

Львов Андрей Геннадьевич

«Несимметричные светочувствительные диарилэтены:
синтез, свойства и прикладной потенциал»

1.4.3. – органическая химия

Химические науки

Диссертационный совет Д 24.1.092.01

Федеральное государственное учреждение науки Институт
органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии
наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: +7 (499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте
Института

(<http://zios.ru/>): 8 ноября 2022 г.

Дата приема к защите: 14 ноября 2022 г.

Дата размещения автореферата на сайте ВАК

(<https://vak.minobrnauki.gov.ru/>): 14 ноября 2022 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
(ИОХ РАН)

На правах рукописи



Львов Андрей Геннадьевич

**Несимметричные светочувствительные диарилэтены:
синтез, свойства и прикладной потенциал**

1.4.3. Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва

2022

Работа выполнена в Лаборатории гетероциклических соединений № 3

Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)

Научный консультант:

Ширинян Валерик Зармирович доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН

Официальные оппоненты:

Федорова Ольга Анатольевна

доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем, заместитель директора Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Травень Валерий Федорович

Заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Сколтеха «Органические и гибридные материалы для преобразования и запасаения энергии» Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Носова Эмилия Владимировна

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры органической и биомолекулярной химии Уральского федерального университета им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина

Ведущая организация: **Научно-исследовательский институт физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»**

Защита диссертации состоится «15» февраля 2023 г. в 11 часов на заседании Диссертационного совета Д 24.1.092.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН) по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте ИОХ РАН <http://zioc.ru/>. Автореферат размещен на официальном сайте Высшей аттестационной комиссии при министерстве науки и высшего образования Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru/>

Автореферат разослан «5» декабря 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 24.1.092.01

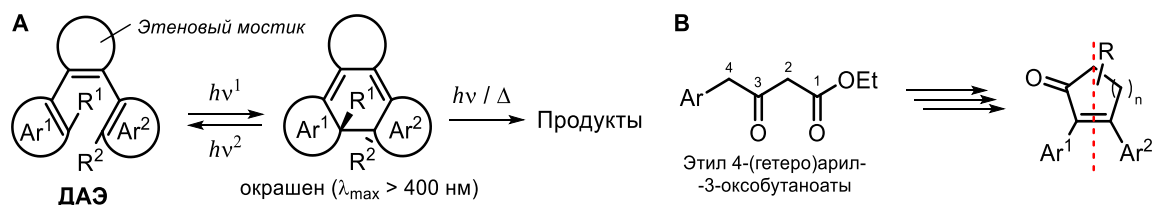
д.х.н. Газиева Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фотохимические реакции находят применение в различных областях науки и технологий, от органического синтеза (необратимые превращения) до фотоники и молекулярной электроники (обратимые превращения фотохромных соединений). Кроме того, в последнее десятилетие они активно применяются для пространственно-временного контроля биологических систем и управления биологической активностью химических соединений (фотофармакология). Разработка методов получения светочувствительных соединений с заданными свойствами и поиск новых эффективных фотохимических реакций являются актуальными направлениями органической химии и химии материалов.

Важным классом светочувствительных соединений являются диарилэтены (ДАЭ, Схема 1А), способные как к необратимым превращениям (окислительная циклизация в фенантрены и их аналоги, востребованная в органическом синтезе), так и обратной циклизации (фотохромные ДАЭ, используемые в химии материалов) под действием света. Симметричность/несимметричность структуры, связанная с природой ароматических заместителей и этенового мостика, оказывает существенное влияние на фотохимические свойства ДАЭ вследствие электронных и стерических эффектов. К настоящему времени хорошо изучены свойства и превращения представителей данного класса с симметричным этеновым мостиком и/или одинаковыми ароматическими заместителями. Напротив, фотохимические превращения несимметричных ДАЭ изучены достаточно скудно, что обусловлено отсутствием удобных методов для их направленного синтеза. Это ограничивает потенциал ДАЭ для применения в синтетической фотохимии, фотофармакологии и химии материалов. Таким образом, разработка универсального синтетического подхода к светочувствительным несимметричным ДАЭ с целью изучения их фотохимических свойств является **актуальной проблемой**.

Схема 1



Перспективным классом молекул-предшественников для создания универсального подхода к несимметричным ДАЭ являются практически неизученные производные ацетоуксусного эфира, этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноаты (Схема 1В), метод синтеза которых был разработан в Лаборатории гетероциклических соединений (ЛГС) ИОХ РАН в 2011 году. Эти соединения содержат карбонильную и две активированные метиленовые группы, что делает их перспективными для получения разнообразных несимметричных

светочувствительных ДАЭ, в частности, на основе циклопентенона, циклогексенона и их производных. Таким образом, разработка новой области органического синтеза, трансформаций этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов, является ключевой предпосылкой для комплексного исследования фотохимии несимметричных ДАЭ.

В связи с вышесказанным, **целью настоящей работы** явилась разработка универсальной синтетической платформы для получения несимметричных светочувствительных ДАЭ на основе малоизученного класса соединений, этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов, и изучение их фотохимических свойств и превращений (с акцентом на эффект «двойной несимметричности») с целью разработки функциональных переключателей и новых синтетически привлекательных фотохимических превращений.

Задачи, вставшие перед диссертантом в начале работы:

- Систематическое исследование химических превращений этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов с целью получения новых классов несимметричных ДАЭ.
- Изучение связи между структурой и фотохимическими свойствами несимметричных ДАЭ с акцентом на эффект «двойной несимметричности».
- Разработка функциональных фотопереключателей на основе несимметричных ДАЭ.

Научная новизна. В работе разработано новое научное направление: синтетическая химия этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов в получении несимметричных светочувствительных ДАЭ. Впервые проведено систематическое исследование химических превращений данного класса кетозфиров и фотохимических свойств полученных несимметричных ДАЭ:

- Разработана универсальная синтетическая платформа для получения несимметричных светочувствительных ДАЭ (производных циклопентенона и циклогексенона) на основе этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов, позволяющая получать продукты с заданным расположением ароматических заместителей при двойной связи.
- Обнаружена новая фотохимическая трансформация ДАЭ: перегруппировка в производные нафталина и бензоаннелированных гетероциклов. Показано, что реакция позволяет получать *O*-, *S*-, *N*-, *C*-функционализированные производные нафталина, карбазола, бензотиофена, хинолина и ряда других бензогетероциклов. Изучен механизм реакции и установлена ключевая роль подвижности атома водорода в интермедиатах реакции.
- Обнаружено новое кислотно-катализируемое превращение триарилдивинилкетонов в условиях реакции Назарова, заключающееся во внутримолекулярной атаке карбокатиона по ароматическому заместителю.
- Обнаружено новое химическое превращение – окислительная димеризация этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов в производные 4-гидрокси-4-метилциклопент-2-енона.

- Изучены реакции восстановления ДАЭ на основе цикlopентенoна и кислотно-катализируемые превращения образующихся цикlopентен(ди)oлов. Предложен новый подход к ДАЭ циклоалкенового ряда на основе реакции ионного гидрирования.
- Исследовано влияние «двойной» несимметричности молекулы на строение, спектральные свойства и квантовые выходы фотопереключаемых ДАЭ.
- Показано влияние реакционноспособных триплетных интермедиатов (вызывающих, в частности, образование синглетного кислорода) на фотохимические превращения ДАЭ, и предложен способ их деактивации с использованием различных аминов.
- Предложены фотоактивные лиганды, позволяющие обратимо и необратимо менять свойства (в т.ч., магнитные) комплексов переходных металлов под действием света.
- Впервые осуществлено обратимое управление кето-енольной таутомеризацией β -кетозфиров посредством фотопереключения ДАЭ.
- Изучены переключаемые свойства 5-арилиден-2,3-ди(гет)арилциклопент-2-ен-1-онов, спектральные и флуоресцентные свойства которых зависят от облучения, растворителей и присутствия кислот.

Практическая ценность работы заключается в разработке методов синтеза несимметричных светочувствительных диарилэтенoв, на основе которых были получены высокоэффективные электронные устройства, OFET транзисторы, характеризующиеся быстрым программированием, большими коэффициентами переключения, широким окном памяти, а также хорошей цикличностью и стабильностью дискретных электронных состояний.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

- Этил-4-(гетерo)арил-3-оксoбутаноаты – универсальные строительные блоки для синтеза несимметричных α,β -диарилзамещенных цикlopентенoнов и циклогексенoнов.
- «Двойная» несимметричность структуры фотоактивных ДАЭ циклоалкенового ряда – инструмент для поиска новых фотохимических реакций и необычных эффектов.
- Несимметричные ДАЭ на основе цикlopентенoна и циклогексенoна – основа функциональных переключателей и материалов на их основе.
- Каскадная фотоперегруппировка ДАЭ – новая синтетически привлекательная фотохимическая реакция, приводящая к функционально замещенным нафталинам и бензоаннелированным гетероциклам.

Личный вклад автора. На основе экспериментальных и теоретических данных, накопленных в ЛГС ИОХ РАН к 2014 году, автором сформулирована тема настоящего исследования и поставлены соответствующие задачи. Ключевые эксперименты, их анализ и обобщение результатов проводились непосредственно автором или студентами под его руководством. Анализ результатов и подготовка публикаций осуществлялись

диссертантом или при его непосредственном участии. Отдельные части исследования были выполнены при участии коллег:

Рентгеноструктурный анализ был выполнен проф. РАН К.А. Лысенко (МГУ), д.х.н. Ю.В. Нелюбиной (ИНЭОС РАН), Dr. F. W. Heinemann (Friedrich-Alexander University Erlangen-Nürnberg (FAU)). Съемка двумерных спектров ЯМР была выполнена к.х.н. В. В. Качалой (ИОХ РАН). Исследование флуоресцентных и фотохимических свойств ряда синтезированных ДАЭ было проведено в группах д.ф.-м.н. Е.М. Глебова (ИХКиГ СО РАН) и д.х.н. А.В. Метелицы (ЮФУ). Биологическая активность была изучена к.б.н. А.М. Щербаковым (НМИЦ онкологии им Н.Н. Блохина). OFET транзисторы были изготовлены и изучены сотрудниками лаборатории к.х.н. П.А. Трошина (ИПХФ РАН). Исследования координационных соединений с помощью спектроскопии Мёссбауэра и SQUID магнетометрии были выполнены Dr. J. Sutter, D. Pividori (FAU) и Dr. E. Bill (MPI for Chemical Energy Conversion), при непосредственном участии Prof. M. Khusniyarov и M. Mörtel (FAU). Электрохимические исследования проводились Dr. M. Herder и Dr. L. Grubert под руководством Prof. S. Hecht (Humboldt-Universität zu Berlin).

Публикации и апробация работы. По результатам работы опубликовано 37 статей в рецензируемых журналах и 9 тезисов докладов. Основные результаты работы были представлены на: International Symposium on Photochromism (Berlin, Germany, 23-26 September 2013); III, IV и V Всероссийских конференциях «Современные проблемы химической науки и фармации» (Чебоксары; 3-4 апреля, 2014; 15-16 мая 2015; 20-21 мая 2016); VI Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 16-17 апреля 2014); IV и V Всероссийских конференциях по органической химии (Москва, 22–27 ноября 2015; Владикавказ, 10-14 сентября 2018); Открытом конкурсе-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров ИНЭОС OPEN CUP (Москва, 20–23 ноября 2017); Международном юбилейном конгрессе, посвященном 60-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН «Фаворский-2017» (Иркутск, 27 августа – 2 сентября 2017);

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения; главы, посвященной анализу достижений и проблем в области светочувствительных ДАЭ; обсуждения результатов; выводов; экспериментальной части и списка литературы, содержащего 322 наименования. Объем диссертации: 313 страниц машинописного текста.

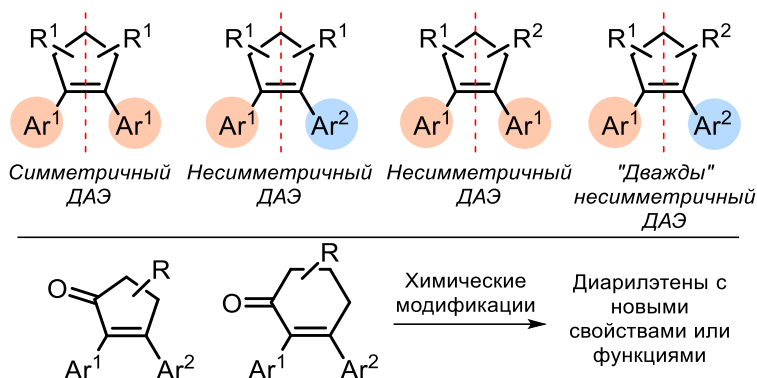
Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (11-03-00799_а, 14-03-31871_мол_а, 16-33-60013_мол_а_дк), РНФ (18-73-00290, 18-13-00308, 21-13-00391), Совета по грантам Президента РФ (МК-6190.2016.3), государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FZZS-2021-0006) и Германской службы академических обменов DAAD.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез несимметричных ДАЭ и их модификации

Известные светочувствительные диарилэтенy (ДАЭ) представлены, в основном, производными симметричных этеновых мостиков, таких как циклопентен, перфторциклопентен, малеиновый ангидрид и т.п. (Схема 2). Несимметричные ДАЭ

Схема 2



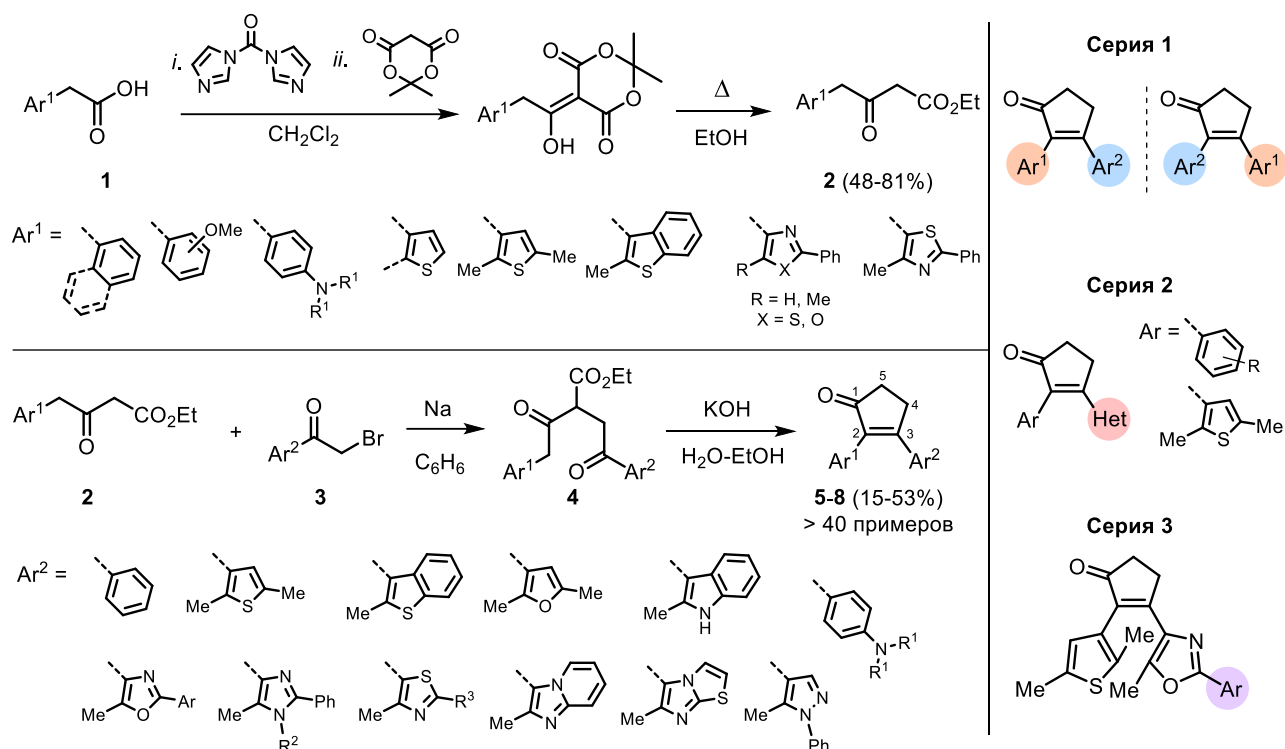
являются менее изученным классом фотофункциональных соединений, чем их симметричные аналоги. За счет большего разнообразия вариантов такие молекулы представляют интерес для выявления корреляций

«структура-свойства» и разработки светочувствительных молекул нового поколения. В нашей работе были изучены синтез и свойства ДАЭ на основе циклопентенона и циклогексенона, в которых карбонил обеспечивал не только несимметричность, но и реакционную способность, необходимую для дальнейшей модификации. Особый интерес для нас представляли «дважды» несимметричные структуры с различным расположением карбонила (Схема 2), которые позволили отследить тонкие эффекты, связанные со строением и фотохимическими свойствами. В качестве ароматических заместителей Ar^{1,2} наряду с классическим тиофеном использовались производные бензола и азольных гетероциклов, таких как оксазол, тиазол и имидазол. Согласно последним данным, использование азолов повышает фотоустойчивость и эффективность фотохимических процессов благодаря внутримолекулярным нековалентным взаимодействиям.

1.1 Синтез 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов

В 2011 году в ИОХ РАН был разработан эффективный метод получения этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов **2** ацилированием кислоты Мельдрума (гетеро)арилуксусными кислотами **1** в присутствии *N,N'*-карбонилдиимидазола (Схема 3), что позволило систематически исследовать реакции этого класса соединений в реакциях образования алициклических производных. В частности, в 2012 году было продемонстрировано использование этого метода для получения 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов с остатками тиофена, бензотиофена, бензола и нафталина. В данной части работы была исследована возможность получения 2,3-дизамещенных циклопентенонов с различными гетероциклическими заместителями, включая производные азолов. Были синтезированы несколько серий ДАЭ с выходами 15-53% на две стадии с целью изучения эффектов заместителей и «двойной» несимметричности.

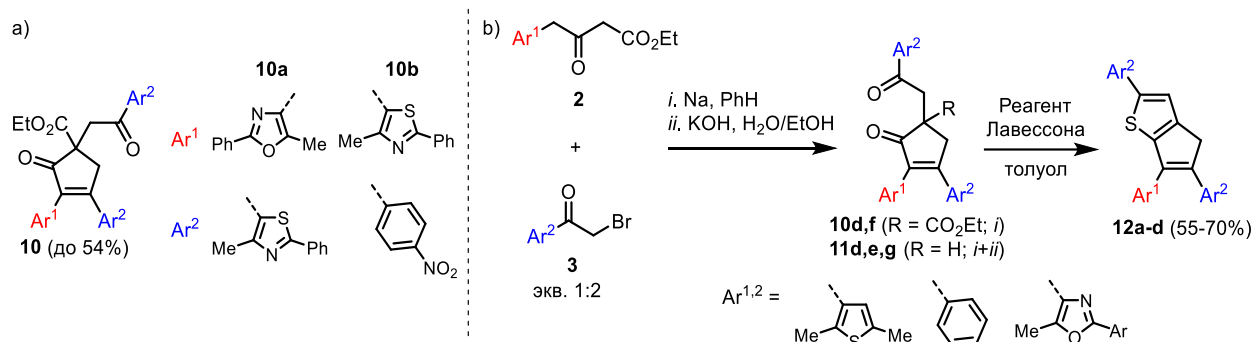
Схема 3



Всего было синтезировано более 40 новых соединений, которые можно разделить на три серии. Серия 1 целевых ДАЭ состоит из пар изомерных соединений, для которых был исследован эффект положения карбонильной группы на фотохимические свойства (эффект «двойной» несимметричности). Для изучения влияния гетероциклических заместителей на фотохимические свойства были получены ДАЭ с тиюфеновыми и бензольными остатками во втором положении циклопентенона и различными заместителями в позиции 3 (серия 2). Эффект заместителей в азольном цикле был изучен в серии 3.

Таким образом, была впервые продемонстрирована универсальность данного метода для синтеза самых разнообразных производных циклопентенона. При этом, в случае электронакцепторных заместителей на основе оксазола, тиазола и нитробензола наблюдался неожиданный процесс, связанный с диалкилированием кетоэфиров **2**. Использование стандартных условий моноалкилирования кетоэфиров **2** приводило к образованию циклопентенонов **10a,b** без дополнительной стадии циклизации (Схема 4a). Эта реакция показала принципиальную возможность получения производных 5-(2-оксоэтил)циклопентенона из кетоэфиров **2**, что является ранее неизученным превращением. Действительно, использование 2 экв. алкилирующего агента с последующей циклизацией позволило получить соединения **11** (Схема 4b). Как представители 1,4-дикетонов, **11** представляют интерес с точки зрения гетероциклизации для получения гетероаннелированных производных циклопентена, что было продемонстрировано на примере синтеза 4*H*-циклопента[*b*]тиофенов **12**.

