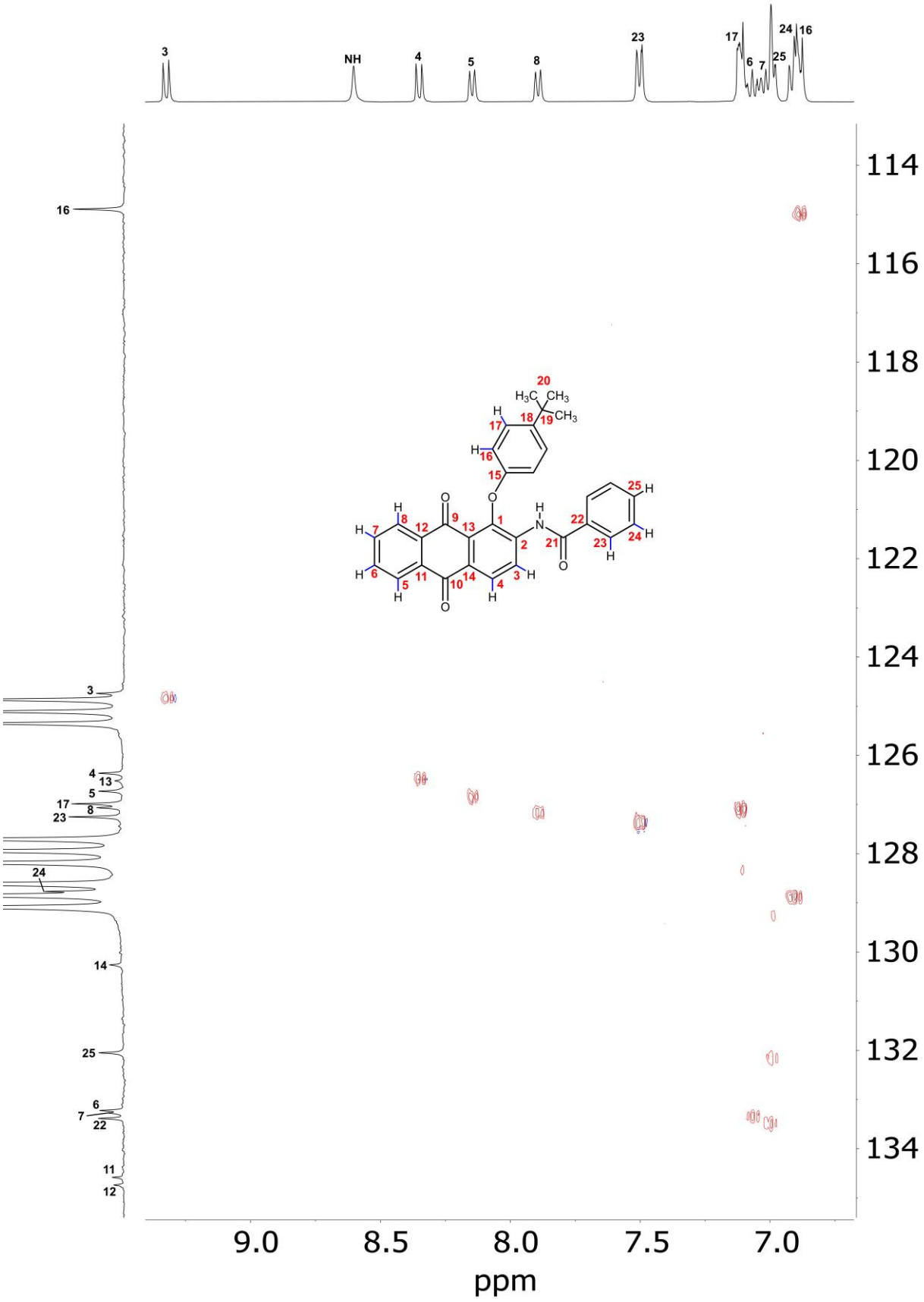
$^{1}H-^{1}H$ COSY спектр



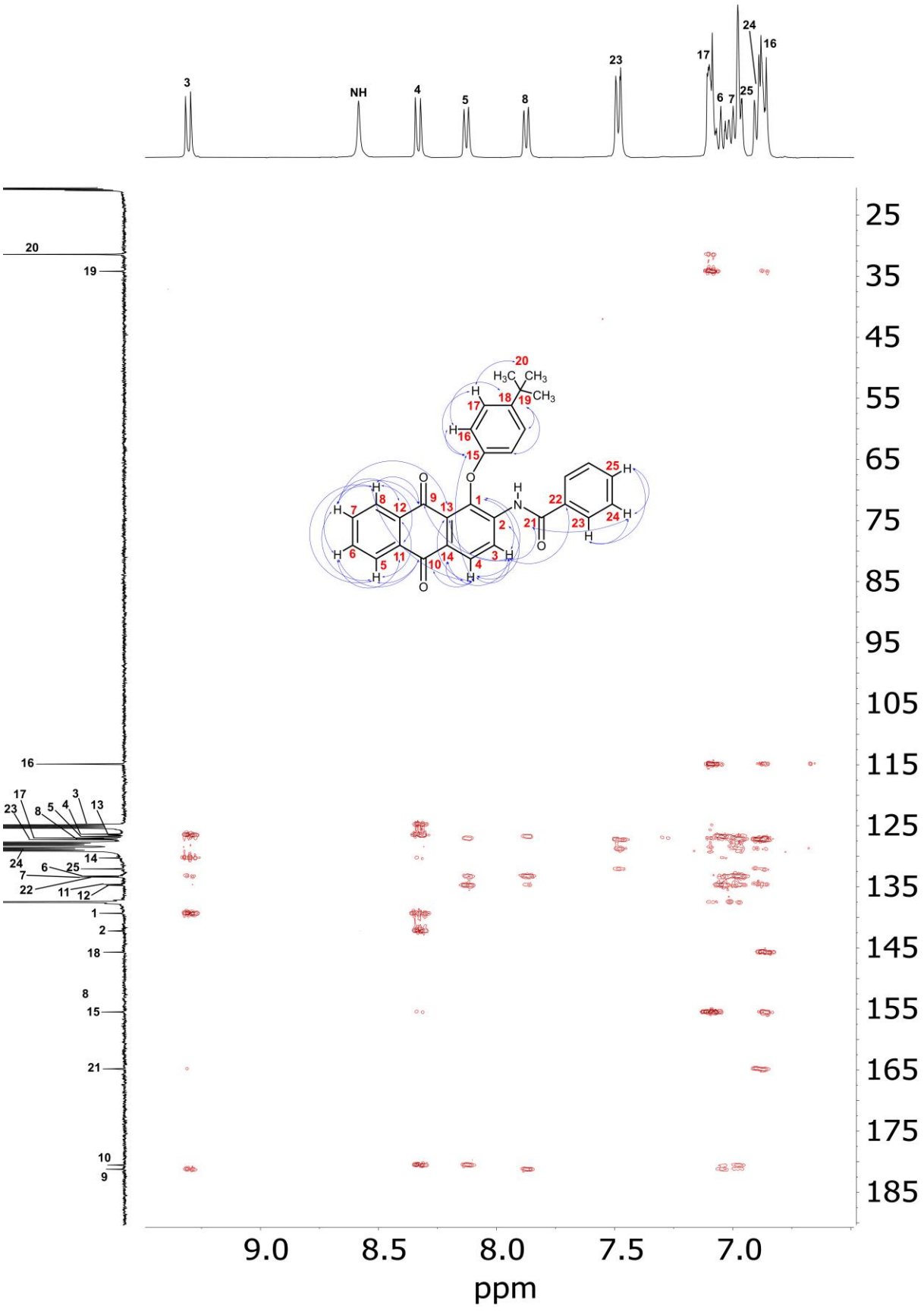
$^{1}H-^{1}H$ NOESY спектр



$^{1}H–^{13}C$ HSQC спектр



$^{1}H–^{13}C$ HMBC спектр



2D ЯМР корреляции для соединения 103

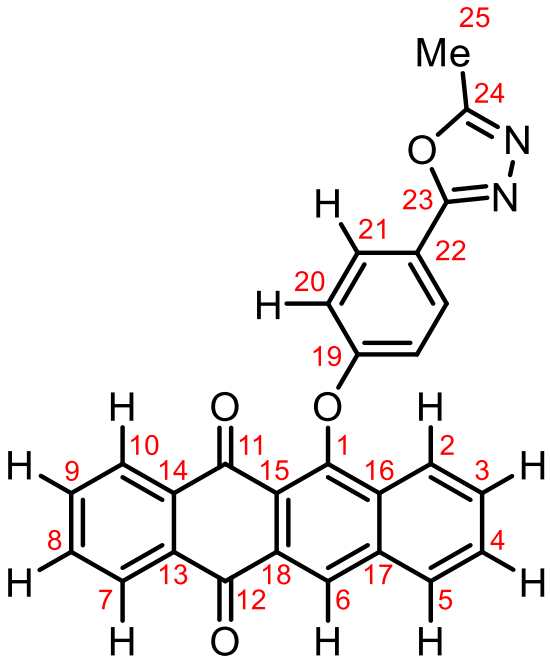
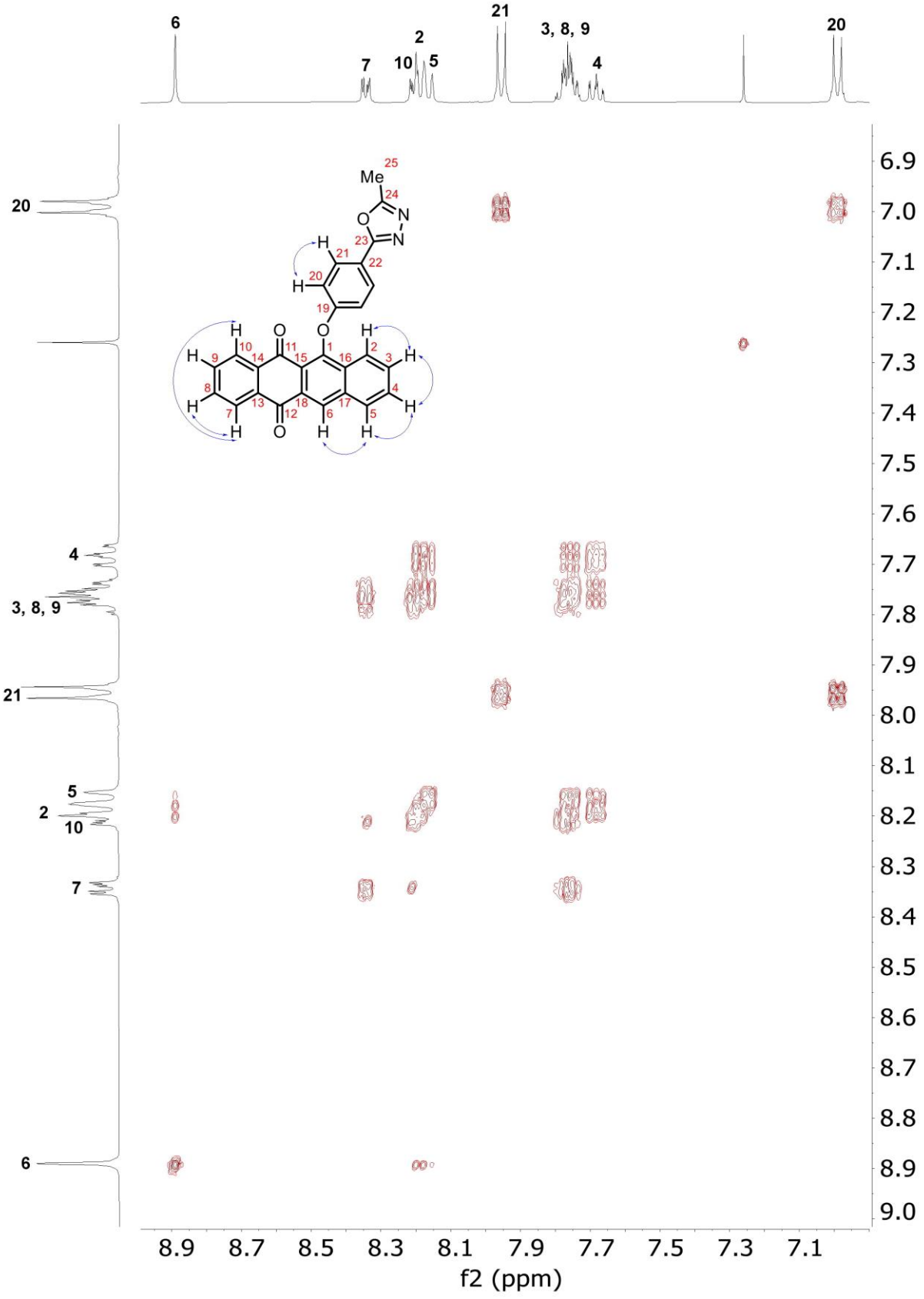