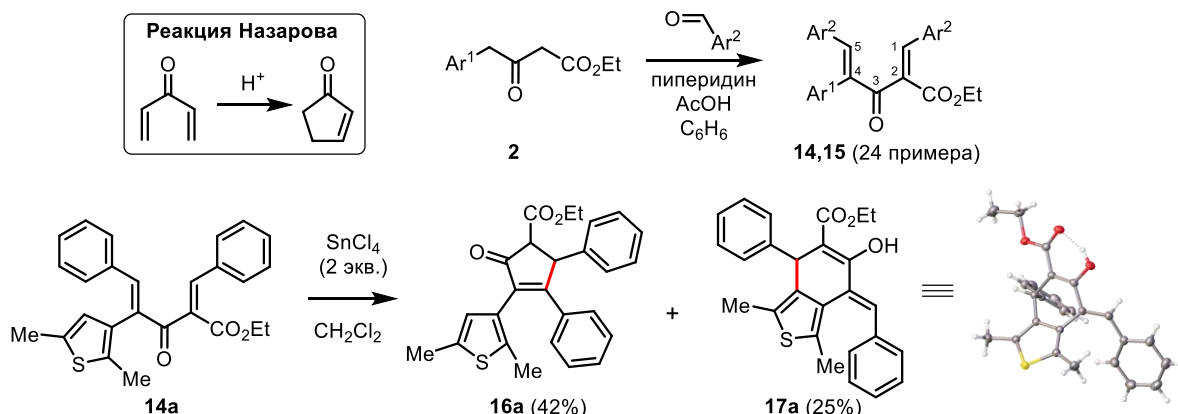
Схема 4



1.2 Кисотно-катализируемые реакции дивинилкетонов

Другим методом построения циклопентенона является циклизация дивинилкетонов по Назарову (Схема 5). До данной работы большинство исследований касалось циклизации алкил-замещенных дивинилкетонов, тогда как три(гетеро)арилзамещенные производные практически не изучались. Ключевые субстраты **14** и **15** были синтезированы конденсацией кетоэфиров **2** с ароматическими альдегидами. Дивинилкетоны с различными электроакцепторными и электронодонорными заместителями были получены с выходами от умеренных до высоких (31 до 94%).

Схема 5



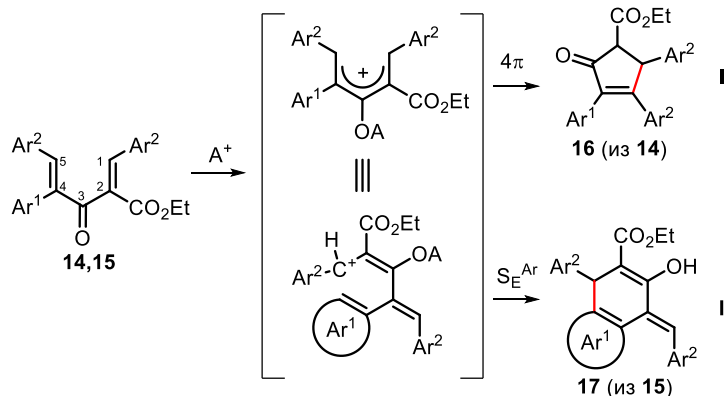
Для синтеза целевых производных циклопентенона была изучена циклизация дивинилкетонов **14,15** в присутствии кислот Льюиса и Брендстеда. При взаимодействии **14a** с избытком хлорида олова(IV) были выделены два продукта циклизации (Схема 5). Циклопентенон **16a**, выделенный с выходом 42%, является ожидаемым продуктом реакции Назарова. В качестве побочного продукта было выделено соединение **17a** (выход 25%), имеющее в своей основе аннелированное тиюфеновое кольцо, структура которого была установлена¹ методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Соединение **17a** образовалось в результате конкурирующего с реакцией Назарова (I, Схема 6) процесса, инициированного внутримолекулярной атакой карбокатиона по

¹ В оригинальной публикации (*Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 234-241) была предложена неверная структура соединений **17a** и **17j**.

ароматическому заместителю Ar^1 (путь II). Эта реакция приводит к образованию шестичленного циклогексенонового цикла, кето-енольное равновесие которого полностью сдвинуто в сторону енола.

Схема 6

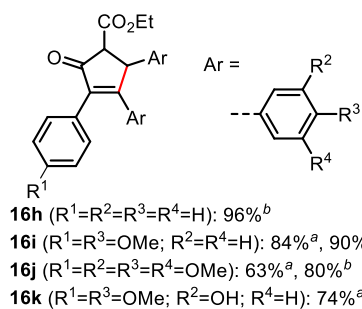
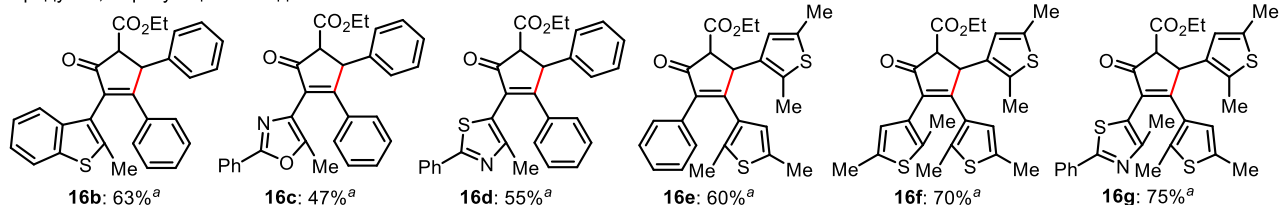


Ключевым фактором, влияющим на направление циклизации, является природа заместителя в положении 4 дивинилкетона (Ar^1 , Схема 6). Если отсутствует возможность электрофильной атаки по α -положению заместителя Ar^1 (вследствие стерических или электронных эффектов), то

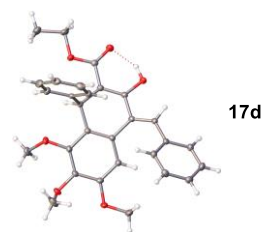
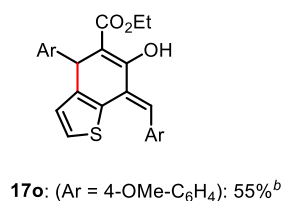
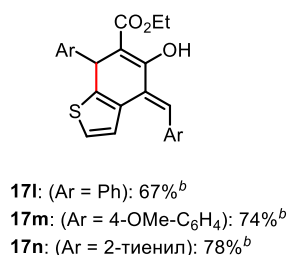
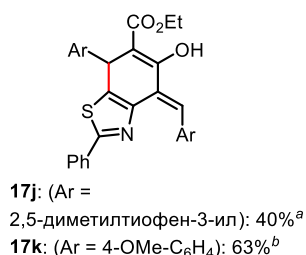
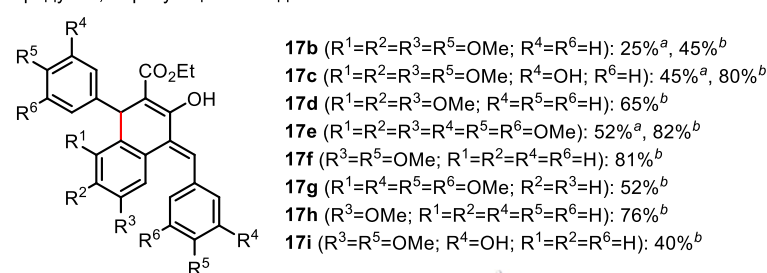
реализуется стандартный сценарий взаимодействия дивинилкетона с кислотой, т.е. циклизация по Назарову с образованием производных цикlopентенона **16** (Рис. 1). Если же электронные эффекты в Ar^1 благоприятствуют электрофильному замещению (например, по положению 2 в 3,4,5-триметоксифенильной группе), то реакция по механизму SE^{Ar} становится доминирующей и образуются производные 1,4-дигидронафталина **17b-i** или их гетероциклические аналоги: производные бензотиофена **17a,17l-o** или бензотиазола **17j,k**.

Рисунок 1

Продукты, образующиеся из дивинилкетонов **14**:



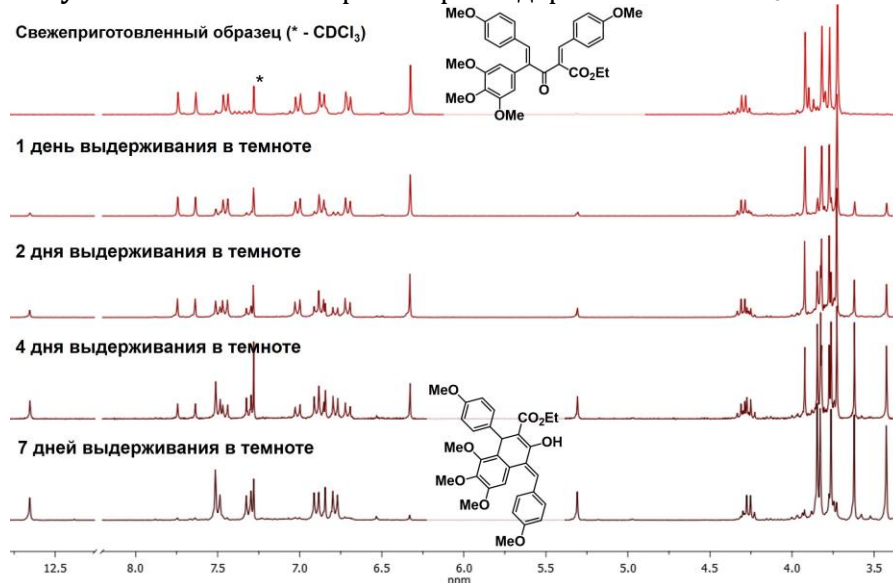
Продукты, образующиеся из дивинилкетонов **15**:



^a Метод А: SnCl_4 (2 экв.), CH_2Cl_2 ; ^b Метод В: HCl (раз.), CH_2Cl_2

Более удобным кислотным реагентом по сравнению с хлоридом олова(IV) является газообразный хлористый водород. Использование последнего приводило к целевым продуктам **16** и **17** с более высокими выходами. Дивинилкетоны с электронодонорными

Рисунок 2. ^1H ЯМР спектр **15b** при выдерживании в CDCl_3 .



превращение в производное дигидронафталина **17b** происходило в течение 7 дней (Рис. 2).

Согласно результатам РСА для соединений **17a** и **17d**, а также полного соотнесения сигналов ЯМР спектров для соединений **17e,i,m**, выполненного с применением двумерных методик, экзоциклическая двойная связь имеет *E*-конфигурацию. Соединения существуют исключительно в виде енолов, в стабилизацию которых вносит вклад водородная связь между гидроксилом и карбонилем сложноэфирной группы.

Полученные соединения интересны с разных точек зрения: ДАЭ **17f,g** являются типичными фотохромами, тогда как полиметоксизамещенные соединения **16i-k** и **17b-i** интересны с точки зрения биологической активности, поскольку их можно рассматривать в качестве аналогов природных изофлавоноидов, колхициновых алкалоидов, а также комбретастатинов.

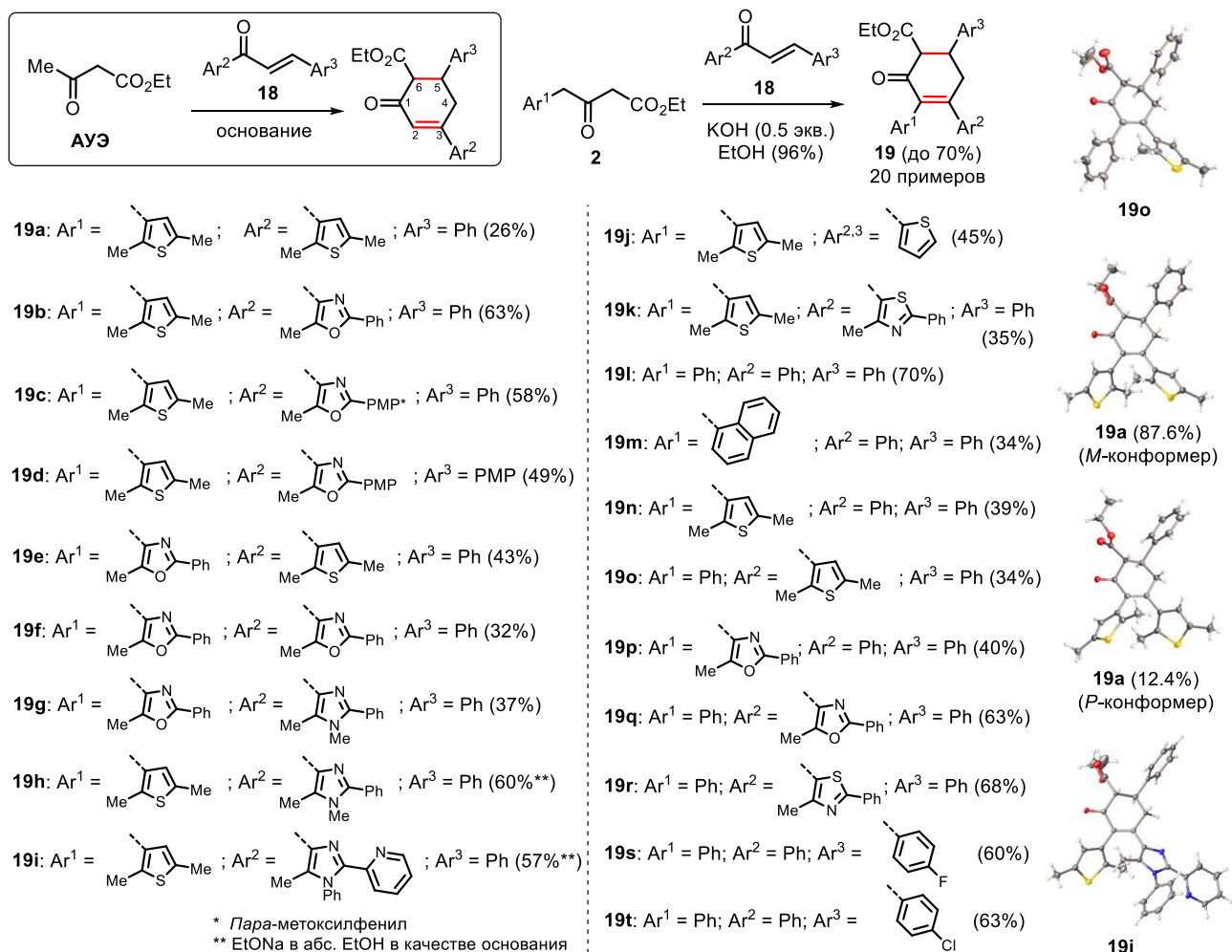
1.3 Несимметричные ДАЭ на основе циклогексенона

Аннелирование халконов ацетоуксусным эфиром (АУЭ) является методом получения циклогексенонов, содержащих ароматические заместители в положениях 3 и 5 цикла (Схема 7). Кетозфиры **2**, арилзамещенные аналоги АУЭ, ранее в данной реакции не изучались. Мы обнаружили, что они реагируют с халконами **18** в присутствии КОН в этаноле с образованием 2,3,5-триарилзамещенных циклогексенонов **19** с разнообразными (гетеро)ароматическими заместителями с выходами 26-70% (Схема 7). В случае производных имидазола **19h,i** лучшие выходы были достигнуты при использовании этилата натрия в сухом этаноле. Сложноэфирная группа в **19** может быть легко удалена кипячением в присутствии щелочи с образованием ДАЭ **20**.

заместителями показали экстремальную чувствительность к кислотам. Так, циклизация дивинилкетона **15b** протекала просто при выдерживании раствора в хлороформе при комнатной температуре в темноте; количественное

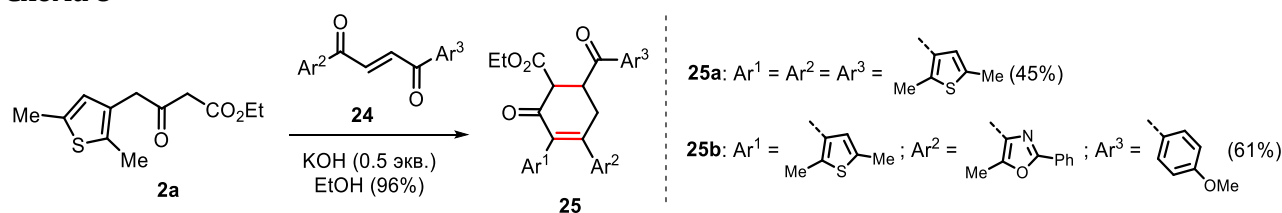
Согласно данным РСА трех соединений ряда **19**, циклогексеноновое кольцо принимает искаженную конформацию «полукресло» («софа»), в которой атом С-5, несущий фенильную группу, выходит из плоскости кольца. Последняя во всех случаях принимает экваториальное положение. Ароматические заместители в положениях 2 и 3 свободно вращаются и для всех изученных ДАЭ принимают фотоактивную антипараллельную конформацию. В кристалле дитиенилэтен **19a** представлен в виде двух конформеров, отличающихся спиральностью поворота тиофеновых заместителей.

Схема 7



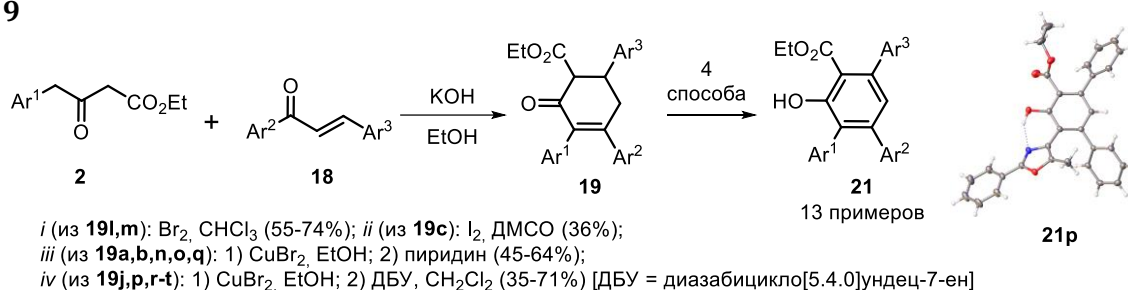
Еще одним практически неизученным аспектом аннелирования по Робинсону является взаимодействие β -кетозэфиров с 1,4-диарилзамещенными бут-2-ен-1,4-онами **24** (Схема 8). Показано, что реакция последних с кетозэфиром **2a** идет довольно гладко и приводит к ДАЭ **25**, которые являются аналогами соединений **19** с дополнительной карбонильной группой в положении 5 циклогексенона.

Схема 8



Циклогексеноны **19** были использованы для получения фенолов **21** – триарилзамещенных аналогов салициловой кислоты (Схема 9). Для окисления **19** использовались различные варианты галогенирования с последующим термическим или основно-индуцированным дегидрогалогенированием/изоароматизацией. Метод, основанный на использовании брома с последующим кипячением, хорошо подходит для получения фенолов с бензольными/нафталиновыми заместителями (выходы 55-74%). Оптимальным методом для получения производных с различными гетероциклическими заместителями (тиофен, оксазол, тиазол) оказалось галогенирование **19** бромидом меди(II) с последующей обработкой основаниями. Этот способ позволил получить широкий ряд фенолов **21** с выходами до 71%.

Схема 9

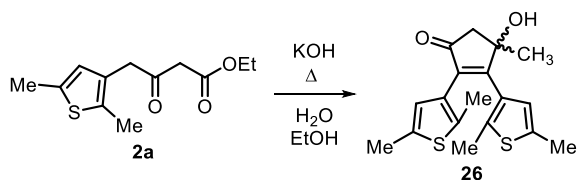


1.4 Окислительная димеризация кетозэфиров

В некоторых реакциях получения производных цикlopентенона (раздел 3.1.1) был выделен побочный продукт **26**, представляющий собой 2,3-дитиенилзамещенный цикlopентенон с дополнительными метильной и гидроксильной группам в положении 4 карбоцикла (Схема 10). Образование данного соединения можно рассматривать как результат формальной окислительной димеризации кетозэфира (следовые количества которого могут оставаться после первой стадии получения цикlopентенонов). Строение **26** было подтверждено полным соотношением сигналов в спектрах ¹H и ¹³C, выполненного с применением двумерных методик. Оптимизация условий (использование различных щелочей, их эквивалентов и растворителей, Таблица 1) позволила получить **26** с выходом 57%. В эксперименте с использованием 2 г кетозэфира **2a** целевой продукт был получен с несколько большим выходом 59%. Соединение **26** представляет собой типичный фотохромный ДАЭ, достоинством которого является легкость химической модификации с целью получения соединений с заданными свойствами (см. след. раздел).

Предполагаемый механизм образования **26** включает декарбоксилирование **2a** до кетона **27a** (наблюдается с помощью ЯМР спектроскопии) с последующей окислительной димеризацией до 3,4-дизамещенного гекс-3-ен-2,5-диона, внутримолекулярная альдольная циклизация которого приводит к **26** (Схема 11a). Отдельные стадии данного механизма описаны в литературе, однако в целом подобная димеризация с образованием производных цикlopентенонов ранее не была известна.

Схема 10



Эксперимент на 2 г кетозфира **2a**:

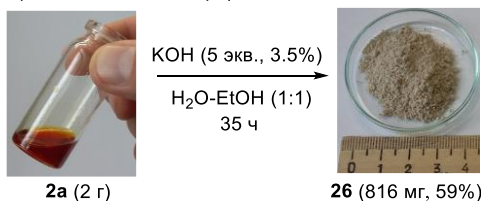
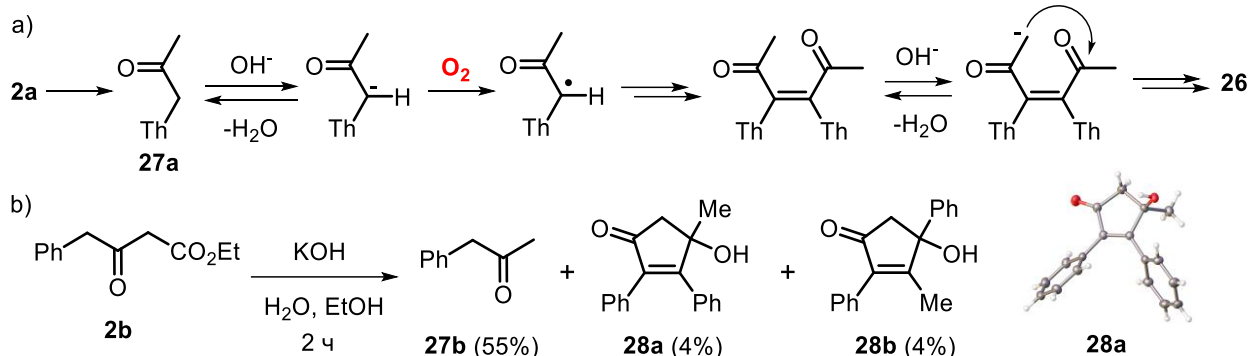


Таблица 1. Влияние условий на выход ДАЭ **26**.