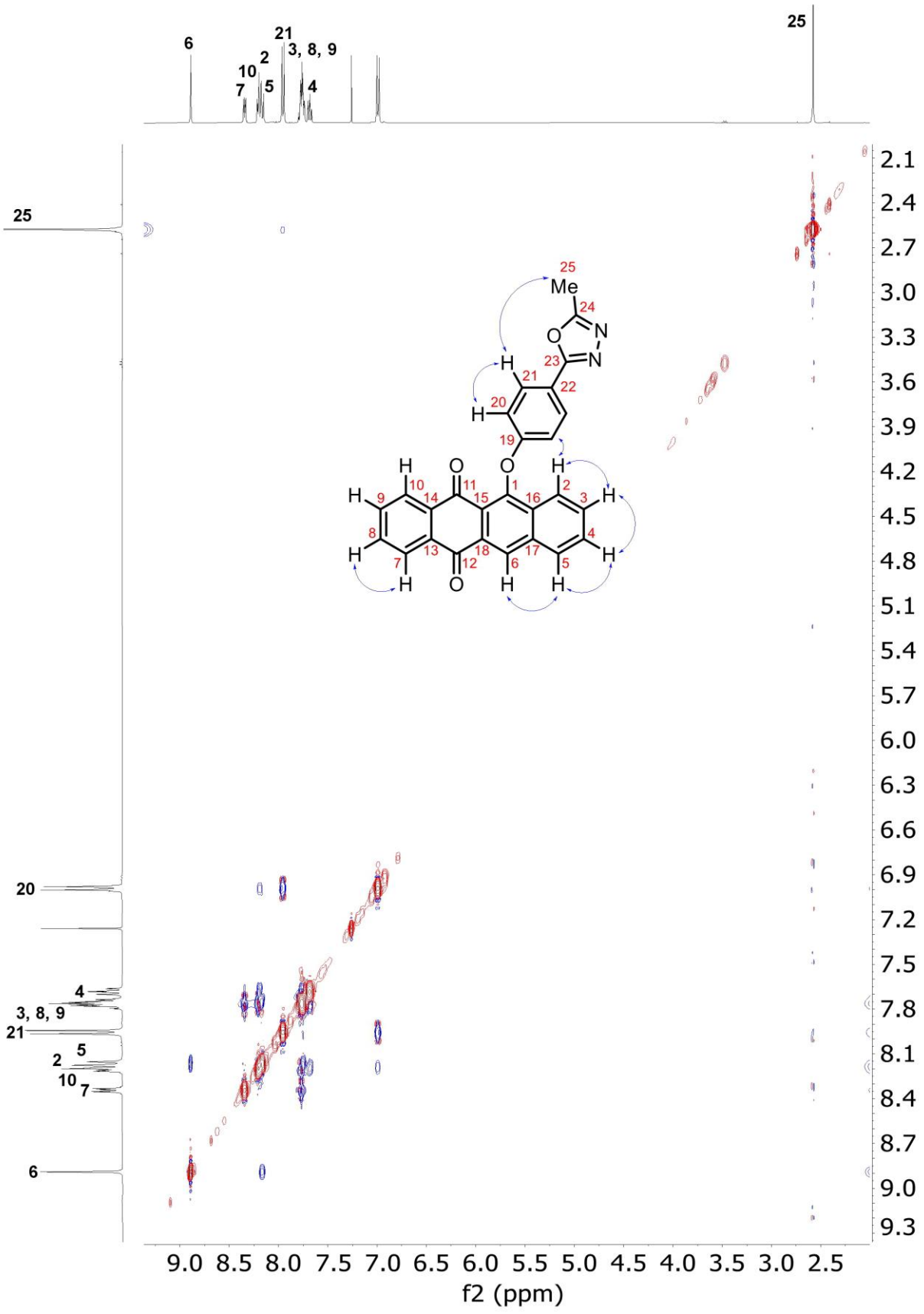
Таблица 10. Соотнесение сигналов ЯМР и 2D ЯМР корреляции для соединения **103**.

№	^{1}H	^{13}C	COSY	NOESY	HMBC
1	–	151.53	–	–	5, 6
2	8.20-8.17 (м)	124.66	3	3, 20	3, 4, 5
3	7.81-7.73 (м)	130.49	2, 4	2, 4	2, 4, 5
4	7.71-7.65 (м)	130.36	3, 5	5, 3	2, 3, 17
5	8.15-8.13 (м)	130.59	4, 6	4, 6	1, 2, 3, 6, 16, 17, 18
6	8.89 (с)	127.80	5	5	1, 5, 11, 12, 16, 17, 18
7	8.39-8.30 (м)	127.28	8, 10	8	11, 12, 13, 15
8	7.81-7.73 (м)	134.03	7	7	10, 12, 13, 18
9	7.81-7.73 (м)	134.57	–	–	9, 11, 14
10	8.25 – 8.13 (м)	127.73	7	–	8, 10, 11, 12
11	–	181.26	–	–	6, 7, 9, 10
12	–	182.77	–	–	6, 7, 8, 10
13	–	135.38	–	–	7, 8
14	–	133.61	–	–	9
15	–	120.90	–	–	6
16	–	130.78	–	–	5, 6
17	–	131.33	–	–	4, 5, 6
18	–	136.22	–	–	5, 6, 8
19	–	164.67	–	–	20, 21
20	6.99 (д, *J* = 9.0 Гц)	115.72	21	2, 21	19, 21, 22, 23
21	7.95 (д, *J* = 9.0 Гц)	128.91	20	20, 25	19, 20, 22
22	–	118.19	–	–	20, 21
23	–	161.69	–	–	20
24	–	163.40	–	–	25
25	2.58 (с)	11.23	–	21	24

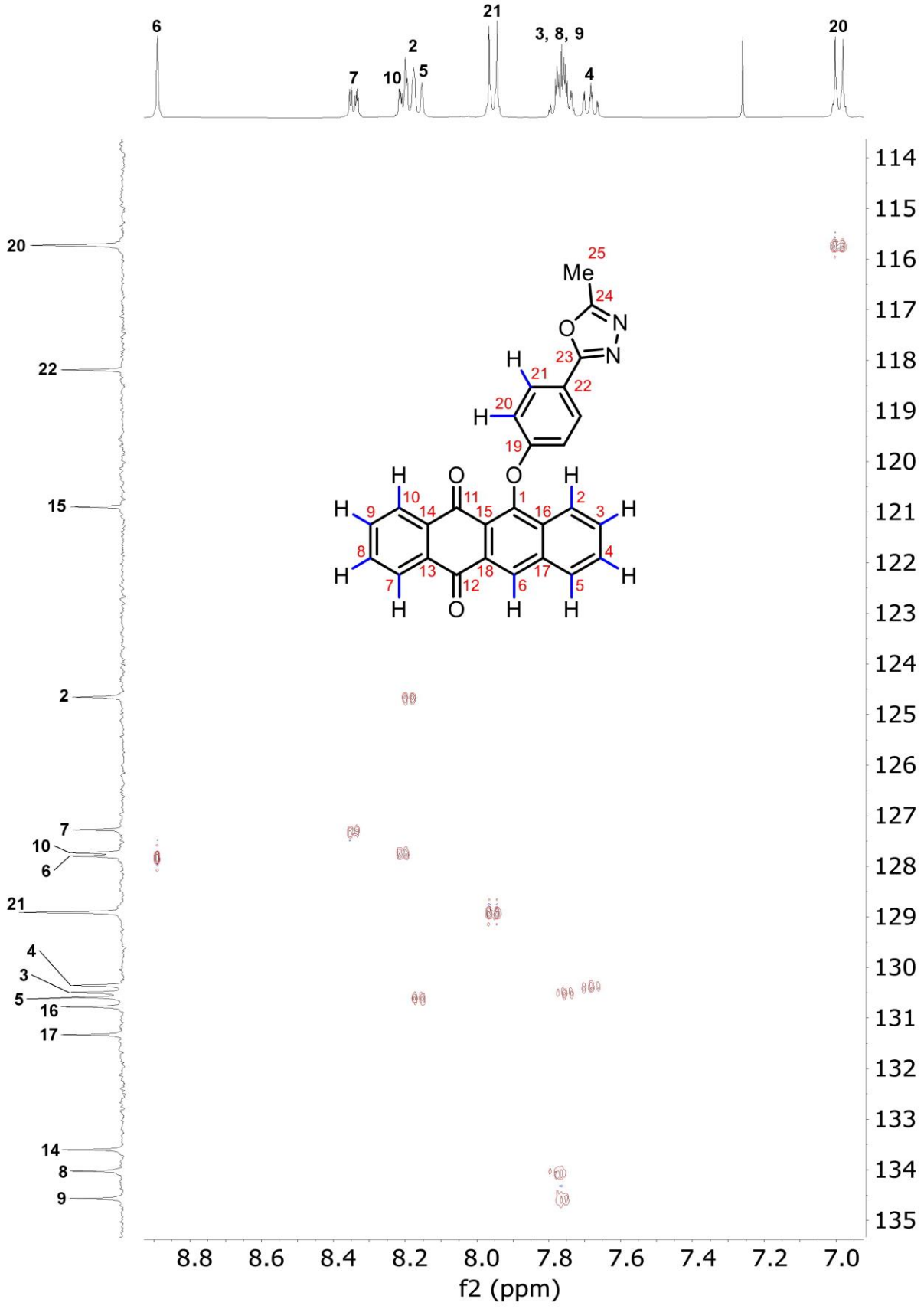
$^{1}H-^{1}H$ COSY спектр



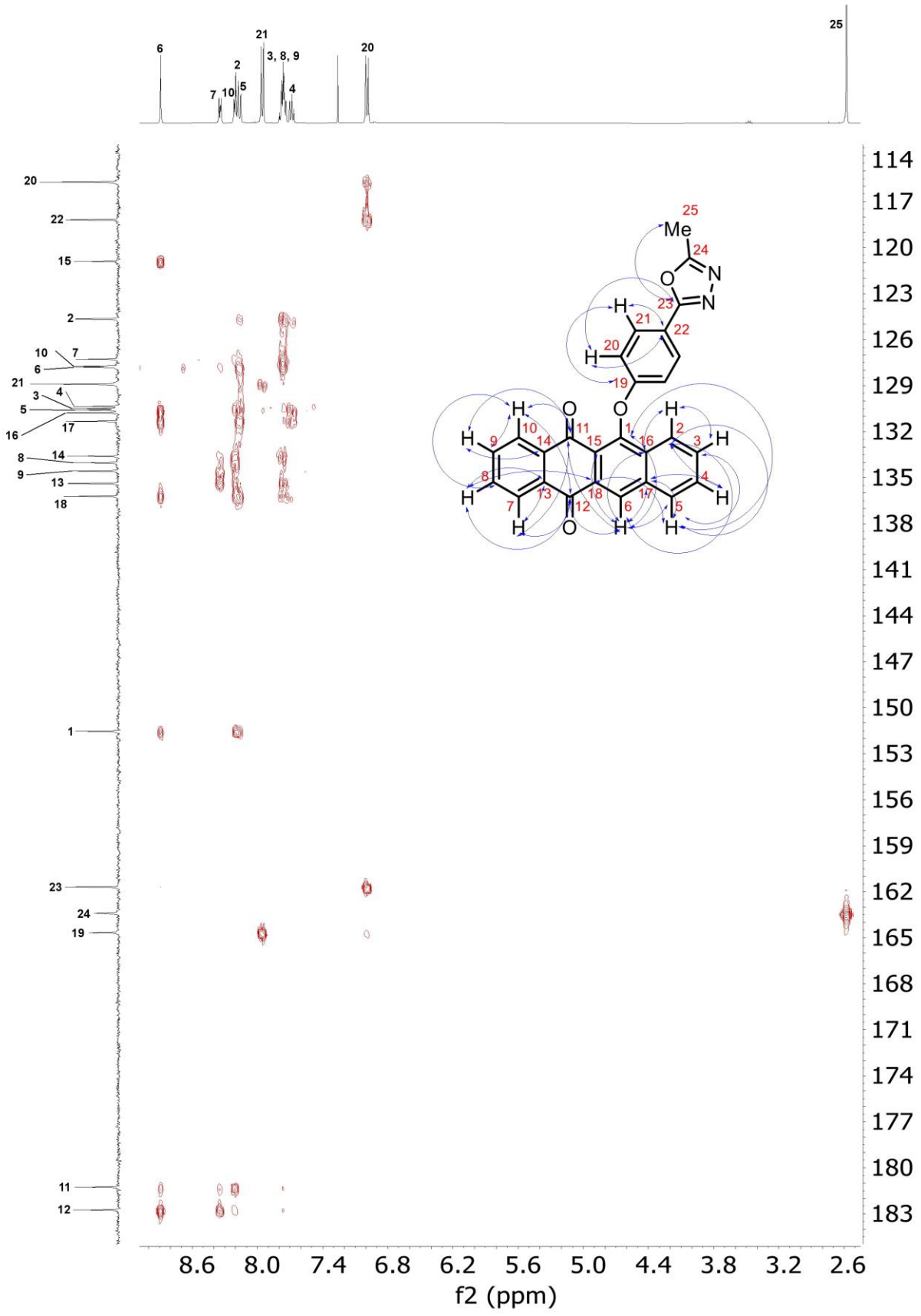
$^{1}H-^{1}H$ NOESY спектр



$^{1}H-^{13}C$ HSQC спектр



$^{1}H–^{13}C$ HMBC спектр



Кристаллографические данные для *пери*-арилоксихинонов

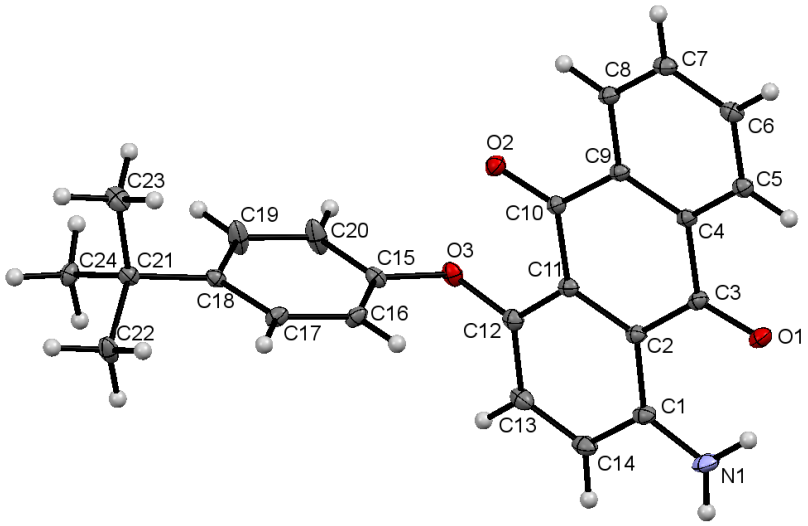


Таблица 11. Кристаллографические данные для соединения **77**.

Эмпирическая формула	$C_{24}H_{21}NO_3$
Молекулярная масса, г/моль	371.42
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
a / Å	5.9585(10)
b / Å	19.329(4)
c / Å	16.035(4)
α, β, γ / °	90, 96.09(3), 90
V, Å^3	1836.4(7)
Z	4
D $_{выч.}$ / г·см$^{-3}$	1.343
Коэффициент абсорбции, мм$^{-1}$	0.099
λ / Å	MoKα (0.71073)
T, K	100(1)
2*Θ* °	2.68 – 51.06
Размер кристалла, мм	0.03 × 0.05 × 0.07
Вид кристалла	Красные призмы
F(000)	784
Индексы *hkl*	$-8 \le h \le 8$, $-26 \le k \le 26$, $-21 \le l \le 21$
Число отражений	16338
Число независимых отражений	4827
Макс. и мин. поглощение	0.902 / 0.911
Число уточняемых параметров	265
R-фактор, % / Rw (по всем отражениям)	4.57 / 0.1246
Критерий согласия по F2	1.048
(Δρ)max и (Δρ)min, e/Å^3	0.272 / -0.244
Весовая схема	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0538P)^2+ 0.5925 P]$, где $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$

Таблица 12. Основные геометрические характеристики соединения **77**.

Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚
O1-C3	1.240(2)	C15-O3-C12	119.2(1)	O1-C3-C4-C5	-4.8(2)
O2-C10	1.224(2)	N1-C1-C2	122.7(1)	O1-C3-C4-C9	177.6(1)
O3-C12	1.385(2)	N1-C1-C14	118.7(1)	O2-C10-C11-C2	-172.8(1)
O3-C15	1.383(2)	C14-C1-C2	118.6(1)	O2-C10-C11-C12	5.4(2)
N1-C1	1.348(2)	C1-C2-C3	119.6(1)	O3-C12-C13-C14	173.3(1)
C1-C2	1.422(2)	C1-C2-C11	119.7(1)	O3-C15-C16-C17	-179.1(1)
C1-C14	1.415(2)	C11-C2-C3	120.7(1)	O3-C15-C20-C19	179.1(2)
C2-C3	1.460(2)	O1-C3-C2	122.7(1)	N1-C1-C2-C3	2.2(2)
C2-C11	1.430(2)	O1-C3-C4	118.3(1)	N1-C1-C2-C11	-178.9(1)
C3-C4	1.486(2)	C2-C3-C4	118.9(1)	N1-C1-C14-C13	-178.9(1)
C4-C5	1.397(2)	C5-C4-C3	119.3(1)	C1-C2-C3-O1	3.34(2)
C4-C9	1.396(2)	C9-C4-C3	120.8(1)	C1-C2-C3-C4	-176.7(1)
C5-C6	1.381(2)	C9-C4-C5	119.9(1)	C1-C2-C11-C10	175.5(1)
C6-C7	1.393(2)	C6-C5-C4	120.1(1)	C1-C2-C11-C12	-2.6(2)
C7-C8	1.383(2)	C5-C6-C7	120.2(1)	C2-C1-C14-C13	1.3(2)
C8-C9	1.402(2)	C8-C7-C6	120.2(1)	C2-C3-C4-C5	175.3(1)
C9-C10	1.485(2)	C7-C8-C9	120.0(1)	C2-C3-C4-C9	-2.2(2)
C10-C11	1.490(2)	C4-C9-C8	119.6(1)	C2-C11-C12-O3	-170.8(1)
C11-C12	1.388(2)	C4-C9-C10	121.1(1)	C2-C11-C12-C13	2.3(2)
C12-C13	1.403(2)	C8-C9-C10	119.2(1)	C3-C2-C11-C10	-5.6(2)
C13-C14	1.360(2)	O2-C10-C9	119.6(1)	C3-C2-C11-C12	176.2(1)
C15-C16	1.373(2)	O2-C10-C11	122.2(1)	C3-C4-C5-C6	-177.6(1)
C15-C20	1.381(2)	C9-C10-C11	118.1(1)	C3-C4-C9-C8	178.2(1)
C16-C17	1.395(2)	C2-C11-C10	120.1(1)	C3-C4-C9-C10	1.36(2)
C17-C18	1.385(2)	O3-C12-C11	122.4(1)	C4-C5-C6-C7	-0.6(2)
C18-C19	1.390(2)	O3-C12-C13	116.7(1)	C4-C9-C10-O2	175.0(1)

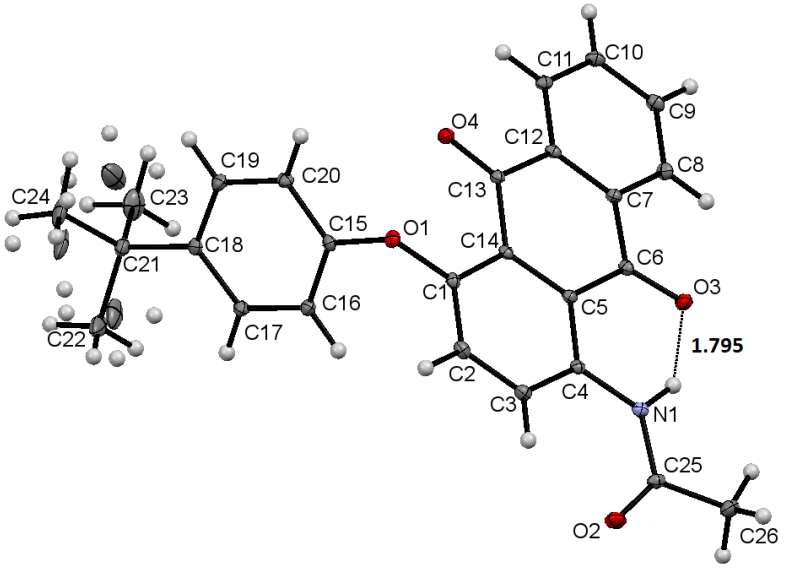


Таблица 13. Кристаллографические данные для соединения **78**.

Эмпирическая формула	$C_{26}H_{23}NO_4$
Молекулярная масса, г/моль	413.45
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
a / Å	6.3899(3)
b / Å	11.5973(5)
c / Å	27.7413(13)
α, β, γ / °	90, 93.103(2), 90
V, Å^3	2052.77(16)
Z	4
D $_{выч.}$ / г·см$^{-3}$	1.338
Коэффициент абсорбции, мм$^{-1}$	0.090
λ / Å	MoKα (0.71073)
T, K	120(1)
2*Θ* °	3.18 – 60.34
Размер кристалла, мм	0.02 × 0.02 × 0.30
Вид кристалла	Темно-оранжевые иглы
F(000)	872
Индексы *hkl*	$-9 \le h \le 9$, $-16 \le k \le 16$, $-39 \le l \le 39$
Число отражений	62056
Число независимых отражений	6044
Макс. и мин. поглощение	0.672 / 0.746
Число уточняемых параметров	313
R-фактор, % / Rw (по всем отражениям)	4.73 / 0.1249
Критерий согласия по F2	1.054
(Δρ)max и (Δρ)min, e/Å^3	0.347 / -0.228
Весовая схема	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0433P)^2+0.5843P]$, где $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$

Таблица 14. Основные геометрические характеристики соединения **78**.

Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚
C4-N1	1.394(2)	N1-C4-C5	119.5(1)	C4-N1-C25-O2	0.6(2)
C4-C5	1.417(2)	N1-C4-C3	120.9(1)	C4-N1-C25-C26	180.0(1)
C4-C3	1.402(2)	C3-C4-C5	119.5(1)	C4-C5-C6-O3	-2.8(2)
N1-C25	1.371(2)	C25-N1-C4	129.2(1)	C4-C5-C6-C7	176.3(1)
O3-C6	1.233(2)	C4-C5-C6	120.7(1)	C4-C5-C14-C13	178.3(1)
C5-C6	1.481(2)	C4-C5-C14	119.6(1)	C4-C5-C14-C1	-0.4(2)
C5-C14	1.424(2)	C14-C5-C6	119.6(1)	N1-C4-C5-C6	0.9(2)
O4-C13	1.217(2)	O3-C6-C5	122.7(1)	N1-C4-C5-C14	-179.1(1)
C6-C7	1.479(2)	O3-C6-C7	118.3(1)	N1-C4-C3-C2	179.2(1)
O1-C1	1.387(2)	C7-C6-C5	119.0(1)	O3-C6-C7-C8	3.6(2)
O1-C15	1.389(2)	C1-O1-C15	117.1(1)	O3-C6-C7-C12	-174.8(1)
C7-C8	1.399(2)	C8-C7-C6	119.0(1)	C5-C4-N1-C25	-173.7(1)
C7-C12	1.389(2)	C12-C7-C6	121.3(1)	C5-C4-C3-C2	0.0 (2)
O2-C25	1.216(2)	C12-C7-C8	119.7(1)	C5-C6-C7-C8	-175.6(1)
C8-C9	1.381(2)	C9-C8-C7	120.1(1)	C5-C6-C7-C12	5.9(2)
C9-C10	1.387(2)	C8-C9-C10	119.9(1)	C5-C14-C1-O1	176.2(1)
C10-C11	1.383(2)	C11-C10-C9	120.6(1)	C5-C14-C1-C2	0.5(2)
C11-C12	1.393(2)	C10-C11-C12	119.7(1)	O4-C13-C14-C5	-176.0(1)
C12-C13	1.486(2)	C7-C12-C11	120.1(1)	O4-C13-C14-C1	2.7(2)
C13-C14	1.493(2)	C7-C12-C13	120.9(1)	C6-C5-C14-C13	-1.7(2)
C14-C1	1.399(2)	C11-C12-C13	119.1(1)	C6-C5-C14-C1	179.6(1)
C1-C2	1.384(2)	O4-C13-C12	119.4(1)	C6-C7-C8-C9	-178.2(1)
C2-C3	1.371(2)	O4-C13-C14	122.6(1)	C6-C7-C12-C11	177.7(1)
C25-C26	1.498(2)	C12-C13-C14	118.1(1)	C6-C7-C12-C13	-2.7(2)
C15-C16	1.383(2)	C5-C14-C13	120.8(1)	O1-C1-C2-C3	-176.2(1)
C15-C20	1.383(2)	C2-C1-O1	117.5(1)	O1-C15-C16-C17	175.5(1)

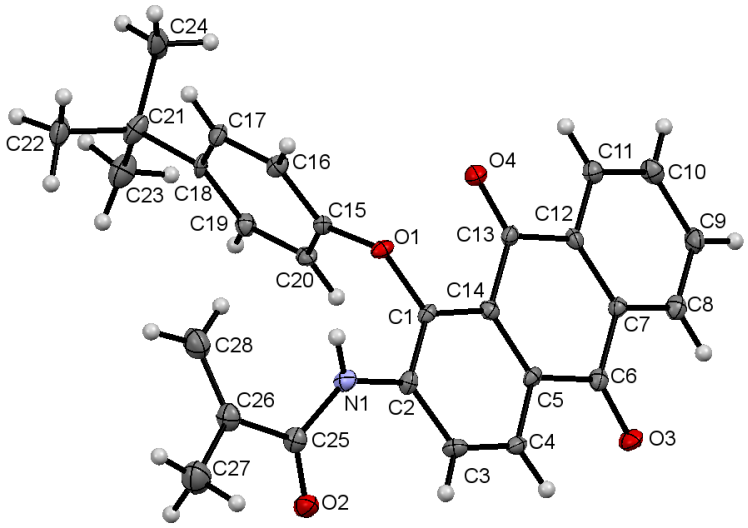


Таблица 15. Кристаллографические данные для соединения **79**.

Эмпирическая формула	$C_{63}H_{58}N_2O_8$
Молекулярная масса, г/моль	971.11
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	Cc
a / Å	10.4435(12)
b / Å	19.923(2)
c / Å	24.540(3)
α, β, γ / °	90, 92.571(3), 90
V, Å^3	5100.7(10)
Z	4
D $_{выч.}$ / г·см$^{-3}$	1.265
Коэффициент абсорбции, мм$^{-1}$	0.083
λ / Å	MoKα (0.71073)
T, K	120(2)
2*Θ* °	4.40 – 60.08
Размер кристалла, мм	0.02 × 0.16 × 0.20
Вид кристалла	Оранжевые пластинки
F(000)	2056
Индексы *hkl*	-13 ≤ h ≤ 13, -25 ≤ k ≤ 25, -31 ≤ l ≤ 31
Число отражений	26768
Число независимых отражений	11130
Макс. и мин. поглощение	0.623 / 0.746
Число уточняемых параметров	604
R-фактор, % / Rw (по всем отражениям)	6.67 / 0.1719
Критерий согласия по F2	0.970
(Δρ)max и (Δρ)min, e/Å^3	0.298 / -0.261
Весовая схема	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0262P)^2]$, где $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$

Таблица 16. Основные геометрические характеристики соединения **79**.

Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚
O1-C1	1.399(6)	C15-O1-C1	120.3(4)	O1-C1-C14-C13	-4.0(8)
O1-C15	1.376(6)	C25-N1-C2	127.7(5)	O1-C1-C14-C5	176.7(5)
O4-C13	1.213(6)	O4-C13-C12	119.7(6)	O1-C1-C2-N1	4.3(8)
O3-C6	1.206(7)	O4-C13-C14	123.1(6)	O1-C1-C2-C3	-173.6(5)
N1-C2	1.389(7)	C12-C13-C14	117.3(5)	O1-C15-C20-C19	-177.8(5)
N1-C25	1.371(8)	C11-C12-C13	118.2(6)	O1-C15-C16-C17	177.6(6)
C13-C12	1.483(8)	C11-C12-C7	119.6(6)	O4-C13-C12-C11	-0.2(8)
C13-C14	1.510(8)	C7-C12-C13	122.2(6)	O4-C13-C12-C7	178.4(5)
C12-C11	1.384(8)	C12-C11-C10	120.9(6)	O4-C13-C14-C1	2.4(8)
C12-C7	1.409(8)	C12-C7-C6	120.6(6)	O4-C13-C14-C5	-178.4(5)
C11-C10	1.395(9)	C8-C7-C12	119.9(6)	O2-C25-C26-C28	-148.5(7)
C7-C6	1.473(9)	C8-C7-C6	119.5(5)	O2-C25-C26-C27	24.3(10)
C7-C8	1.369(8)	O1-C1-C2	115.0(5)	N1-C25-C26-C28	33.2(9)
C1-C14	1.392(8)	C14-C1-O1	123.4(5)	N1-C25-C26-C27	-154.0(6)
C1-C2	1.401(8)	C14-C1-C2	121.5(5)	C13-C12-C11-C10	-179.2(5)
C5-C4	1.385(8)	O2-C25-N1	121.8(6)	C13-C12-C7-C6	2.1(9)
C5-C6	1.508(8)	O2-C25-C26	123.6(7)	C13-C12-C7-C8	179.3(5)
C5-C14	1.389(7)	N1-C25-C26	114.6(6)	C12-C13-C14-C1	-176.3(5)
C3-C2	1.400(8)	C14-C5-C6	122.0(5)	C12-C13-C14-C5	3.0(7)
C3-C4	1.400(9)	C4-C5-C6	116.7(5)	C12-C11-C10-C9	-1.7(9)
C15-C16	1.359(7)	C4-C5-C14	121.3(6)	C12-C7-C6-O3	174.1(6)
C15-C20	1.400(7)	O3-C6-C7	121.4(6)	C12-C7-C6-C5	-1.2(8)
C17-C16	1.378(8)	O3-C6-C5	120.8(6)	C12-C7-C8-C9	1.7(9)
C18-C19	1.362(8)	C7-C6-C5	117.7(5)	C11-C12-C7-C6	-179.4(5)
C18-C21	1.538(8)	C1-C14-C13	121.3(5)	C11-C12-C7-C8	-2.1(9)
C20-C19	1.407(8)	O1-C15-C20	124.2(5)	C11-C10-C9-C8	1.2(9)

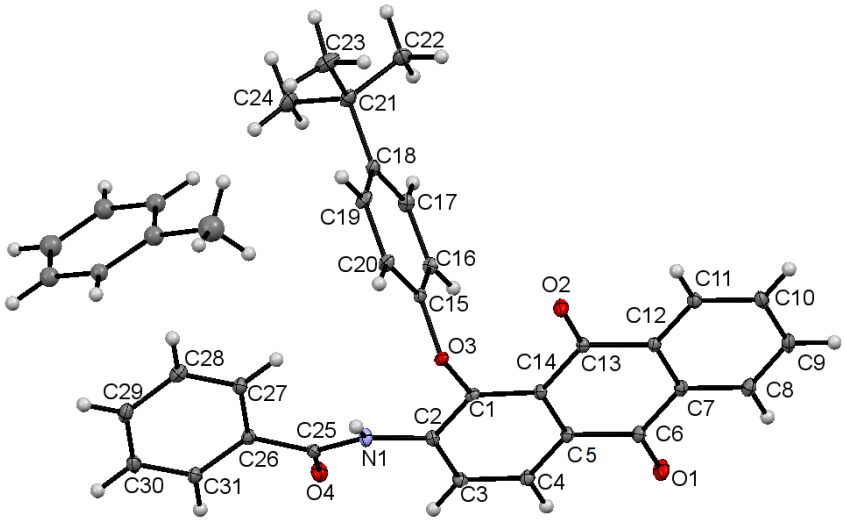


Таблица 17. Кристаллографические данные для соединения **80**.