№	Основание	Растворитель	Выход*
1	KOH (5 экв., 1%)	EtOH/H ₂ O (1:1)	40%
2	KOH (5 экв., 3.5%)	EtOH/H ₂ O (1:1)	57%
3	KOH (5 экв., 10%)	EtOH/H ₂ O (1:1)	32%
4	KOH (5 экв., 3.5%)	EtOH (96%)	35%
5	KOH (5 экв., 3.5%)	EtOH (абс.)	10%
6	NaOH (5 экв., 3.5%)	EtOH/H ₂ O (1:1)	38%
7	LiOH (5 экв., 3.5%)	EtOH/H ₂ O (1:1)	39%
8	KOH (2 экв., 3.5%)	EtOH/H ₂ O (1:1)	42%
9	KOH (10 экв., 3.5%)	EtOH/H ₂ O (1:1)	30%
10	KOH (5 экв., 3.5%) 18-краун-6 (0.05 экв.)	EtOH/H ₂ O (1:1)	36%

* На 1 г **2a**. Выходы после колоночной хроматографии.

Схема 11

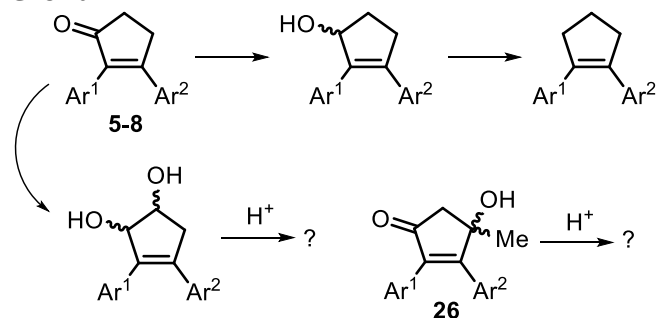


В случае кетозфира на основе бензола **2b**, кипячение в водно-спиртовом растворе щелочи приводит преимущественно к образованию 1-фенилпропан-2-она **27b** с выходом 55% (Схема 11b). Наряду с ним были выделены два изомерных цикlopентенона **28a** и **28b**. Структура **28a**, аналога **26**, была доказана с помощью РСА.

1.5 Химические модификации несимметричных ДАЭ

Разработка методов синтеза разнообразных 2,3-диарилзамещенных цикlopентенонов позволила перейти к изучению их химических трансформаций с целью получения фотоактивных ДАЭ с заданными свойствами (Схема 12). Основное внимание было уделено реакциям восстановления карбонильной группы, а также кислотно-катализируемым превращениям цикlopентен(ди)олов.

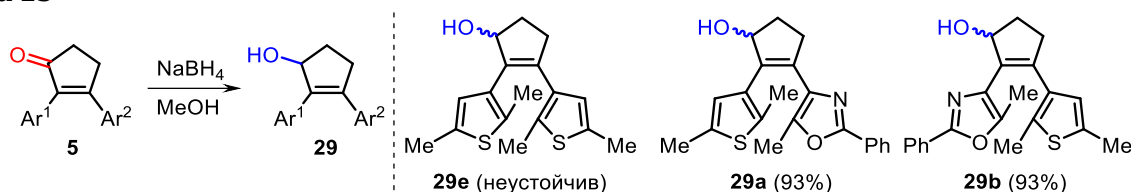
Схема 12



Взаимодействием цикlopентенонов с борогидридом натрия были получены с высокими выходами цикlopентенолы **29a** и **29b**, которые оказались стабильными соединениями (Схема 13). В то же время, соединение **29e** с двумя тиофеновыми заместителями оказалось весьма неустойчивым и подвергалось деструкции при растворении в дейтерированном хлороформе. Стабильность **29a,b**, по-видимому,

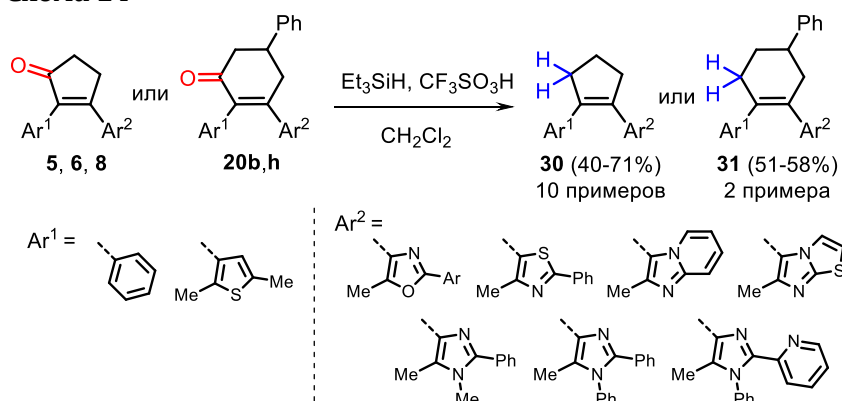
обусловлена внутри- и межмолекулярными водородными связями гидроксильной группы с оксазольными циклами.

Схема 13



Представлялось интересным провести полное восстановление карбонильной группы с образованием производных цикlopентена, поскольку соответствующие ДАЭ зарекомендовали себя как эффективные фотопереклюатели. Найдено, что подходящим методом восстановления ДАЭ на основе циклоалкенонов является ионное гидрирование триэтилсиланом в присутствии трифторметансульфоновой кислоты. С помощью данного

Схема 14

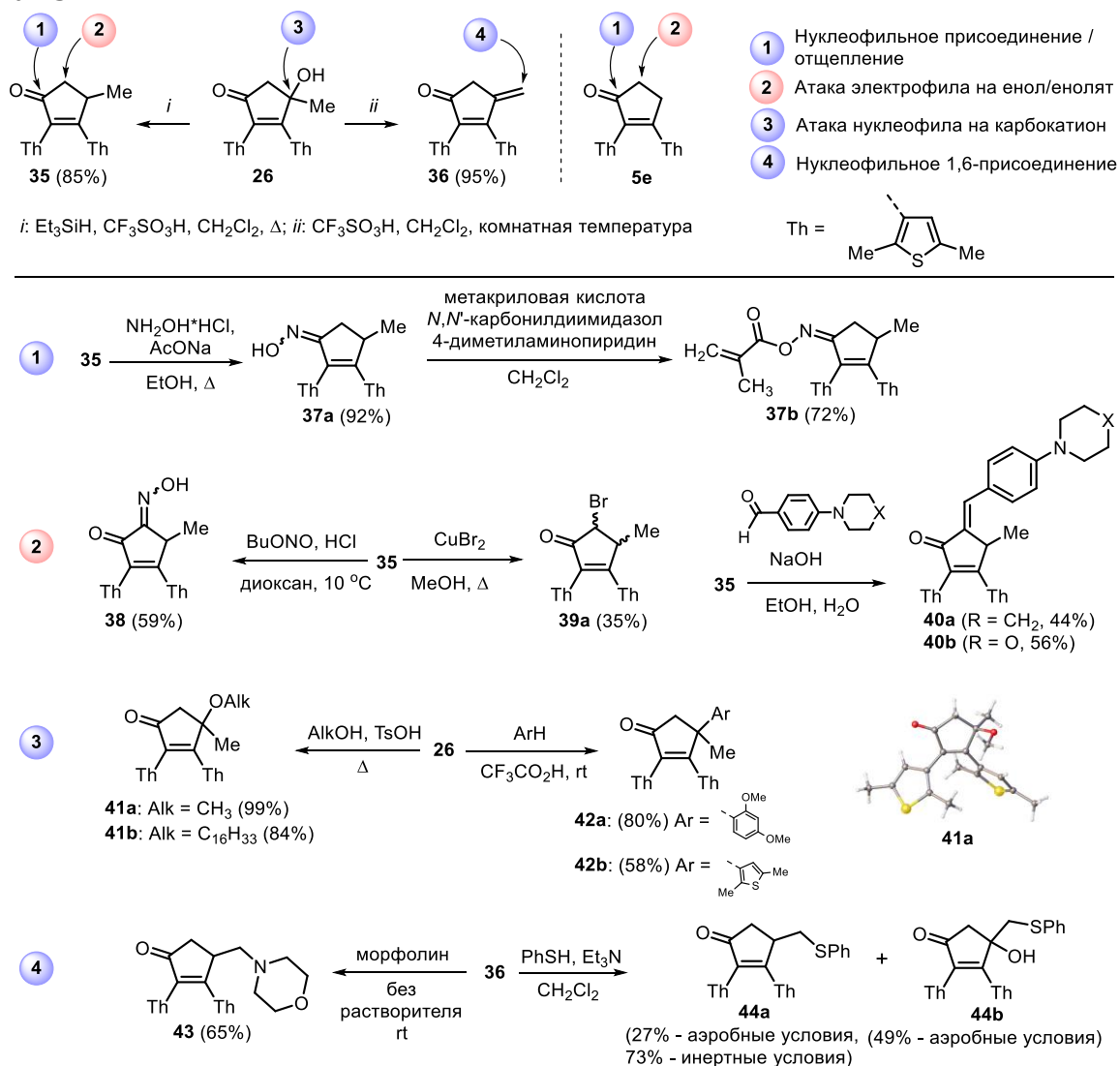


метода был синтезирован ряд ранее неизвестных несимметричных ДАЭ на основе цикlopентена **30** и циклогексена **31** с выходами 40-71% (Схема 14). Следует отметить, что известные методы синтеза ДАЭ цикlopентенового ряда

(на основе реакций Мак-Мурри, Стилле, Сузуки и т.д.) малоэффективны для получения несимметричных и азол-содержащих производных. Ограничением метода является невозможность восстановления соединений, содержащих два одинаковых электронодонорных (тиофен, ДАЭ **5e**) или электронакцепторных (оксазол, ДАЭ **5f**) заместителя.

Ранее в ЛГС ИОХ РАН была предложена концепция ДАЭ с легко модифицируемым мостиком в качестве инструмента для получения фотопереклюателей с улучшенными свойствами и дополнительными функциями, и в качестве такого ДАЭ-«предшественника» был предложен цикlopентенон **5e** (Схема 15). ДАЭ **26**, содержащий реакционноспособный 4-гидроxicикlopентеноновый фрагмент, является новым перспективным соединением для применения в рамках данной концепции. Ионное гидрирование **26** позволило селективно восстановить гидроксильную группу, не затрагивая карбонил (что согласуется с тем, что **5e** в этих условиях не восстанавливается) с получением **35**. Обработка **26** кислотой приводит к селективной дегидратации с образованием замещенного 4-метиленциклопент-2-ен-1-она **36** с количественным выходом.

Схема 15



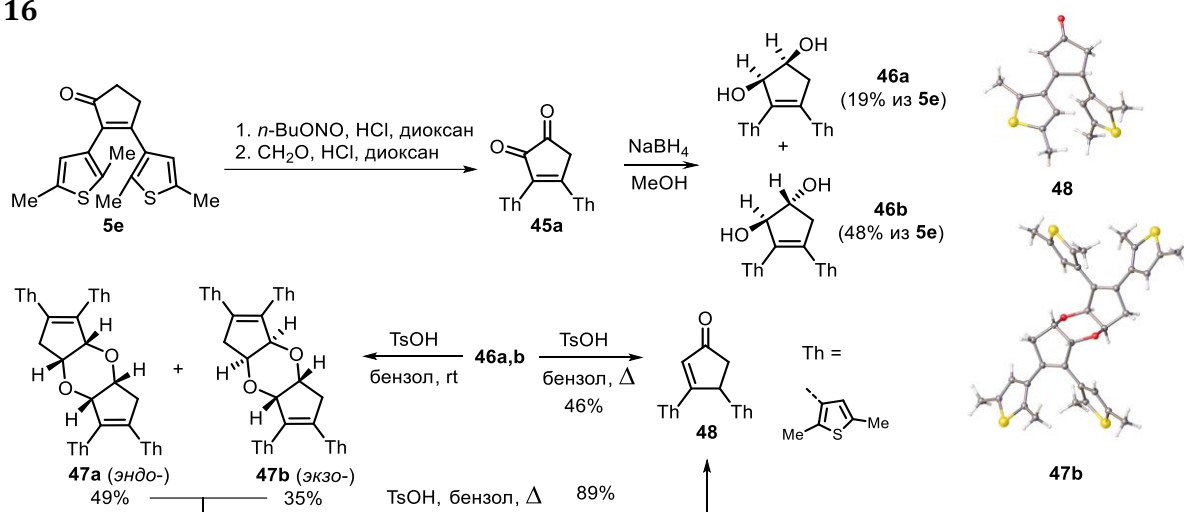
Для соединения **35** применимы процессы, типичные для цикlopентенонов типа **5e**, связанные с нуклеофильным присоединением/отщеплением по карбонилу, взаимодействием с электрофильными агентами (нитрозирование и бромирование), а также конденсацией по типу Кневенагеля с альдегидами. Подобные реакции могут быть использованы не только для изменения фотохромных свойств (спектры поглощения, квантовые выходы, термическая стабильность), но и для придания заданных функций, например возможности полимеризации (ДАЭ **37b**) или флуоресцентных свойств (ДАЭ **40**).

ДАЭ **26** и **36** обладают по сравнению с **5e** дополнительными возможностями для функционализации. 1-Метил-4-оксоциклопент-2-ен-1-ильный катион, образующийся при протонировании/дегидратации **26**, можно уловить взаимодействием со спиртами (получение **41a,b**), а также с электронно-избыточными ароматическими соединениями в трифторуксусной кислоте (до **42a,b**). Другой необычной реакцией является сопряженное 1,6-присоединение нуклеофилов к **36**. Взаимодействие с морфолином с образованием **43** протекает гладко при комнатной температуре. Так же легко идет присоединение тиофенола в присутствии триэтиламина, однако, проведение этой реакции в присутствии

кислорода воздуха приводит к образованию продукта окисления промежуточно образующегося карбоаниона до **44b** наряду с целевым продуктом **44a**.

Полученные результаты в области реакций замещенных цикlopентенонов были использованы для изучения малоизвестного превращения, пинаколиновой перегруппировки цикlopент-3-ен-1,2-диолов. Для решения этой задачи был получен дикетон **45a**, восстановление которого борогидридом натрия приводит к смеси диастереомерных диолов **46a,b**, ключевых соединений для пинаколиновой перегруппировки (Схема 16). Обработка последних в смеси или по отдельности *para*-толуолсульфокислотой при комнатной температуре привела к ранее неизвестным продуктам димеризации промежуточного 5-гидроксициклопент-2-ен-1-ильного катиона – трициклическим производным диоксана **47a** и **47b** (дициклопента[*b,e*][1,4]диоксинам). Строение *экзо*-аддукта **47b** было доказано с помощью РСА. Обработка диолов **46** и диоксанов **47** кислотой при повышенной температуре приводит к единственному продукту – 3,4-дизамещенному цикlopентенону **48**, изомеру исходного ДАЭ **5e**. Аналогичная трансформация ДАЭ с различными гетероциклическими остатками (тиофен и оксазол) привела к образованию двух изомерных цикlopентенонов типа **48**.

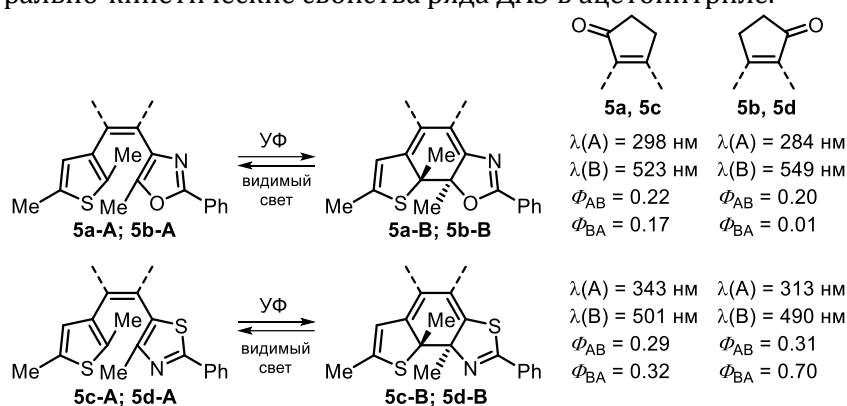
Схема 16



2. Спектрально-кинетические свойства несимметричных ДАЭ

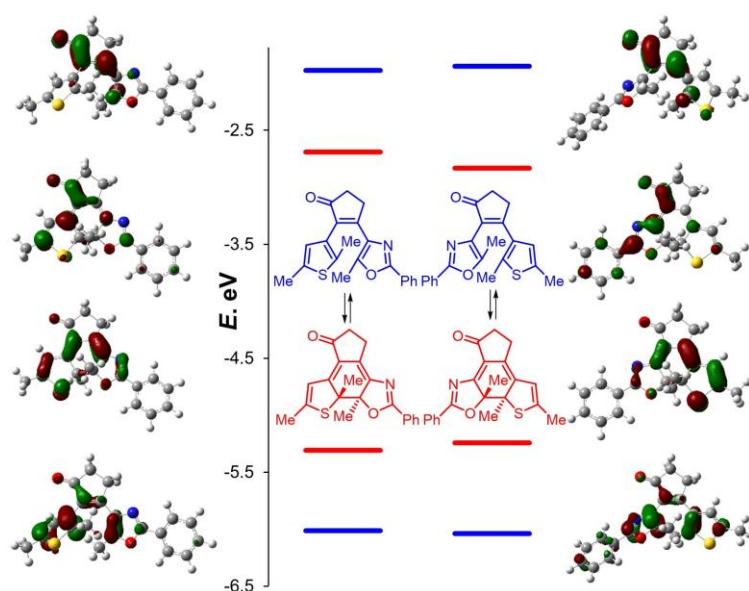
Синтез широкого ряда несимметричных ДАЭ на основе циклоалкенонов, в первую очередь, пар «дважды» несимметричных соединений, позволил перейти к изучению их фотохимических свойств, в частности, влияния положения карбонильной группы (эффект «двойной несимметричности»). Основные фотохимические свойства для пар ДАЭ цикlopентенонового ряда **5a/5b** и **5c/5d** с заместителями на основе тиофена, оксазола и тиазола приведены на Схеме 17. Из приведенных данных следует, что положение карбонильной группы мостика относительно хромофорной системы оказывает сильное влияние на спектральные свойства и квантовые выходы.

Схема 17. Спектрально-кинетические свойства ряда ДАЭ в ацетонитриле.



Для ДАЭ **5a/5b** разница между максимумами поглощения исходного и фотодиндуцированного изомеров составила 15 и 26 нм, соответственно. Этот результат подтверждается экспериментальной оценкой положения граничных орбиталей с помощью

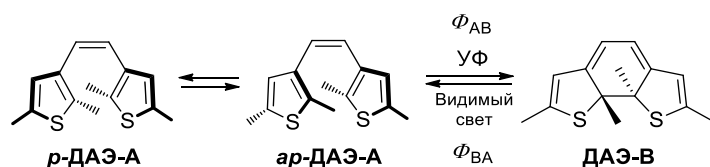
Рисунок 3. ВЗМО/НСМО ДАЭ **5a/5b** и их фотоизомеров.



циклической вольтамперометрии (Рис. 3; раздел 5). Расчет распределения электронной плотности с помощью DFT расчетов на уровне теории B3LYP/6-311+G(d,p) / PCM (ацетонитрил) показал значительный вклад карбонильной группы в НСМО, что обуславливает сильное понижение энергии НСМО **5b-B** вследствие более эффективного сопряжения с π -системой оксазольного остатка, чем с фрагментом тиафена в **5a-B**.

Квантовый выход – это эффективность использования световой энергии в фотохимической реакции, в простейшем случае равная отношению фотонов, вызвавших реакцию, к общему количеству поглощенных фотонов. Известно, что для ДАЭ квантовые

Схема 18



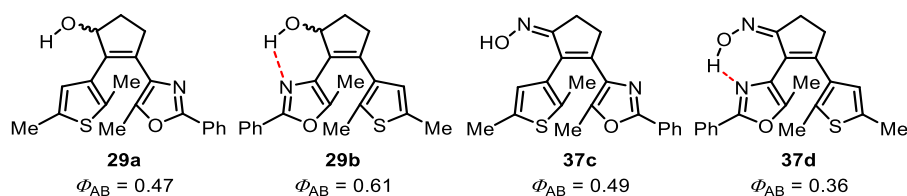
выходы прямой реакции циклизации Φ_{AB} зависят от конформации, связанной со свободным вращением заместителей при двойной связи (Схема 18). Антипараллельный конформер **ap-ДАЭ-А** фотоактивен, поскольку для него согласно принципу сохранения орбитальной симметрии разрешена конротаторная фотоциклизация, приводящая к продукту **ДАЭ-В** с *анти*-расположением метильных групп. Стабилизация антипараллельной конформации приводит к увеличению величины Φ_{AB} . Квантовый выход обратной реакции зависит от π -

системы молекулы, и в общем случае, он ниже для молекул с более протяженной системой сопряженных двойных связей.

Расположение карбонильной группы для ДАЭ **5a-d** оказывает сильное влияние на квантовые выходы обратной реакции рециклизации. Сопряжение карбонильной группы с остатком 5-замещенного тиазола приводит к ДАЭ с высоким квантовым выходом 0.70. В то же время, сопряжение с остатком оксазола (ДАЭ **5b**) заметно снижает величину Φ_{BA} до 0.01. Таким образом, комбинируя карбонильную группу и гетероароматические заместители, можно достигнуть разной эффективности раскрытия фотоиндуцированных изомеров ДАЭ.

Стабилизация фотоактивной конформации с целью увеличения квантовых выходов фотоциклизации Φ_{AB} может быть достигнута с помощью нековалентных взаимодействий между этеновым «мостиком» и гетероциклическими заместителями. В ряду несимметричных ДАЭ циклопентенонового ряда расположение карбонильной группы относительно гетероциклов позволяет направленно получать структуры с заданным типом внутримолекулярных водородных связей. В ряду специально синтезированных спиртов **29a,b** и оксимов **37c,d** только ДАЭ с оксазолом в α -положении «мостика» способны образовывать внутримолекулярные водородные связи (Рис. 4). ИК спектроскопия в сухом хлороформе однозначно подтвердила наличие нековалентных взаимодействий. В неполярном гексане это позволило достичь квантового выхода $\Phi_{\text{AB}} = 0.61$ для **29b**. У соответствующего оксима **37c** квантовый выход составил 0.36, что может быть связано с более слабой водородной связью оксимной группы и оксазола.

Рисунок 4. Квантовые выходы ряда ДАЭ в гексане.



В случае «дважды» несимметричных циклогексенонов **19b-d,h,i** и их омыленных/декарбоксилированных производных **20** с фрагментом 2,5-диметилтиофена во втором положении цикла и оксазолом / имидазолом в третьем положении мостика (Схема 7), в температурно-зависимых ^1H ЯМР спектрах наблюдались динамические процессы, связанные с затрудненным вращением тиофенового остатка. Так, при 278 К сигналы от протонов тиофеновой группы ДАЭ **20b** удваиваются, при повышении температуры они уширяются и при 318 К коалесцируют (Рис. 5), что указывает на существование молекулы в виде двух взаимно превращающихся конформеров: антипараллельного и параллельного (Схема 19). При этом данный процесс не наблюдается для изомерных циклогексенонов **19e/20e**, а также для ДАЭ **31a,b** с восстановленной карбонильной группой.

Рисунок 5. Спектры ЯМР ДАЭ 20b.

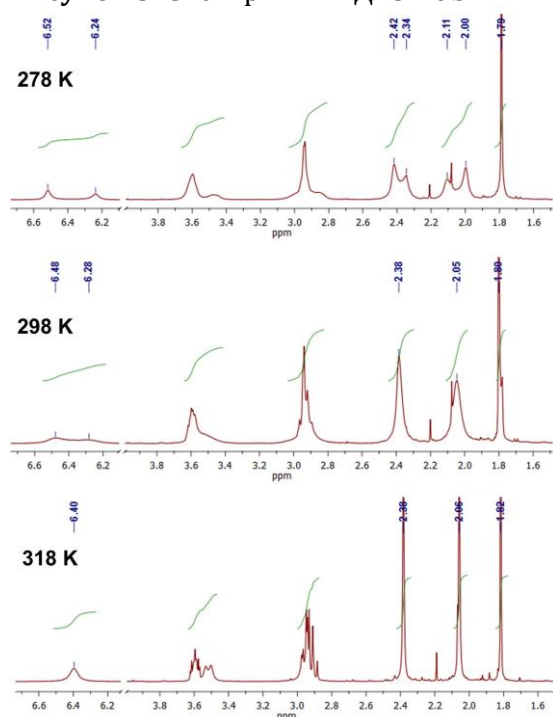


Схема 19. Конформеры ДАЭ 20b.

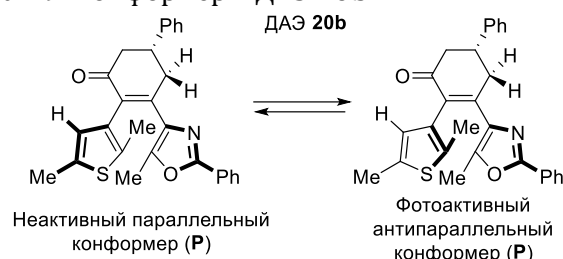
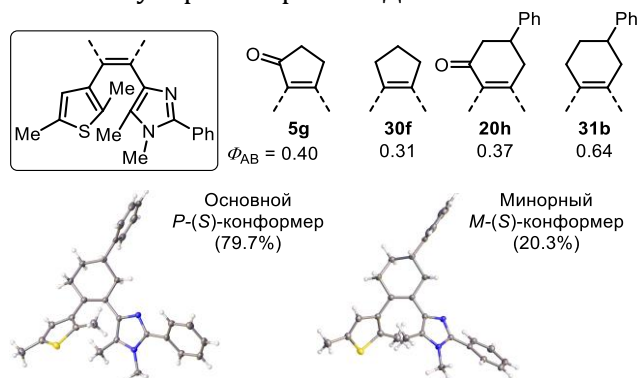


Рисунок 6. Квантовые выходы циклизации ряда ДАЭ и молекулярное строение ДАЭ 31.

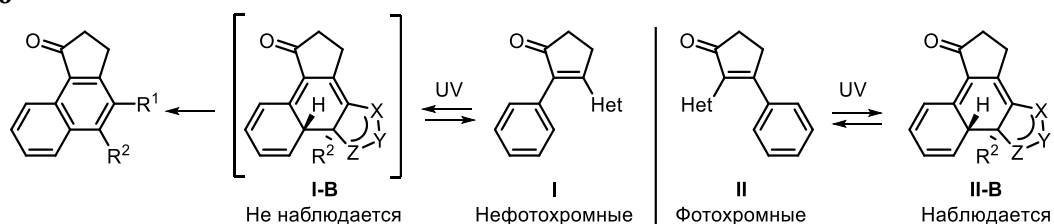


Обнаруженный структурный эффект оказывает влияние на квантовый выход циклизации. Величина Φ_{AB} производного циклогексенона **20h** составила 0.37, что сравнимо с ДАЭ **5g** и **30f** (Рис. 6). Это можно интерпретировать как результат приблизительно одинакового заселения параллельной и антипараллельной конформаций, что в случае **20h** поддерживается их затрудненным взаимопревращением. В случае **31b** наблюдается свободное вращение гетероциклических остатков, в результате чего увеличивается доля фотоактивной конформации, что, в частности, подтверждается РСА. Это приводит к увеличению квантового выхода циклизации до 0.64.

3. Фотоперегруппировка несимметричных ДАЭ

Для «дважды» несимметричных ДАЭ на основе бензола была обнаружена необычная закономерность, согласно которой ДАЭ типа **I** с незамещенным бензолом во положении 2 цикlopентенона не являются *фотохромами*, то есть облучение УФ светом как в растворах, так и в твердом состоянии (на пластинках ТСХ) не приводит к их окрашиванию (Схема 20). В то же время, изомерные ДАЭ типа **II** окрашивались при облучении УФ светом. Причиной этого феномена является низкая устойчивость фотоизомеров **I-B**, которые претерпевают каскадную перегруппировку, приводящую к необратимому образованию стабильных продуктов – нафталинов, бензоаннелированных гетероциклов и их производных.

Схема 20



3.1 Синтетические возможности

На первом этапе работы, фотоиндуцированная перегруппировка была изучена для несимметричных ДАЭ, содержащих в качестве ароматических заместителей бензол и оксазол. При фотолизе **6a** окрашенный фотоиндуцированный изомер **6a-B** не наблюдался (Рис. 7). При этом имел место фотохимический процесс, приводящий к единственному продукту, о чем говорила изобестическая точка около 260 нм.

Рисунок 7. Спектр поглощения ДАЭ **6a** (MeCN, $c = 3.2 \times 10^{-5}$ М).

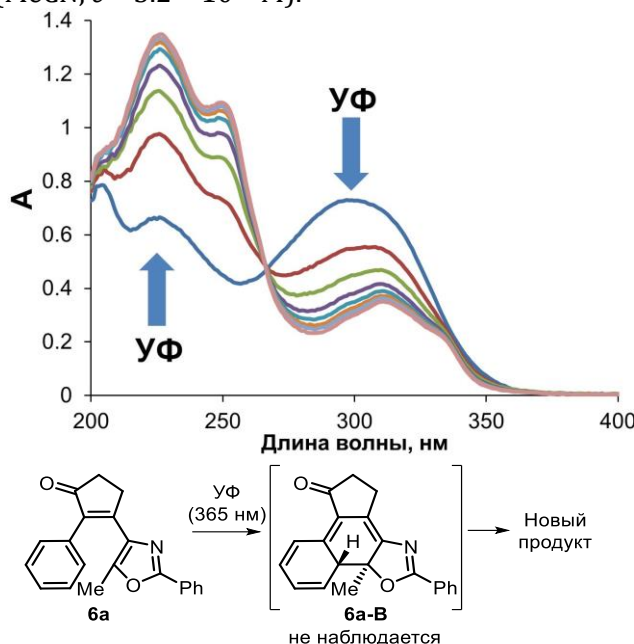
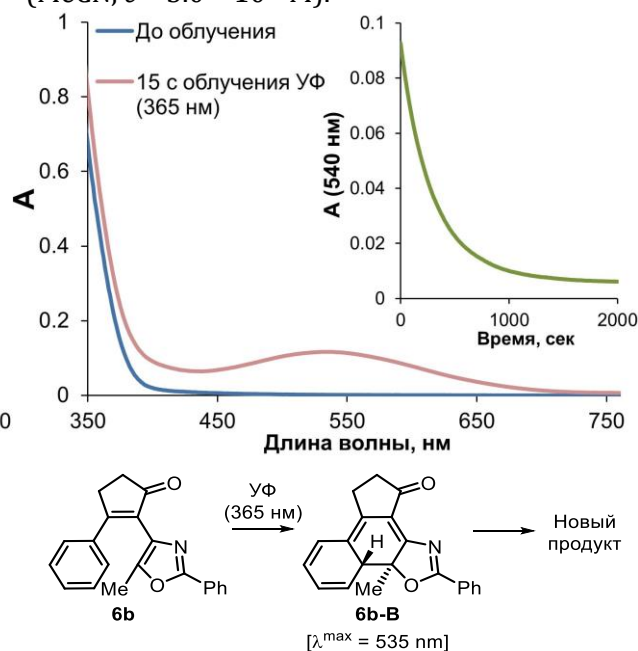


Рисунок 8. Спектр поглощения ДАЭ **6b** (MeCN, $c = 3.0 \times 10^{-4}$ М).



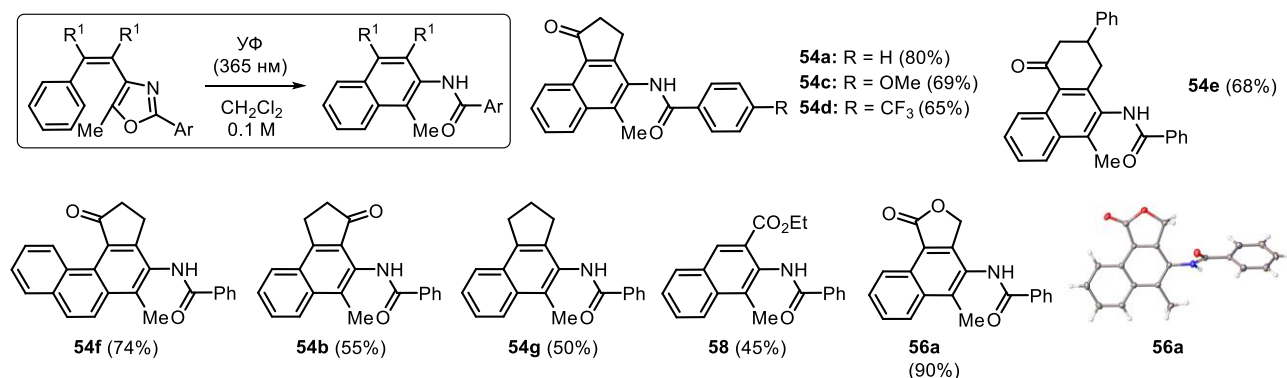
В отличие от **6a**, изомерный ДАЭ **6b** обладает фотохромными свойствами с образованием циклической формы с максимумом поглощения при 535 нм (Рис. 8). Однако оказалось, что это соединение имеет аномально низкую термическую стабильность, свидетельствующая о необратимых структурных изменениях.

Препаративные фотохимические реакции **6a** и его аналогов проводились при облучении УФ светом (лампа 365 нм / 6 Вт; 4-15 часов) в дихлорметане ($c = 0.1$ М). Данный растворитель был выбран из-за удобства работы, хотя фотоперегруппировка идет также в других растворителях (этанол, ацетонитрил, толуол). При этом может использоваться как кварцевая, так и обычная стеклянная посуда (для примера, боросиликатное стекло практически полностью прозрачно для света 365 нм).

Продуктом фотореакции **6a** оказалось соединение **54a** (Схема 21), выделенное с выходом 80%, структура которого была доказана с помощью спектральных методов (^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопия с применением двумерных методов, и масс-спектрометрии, в том числе, высокого разрешения). Структура **54a** содержит нафталиновое ядро с фрагментом бензамида, образующегося в результате формального раскрытия оксазольного кольца. С целью установления границ применимости обнаруженной фотоперегруппировки в

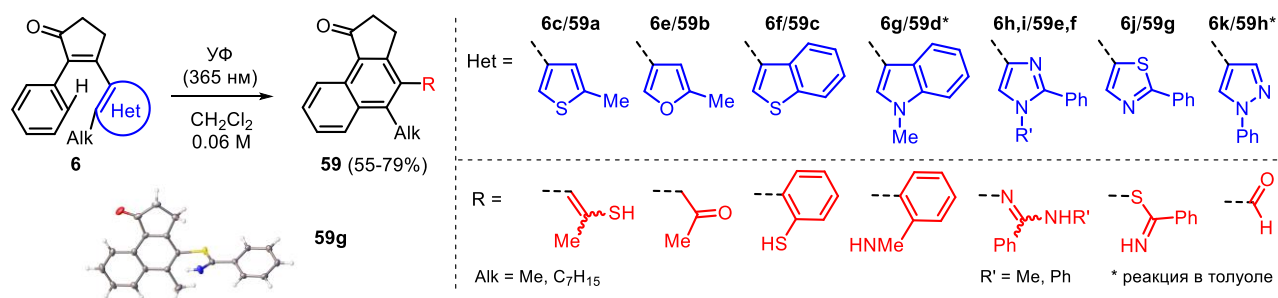
реакцию был вовлечен ряд субстратов, различающихся этеновыми мостиками (циклопентенон, циклопентен, циклогексенон, нециклический мостик, фуран-2(5*H*)-он). Во всех случаях производные нафталина были выделены с хорошими выходами (45-90%). На примере соединения **54f** была также показана возможность синтеза производных фенантрена. Важно, что при длительном облучении фотоперегруппировке подвергается «фотохромный» ДАЭ **6b** (образуя нафталин **54b**), для которого был зафиксирован окрашенный интермедиат – циклический изомер **6b-B**.

Схема 21



Далее была изучена перегруппировка аналогов **6a**, замещенных разными гетероциклами (Схема 22). Облучение этих соединений УФ светом привело к функционально замещенным нафталенам **59**. При этом строение функциональной группы в образующемся нафталене диктовалось природой гетероцикла в **6**. Например, фотолиз ДАЭ на основе фурана **6e** приводит к 2-оксопропил-замещенному нафталину **59b**, **6j** дает иминосульфид **59g** (структура доказана с помощью PCA) и т.д. Было замечено, что некоторые фотопродукты нестабильны и гидролизуются в условиях реакции: так из ДАЭ на основе пиразола был получен альдегид **59h**, а не соответствующий гидразон.

Схема 22



Отметим, что в реакцию вступают также производные тиафена **6c** и **6d** (Схема 23). В случае **6d** также был зафиксирован нестабильный интермедиат **6d-B** с максимумом поглощения в видимой области (аналогично **6b**). Препаративный фотолиз **6d** привел к нафталину, который, в отличие от **59a**, в условиях реакции подвергался гидролизу до карбонильного производного **59j**.

Схема 23

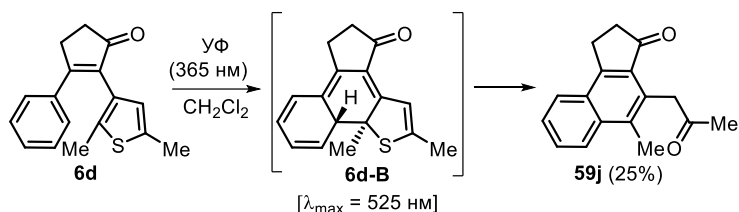
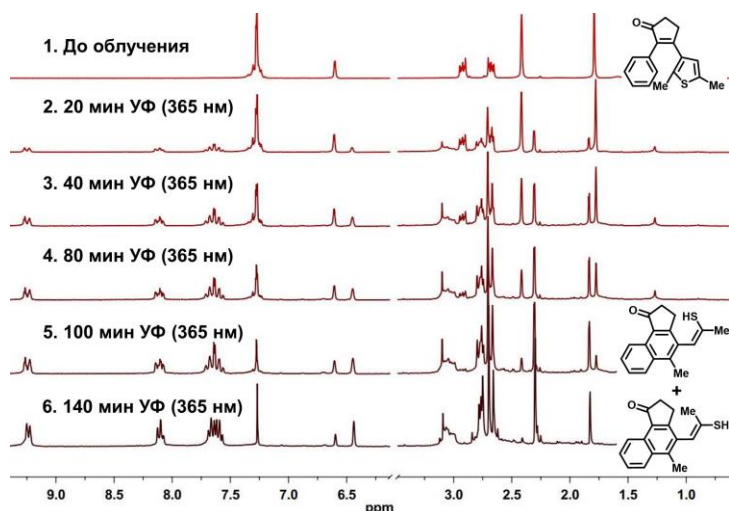


Рисунок 9. ^1H ЯМР **6с** при облучении УФ (365 нм, CDCl_3).

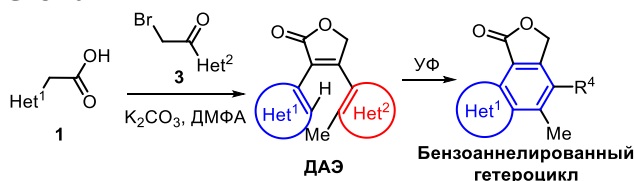


ЯМР спектроскопия является удобным методом мониторинга фотоперегруппировки ДАЭ, при этом использование УФ света с $\lambda = 365$ нм позволяет применять стандартные ампулы. На рис. 9 представлен мониторинг облучения ДАЭ **6с** в CDCl_3 в присутствии кислорода воздуха. Как видно, при облучении происходит количественное превращение исходного ДАЭ в два изомерных нафталина, различающихся конфигурацией двойной связи фрагмента 2-меркаптопроп-1-ена.

3.2 Фотоперегруппировка ДАЭ в бензоаннелировании гетероциклов

В последние годы большое внимание уделяется разработке методов получения ароматических гетероциклов, аннелированных с бензольным кольцом, аналоги которых широко встречаются в природе и обладают разнообразной биологической активностью. Известные методы бензоаннелирования гетероциклов, как правило, основаны на электрофильных реакциях циклизации, не являются универсальными и не обеспечивают возможность получения продуктов с разными функциональными группами. Замена бензольного кольца в несимметричных ДАЭ на производные гетероциклов открывает перспективу разработки нового синтетического метода, лишенного вышеперечисленных недостатков. Мы предложили новую стратегию бензоаннелирования гетероциклов, основанную на фотоперегруппировке несимметричных ДАЭ, полученных из доступных функционально замещенных гетероциклов. Для демонстрации этой стратегии был выбран класс фотоактивных ДАЭ на основе фуран-2(5H)-онового мостика (Схема 24), что было

Схема 24



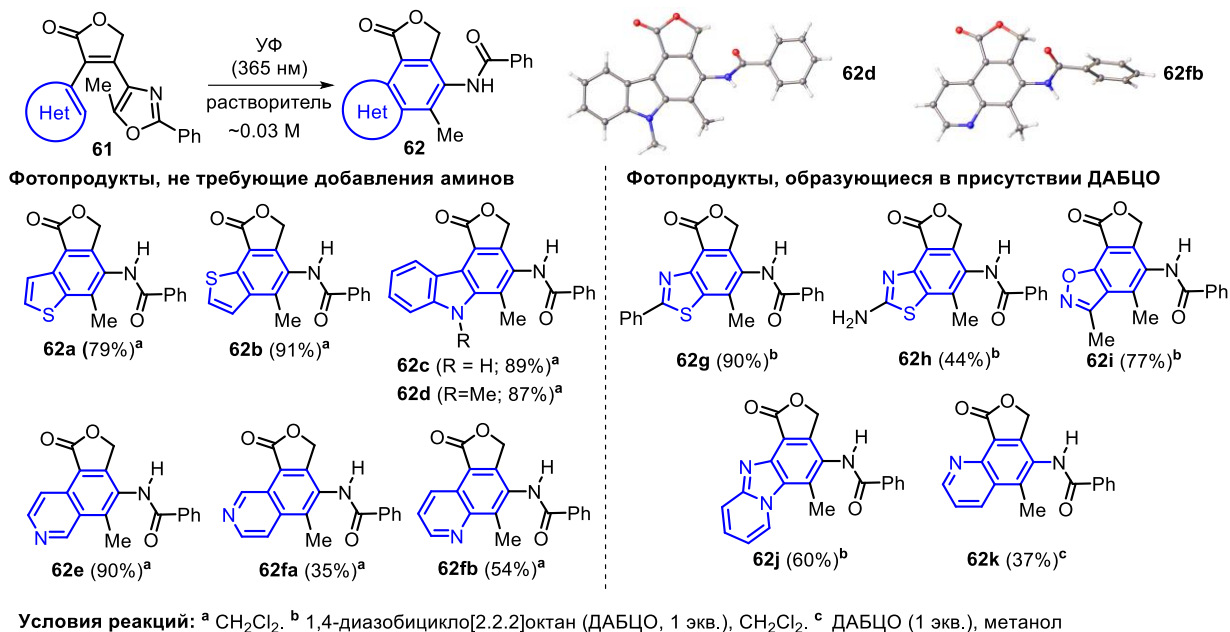
Het¹ - аннелируемый гетероцикл **Het²** - раскрывающийся гетероцикл

обусловлено синтетической доступностью, наличием благотворно влияющего на фотоперегруппировку карбонила в мостике, а также наличием фрагмента фуран-2(5H)-она в структуре ряда

природных соединений на основе бензоаннелированных гетероциклов. Для описания структуры ДАЭ были введены понятия «аннелируемый гетероцикл» и «раскрывающийся

гетероцикл», которые обозначают роли заместителей в структуре ДАЭ. На первом этапе мы синтезировали серию ДАЭ **61**, исходя из доступных соединений, в том числе, β -индолилуксусной кислоты (гетероауксина), в одну стадию с выходами 23-73% (Схема 25).