Эмпирическая формула	$C_{31}H_{25}NO_4$, 0.5(C_7 H_8)
Молекулярная масса, г/моль	521.59
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a / Å	10.8228(2)
b / Å	10.9834(2)
c / Å	13.1725(3)
α, β, γ / °	75.4060(10), 89.8140(10), 61.8180(10)
V, Å^3	1323.32(5)
Z	2
D $_{выч.}$ / г·см$^{-3}$	1.309
Коэффициент абсорбции, мм$^{-1}$	0.085
λ / Å	MoKα (0.71073)
T, K	100(2)
2*Θ* °	4.31 – 70.41
Размер кристалла, мм	0.09 × 0.33 × 0.42
Вид кристалла	Желтые пластинки
F(000)	550
Индексы *hkl*	$-13 \le h \le 16$, $-16 \le k \le 17$, $-19 \le l \le 21$
Число отражений	23498
Число независимых отражений	9833
Макс. и мин. поглощение	0.629 / 0.747
Число уточняемых параметров	357
R-фактор, % / Rw (по всем отражениям)	5.75 / 0.1232
Критерий согласия по F2	0.994
(Δρ)max и (Δρ)min, e/Å^3	0.577 / -0.424
Весовая схема	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0136\,P)^2+0.8487\,P]$, где $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$

Таблица 18. Основные геометрические характеристики соединения **80**.

Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚
O1-C6	1.225(2)	C1-O3-C15	118.6(1)	O1-C6-C7-C8	-2.2(2)
O2-C13	1.221(2)	C25-N1-C2	128.1(1)	O1-C6-C7-C12	176.0(1)
O3-C1	1.385(1)	O3-C1-C2	116.3(1)	O2-C13-C14-C1	1.8(2)
O3-C15	1.395(1)	O3-C1-C14	122.6(1)	O2-C13-C14-C5	-179.5(1)
O4-C25	1.220(2)	C14-C1-C2	121.0(1)	O3-C1-C2-N1	2.8(2)
N1-C2	1.399(2)	N1-C2-C1	116.0(1)	O3-C1-C2-C3	-175.5(1)
N1-C25	1.372(2)	C3-C2-N1	123.9(1)	O3-C1-C14-C5	175.4(1)
C1-C2	1.405(2)	C3-C2-C1	120.1(1)	O3-C1-C14-C13	-5.7(2)
C1-C14	1.403(2)	C4-C3-C2	119.3(1)	O3-C15-C16-C17	179.6(1)
C2-C3	1.395(2)	C3-C4-C5	121.1(1)	O3-C15-C20-C19	179.4(1)
C3-C4	1.387(2)	C4-C5-C6	118.2(1)	O4-C25-C26-C27	-146.6(1)
C4-C5	1.394(2)	C4-C5-C14	120.5(1)	O4-C25-C26-C31	31.7(2)
C5-C6	1.490(2)	O1-C6-C5	120.6(1)	N1-C2-C3-C4	-178.5(1)
C5-C14	1.413(2)	O1-C6-C7	121.4(1)	N1-C25-C26-C27	32.6(2)
C6-C7	1.483(2)	C7-C6-C5	118.0(1)	N1-C25-C26-C31	-149.0(1)
C7-C8	1.401(2)	C8-C7-C6	119.7(1)	C1-O3-C15-C16	-3.1(2)
C7-C12	1.401(2)	C8-C7-C12	119.4(1)	C1-O3-C15-C20	176.8(1)
C8-C9	1.383(2)	C12-C7-C6	120.9(1)	C1-C2-C3-C4	-0.3(2)
C9-C10	1.388(2)	C9-C8-C7	120.2(1)	C2-N1-C25-O4	6.7(2)
C10-C11	1.389(2)	C8-C9-C10	120.2(1)	C2-N1-C25-C26	-172.6(1)
C11-C12	1.393(2)	C9-C10-C11	120.2(1)	C2-C1-C14-C5	-0.7(2)
C12-C13	1.492(2)	C10-C11-C12	120.1(1)	C2-C1-C14-C13	178.1(1)
C13-C14	1.494(2)	C7-C12-C13	121.6(1)	C2-C3-C4-C5	-0.3(2)
C15-C16	1.383(2)	C11-C12-C7	119.9(1)	C3-C4-C5-C6	-178.7(1)
C15-C20	1.384(2)	C11-C12-C13	118.6(1)	C3-C4-C5-C14	0.5(2)
C16-C17	1.390(2)	O2-C13-C12	120.3(1)	C4-C5-C6-O1	1.1(2)

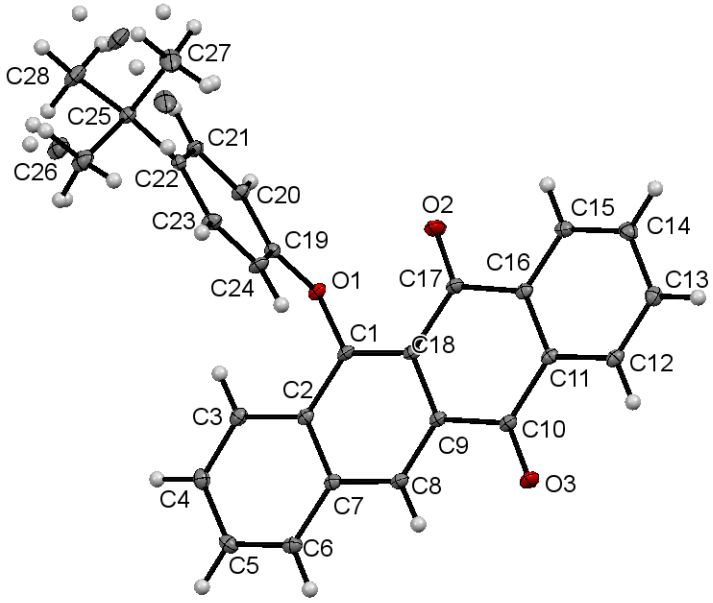


Таблица 19. Кристаллографические данные для соединения **85.**

Эмпирическая формула	$C_{28}H_{22}O_3$
Молекулярная масса, г/моль	406.45
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a / Å	9.7687(5)
b / Å	9.9504(5)
c / Å	12.2103(6)
α, β, γ / °	68.871(2), 81.992(2), 66.674(2)
V, Å^3	1016.59(9)
Z	2
D $_{выч.}$ / г·см$^{-3}$	1.328
Коэффициент абсорбции, мм$^{-1}$	0.085
λ / Å	MoKα (0.71073)
T, K	120(1)
2*Θ* °	3.56 – 56.00
Размер кристалла, мм	0.08 × 0.10 × 0.11
Вид кристалла	Оранжевые блоки
F(000)	296
Индексы *hkl*	$-12 \le h \le 12$, $-13 \le k \le 13$, $-16 \le l \le 16$
Число отражений	16807
Число независимых отражений	4891
Макс. и мин. поглощение	0.697 / 0.746
Число уточняемых параметров	296
R-фактор, % / Rw (по всем отражениям)	4.43 / 0.1248
Критерий согласия по F2	1.072
(Δρ)max и (Δρ)min, e/Å^3	0.234 / -0.215
Весовая схема	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0655P)^2+ 0.0006 P]$, где $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$

Таблица 20. Основные геометрические характеристики соединения **85**.

Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚
O1-C1	1.383(1)	C1-O1-C19	117.3(1)	O1-C19-C20-C21	179.6(1)
O1-C19	1.387(1)	C23-C22-C25	121.2(1)	O1-C19-C24-C23	-178.6(1)
O3-C10	1.225(1)	C23-C22-C21	116.5(1)	O1-C1-C2-C7	178.5(1)
O2-C17	1.222(1)	C21-C22-C25	122.1(1)	O1-C1-C2-C3	-1.4(2)
C22-C25	1.532(2)	C16-C11-C10	121.1(1)	O1-C1-C18-C9	-178.5(1)
C22-C23	1.388(2)	C16-C11-C12	119.4(1)	O1-C1-C18-C17	1.3(2)
C22-C21	1.389(2)	C12-C11-C10	119.4(1)	C22-C23-C24-C19	-1.3(2)
C11-C16	1.399(2)	C20-C19-O1	116.3(1)	C11-C16-C17-O2	-179.1(1)
C11-C10	1.474(2)	C20-C19-C24	119.9(1)	C11-C16-C17-C18	1.2(2)
C11-C12	1.399(2)	C24-C19-O1	123.7(1)	C11-C16-C15-C14	-0.2(2)
C19-C20	1.376(2)	O1-C1-C2	116.2(1)	C19-O1-C1-C2	90.9(1)
C19-C24	1.379(2)	O1-C1-C18	121.7(1)	C19-O1-C1-C18	-91.7(1)
C1-C2	1.418(2)	C18-C1-C2	121.9(1)	C19-C20-C21-C22	-0.8(2)
C1-C18	1.384(2)	C8-C9-C10	117.7(1)	C1-O1-C19-C20	-175.9(1)
C9-C10	1.493(2)	C8-C9-C18	121.0(1)	C1-O1-C19-C24	3.9(2)
C9-C8	1.368(2)	C18-C9-C10	121.1(1)	C1-C2-C3-C4	179.5(1)
C9-C18	1.429(2)	C11-C16-C17	121.9(1)	C1-C18-C17-O2	-0.8(2)
C16-C17	1.488(2)	C15-C16-C11	119.5(1)	C1-C18-C17-C16	178.8(1)
C16-C15	1.393(2)	C15-C16-C17	118.4(1)	C9-C18-C17-O2	178.9(1)
C7-C2	1.417(2)	C8-C7-C2	118.5(1)	C9-C18-C17-C16	-1.3(2)
C7-C8	1.413(2)	C8-C7-C6	122.4(1)	C16-C11-C10-O3	-178.6(1)
C7-C6	1.413(2)	C1-C2-C3	121.7(1)	C16-C11-C10-C9	0.03(2)
C2-C3	1.420(2)	C7-C2-C1	119.1(1)	C16-C11-C12-C13	0.6(2)
C18-C17	1.491(2)	O3-C10-C11	121.4(1)	C7-C2-C3-C4	-0.5(2)
C6-C5	1.362(2)	O3-C10-C9	120.6(1)	C2-C1-C18-C9	-1.1(2)
C3-C4	1.362(2)	C9-C8-C7	121.4(1)	C2-C7-C6-C5	0.7(2)

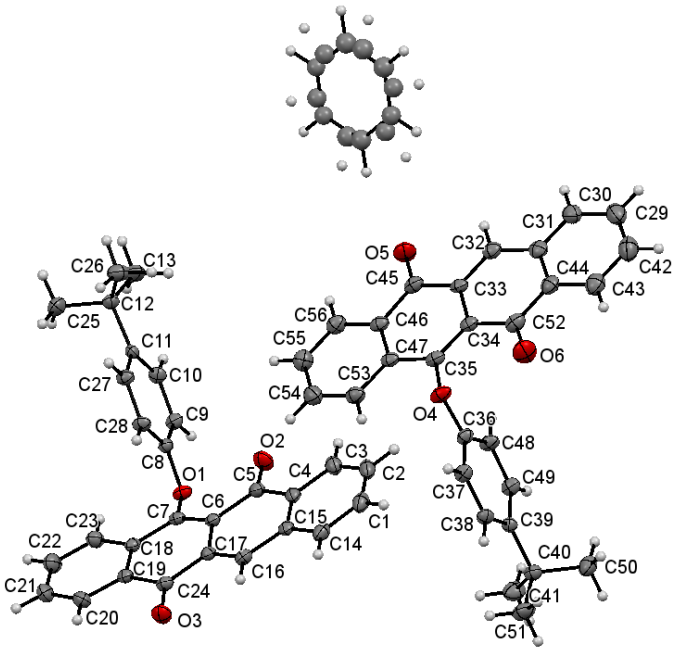


Таблица 21. Кристаллографические данные для соединения ***ана*-85**.