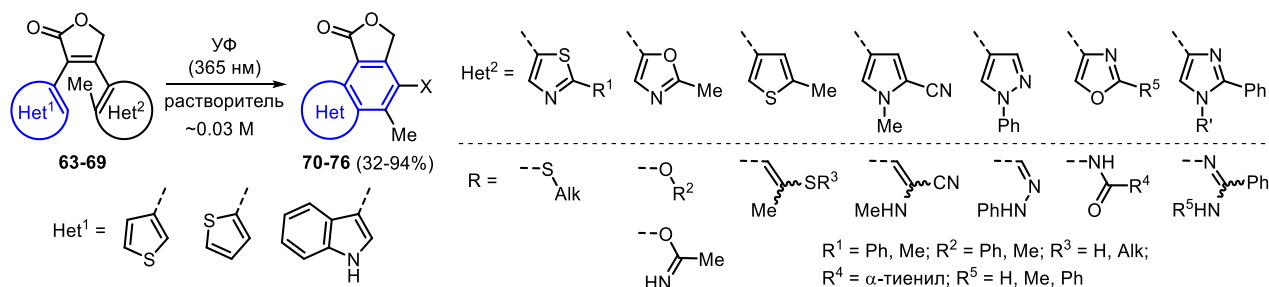
Схема 25



ДАЭ **61** вступают в эффективную фотоперегруппировку с образованием бензотиофенов, карбазолов и хинолинов **62a-f** с выходами до 91%. Эффективность фотореакций была успешно продемонстрирована с помощью ЯМР мониторингов. В то же время, фотолиз ДАЭ на основе азотистых аннелируемых гетероциклов (тиазол, изоксазол, имидазо[1,2-*a*]пиридин, α -замещенный пиридин) привел к образованию смесей продуктов. Эта проблема была решена проведением фотолиза в инертной среде или в присутствии 1,4-дiazобисцикло[2.2.2]октана (ДАБЦО). В случае α -пиридинового производного **61k** потребовалось также использование протонного растворителя (метанол).

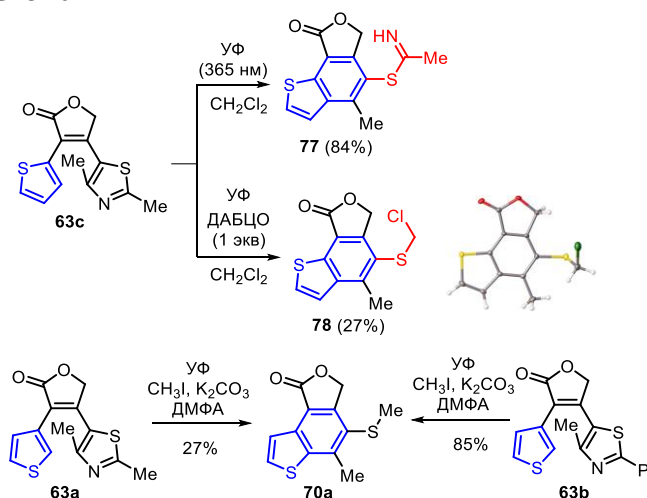
Представлялось интересным разработать методы синтеза бензо[*b*]тиофенов и карбазолов с различными *S*-, *O*-, *N*- и *C*-содержащими заместителями. Была синтезирована серия соответствующих ДАЭ **63-69** (Схема 26), в которых в качестве раскрывающегося гетероцикла были использованы 5-замещенные тиазол, оксазол, β -замещенные тиофен/пирролы и 5-замещенный пиразол, 4-замещенные оксазол и имидазол, необходимые для получения *S*-, *O*-, *C*- и *N*-замещенных бензогетероциклов, соответственно.

Схема 26



Оптимальные условия фотоперегруппировки (растворитель, дополнительные добавки) зависят от природы обоих заместителей в структуре ДАЭ, однако удалось подобрать условия для каждого типа субстратов. Например, для ДАЭ на основе тиазола в качестве раскрывающегося гетероцикла, был разработан метод *in situ* алкилирования.

Схема 27

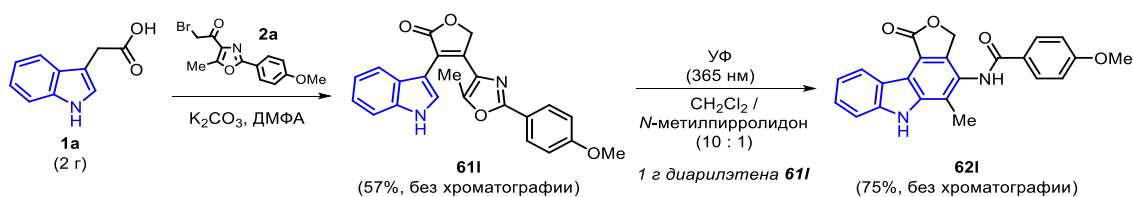


Было обнаружено, что имидотиоаты, продукты их фотоперегруппировки, нестабильны (в отличие от **59g**). Так, **77** разрушается при хранении и на силикагеле (Схема 27). В одном из экспериментов мы проверили влияние ДАБЦО на исход реакции, в результате чего был выделен необычный продукт **78**, который образовался в результате отщепления ацетонитрила из **77** с последующим алкилированием

растворителем - дихлорметаном. Это натолкнуло нас на мысль, что эффективным методом стабилизации фотопродуктов для тиазольных ДАЭ может быть алкилирование в условиях реакции. Действительно, облучение ДАЭ **63a** и **63b** в присутствии алкилирующей системы метил иодид/поташ в ДМФА привело к метилтио-производному **70a**, при этом использование 2-фенилтиазола в качестве раскрывающегося гетероцикла привело к бензотиофену с более высоким выходом (85% против 27%). Этот метод позволил получить серию алкилтио-замещенных бензотиофенов и карбазолов.

Фотохимические реакции ДАЭ **63-69** проводились на 100 мг ДАЭ в растворах с концентрацией ~ 0.03 М. Представлялось интересным провести реакцию на большую загрузку. Для этого был проведен «gram-scale» эксперимент по двухстадийному бензаннелированию 2 г гетероауксина **1a** через промежуточное образование **61l** (Схема 28). Выход ДАЭ составил 57% без использования хроматографии. Фотоперегруппировка **61l** была проведена на 1 г субстрата в стандартной стеклянной посуде и позволила выделить карбазол **62l** с выходом 75% без использования хроматографии.

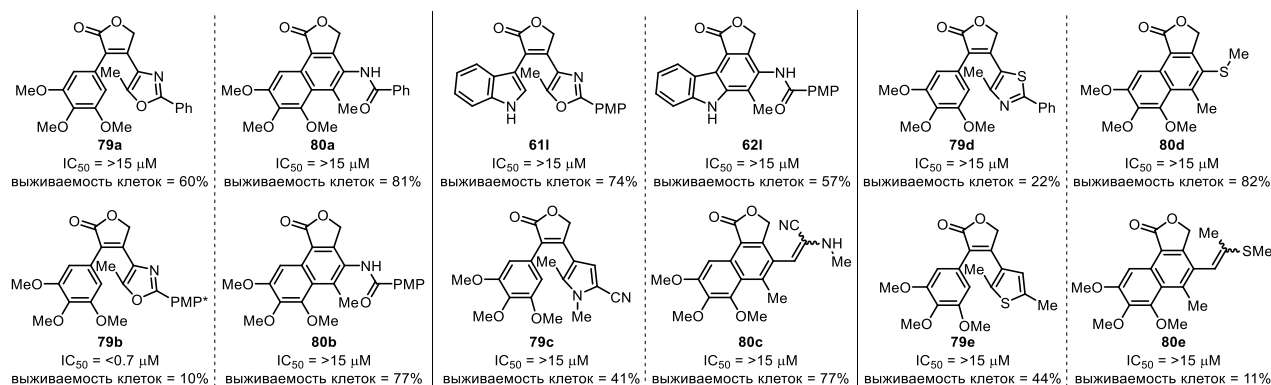
Схема 28



3.3 Фотоперегруппировка ДАЭ и биологическая активность²

Некоторые представители ряда ДАЭ проявляют ярко выраженную биологическую активность и используются на практике. Аналоги таких соединений, вступающие в фотоперегруппировку, интересны для разработки новых подходов в рамках фотофармакологии. Была синтезирована серия ДАЭ **79**, близких аналогов алкалоидов колхицина и комбретастина А-4, проявляющих антипролиферативную активность (Рис. 10). В структуре **79** содержится фармакофорный триметоксифенильный фрагмент, который одновременно может являться аннелируемым циклом в ходе фотоперегруппировки. Все синтезированные ДАЭ вступили в эффективную реакцию в оптимизированных условиях с образованием производных нафталинов **80** с выходами 70-95%. Антипролиферативная активность, связанная с ингибированием полимеризации тубулина и подавлением образования микротрубочек (цитоскелета) патологических клеток, была оценена для клеточной линии эпидермоидной карциномы человека А-431. ДАЭ **79b** показал наибольшую активность с величиной концентрации полумаксимального ингибирования IC_{50} менее 0.7 мкМ. Выживаемость клеток в эксперименте с концентрацией $c = 15$ мкМ составила 10%. Остальные соединения показали величину IC_{50} большую, чем 15 мкМ. Наличие метокси-группы имеет большое значение для активности: соединение **79a** показало $IC_{50} > 15$ мкМ и выживаемость клеток 60%. Все продукты фотоперегруппировки кроме **79f**, показали меньшую величину выживаемости клеток, чем исходные ДАЭ.

Рисунок 10. Антипролиферативная активность ДАЭ и продуктов фотоперегруппировки в отношении клеточной линии эпидермоидной карциномы человека А-431.



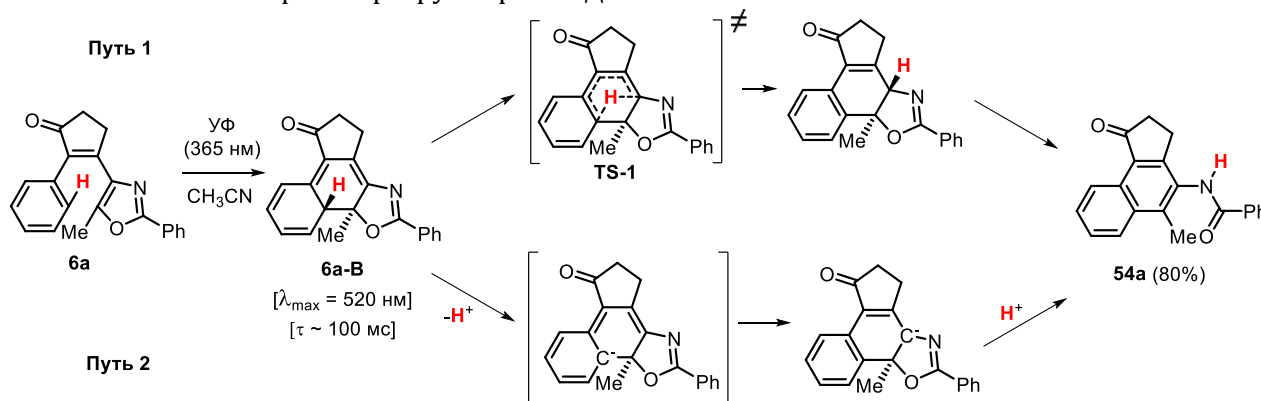
Для ДАЭ **79b** был проведен эксперимент по определению динамической активности на субмикромольном уровне концентраций. Облучение растворов ДАЭ УФ светом (365 нм) в течение 2 часов приводит к потере биологической активности во всем изученном диапазоне концентраций. Эти результаты интересны для понимания стабильности аналогов комбретастина А-4 и разработки новых подходов в рамках фотофармакологии, связанных с дезактивацией биологически активного соединения с помощью света.

² Биологическая активность была изучена в отделе экспериментальной биологии опухолей НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина (зав. лаб. к.б.н. А.М. Щербаков).

3.4 Механизм фотоперегруппировки³

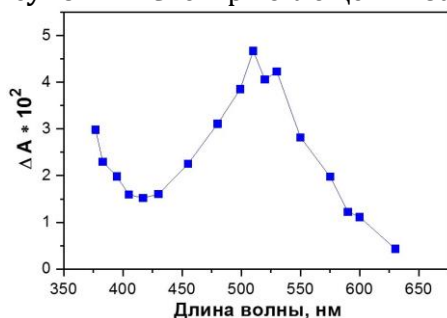
Как было показано на рис. 7, облучение ДАЭ **6a** приводит к изменению спектра в УФ диапазоне, сопровождаемому изобестической точкой при 265 нм. Это свидетельствует об образовании одного продукта реакции, производного нафталина **54a**. Таким образом промежуточные интермедиаты, включая первичный фотоизомер **6a-B** (Схема 29), очень неустойчивы и могут наблюдаться только с помощью метода импульсного фотолиза.

Схема 29. Механизм фотоперегруппировки ДАЭ **6a**.



Исследование ДАЭ **6a** проводили в растворе ацетонитрила при облучении УФ светом ($\lambda = 266$ нм, $\tau = 5$ нс). Фотолиз растворов в присутствии кислорода позволил детектировать два короткоживущих интермедиата. Первым из них является триплетное состояние субстрата со временем жизни, зависящим от концентрации растворенного кислорода ($\tau = 1$ мкс в насыщенном O_2 растворе). Гашение триплета происходит, в частности, при взаимодействии с триплетной формой кислорода с образованием реакционноспособного синглетного кислорода (1O_2).

Рисунок 11. Спектр поглощения **6a-B**.



Второй зафиксированный интермедиат имел максимум поглощения около 520 нм (Рис. 11). Время жизни этой частицы лежит в миллисекундном диапазоне и не зависит от концентрации растворенного кислорода. Весьма вероятно, что этим интермедиатом является фотоиндуцированный изомер **6a-B**, который не наблюдался с помощью электронной спектроскопии. Расчет спектра поглощения этой частицы на уровне теории TD-CAM-B3LYP/6-31G(d)/PCM подтвердил наше соотнесение.

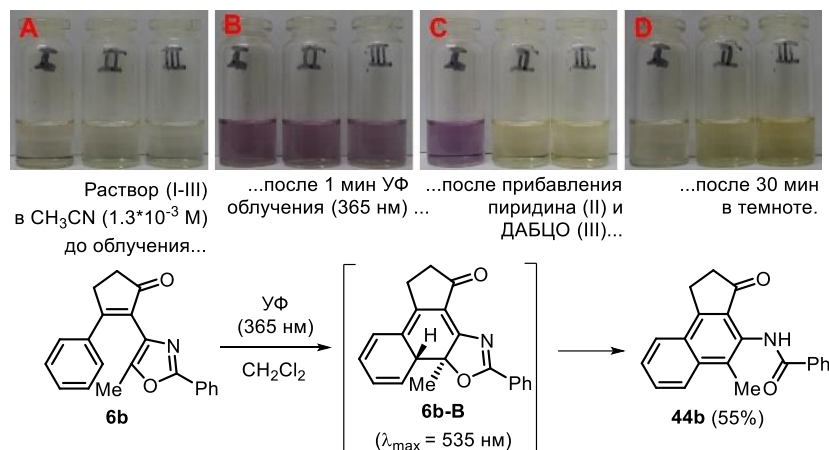
Обесцвечивание интермедиата **6a-B** подчинялось биэкспоненциальному уравнению. Возможной причиной является вовлечение этой частицы в два химических процесса: [1,9]-сигматропный сдвиг атома водорода (путь 1, Схема 29) и процесс, связанный с гетеролитическим отщеплением атома водорода (спонтанным или под действием основания; путь 2).

³ Совместно с группой д.ф.-м.н. Е.М. Глебова (ИХКиГ СО РАН).

Известно, что движущей силой [1,9]-Н сдвига может являться ароматизация. Расчет переходного состояния **TS-1** этой реакции на уровне теории B3LYP/6-31G(d,p) позволил рассчитать энергию активации, составившую 27.7 ккал/моль, в хорошем соответствии с предыдущими результатами для родственных систем. В то же время, энергия активации конкурирующего процесса термической рециклизации интермедиата **6a-B** в исходный ДАЭ **6a** составила только 40.7 ккал/моль (уровень теории UB3LYP/6-31G(d)). В поддержку этого для ряда ДАЭ было показано, что термическое обесцвечивание первичного интермедиата не приводит к восстановлению спектров поглощения.

Вторым процессом, в который может вступать окрашенный интермедиат **6a-B**, является отрыв протона, который является довольно кислым из-за сопряжения с карбонильной группой. При этом образуется анион, претерпевающий спонтанную ароматизацию в нафталин с раскрытием гетероцикла (Схема 29). Для проверки этой гипотезы мы провели эксперимент, основанный на относительной стабильности изомера -

Рисунок 12. Свойства ДАЭ **6b**.



интермедиата **6b-B** (Рис. 12).

Добавление оснований (пиридин, ДАБЦО) к его фиолетовому раствору привело к мгновенному обесцвечиванию, что можно объяснить отрывом протона основанием с последующей ароматизацией в нафталин. Таким образом, в механизме

фотоперегруппировки нельзя исключать роли отрыва протона, особенно в случае субстратов с карбонильной группой.

Дополнительное подтверждение подвижности атома водорода в интермедиатах было получено при фотолизе **6n**, для которого затруднено раскрытие гетероциклического кольца (Схема 30). Одним из продуктов является *син*-**88**, образовавшийся в результате фотоциклизации/миграции водорода/эпимеризации. В случае **6n** перегруппировка в некотором смысле «заморожена». Вторым продуктом реакции является **89**, редкий пример продукта полной ароматизации ДАЭ в результате формального отщепления метана.

Схема 30

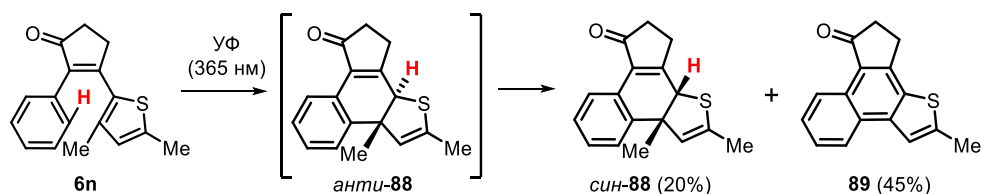
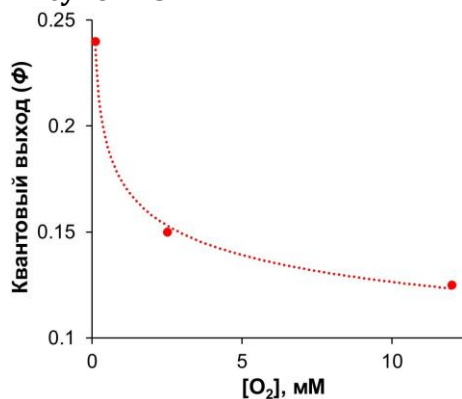


Рисунок 13



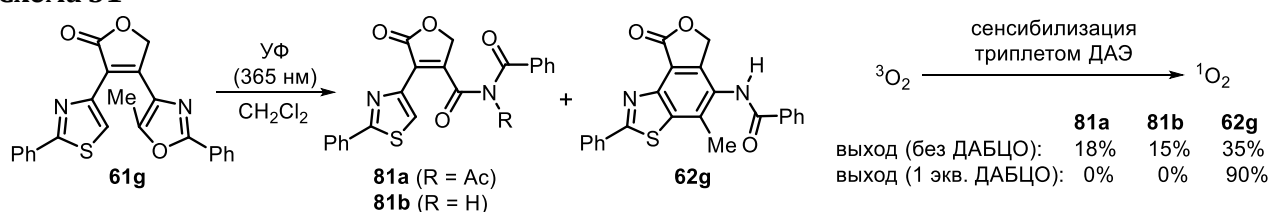
Высокая скорость перегруппировки первичного интермедиата в конечный продукт позволила оценить квантовый выход фотохимической стадии (Рис. 13). Для ДАЭ **6a** эта величина зависела от концентрации кислорода и составляет около 0.13 (раствор, насыщенный O₂), 0.15 (насыщение воздухом), 0.24 (инертные условия). Вероятной причиной этого является альтернативный триплетный путь фотоциклизации.

Механизм фотоперегруппировки ДАЭ в нафталины и бензоаннелированные гетероциклы представляет собой каскадный процесс, включающий фотохимическую 6π-электроциклизацию и последующие термические стадии: миграцию протона (по механизму сигматропного сдвига или отщепления/присоединения протона) и раскрытие гетероциклического фрагмента по связи C-X (X = O, N, S). Важным условием фотоперегруппировки является наличие метильной группы в одном из реакционных положений гексатриеновой системы ДАЭ, которая блокирует окислительную фотоциклизацию по Мэллори с образованием аналогов фенантрена. Движущей силой перегруппировки является последовательное восстановление ароматичности двух циклов.

3.5 О побочных фотореакциях ДАЭ

Для ряда ДАЭ были обнаружены побочные процессы, влияющие на исход фотоперегруппировки. В фотореакции **61g** в CH₂Cl₂ наряду с бензотиазолом **62g** были выделены производные диацил- и триациламинов **81a** и **81b**, которые являются продуктами взаимодействия оксазола с молекулой кислорода (Схема 31). Согласно литературным данным, такие продукты образуются в результате присоединения синглетного кислорода (¹O₂) с последующей перегруппировкой. Реакционноспособные частицы ¹O₂ образуются в результате взаимодействия возбужденного триплетного состояния ДАЭ, которое было детектировано для **6a**, с триплетной формой кислорода.

Схема 31

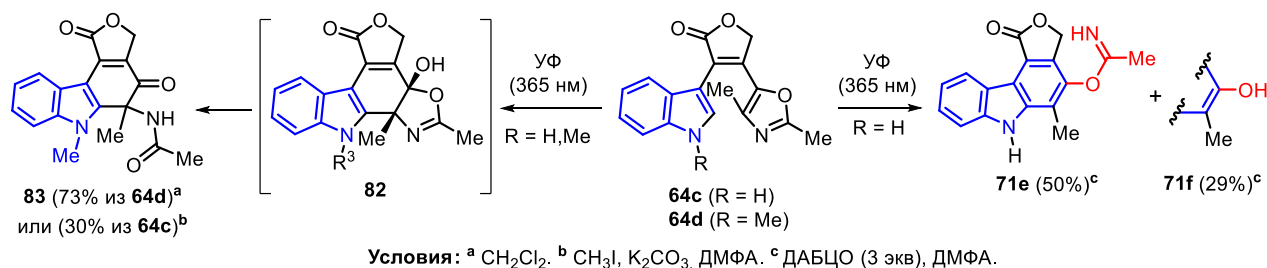


Известным подходом к «гашению» синглетного кислорода является фотолиз в присутствии аминов, которые способны гасить возбужденное триплетное состояние красителя (в нашем случае, это молекулы ДАЭ). В частности, для этой цели используется ДАБЦО. Действительно, препаративная фотореакция в присутствии 1 эквивалента этого

амина привела к целевому продукту **62g** с высоким выходом. Переключение реакционного пути фотолиза ДАЭ **61g** было подтверждено с помощью ЯМР мониторинга. Добавка ДАБЦО имеет ключевое значение для успешной фотоперегруппировки ДАЭ **61h-k** с другими азот-содержащими гетероциклами (Схема 25).

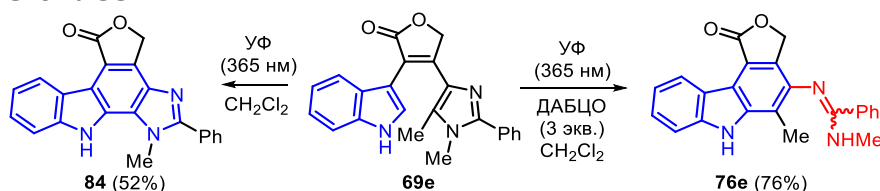
Другой пример окисления ДАЭ был обнаружен для 5-замещенных производных оксазола **64c,d** (Схема 32). Их облучение в CH_2Cl_2 или в условиях *in situ* алкилирования приводит к продукту **83** с выходами до 73%. Последний, вероятно, образуется в результате фотоциклизации с последующим окислением до **82** (похожее превращение описано) и раскрытием гетероцикла с разрывом C-O связи. Облучение **64c** в присутствии 3 экв. ДАБЦО в ДМФА позволяет получить карбазолы **71e,f** с общим выходом 79%.

Схема 32



Третьим направлением фотодеструкции стал процесс фотоциклизации / формального отщепления метана. Облучение **69e** в CH_2Cl_2 привело преимущественно к соединению **84** (Схема 33). Похожие процессы были неоднократно описаны для

Схема 33



светочувствительных ДАЭ разных классов, однако не были предложены способы избежать этот процесс.

Облучение в присутствии ДАБЦО (3 экв) позволило изменить путь реакции в пользу фотоперегруппировки, и соответствующий карбазол **76e** был синтезирован с выходом 76%. Роль амина в данном случае, вероятно, также сводится к дезактивации возбужденного триплетного состояния ДАЭ.

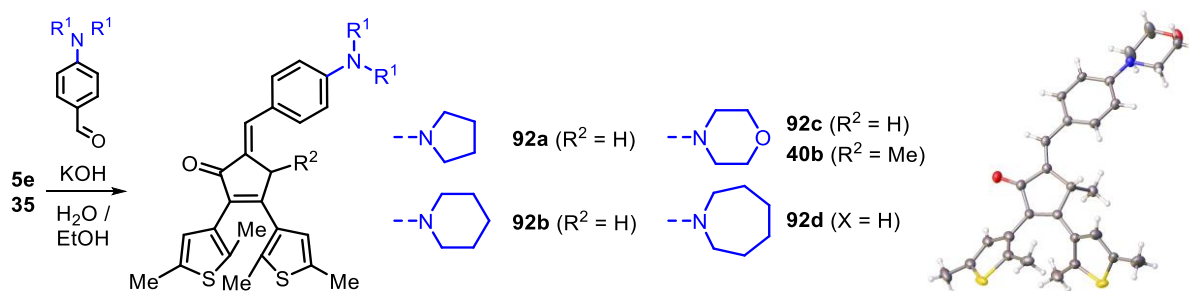
Таким образом было показано, что добавление аминов в реакционную массу позволяет избежать ряда нежелательных побочных фотореакций ДАЭ, связанных с образованием триплетного возбужденного состояния субстрата и синглетного кислорода. Кроме фотохимического синтеза, этот эффект был использован для улучшения светостойкости фотохромных соединений, которые часто облучаются в кислород-содержащих растворах. На примере ряда фотопереключаемых ДАЭ и спиропиранов было показано, что добавление амина (имидазол) способствует улучшению стабильности при продолжительном УФ облучении.

4. Функциональные переключатели на основе несимметричных ДАЭ

4.1 Флуоресцентные переключатели⁴

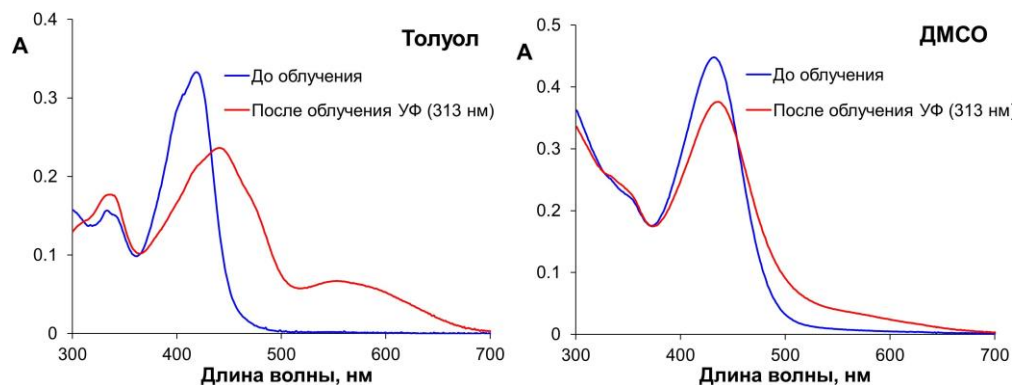
В 2012 году в ЛГС ИОХ РАН были предложены мультифункциональные ДАЭ **92b,c**, обладающие ярко выраженными флуоресцентными свойствами, обусловленными пуш-пульной системой π -связей между карбонилем и третичным атомом азота (Рис. 14). В настоящей работе было проведено углубленное изучение строения и фотохимических свойств этих переключателей, а также их ранее неизвестных аналогов **92a,d** и **40b**.

Рисунок 14. Синтез и строение исследованных флуорофоров и результаты PCA для **40b**.



ДАЭ **92** проявили выраженный сольватохромный эффект и зависимость максимумов поглощения от размера азотистого гетероцикла. В случае **92a,d** на основе пирролидина и азепана максимум поглощения исходной формы варьировался от 400-406 нм в гексане до 430-433 нм в ДМСО (Рис. 15). Для **92b** на основе пиперидина максимумы составили 379 нм (гексан) и 416 нм (ДМСО). Оба эффекта хорошо моделировались расчетами электронных переходов на уровне теории M05/6-31G(d)/PCM.

Рисунок 15. Спектры поглощения **92d**.



Флуоресцентные свойства также сильно зависели от полярности растворителя. В гексане квантовый выход эмиссии **92b** составил 0.002, тогда как в более полярных растворителях флуоресценция возгоралась и составила в ДМСО $\Phi_{em} = 0.19$ (Таблица 2). За этот эффект отвечает состояние с фотоиндуцированным внутримолекулярным переносом заряда (ПЗ) с аминогруппы на карбонил, которое стабилизируется в полярных растворителях. Протонирование атома азота приводило к исчезновению ПЗ-эффекта и гипсохромному сдвигу максимума поглощения (Схема 34).

⁴ Совместно с группой д.ф.-м.н. Е.М. Глебова (ИХКиГ СО РАН).

Схема 34. Фотохимические превращения 92b.

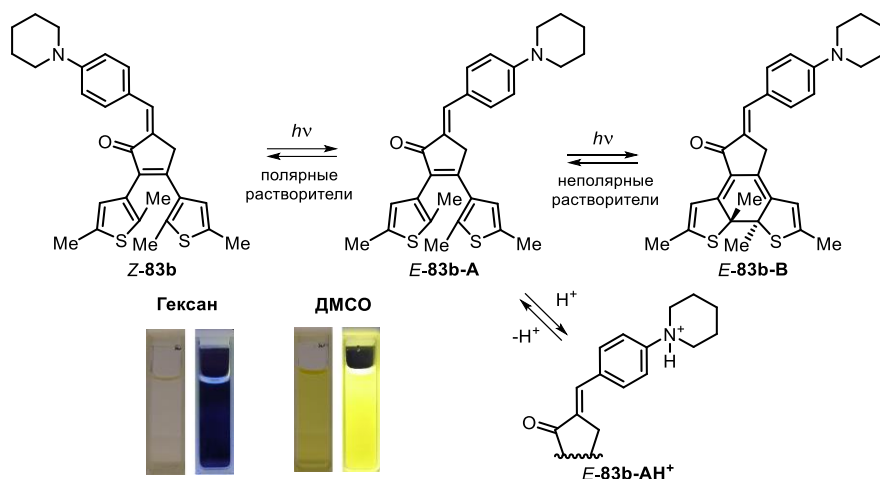


Таблица 2. Фотохимические свойства ДАЭ 92b.

Растворитель (ϵ)	$\lambda_{\max}^A$, нм	$\lambda_{\max}^{AH^+}$, нм	λ_{em}^A , нм	Φ_{em}
Гексан (1.9)	379	-	450	0.002
Толуол (2.8)	395	-	472	0.03
1,2-дихлорэтан (10.4)	407	-	521	0.14
CH ₃ CN (38)	403	367	551	0.17
ДМСО (45)	416	310	555	0.19

отсутствовал, однако наблюдалось изменение полосы поглощения. Как правило, такие спектральные изменения наблюдаются при *E*-/*Z*-изомеризации. В составе ДАЭ 92 и 40 имеется арилиденовый фрагмент, имеющий *E*-конфигурацию, согласно данным РСА для 40b (Рис. 14). Облучение УФ светом в полярных растворителях приводило к образованию заметных количеств *Z*-изомера, что было показано с помощью ЯМР спектроскопии. Таким образом, ДАЭ 92 и 40 представляют собой бисфотохромные системы, направлением изомеризации которых можно управлять с помощью полярности растворителя. Этот феномен также объясняется в рамках концепции внутримолекулярного переноса заряда. В неполярной среде энергия возбужденного ПЗ-состояния выше, чем в полярных растворителях, что делает этот процесс менее предпочтительным (что выражается в отсутствии флуоресценции) и основным процессом становится фотоциклизация. В полярных растворителях возбужденное состояние с переносом заряда стабилизируется и, вероятно, способствует *E*-/*Z*-изомеризации.

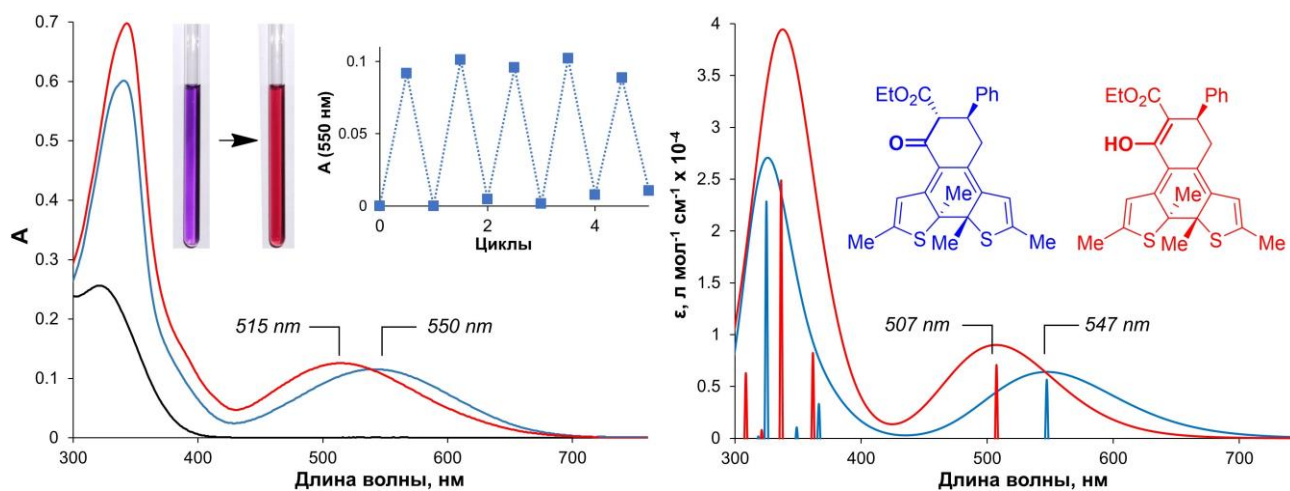
4.2 Контроль кето-енольной таутомерии

Фотопереключаемые молекулы позволяют обратимо управлять химическим равновесием с помощью света. В нашей работе была изучена кето-енольная таутомерия соединения 19a (Схема 7), содержащего в циклогексеноновом мостике фрагмент β -кетозэфира. Исходная форма этого ДАЭ практически полностью существует в виде кетона, однако ожидалось, что фотоциклизация приведет к сдвигу таутомерного равновесия.

Была обнаружена необычная зависимость спектральных изменений от природы растворителя (Рис. 15). Так, в неполярных гексане и толуоле при облучении УФ наблюдался продукт с выраженным максимумом поглощения в видимой области. В то же время, в полярных ДМСО и ацетонитриле максимум поглощения в видимой области спектра

В растворе **19a** проявляет типичные фотохромные свойства: бесцветная исходная форма под УФ светом изомеризуется в фиолетовый изомер **19a-B** (Рис. 16, Схема 35). Процесс обратим, и под действием видимого света спектр поглощения исходного ДАЭ восстанавливается. При хранении в темноте фотоиндуцированная форма медленно превращается в новое соединение, что выражается в гипсохромном сдвиге полосы поглощения от 550 нм до 515 нм. Визуально это выглядит как переход окраски из фиолетовой в красную. Новый продукт остается фотоактивным и превращается в **19a** при облучении видимым светом. Причиной этого феномена является кето-енольная таутомеризация β -кетозэфирного фрагмента. Теоретически это было подтверждено с помощью квантово-химических расчетов спектров поглощения на уровне теории M05-2X/6-31G(d)//TD-M05/6-31G(d), которые с высокой точностью подтвердили гипсохромный сдвиг при енолизации (Рис. 16).

Рисунок 16. Спектральные свойства **19a**.



ЯМР спектроскопия позволила установить подробности фотохимических реакций **19a**. Облучение УФ светом в ацетонитриле привело к образованию двух продуктов **19a-B'** и **19a-B''** (Рис. 17, Схема 35), различающихся химическим сдвигом характеристичного протона H⁴ тиофенового остатка. В соответствии с принципом сохранения орбитальной симметрии, фотоциклизация **19a** проходит конротаторно из двух возможных антипараллельных *M*- и *P*-конформаций (для простоты рассматривается только 1*S*,2*R* конфигурация асимметричных центров). Соотношение между диастереомерами **19a-B'** и **19a-B''** (67.7% и 32.3%, соответственно) в целом соответствует результатам РСА для **19a** (Схема 7). Хранение облученного раствора в темноте при комнатной температуре привело к появлению двух енолов **19a-C'** и **19a-C''** с характерными сигналами при 13.21 (основной) и 13.08 (минорный) м.д., соответственно, при этом равновесие наступает через 2 дня. Конверсия кето-изомера в енол составляет 68% (*K* = 2.12) для основного диастереомера **19a-B'** и 20% (*K* = 0.25) для минорного диастереомера **19a-B''**.

Схема 35

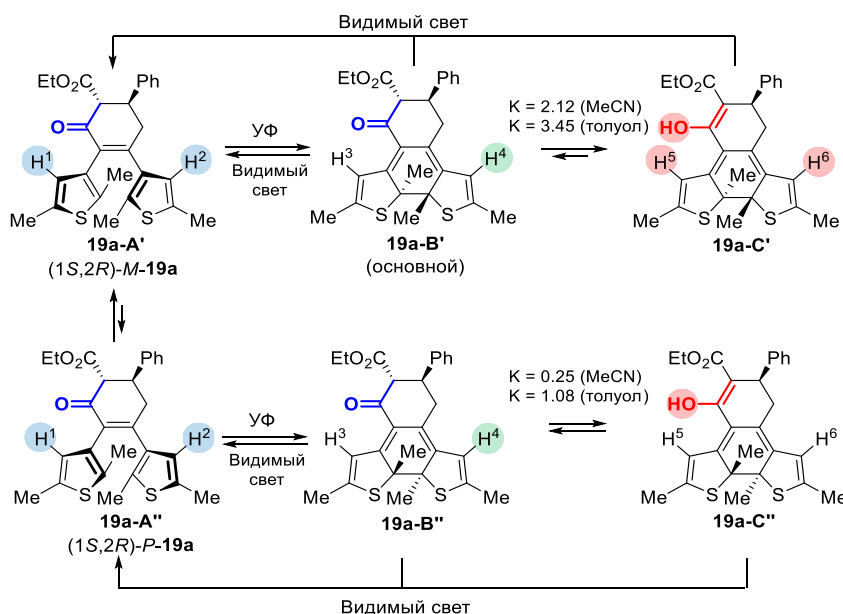
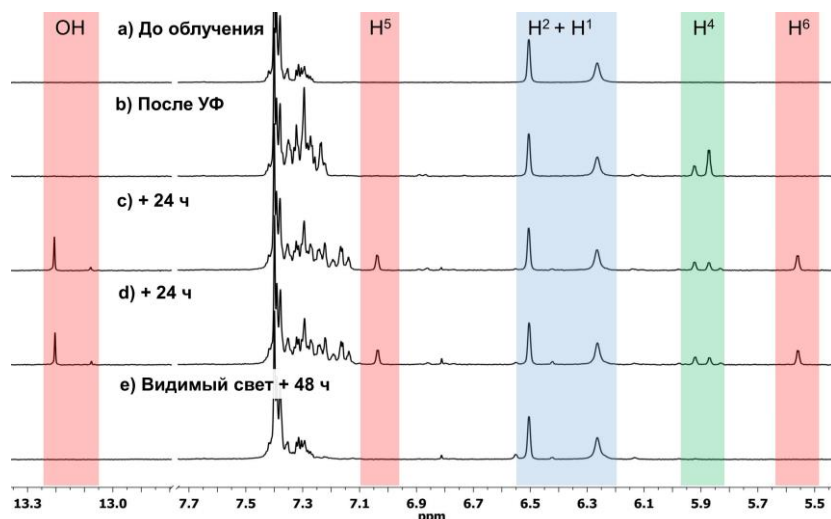
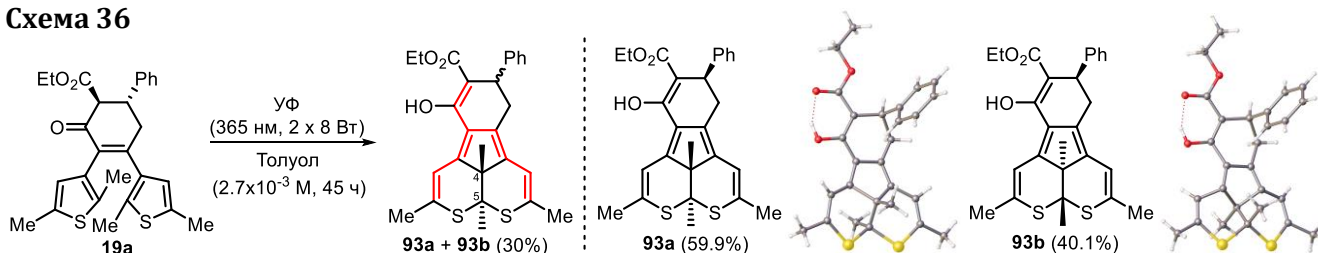


Рисунок 17. ЯМР спектр **19a** до и после облучения УФ светом (365 нм) в CDCl_3 .



фотоизомера **19a-B** к енолизации, поскольку ранее было показано, что ДАЭ-В и их побочные изомеры имеют схожее электронное строение. Препаративный фотолиз ДАЭ **19a** в течение 45 ч позволил выделить стабильный продукт в виде смеси двух диастереомеров **93a** и **93b** с выходом 30% (Схема 36). Их строение было доказано с помощью методов двумерной спектроскопии ЯМР и РСА. Оказалось, что эти соединения существуют преимущественно в виде енолов. Таким образом, система сопряженных π-связей в соединениях **19a-B** и **93** способствует стабилизации енольного таутомера.