Эмпирическая формула	$2(C_{28}H_{22}O_3)$, C_6H_6
Молекулярная масса, г/моль	891.02
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a / Å	11.554(4)
b / Å	13.703(5)
c / Å	15.501(6)
α, β, γ / °	79.693(12), 77.579(13), 83.697(12)
V, Å^3	2351.5(15)
Z	2
D $_{выч.}$ / г·см$^{-3}$	1.258
Коэффициент абсорбции, мм$^{-1}$	0.080
λ / Å	MoKα (0.71073)
T, K	273(1)
2*Θ* °	3.74 –60.89
Размер кристалла, мм	0.20 × 0.40 × 0.40
Вид кристалла	Красные призмы
F(000)	940
Индексы *hkl*	$-16 \le h \le 16$, $-19 \le k \le 19$, $-21 \le l \le 18$
Число отражений	48387
Число независимых отражений	13423
Макс. и мин. поглощение	0.769 / 0.896
Число уточняемых параметров	589
R-фактор, % / Rw (по всем отражениям)	3.23 / 0.1934
Критерий согласия по F2	1.072
(Δρ)max и (Δρ)min, e/Å^3	0.356 / -0.238
Весовая схема	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0340P)^2+1.2000P]$, где $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$

Таблица 22. Основные геометрические характеристики соединения ***ана*-85**.

Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚
O1-C7	1.381(3)	C7-O1-C8	119.2(2)	O1-C7-C18-C19	173.5(3)
O1-C8	1.391(3)	O2-C5-C4	120.5(3)	O1-C7-C18-C23	-8.6(4)
O2-C5	1.227(3)	C14-C1-C2	120.9(3)	O1-C8-C9-C10	177.4(2)
O3-C24	1.237(3)	C3-C2-C1	120.0(3)	O1-C8-C28-C27	-177.3(3)
O4-C35	1.377(3)	C2-C3-C4	119.9(4)	C1-C2-C3-C4	0.9(5)
O4-C36	1.395(4)	C3-C4-C15	119.9(3)	C1-C14-C15-C4	1.9(5)
O5-C45	1.239(3)	C15-C4-C5	120.9(3)	C1-C14-C15-C16	-177.0(3)
O6-C52	1.225(4)	C3-C4-C5	119.1(3)	O2-C5-C6-C7	1.0(5)
C1-C14	1.372(5)	O2-C5-C4	120.4(3)	O2-C5-C6-C17	-179.4(3)
C1-C2	1.379(5)	O2-C5-C6	122.5(3)	C2-C1-C14-C15	-1.2(5)
C2-C3	1.384(4)	C4-C5-C6	117.0(3)	C2-C3-C4-C5	178.9(3)
C3-C4	1.397(4)	C7-C6-C17	118.6(3)	C2-C3-C4-C15	-0.1(5)
C4-C15	1.401(4)	C7-C6-C5	122.7(3)	C3-C4-C5-O2	1.7(5)
C4-C5	1.481(4)	C17-C6-C5	119.0(3)	C3-C4-C5-C6	-176.5(3)
C5-C6	1.496(4)	C6-C7-O1	121.0(3)	C3-C4-C15-C14	-1.3(5)
C6-C7	1.358(4)	C6-C7-C18	123.2(3)	C3-C4-C15-C16	177.7(3)
C6-C17	1.456(4)	C28-C8-O1	122.8(3)	C4-C5-C6-C7	179.2(3)
C7-C18	1.448(4)	C28-C8-C9	120.7(3)	C4-C5-C6-C17	-1.3(4)
C8-C28	1.368(4)	C8-C9-C10	119.5(3)	C4-C15-C16-C17	-1.2(5)
C8-C9	1.373(4)	C11-C10-C9	122.2(3)	C5-C4-C15-C14	179.7(3)
C9-C10	1.381(4)	C10-C11-C12	123.2(3)	C7-O1-C8-C28	-4.5(4)
C10-C11	1.382(4)	C10-C11-C27	116.0(3)	C8-O1-C7-C6	-94.0(3)

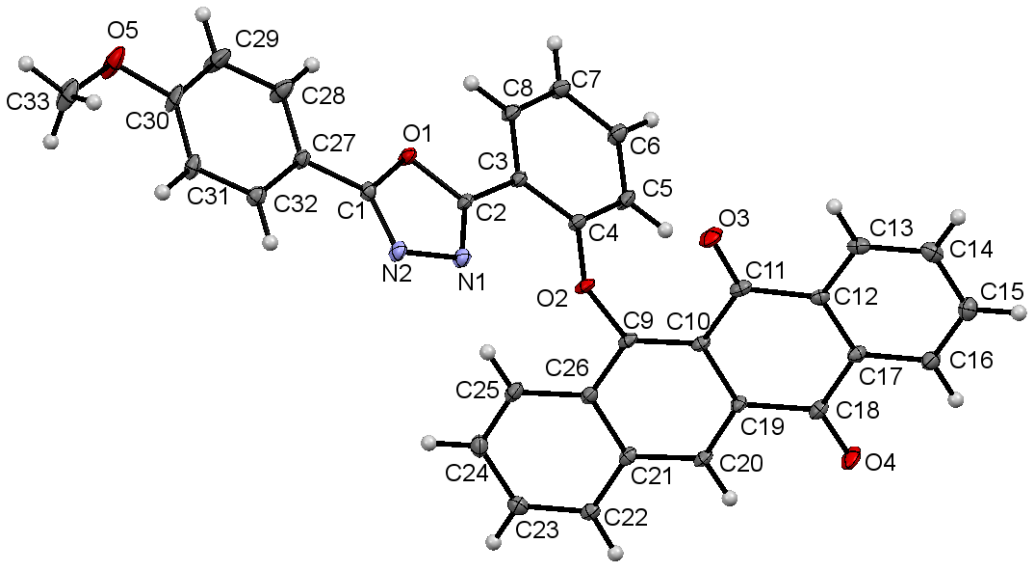


Таблица 23. Кристаллографические данные для соединения **108**.

Эмпирическая формула	$C_{33}H_{20}N_2O_5$
Молекулярная масса, г/моль	524.51
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a / Å	10.0944(12)
b / Å	11.9500(14)
c / Å	11.9963(14)
α, β, γ / °	107.814(3), 92.897(4), 113.816(3)
V, Å^3	1235.0(3)
Z	2
D $_{выч.}$ / г·см$^{-3}$	1.411
Коэффициент абсорбции, мм$^{-1}$	0.096
λ / Å	MoKα (0.71073)
T, K	120(1)
2*Θ* °	4.50 – 61.02
Размер кристалла, мм	0.03 × 0.16 × 0.19
Вид кристалла	Желтые пластинки
F(000)	544
Индексы *hkl*	$-14 \le h \le 14$, $-17 \le k \le 17$, $-17 \le l \le 17$
Число отражений	16725
Число независимых отражений	7510
Макс. и мин. поглощение	0.628 / 0.746
Число уточняемых параметров	363
R-фактор, % / Rw (по всем отражениям)	6.52 / 0.1326
Критерий согласия по F2	0.967
(Δρ)max и (Δρ)min, e/Å^3	0.272 / -0.244
Весовая схема	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0190\ P)^2]$, где $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$

Таблица 24. Основные геометрические характеристики соединения **108**.

Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚
O1-C1	1.364(2)	C1-O1-C2	102.6(2)	O1-C1-N2-N1	-0.5(3)
O1-C2	1.373(2)	C2-N1-N2	106.3(2)	O1-C1-C27-C28	-6.2(4)
N1-N2	1.414(2)	O1-C1-C27	118.8(2)	O1-C1-C27-C32	174.3(2)
N1-C2	1.289(3)	N2-C1-O1	112.5(2)	O1-C2-C3-C4	-175.8(2)
C1-N2	1.300(3)	N2-C1-C27	128.7(2)	O1-C2-C3-C8	3.6(3)
C1-C27	1.442(3)	C4-O2-C9	119.3(2)	N1-C2-C3-C4	3.8(4)
O2-C4	1.377(3)	C1-N2-N1	106.1(2)	N1-C2-C3-C8	-176.8(3)
O2-C9	1.389(2)	O1-C2-C3	116.2(2)	C1-O1-C2-N1	0.0(3)
C2-C3	1.461(3)	N1-C2-O1	112.6(2)	C1-O1-C2-C3	179.8(2)
O3-C11	1.219(2)	N1-C2-C3	131.2(2)	C1-C27-C28-C29	-179.9(3)
C3-C4	1.398(3)	C4-C3-C2	122.1(2)	C1-C27-C32-C31	179.6(2)
C3-C8	1.396(3)	C8-C3-C2	119.5(2)	O2-C4-C5-C6	-177.4(2)
O4-C18	1.226(3)	C8-C3-C4	118.4(2)	O2-C9-C10-C11	-1.1(4)
C4-C5	1.376(3)	O2-C4-C3	116.8(2)	O2-C9-C10-C19	177.1(2)
O5-C30	1.367(3)	C5-C4-O2	122.7(2)	O2-C9-C26-C21	-175.5(2)
O5-C33	1.417(3)	C5-C4-C3	120.4(2)	O2-C9-C26-C25	4.8(3)
C5-C6	1.379(3)	C30-O5-C33	118.5(2)	N2-N1-C2-O1	-0.3(3)
C6-C7	1.404(3)	C4-C5-C6	120.7(2)	N2-N1-C2-C3	180.0(2)
C7-C8	1.380(3)	C5-C6-C7	120.3(2)	N2-C1-C27-C28	173.8(3)
C9-C10	1.378(3)	C8-C7-C6	118.5(2)	N2-C1-C27-C32	-5.7(4)
C9-C26	1.420(3)	C7-C8-C3	121.8(2)	C2-O1-C1-N2	0.3(3)
C10-C11	1.485(3)	O2-C9-C26	114.6(2)	C2-O1-C1-C27	-179.7(2)
C10-C19	1.435(3)	C10-C9-O2	122.9(2)	C2-N1-N2-C1	0.5(3)
C11-C12	1.492(3)	C10-C9-C26	122.3(2)	C2-C3-C4-O2	-3.3(3)
C12-C13	1.395(3)	C9-C10-C11	122.6(2)	C2-C3-C4-C5	178.6(2)
C12-C17	1.386(3)	C9-C10-C19	117.6(2)	C2-C3-C8-C7	-179.8(2)

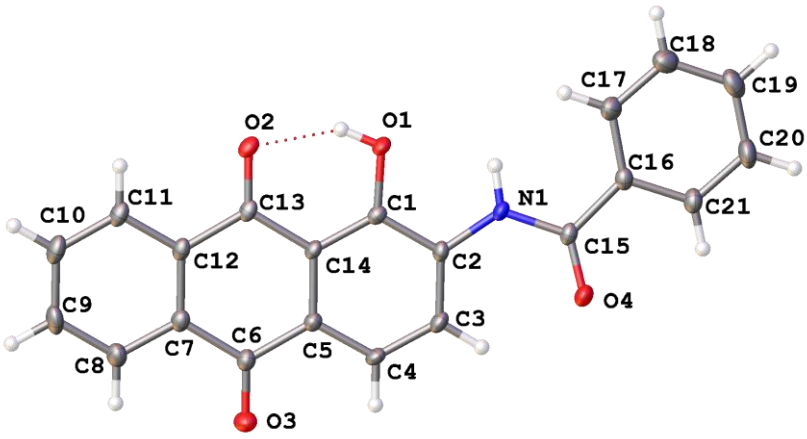


Таблица 25. Основные геометрические характеристики соединения **109**.

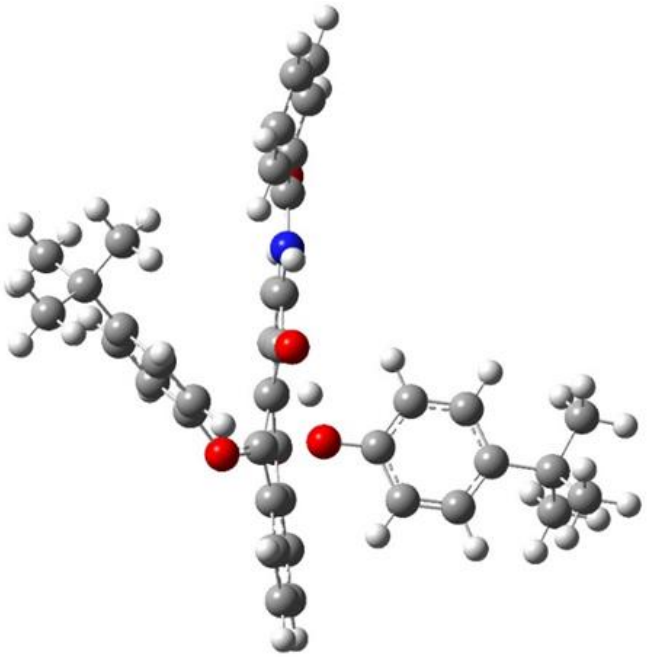
Эмпирическая формула	$C_{24.5}H_{17}NO_4$
Молекулярная масса, г/моль	389.39
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a / Å	8.2419(6)
b / Å	8.7985(7)
c / Å	13.7614(9)
α, β, γ / °	73.885(4), 73.394(3), 83.175(4)
V, Å^3	917.88(12)
Z	2
D $_{выч.}$ / г·см$^{-3}$	1.409
Коэффициент абсорбции, мм$^{-1}$	0.096
λ / Å	MoKα (0.71073)
T, K	100.0(2)
2*Θ* °	61.2
F(000)	406
Число отражений	10054
Число независимых отражений	5521
Число уточняемых параметров	269
R-фактор, % / Rw (по всем отражениям)	0.0758/0.1648
Критерий согласия по F2	1.062
(Δρ)max и (Δρ)min, e/Å^3	0.675/-0.739

Таблица 26. Основные геометрические характеристики соединения **109**.

Связь	*l*, Å	Валентный угол	φ, ˚	Торсионный угол	θ, ˚
O1-C1	1.351(2)	C15-N1-C2	127.14(18)	O4-C15-C16-C17	-170.7(2)
O2-C13	1.236(2)	N1-C2-C1	115.46(18)	O4-C15-C16-C21	8.7(3)
O3-C6	1.220(3)	C3-C2-N1	125.49(19)	N1-C2-C1-O1	-0.6(3)
O4-C15	1.216(3)	C3-C2-C1	119.01(19)	N1-C2-C1-C14	178.7(2)
N1-C2	1.395(3)	C1-C14-C5	119.30(18)	N1-C2-C3-C4	-178.2(2)
N1-C15	1.373(3)	C1-C14-C13	119.39(18)	N1-C15-C16-C17	9.1(3)
C2-C1	1.416(3)	C5-C14-C13	121.30(19)	N1-C15-C16-C21	-171.5(2)
C2-C3	1.391(3)	O1-C1-C2	116.91(18)	C2-N1-C15-O4	-2.8(4)
C14-C1	1.394(3)	O1-C1-C14	122.47(18)	C2-N1-C15-C16	177.5(2)
C14-C5	1.417(3)	C14-C1-C2	120.62(18)	C2-C3-C4-C5	-0.1(4)
C14-C13	1.471(3)	C7-C12-C13	120.78(19)	C14-C5-C6-O3	177.0(2)
C12-C13	1.482(3)	C11-C12-C13	119.02(19)	C14-C5-C6-C7	-3.0(3)
C12-C7	1.405(3)	C11-C12-C7	120.2(2)	C14-C5-C4-C3	0.3(4)
C12-C11	1.392(3)	C14-C5-C6	120.68(18)	C1-C2-C3-C4	-0.5(3)
C5-C6	1.485(3)	C4-C5-C14	119.33(19)	C1-C14-C5-C6	-178.5(2)
C5-C4	1.380(3)	C4-C5-C6	119.97(19)	C1-C14-C5-C4	0.0(3)
C15-C16	1.498(3)	O2-C13-C14	121.12(19)	C1-C14-C13-O2	2.4(3)
C16-C17	1.392(3)	O2-C13-C12	120.71(19)	C1-C14-C13-C12	-177.9(2)
C16-C21	1.395(3)	C14-C13-C12	118.16(18)	C12-C7-C6-O3	-178.5(2)
C7-C6	1.488(3)	O4-C15-N1	122.4(2)	C12-C7-C6-C5	1.4(3)
C7-C8	1.390(3)	O4-C15-C16	121.46(19)	C12-C7-C8-C9	-0.8(4)
C3-C4	1.388(3)	N1-C15-C16	116.14(18)	C12-C11-C10-C9	-0.6(4)
C17-C18	1.387(3)	C17-C16-C15	124.5(2)	C5-C14-C1-O1	178.8(2)
C21-C20	1.387(3)	C17-C16-C21	118.8(2)	C5-C14-C1-C2	-0.5(3)
C11-C10	1.386(3)	C21-C16-C15	116.67(19)	C5-C14-C13-O2	-176.9(2)
C9-C8	1.391(3)	C12-C7-C6	121.38(19)	C5-C14-C13-C12	2.8(3)
C9-C10	1.385(4)	C8-C7-C12	119.2(2)	C13-C14-C1-O1	-0.6(3)
C18-C19	1.380(4)	C8-C7-C6	119.4(2)	C13-C14-C1-C2	-179.9(2)
C20-C19	1.381(4)	O3-C6-C5	121.1(2)	C13-C14-C5-C6	0.8(3)
C6S-C3S	1.3900	O3-C6-C7	121.4(2)	C13-C14-C5-C4	179.3(2)
C6S-C1S	1.3900	C5-C6-C7	117.53(19)	C13-C12-C7-C6	2.2(3)
C3S-C4S	1.3900	C4-C3-C2	120.19(19)	C13-C12-C7-C8	-179.3(2)
C4S-C5S	1.3900	C5-C4-C3	121.53(19)	C13-C12-C11-C10	180.0(2)
C5S-C2S	1.3900	C18-C17-C16	120.3(2)	C15-N1-C2-C1	173.2(2)
C2S-C1S	1.3900	C20-C21-C16	120.6(2)	C15-N1-C2-C3	-9.0(4)
C1S-C7S	1.463(6)	C10-C11-C12	119.8(2)	C15-C16-C17-C18	179.9(2)

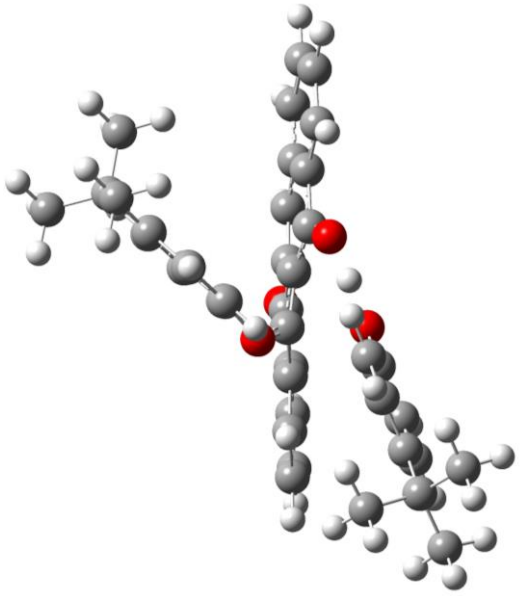
Структуры переходных состояний

Переходное состояние реакции *ана*-80 с *пара*-(*трет*-бутил)фенолом (уровень теории PBE0 / 6-31G(d,p))



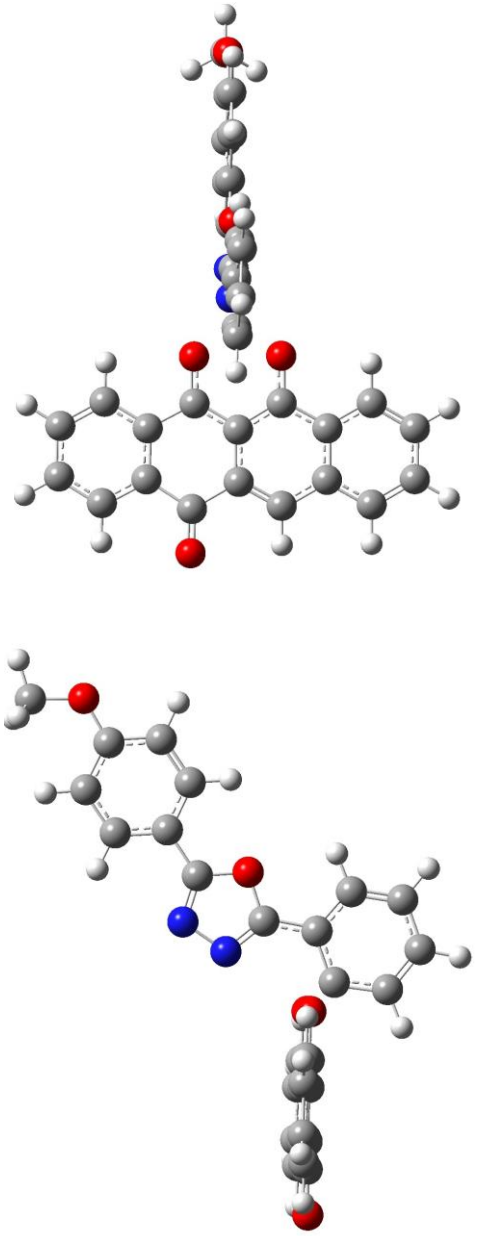
1	C	-2.3469220	-2.5333190	0.3871870
2	C	-2.8749080	-2.4473620	1.6848920
3	C	-2.9985020	-3.2951630	-0.5860080
4	C	-4.0617430	-3.1138550	1.9871020
5	C	-4.1900530	-3.9364750	-0.2768810
6	C	-4.7233910	-3.8445600	1.0099270
7	C	-1.0613410	-1.8888360	0.0952940
8	C	-0.5422610	-0.9107250	1.0295300
9	C	-2.1613480	-1.7155440	2.7740040
10	C	-0.9941590	-0.9100630	2.3738560
11	C	0.3771130	0.0607220	0.5946420
12	C	1.0298150	0.8681360	1.5747970
13	C	-0.3689990	-0.0852540	3.2955970
14	C	0.6661470	0.7743360	2.9129740
15	N	1.9808090	1.7177710	1.0347280
16	C	2.8100740	2.5900240	1.6883180
17	O	2.7538100	2.7956240	2.8922750
18	O	-0.2879640	-2.6670690	-0.6600360
19	O	0.5933710	0.2857660	-0.6740180
20	O	-2.5681200	-1.7626440	3.9259470
21	C	1.0972160	-2.5431050	-0.7551200
22	C	1.6388850	-2.2980620	-2.0083530
23	C	1.9045220	-2.7803740	0.3444580
24	C	3.0187040	-2.2653720	-2.1461930
25	C	3.2879370	-2.7355780	0.1837700
26	C	3.8762080	-2.4745510	-1.0562120
27	C	3.8016550	3.2938010	0.8157050
28	C	4.2027150	2.8247780	-0.4396940
29	C	4.3682540	4.4659740	1.3224000
30	C	5.1448980	3.5304540	-1.1808780
31	C	5.3022080	5.1735570	0.5771120
32	C	5.6906870	4.7082220	-0.6774430
33	C	5.3922590	-2.4158350	-1.2578300
34	C	6.1604940	-2.6789000	0.0397880
35	C	5.7830770	-1.0204460	-1.7726920
36	C	5.8120970	-3.4753640	-2.2895830
37	H	-2.5662890	-3.3616760	-1.5785180
38	H	-4.4343390	-3.0451970	3.0042010
39	H	-4.7042710	-4.5144450	-1.0388370
40	H	-5.6526360	-4.3530480	1.2491160
41	H	-0.7143100	-0.1128800	4.3236230
42	H	1.1615570	1.4129200	3.6326610
43	H	2.0041490	1.6702280	0.0229190
44	H	0.9769970	-2.1199690	-2.8489620
45	H	1.4644030	-2.9953620	1.3123220
46	H	3.4328790	-2.0666010	-3.1305900
47	H	3.9078520	-2.9174420	1.0543540
48	H	3.8132470	1.8912110	-0.8383570
49	H	4.0589870	4.7982920	2.3081550
50	H	5.4574690	3.1550780	-2.1507800
51	H	5.7308890	6.0886370	0.9749650
52	H	6.4238340	5.2589150	-1.2596690
53	H	5.9502930	-3.6753830	0.4421280
54	H	7.2362440	-2.6219960	-0.1537790
55	H	5.9246380	-1.9377170	0.8104340
56	H	6.8643420	-0.9681760	-1.9420550
57	H	5.2862020	-0.7823930	-2.7181210
58	H	5.5168690	-0.2456050	-1.0460710
59	H	5.5481490	-4.4809710	-1.9471570
60	H	5.3306540	-3.3147700	-3.2588090
61	H	6.8958790	-3.4420500	-2.4469950
62	C	-5.5448970	4.3463150	-0.6286780
63	C	-6.4565240	3.1784490	-2.6244100
64	C	-6.9874010	2.3462160	-0.3186740
65	C	-5.8998750	2.9737420	-1.2059340
66	O	-1.4695780	-0.6287810	-1.4621620
67	C	-3.4161090	2.4157430	-0.8290630
68	C	-2.3328520	1.5434800	-0.8806670
69	C	-4.6895730	2.0397720	-1.2624290
70	C	-2.4948410	0.2492750	-1.3845060
71	C	-4.8298290	0.7392320	-1.7694200
72	C	-3.7627700	-0.1422380	-1.8332920
73	H	-4.7926110	4.8603720	-1.2361050
74	H	-6.4386650	4.9782790	-0.6050080
75	H	-5.1667530	4.2707440	0.3961950
76	H	-6.7675360	2.2328940	-3.0788570
77	H	-7.3299860	3.8399660	-2.6001030
78	H	-5.7034570	3.6309890	-3.2774700
79	H	-7.3135570	1.3746260	-0.7021130
80	H	-6.6199050	2.1963180	0.7014910
81	H	-7.8661640	2.9996030	-0.2732460
82	H	-0.4218110	-0.1256890	-1.2131840
83	H	-3.2483670	3.4122620	-0.4347010
84	H	-1.3537350	1.8714290	-0.5479260
85	H	-5.7992440	0.4036430	-2.1289960
86	H	-3.8897080	-1.1400800	-2.2396750