Схема 36



Полярность растворителя оказывает существенное влияние на данный процесс и равновесие в толуоле достигается через 3 недели. При этом енолизация была более эффективной (конверсия 78% ($K = 3.45$) и 52% ($K = 1.08$) для основного и минорного фотоизомеров, соответственно). Облучение видимым светом приводит к рециклизации в кето-форму ДАЭ **19a-A**.

Продолжительное облучение **19a**, однако, приводит к потере фотохромных свойств из-за побочного процесса – 1,2-диотропной перегруппировки. Эта реакция позволила доказать склонность

4.3 Фотоактивные лиганды⁵

Использование фотохромных соединений в качестве лигандов позволяет управлять магнитными, люминесцентными и каталитическими свойствами комплексов переходных металлов с помощью света. В частности, фотохромный лиганд **94** (Схема 37), представляющий собой дитиенилэтен с фенантролиновым мостиком, многократно использовался для получения координационных соединений с управляемыми магнитными и люминесцентными свойствами.

Эффективная 1,2-диотропная перегруппировка ДАЭ **19a** показала, что этот процесс

Схема 37

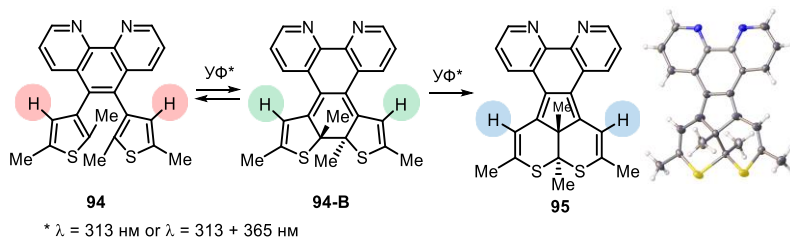
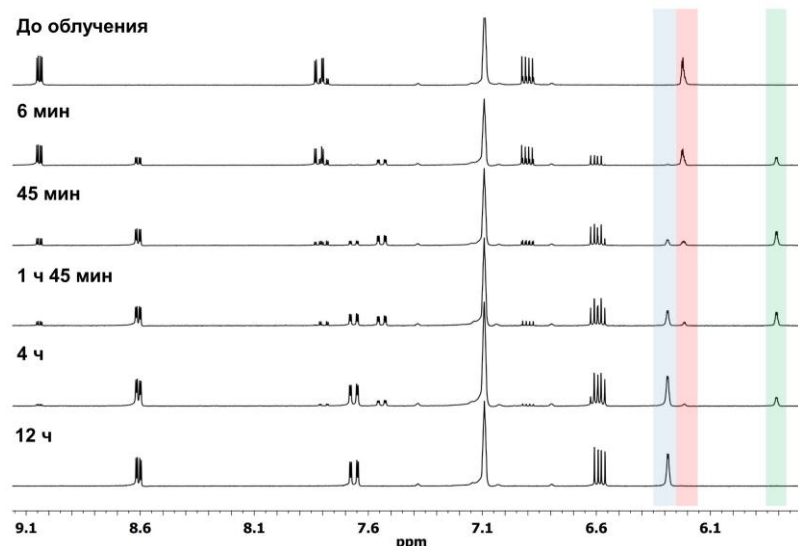


Рисунок 18. ЯМР спектр облучения **94** УФ светом (365 нм) в C₆D₆ (атмосфера N₂).



может быть количественным для некоторых фотохромных ДАЭ, например, **94**. Как и ожидалось, продолжительный фотолиз **94** привел к постепенному образованию продукта перегруппировки **95** через образование фотоизомера **94-B**. В условиях ЯМР эксперимента полная конверсия достигалась через 12 ч облучения (Рис. 18). В preparative фотореакции на 0.3 г целевой лиганд был выделен с выходом 89%. Молекулярная структура **95** была подтверждена с помощью РСА. Несмотря на отталкивание

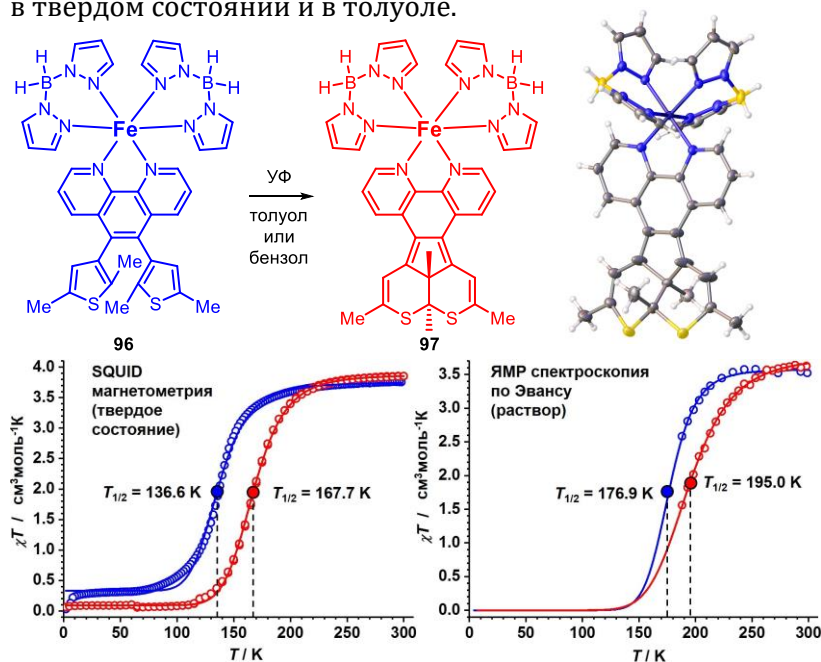
протонов пиридиновых и дигидротиопирановых фрагментов, из-за чего молекула **95** слегка скручивается и приобретает *S*₂ симметрию, хелатирующий биспиридилный фрагмент остается практически плоским и подходящим для координации с металлами.

Бис-пиразолилборатные комплексы железа(II) привлекают внимание исследователей благодаря феномену спин-кроссовера, температурно-индуцируемого перехода между высоко-спиновым (парамагнитным) и низкоспиновым (диамагнитным) состояниями. Ранее Khusniyarov с коллегами был разработан бис-пиразолилборатный комплекс железа(II) **96** на основе лиганда **94** (Рис. 19). Это координационное соединение продемонстрировало не только температурное, но и фотоиндуцированное переключение

⁵ Совместно с группой Prof. M.M. Khusniyarov (Friedrich-Alexander University Erlangen-Nürnberg).

магнитных свойств, вызванное обратимой фотоциклизацией фрагмента ДАЭ. В данной работе было обнаружено, что аналогично свободному лиганду **94**, комплекс **96** вступает в необратимую фотоперегруппировку при продолжительном облучении УФ светом с образованием комплекса **97**. Последний был также непосредственно синтезирован взаимодействием лиганда **95** с *in situ* приготовленным бис-пиразолилборатом железа(II) в метаноле в инертных условиях. Это позволило доказать его структуру с помощью РСА и исследовать магнитные свойства с помощью SQUID магнетометрии, спектроскопии ЯМР по Эвансу (Рис. 19), а также спектроскопии Мёссбауэра.

Рисунок 19. Комплексы **96/97** и их магнитные свойства в твердом состоянии и в толуоле.



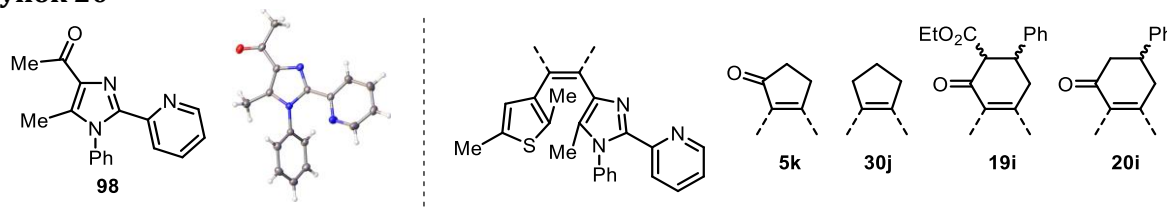
низкоспинового в высокоспиновое состояние. Как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, параметр $T_{1/2}$ выше для комплекса **97**, чем **96**. Это свидетельствует об относительной стабилизации низкоспинового состояния лигандом **95** по сравнению с лигандом **94**.

Также в рамках данного направления исследований была предложена новая группа фотоактивных лигандов на основе производных 2-(пиридин-2-ил)имидазола. Для этого было впервые получено производное имидазола **98** (Рис. 20), которое оказалось удобным строительным блоком для получения фотоактивных лигандов – ДАЭ на основе циклопентена **30j**, циклопентенона **5k** и циклогексена **19i** и **20i** – на основе разработанных в работе методов синтеза. Полученные ДАЭ показали типичные фотохромные свойства. Особенностью производных циклоалкенонов являются довольно высокие квантовые выходы обратной фотохромной реакции (0.20-0.32) и высокие показатели конверсии в фотостационарном состоянии (до 93%). При этом все ДАЭ данной серии характеризовались довольно низкой термической стабильностью фотоизомеров

Оказалось, что изменение структуры лиганда при переходе от комплекса **96** к комплексу **97** приводит к заметному изменению магнитных свойств (измеряемых в виде произведения температуры и молярной магнитной восприимчивости – χT), в первую очередь, температуры спинового перехода ($T_{1/2}$), характеризующей переход иона железа(II) из

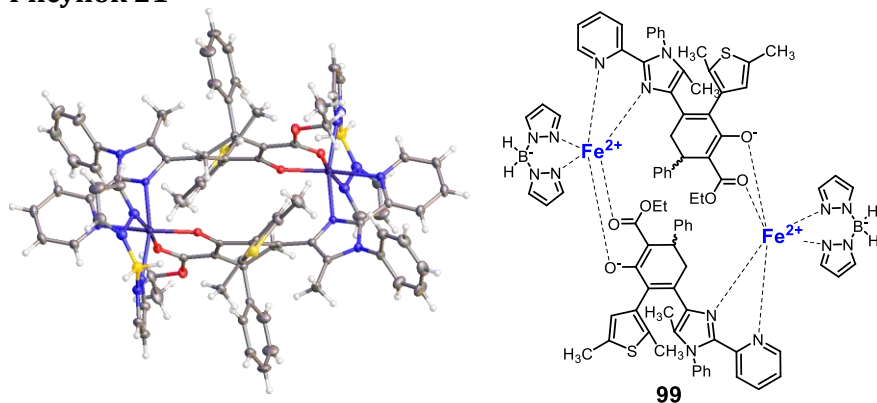
($t_{1/2}$ = 8.6-19.6 дней), сравнимой с таковой для **94** ($t_{1/2}$ = 5.7 дня). Таким образом, полученные лиганды интересны для получения комплексов металлов с фотоуправляемыми свойствами.

Рисунок 20



Комплексообразующая способность ДАЭ на основе 2-(пиридин-2-ил)имидазола была оценена на примере с взаимодействием с *in situ* приготовленным бис-пиразолилборатом железа(II) в метаноле в инертных условиях. В реакциях лигандов **5k**, **30j**, **20i** продукты выделить не удалось, тогда как лиганд **19i** мгновенно образовывал красный осадок продукта, которым оказался биядерный комплекс **99**, содержащий два фрагмента ДАЭ **19i** (Рис. 21). Выход **99** составил 53%. В структуре комплекса ион Fe(II)

Рисунок 21



координируется по двум сайтам **19i**: 2-(пиридин-2-ил)имидазольному и β -кетозфирному.

Последний образуется в результате депротонирования под действием аниона $[\text{H}_2\text{B}(\text{пиразолил})_2]^{1-}$.

Комплекс **99** не проявил фотоактивность из-за параллельной конформации гетероциклов в фрагменте ДАЭ. Согласно данным SQUID магнетометрии и спектроскопии Мёссбауэра, комплекс **99** не проявляет температурный спин-кроссовер, и оба атома железа остаются высокоспиновыми в интервале температур 2-300 К.

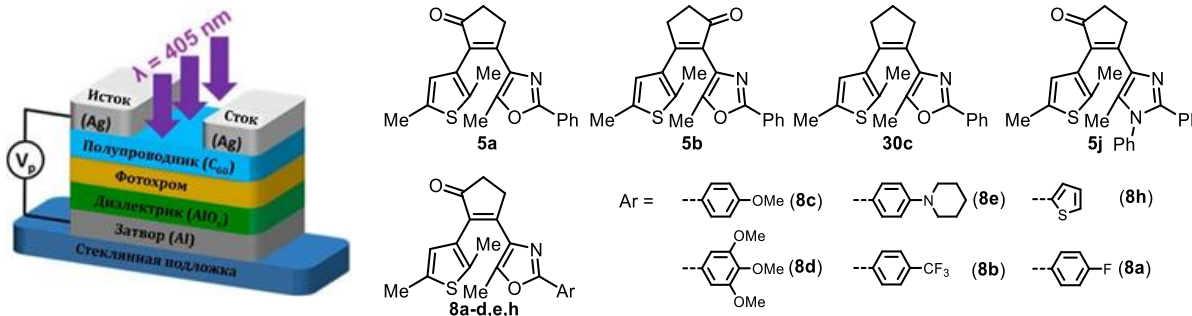
5. Электронные устройства на основе несимметричных ДАЭ⁶

В последние годы большое внимание исследователей уделялось разработке фотопереключаемых органических полевых транзисторов (OFET, organic field-effect transistor). Главным недостатком известных примеров, основанных на облучении фотохромного слоя в объеме, являются низкие коэффициенты переключения и невысокая скорость программирования. Для решений этой проблемы сотрудниками группы к.х.н.

⁶ Электронные устройства были изготовлены и изучены сотрудниками лаборатории к.х.н. П.А. Трошина (ИПХФ РАН) к.х.н. Ф.А. Обрезковым, к.х.н. Д. Д. Дашицыреновой, к.х.н. Л.А. Фроловой и А.А. Резвановой при участии проф. А.В. Куликова и к.ф.-м.н. Н.Н. Дремовой (ИПХФ РАН).

П.А.Трошина была предложена новая концепция программирования OFET устройств, заключающаяся в переключении при одновременном действии приложенного напряжения и лазера ($\lambda = 405$ нм). Эти устройства требуют гораздо меньшего времени для программирования и обеспечивают высокие коэффициенты переключения. В данных устройствах использовались ДАЭ, синтезированные в настоящей работе (Таблица 3). Было исследовано влияние эффекта карбонильной группы (**5a**, **5b**, **30c**) и природы азольного заместителя (**5a,j**, **8a-e,h**) на характеристики электронных OFET устройств.

Таблица 3. Архитектура и характеристики OFET устройств, строение использованных ДАЭ.



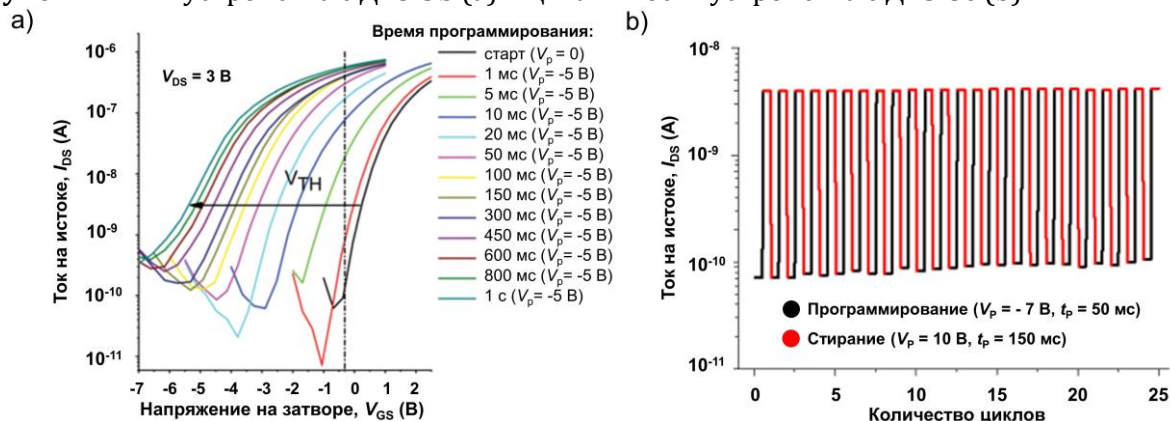
ДАЭ	Режим (V_P^c [В]; t_P^d [мс])	V_{GS}^e [В]	k_{SW}^f	ΔV_{TH}^g [В]
5a	П ^a (-7 В, 50 мс), С ^b (10 В, 150 мс)	1.85	$3.44 \cdot 10^1$	1.17
	П (-5 В, 1 с), С (7 В, 1 с)	-1.00	$\sim 5 \cdot 10^3$	4
5b	П (-5 В, 1 с), С (7 В, 1 с)	-1.00	$\sim 1 \cdot 10^3$	4.5
30c	П (-5 В, 1 с), С (7 В, 1 с)	2.00	$\sim 6 \cdot 10^2$	1.7
8c	П (-7 В, 50 мс), С (10 В, 150 мс)	-2.80	$4.61 \cdot 10^1$	3.83
8e	П (-7 В, 50 мс), С (10 В, 150 мс)	3.80	$2.24 \cdot 10^4$	10.63
8h	П (-7 В, 50 мс), С (10 В, 150 мс)	3.80	$2.13 \cdot 10^3$	4.34
8d	П (-7 В, 50 мс), С (10 В, 150 мс)	1.20	$1.77 \cdot 10^1$	0.60
8b	П (-7 В, 50 мс), С (10 В, 150 мс)	4.20	$4.50 \cdot 10^1$	1.26
8a	П (-7 В, 50 мс), С (10 В, 150 мс)	2.90	$2.03 \cdot 10^2$	2.92
5j	П (-7 В, 50 мс), С (10 В, 150 мс)	-0.60	$2.02 \cdot 10^2$	2.30

^a Режим программирования; ^b Режим стирания; ^c Напряжение программирования; ^d Время облучения;

^e Напряжение считывания; ^f Коэффициент переключения; ^g Окно памяти (изменение величины V_{TH})

Модулирование вольтамперных характеристик (ВАХ) полученных устройств проводилось приложением напряжения между истоком и затвором (V_P ; как правило, от -7 до 10 В) с одновременным облучением канала лазером $\lambda = 405$ нм (продолжительностью от 1 мс до 1 с); во всех экспериментах напряжение между стоком и истоком (V_{DS}) было равно 3 В. Такое программирование позволяло реализовывать дискретные электронные состояния устройств, каждое из которых характеризовалось своими кривыми $I_{DS} - V_{GS}$ и пороговым напряжением V_{TH} . На Рис. 22а приведены вольтамперные характеристики устройства на основе ДАЭ **5b** до и после программирования при напряжении $V_P = -5$ В и облучении лазером от 1 мс до 1 с. Переключение ВАХ можно охарактеризовать цикличностью (Рис. 22b) и стабильностью фотоиндуцированного состояния (как правило, не менее 10^5 с). Степень изменения электронных параметров характеризовалась окном памяти (изменение V_{TH} при программировании), и коэффициентом переключения (модуляция тока на стоке I_{DS}) k_{SW} (Таблица 3).

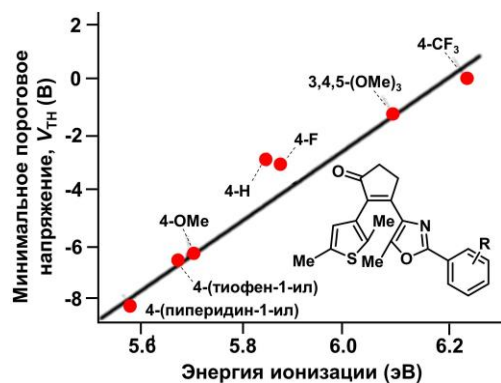
Рисунок 22. ВАХ устройства с ДАЭ **5b** (а) и цикличность устройства с ДАЭ **8с** (b).



Структура ДАЭ оказывает существенное влияние на характеристики фотоуправляемых OFET устройств (Таблица 3). Для всех производных циклопентенона программирование при облучении и отрицательных значениях V_p приводит к сдвигу порогового напряжения (и кривой $I_{DS} - V_{GS}$) в отрицательную область. Сравнение **5a** и **5b** показывает, что расположение карбонила оказывает определенное влияние на свойства устройств. OFET на основе **5b** программируются намного быстрее, чем **5a**, при лучшей стабильности фотоиндуцированного состояния. В отличие от них, устройства с **30c** программируются только при положительных значениях V_p с низкой скоростью, небольшим окном памяти (ΔV_{TH}), но при этом отличаются наилучшей стабильностью нового электронного состояния во времени.

Введение различных заместителей в оксазольное кольцо ДАЭ **5a** также оказывает существенное влияние на параметры электронных устройств. Донорные заместители (соединения **8c,e,h**) обеспечивают высокие значения коэффициента переключения k_{SW} и окна памяти ΔV_{TH} ; наибольшие величины зафиксированы для производного пиперидина **8e**: $2.24 \cdot 10^4$ и 10.63, соответственно. Эти ДАЭ обеспечивали также превосходные показатели стабильности и цикличности. Электроноакцепторные заместители (ДАЭ **8a,b**, а также 3,4,5-триметоксифенильное производное **8d**) приводят к относительно низким значениям k_{SW} и ΔV_{TH} . Понижение цикличности наблюдалось только для наиболее электронодефицитного трифторметильного производного **8b**.

Рисунок 23

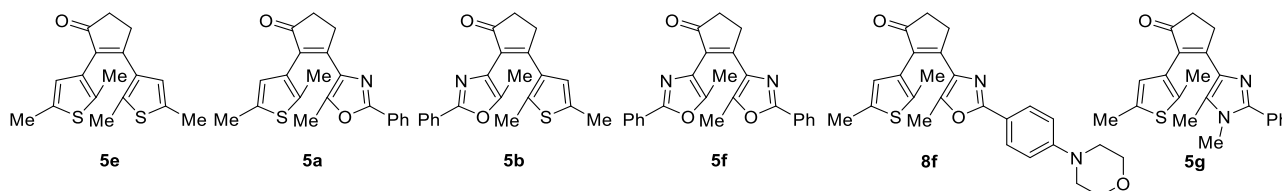


тем больше сдвиг порогового напряжения в отрицательную область.