Переходное состояние реакции *ана*-85 с *пара*-(*трет*-бутил)фенолом (уровень теории PBE0 / 6-31G(d,p))



1	C	0.7179320	-2.2565840	1.3132700
2	C	0.1373340	-3.5263500	1.4847650
3	C	1.9338190	-1.9589840	1.9389080
4	C	0.7982670	-4.4897070	2.2452650
5	C	2.5910420	-2.9373060	2.6735270
6	C	2.0279920	-4.2050770	2.8232750
7	C	0.0049920	-1.2334050	0.5458670
8	C	-1.1718370	-1.5970260	-0.1988230
9	C	-1.2176920	-3.8428950	0.9554610
10	C	-1.8455340	-2.8279040	0.0782050
11	C	-1.6036310	-0.7946420	-1.2726890
12	C	-2.8907740	-1.0528200	-1.8581810
13	C	-3.0486060	-3.1072660	-0.5159640
14	C	-3.6225680	-2.2039350	-1.4523120
15	C	-3.4151170	-0.1934400	-2.8415340
16	C	-4.6530830	-0.4448860	-3.3923440
17	C	-4.8834630	-2.4401490	-2.0443230
18	C	-5.3901720	-1.5746540	-2.9888160
19	O	0.2316790	-0.0043880	1.0242760
20	O	-1.7644280	-4.9033740	1.2198610
21	O	-0.8217090	0.1197200	-1.7670600
22	C	-0.7076560	1.0208770	1.0367260
23	C	-2.0032930	0.8181750	1.5004450
24	C	-0.2604440	2.2902180	0.7133200
25	C	-2.8597430	1.9070750	1.5863800
26	C	-1.1353960	3.3681800	0.8152930
27	C	-2.4555340	3.2038060	1.2409290
28	C	-3.4479640	4.3638120	1.3451530
29	C	-4.6450860	4.0894740	0.4205750
30	C	-2.8210910	5.6987250	0.9347010
s31	C	-3.9407170	4.4891540	2.7959370
32	H	2.3587920	-0.9681480	1.8320310
33	H	0.3113730	-5.4508550	2.3762870
34	H	3.5445690	-2.7068400	3.1391070
35	H	2.5425800	-4.9628860	3.4065160
36	H	-3.5432100	-4.0425850	-0.2726390
37	H	-2.8221150	0.6637020	-3.1429690
38	H	-5.0604410	0.2237700	-4.1447030
39	H	-5.4464270	-3.3194640	-1.7434390
40	H	-6.3623830	-1.7686870	-3.4327120
41	H	-2.3386520	-0.1705530	1.7925370
42	H	0.7651550	2.4229530	0.3875270
43	H	-3.8704440	1.7338390	1.9445550
44	H	-0.7655200	4.3524780	0.5509330
45	H	-5.1641590	3.1648340	0.6903970
46	H	-5.3691330	4.9095590	0.4833620
47	H	-4.3215160	3.9984490	-0.6211430
48	H	-3.5667770	6.4956150	1.0191670
49	H	-1.9766930	5.9678440	1.5780860
50	H	-2.4725810	5.6820110	-0.1032700
51	H	-4.4431560	3.5787080	3.1361220
52	H	0.2181630	-0.2949160	-1.5512050
53	H	-4.6548170	5.3154310	2.8840570
54	C	7.3817130	0.7369200	-0.4911630
55	C	6.5204730	2.3057520	-2.2149940
56	C	6.1423840	2.7707600	0.2196060
57	C	6.2199450	1.6678770	-0.8485080
58	O	1.2005530	-1.0317740	-1.1741720
59	C	4.7593800	-0.4489460	-0.6871690
60	C	3.5327220	-1.0980950	-0.7639600
61	C	4.8838030	0.9259950	-0.9147740
62	C	2.3621060	-0.3877550	-1.0746810
63	C	3.7097390	1.6238770	-1.2332950
64	C	2.4759030	0.9954920	-1.3091010
65	H	7.5114980	-0.0551600	-1.2360960
66	H	8.3142170	1.3093920	-0.4519690
67	H	7.2402520	0.2678190	0.4882990
68	H	5.7436740	3.0179030	-2.5091690
69	H	7.4738640	2.8456950	-2.1838550
70	H	6.5851700	1.5417310	-2.9961790
71	H	5.3515930	3.4939540	-0.0019070
72	H	5.9380790	2.3442390	1.2070140
73	H	7.0902020	3.3185850	0.2735580
74	H	-3.1062970	4.6853860	3.4767520
75	H	5.6380810	-1.0415790	-0.4537790
76	H	3.4588310	-2.1698740	-0.6087520
77	H	3.7585070	2.6909420	-1.4372830
78	H	1.5901090	1.5591630	-1.5883390

Переходное состояние термического превращения *ана*-108 в 108

(уровень теории CAM-B3LYP/6-311++G (d, p)/PCM(CH_2Cl_2))

1	C	-2.8404030	2.4255340	-0.1192590
2	C	-4.0742400	2.5236910	-0.7854580
3	C	-4.2170640	-0.0038990	-0.9017790
4	C	-2.9653380	-0.0535590	-0.1988640
5	C	-2.2976700	1.1093100	0.1892430
6	C	-2.3221660	-1.2765370	0.0277510
7	O	-1.1732540	-1.3231260	0.6314390
8	C	-4.8445090	1.3101330	-1.1820800
9	O	-5.9307870	1.4023680	-1.7227660
10	C	-4.5947040	3.7786040	-1.0739230
11	H	-5.5463170	3.8409560	-1.5850910
12	C	-2.1535360	3.5810100	0.2509790
13	H	-1.2086020	3.4928130	0.7694190
14	C	-4.7885460	-1.1505980	-1.3404230
15	H	-5.7269770	-1.1070370	-1.8788630
16	C	-2.6834440	4.8246880	-0.0487280
17	H	-2.1463050	5.7206380	0.2358670
18	C	-2.9279220	-2.4968800	-0.4324680
19	C	-2.3187430	-3.7420760	-0.2117910
20	C	-4.1628070	-2.4212170	-1.1185850
21	C	-4.7532410	-3.6124390	-1.5741860
22	C	-3.9022650	4.9239760	-0.7114120
23	H	-4.3136760	5.8983310	-0.9438030
24	O	-1.1710760	1.0616510	0.8199900
25	C	-2.9200350	-4.8920050	-0.6674870
26	C	-4.1417460	-4.8251830	-1.3524460
27	H	-1.3762660	-3.7787010	0.3179090
28	H	-2.4502800	-5.8526420	-0.4975150
29	H	-4.6071210	-5.7360280	-1.7086700
30	H	-5.6977370	-3.5627670	-2.1025240
31	C	-0.7927270	-0.1669590	1.6803410
32	C	-1.6146640	-0.2536260	2.8444010
33	C	0.6243910	-0.1978460	1.8956750
34	C	-1.0694700	-0.4256800	4.0926440
35	C	1.1321780	-0.3754720	3.1838600
36	C	0.3138640	-0.4967830	4.2885720
37	H	-2.6890650	-0.1915100	2.7205300
38	H	-1.7395830	-0.4994600	4.9420100
39	H	2.2079420	-0.4117350	3.3027250
40	H	0.7313540	-0.6297360	5.2771610
41	O	2.8585690	-0.1075710	0.9960660
42	O	8.9693500	0.0514080	-0.7520510
43	N	1.2610390	0.0919380	-0.4920270
44	N	2.4853450	0.1638840	-1.1414810
45	C	7.6175370	0.0585590	-0.6993840
46	C	4.8444410	0.0469270	-0.3866380
47	C	7.0533610	-0.0893830	0.5692050
48	H	7.7105920	-0.1988520	1.4224630
49	C	1.5151020	-0.0680500	0.7694170
50	C	3.3969210	0.0423830	-0.2387680
51	C	5.6829530	-0.0950670	0.7231060
52	H	5.2560200	-0.2105150	1.7109670
53	C	5.4139330	0.1941380	-1.6480440
54	H	4.7713800	0.3042420	-2.5121540
55	C	6.7902130	0.2010970	-1.8123850
56	H	7.2030540	0.3169670	-2.8040210
57	C	9.6038750	0.1965570	-2.0159930
58	H	10.6721950	0.1613800	-1.8189280
59	H	9.3309970	-0.6197020	-2.6891480
60	H	9.3501040	1.1546930	-2.4757630