Таким образом, на основе несимметричных ДАЭ цикlopентенонового ряда была получена серия OFET устройств нового поколения с превосходными значениями коэффициента переключения (до 10^4), широким окном памяти и хорошей стабильностью. Варьирование природы гетероциклических заместителей позволило определить эффект строения на характеристики электронных устройств.

В свете результатов, полученных для OFET устройств, представлялось целесообразным исследовать электрохимические свойства несимметричных ДАЭ цикlopентенонового ряда с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Кроме определения окислительно-восстановительных свойств ДАЭ (имеющих определяющее влияние на работу электронных устройств), ЦВА позволил впервые исследовать возможность электрохимической циклизации ДАЭ на основе цикlopентенона и оценить абсолютное положение уровней граничных орбиталей ВЗМО и НСМО. Были исследованы ДАЭ на основе цикlopентенона **5a,b,e,f,g** и **8f** (Таблица 4).⁷

Таблица 4. Окислительно-восстановительные потенциалы несимметричных ДАЭ.



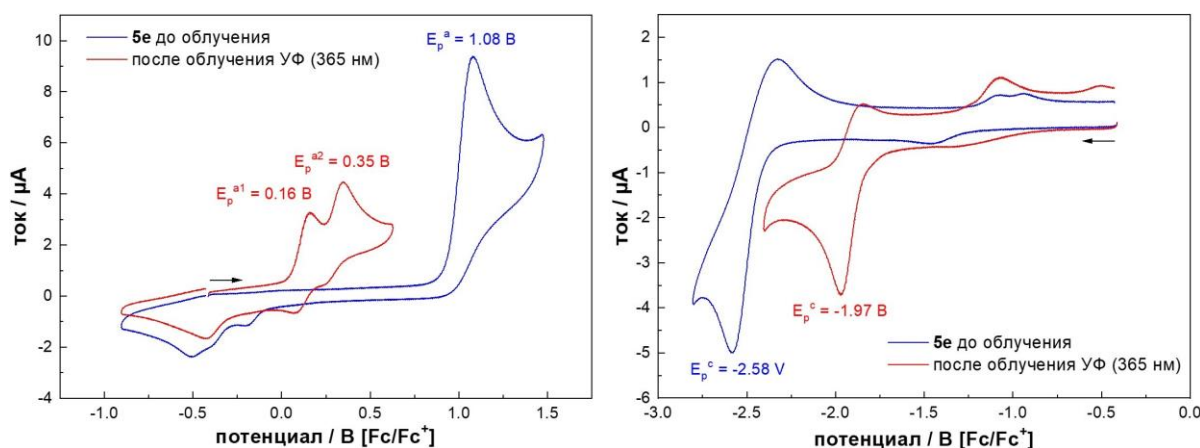
ДАЭ ^a	Исходный изомер			Фотоиндуцированный изомер			
	E_p^a [В] ($E_{ВЗМО}$ [эВ] ^b)	E_p^c [В] ($E_{НСМО}$ [эВ] ^b)	$\Delta E_{НСМО-ВЗМО}$ [эВ]	E_p^{a1} [В] ($E_{ВЗМО}$ [эВ] ^b)	E_p^{a2} [В]	E_p^c [В] ($E_{НСМО}$ [эВ] ^b)	$\Delta E_{НСМО-ВЗМО}$ [эВ]
5e	1.08 (-5.88)	-2.58 (-2.22)	3.66	0.16 (-4.96)	0.35	-1.97 (-2.83)	2.13
5a	1.00 (-5.80)	-2.56 (-2.24)	3.56	0.37 (-5.17)	0.52 ^d	-1.89 (-2.91)	2.26
5b	1.05 (-5.85)	-2.51 (-2.29)	3.56	0.32 (-5.12)	0.51	-1.76 (-3.04)	2.08
5f	1.01 (-5.81)	-2.53 (-2.27)	3.54	0.56 (-5.36)	-	-1.71 (-3.09)	2.27
8f	0.55 (-5.35)	-2.48 (-2.32)	3.03	0.16 (-4.96)	-	-1.94 (-2.86)	2.10
5g	0.70 (-5.50)	- ^c	-	-0.01 (-4.79)	0.17	-2.05 (-2.75)	2.04

^a В качестве внешнего стандарта использована пара ферроцен / ферроцений. ^b Рассчитано по уравнению: $E_{ВЗМО/НСМО} = -eE_p^{a1/c1} - 4.8$ эВ. ^c Восстановление не детектируется до -2.5 В. ^d Плечо (оценка).

ДАЭ с двумя тиофеновыми заместителями **5e** показал необратимое двухэлектронное окисление при 1.08 В без признаков окислительной циклизации (Рис. 24). По сравнению с родственными производными цикlopентена, окислительный потенциал **5e** больше на 0.1-0.3 В, что является следствием присутствия карбонильной группы. Фотоизомер **5e-B** показал два пика в анодной области при значительно меньших потенциалах, что свидетельствует о неэквивалентности фрагментов дигидротиофена и сдвигу ВЗМО в сторону больших энергий. Восстановительный пик **5e** сдвигается с -2.58 В до -1.97 В в процессе фотоциклизации (уменьшение энергии НСМО).

⁷ Совместно с лабораторией Prof. S. Hecht (Humboldt-Universität zu Berlin).

Рисунок 24. Циклическая вольтамперометрия ДАЭ **5e**.



Сравнение изомеров **5a** и **5b** показало наибольшее влияние положения карбонильной группы на восстановительный потенциал фотоиндуцированного изомера (для **5b-B** величина E_p^c меньше на 0.13 V, чем для **5a-B**), показывающее понижение энергии НСМО и уменьшение величины $\Delta E_{\text{НСМО-ВЗМО}}$, наблюдаемое экспериментально (батохромный сдвиг максимума поглощения **5b-B**). Приблизительно равные значения E_p^a ДАЭ **5a/5b** соответствуют похожим значениям k_{SW} и ΔV_{TH} OFET устройств. Донорные заместители в ДАЭ **8f** и **5g** способствуют уменьшению окислительных потенциалов и увеличению энергий ВЗМО как открытого, так и фотоиндуцированного изомеров. Это полностью соответствует результатам исследований OFET устройств на основе аналогов **8e** и **5j**, которые показали наилучшие характеристики k_{SW} и ΔV_{TH} благодаря относительно стабилизированным катион-радикалам. В целом, окислительная циклизация не была обнаружена ни для одного из исследованных ДАЭ. В то же время, очевидно, данный механизм не является основой для функционирования вышеописанных OFET устройств.

ВЫВОДЫ

- 1) Впервые выполнено систематическое исследование синтетических возможностей этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов. Разработаны удобные методы синтеза ди- и триарилзамещенных цикlopентенонов и циклогексенонов и синтезирован широкий ряд ранее неизвестных светочувствительных ДАЭ, содержащих в качестве ароматических остатков производные тиофена, бензола, оксазола, тиазола, имидазола, пиразола и т.д.
- 2) Впервые исследована кислотно-катализируемая циклизация триарилзамещенных дивинилкетонных и показано, что реакция может протекать по двум направлениям в зависимости от природы α -арильного остатка: электронодефицитные заместители способствуют протеканию реакции Назарова, тогда как дивинилкетонные с электроноизбыточными остатками подвергаются внутримолекулярной циклизации по механизму электрофильного ароматического замещения.

- 3) Впервые описан процесс окислительной димеризации этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов с образованием производных цикlopентенoна. На основе этой реакции предложен новый легкодоступный фотохромный диарилэтен-«предшественник», вступающий в разнообразные химические превращения, интересные для получения соединений с заданными свойствами.
- 4) Систематически исследовано восстановление карбонильной группы в ДАЭ циклоалкенонового ряда и предложен новый подход к фотоактивным производным цикlopентена и циклогексена на основе реакции ионного гидрирования.
- 5) Впервые проведено комплексное исследование строения и спектрально-кинетических характеристик несимметричных фотоактивных ДАЭ. Выявлены закономерности, позволяющие управлять важными свойствами фотоуправляемых молекул.
- 6) Обнаружено новое фотохимическое превращение: скелетная перегруппировка ДАЭ в производные нафталина и бензоаннелированных гетероциклов. Показано, что реакция носит общий характер и в нее вступают соединения на основе бензола и пятичленных гетероциклов (тиофен, оксазол, имидазол, тиазол, индол и т.д.). На основе этой реакции предложен метод бензоаннелирования ароматических гетероциклов.
- 7) С помощью флеш-фотолиза и квантово-химических расчетов исследованы механистические аспекты фотоиндуцированной перегруппировки ДАЭ и найдено, что движущей силой процесса являются подвижность атома водорода в первичном интермедиате и восстановление ароматичности.
- 8) Разработаны новые функциональные фотохромы на основе несимметричных ДАЭ (флуорофоры и лиганды), характеризующиеся эффективным переключением между двумя состояниями.
- 9) Реализовано управление кето-енольной таутомеризацией β -кетозфира посредством обратимой фотоциклизации ДАЭ. Изучены кинетические характеристики данного процесса и определены факторы, способствующие стабилизации енольного таутомера.
- 10) Впервые продемонстрировано, что формальная 1,2-диотропная перегруппировка ДАЭ является эффективным фотохимическим превращением. Показано, что в случае ДАЭ на основе фенантролина она может быть использована для необратимого изменения свойств комплексов переходных металлов с помощью света.
- 11) На основе несимметричных ДАЭ цикlopентенoнового ряда сотрудниками ИПХФ РАН разработаны OFET-транзисторы нового поколения, характеризующиеся быстрым программированием, высокими коэффициентами переключения и стабильностью дискретных электронных состояний.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Обзоры:

- 1) Verchozina Y. A., **Lvov A. G.** Effect of incorporation of silole and phosphole heterocycles into photoswitchable diarylethenes // J. Organomet. Chem. – **2022**. – Т. 957. – 122151 (DOI: [10.1016/j.jorganchem.2021.122151](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122151)).
- 2) **Lvov A. G.**, Bredihhin A. Azulene as an ingredient for visible-light- and stimuli-responsive photoswitches // Org. Biomol. Chem. – **2021**. – Т. 19, № 20. – С. 4460-4468 (DOI: [10.1039/D1OB00422K](https://doi.org/10.1039/D1OB00422K)).
- 3) **Lvov A. G.** Switching the Mallory reaction to synthesis of naphthalenes, benzannulated heterocycles, and their derivatives // J. Org. Chem. – **2020**. – Т. 85, № 14. – С. 8749-8759 (DOI: [10.1021/acs.joc.0c00924](https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c00924)).
- 4) **Lvov A. G.**, Yokoyama Y., Shirinian V. Z. Post-modification of the ethene bridge in the rational design of photochromic diarylethenes // Chem. Rec. – **2020**. – Т. 20, № 1. – С. 51-63 (DOI: [10.1002/tcr.201900015](https://doi.org/10.1002/tcr.201900015)).
- 5) **Lvov A. G.**, Khusniyarov M. M., Shirinian V. Z. Azole-based diarylethenes as the next step towards advanced photochromic materials // J. Photochem. Photobiol. C. – **2018**. – Т. 36. – С. 1-23 (DOI: [10.1016/j.jphotochemrev.2018.04.002](https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.04.002)).
- 6) **Lvov A. G.**, Shirinyan V. Z. Photoinduced rearrangements of diarylethenes // Chem. Heterocycl. Compd. – **2016**. – Т. 52, № 9. – С. 658-665 (DOI: [10.1007/s10593-016-1946-z](https://doi.org/10.1007/s10593-016-1946-z)).
- 7) Ширинян В. З., Лоншаков Д. В., **Львов А. Г.**, Краюшкин М. М. Флуоресцентные фотохромы диарилэтиенового ряда: синтез и свойства // Успехи химии. – **2013**. – Т. 82, № 6. – С. 511-537 (Russ. Chem. Rev. – **2013**. – Т. 82, № 6. – С. 511-537; DOI: [10.1070/RC2013v082n06ABEH004339](https://doi.org/10.1070/RC2013v082n06ABEH004339)).

Экспериментальные работы:

- 8) Glebov E. M., Semionova V. V., Lazareva S. K., Smolentsev A. B., Fedunov R. G., Shirinian V. Z., **Lvov A. G.** Solvent dependent photoswitching and emission of diarylethenes with a π -conjugated push-pull system // J. Lumin. – **2022**. – Т. 241. – № 118472 (DOI: [10.1016/j.jlumin.2021.118472](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118472)).
- 9) **Lvov A. G.**, Mörtel M., Heinemann F. W., Khusniyarov M. M. One-way photoisomerization of ligands for permanent switching of metal complexes // J. Mat. Chem. C. – **2021**. – Т. 9, № 14. – С. 4757-4763 (DOI: [10.1039/D1TC00761K](https://doi.org/10.1039/D1TC00761K)).
- 10) **Lvov A. G.**, Herder M., Grubert L., Hecht S., Shirinian V. Z. Photocontrollable modulation of frontier molecular orbital energy levels of cyclopentenone-based diarylethenes // J. Phys. Chem. A. – **2021**. – Т. 125, № 17. – С. 3681-3688 (DOI: [10.1021/acs.jpca.1c01836](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c01836)).
- 11) **Lvov A. G.**, Yadykov A. V., Lyssenko K. A., Heinemann F. W., Shirinian V. Z., Khusniyarov M. M. Reversible shifting of a chemical equilibrium by light: the case of keto-enol tautomerism of a

- β -ketoester // Org. Lett. – **2020**. – T. 22, № 2. – C. 604-609 (DOI: [10.1021/acs.orglett.9b04376](https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b04376)).
- 12) Obrezkov F. A., Dashitsyrenova D. D., **Lvov A. G.**, Volyniuk D. Y., Shirinian V. Z., Stadler P., Grazulevicius J. V., Sariciftci N. S., Aldoshin S. M., Krayushkin M. M., Troshin P. A. Light-sensitive material structure–electrical performance relationship for optical memory transistors incorporating photochromic dihetarylethenes // ACS Appl. Mater. Interfaces. – **2020**. – T. 12, № 29. – C. 32987-32993 (DOI: [10.1021/acsami.0c06049](https://doi.org/10.1021/acsami.0c06049)).
 - 13) Yadykov A. V., Scherbakov A. M., Trofimova V. V., **Lvov A. G.**, Markosyan A. I., Zavarzin I. V., Shirinian V. Z. Photoswitching off the antiproliferative activity of combretastatin a-4 analogues // Org. Lett. – **2019**. – T. 21, № 23. – C. 9608-9612 (DOI: [10.1021/acs.orglett.9b03780](https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b03780)).
 - 14) **Lvov A. G.**, Mörtel M., Yadykov A. V., Heinemann F. W., Shirinian V. Z., Khusniyarov M. M. Photochromic diarylethene ligands featuring 2-(imidazol-2-yl)pyridine coordination site and their iron(II) complexes // Beilstein J. Org. Chem. – **2019**. – T. 15. – C. 2428-2437 (DOI: [10.3762/bjoc.15.235](https://doi.org/10.3762/bjoc.15.235)).
 - 15) **Lvov A. G.**, Kavun A. M., Kachala V. V., Lyssenko K. A., Shirinian V. Z. Photorearrangement of dihetarylethenes as a tool for the benzannulation of heterocycles // Org. Biomol. Chem. – **2019**. – T. 17, № 20. – C. 4990-5000 (DOI: [10.1039/C9OB00690G](https://doi.org/10.1039/C9OB00690G)).
 - 16) Dashitsyrenova D. D., **Lvov A. G.**, Frolova L. A., Kulikov A. V., Dremova N. N., Shirinian V. Z., Aldoshin S. M., Krayushkin M. M., Troshin P. A. Molecular structure–electrical performance relationship for OFET-based memory elements comprising unsymmetrical photochromic diarylethenes // J. Mat. Chem. C. – **2019**. – T. 7, № 23. – C. 6889-6894 (DOI: [10.1039/C9TC01273G](https://doi.org/10.1039/C9TC01273G)).
 - 17) **Lvov A. G.**, Zakharov A. V., Lyssenko K. A., Kachala V. V., Shirinian V. Z. Dialkylation of Ethyl 4-(Het)aryl-3-oxobutanoates as a Route to 5-(2-Oxoethyl)cyclopentenones // Synlett. – **2019**. – T. 30, № 11. – C. 1321-1323 (DOI: [10.1055/s-0039-1689926](https://doi.org/10.1055/s-0039-1689926)).
 - 18) Zakharov A. V., **Lvov A. G.**, Rostovtseva I. A., Metelitsa A. V., Chernyshev A. V., Krayushkin M. M., Yadykov A. V., Shirinian V. Z. Photocyclization of diarylethenes: the effect of imidazole on the oxidative photodegradation process // Photochem. Photobiol. Sci. – **2019**. – T. 18, № 5. – C. 1101-1109 (DOI: [10.1039/C8PP00507A](https://doi.org/10.1039/C8PP00507A)).
 - 19) Lazareva S. K., Glebov E. M., Metelitsa A. V., **Lvov A. G.**, Shirinian V. Z., Gregova-Trencanova M., Velic D., Smolentsev A. B. Modulation of diarylethene fluorescence by photochromic switching and solvent polarity // Mendeleev Commun. – **2019**. – T. 29, № 5. – C. 564-566 (DOI: [10.1016/j.mencom.2019.09.029](https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.029)).
 - 20) Glebov E. M., Ruban N. V., Pozdnyakov I. P., Grivin V. P., Plyusnin V. F., **Lvov A. G.**, Zakharov A. V., Shirinian V. Z. Mechanistic aspects of photoinduced rearrangement of 2,3-

- diarylcyclopentenone bearing benzene and oxazole moieties // J. Phys. Chem. A. – **2018**. – T. 122, № 36. – C. 7107-7117 (DOI: [10.1021/acs.jpca.8b05212](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b05212)).
- 21) **Lvov A. G.**, Alexeeva A. M., Lvova E. A., Krayushkin M. M., Shirinian V. Z. Spectral properties and structure of unsymmetrical diarylethenes based on thiazole ring with hydrogen at the reactive carbon // Spectrochim. Acta A. – **2018**. – T. 203. – C. 348-356 (DOI: [10.1016/j.saa.2018.05.097](https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.05.097)).
 - 22) Shirinian V. Z., **Lvov A. G.**, Lonshakov D. V., Yadykov A. V., Kachala V. V., Krayushkin M. M. Pinacol rearrangement of cyclopent-3-en-1,2-diols: Cyclopentenone formation and interrupting reaction // Tetrahedron Lett. – **2018**. – T. 59, № 3. – C. 243-246 (DOI: [10.1016/j.tetlet.2017.12.016](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.12.016)).
 - 23) **Lvov A. G.**, Milevsky N. A., Yanina A. M., Kachala V. V., Shirinian V. Z. Aerobic dimerization of ethyl 4-thienyl-3-ketobutanoate toward a modifiable photochromic diarylethene precursor // Org. Lett. – **2017**. – T. 19, № 16. – C. 4395-4398 (DOI: [10.1021/acs.orglett.7b02143](https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b02143)).
 - 24) **Lvov A. G.**, Kavun A. M., Kachala V. V., Nelyubina Y. V., Metelitsa A. V., Shirinian V. Z. Structural and spectral properties of photochromic diarylethenes: size effect of the ethene bridge // J. Org. Chem. – **2017**. – T. 82, № 3. – C. 1477-1486 (DOI: [10.1021/acs.joc.6b02665](https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b02665)).
 - 25) Zakharov A. V., Gaeva E. B., **Lvov A. G.**, Metelitsa A. V., Shirinian V. Z. Photochemical rearrangement of diarylethenes: reaction efficiency and substituent effects // J. Org. Chem. – **2017**. – T. 82, № 16. – C. 8651-8661 (DOI: [10.1021/acs.joc.7b01587](https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b01587)).
 - 26) Shirinian V. Z., Kavun A. M., **Lvov A. G.**, Zavarzin I. V., Krayushkin M. M. Practical and efficient synthesis of polyaryl(hetaryl)-substituted cyclohexenones and salicylates // Synthesis. – **2017**. – T. 49, № 06. – C. 1255-1263 (DOI: [10.1055/s-0036-1588908](https://doi.org/10.1055/s-0036-1588908)).
 - 27) **Lvov A. G.**, Bulich E. Y., Metelitsa A. V., Shirinian V. Z. Facile synthesis of photoactive diaryl(hetaryl)cyclopentenones by ionic hydrogenation // RSC Adv. – **2016**. – T. 6, № 64. – C. 59016-59020 (DOI: [10.1039/C6RA11791K](https://doi.org/10.1039/C6RA11791K)).
 - 28) Shirinian V. Z., **Lvov A. G.**, Yadykov A. V., Yaminova L. V., Kachala V. V., Markosyan A. I. Triaryl-substituted divinyl ketones cyclization: nazarov reaction versus friedel-crafts electrophilic substitution // Org. Lett. – **2016**. – T. 18, № 24. – C. 6260-6263 (DOI: [10.1021/acs.orglett.6b03023](https://doi.org/10.1021/acs.orglett.6b03023)).
 - 29) Shirinian V. Z., Lonshakov D. V., **Lvov A. G.**, Kavun A. M., Yadykov A. V., Krayushkin M. M. Photo- and PH-switchable fluorescent diarylethenes based on 2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones with dialkylamino groups // Dyes Pigm. – **2016**. – T. 124. – C. 258-267 (DOI: [10.1016/j.dyepig.2015.09.027](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.09.027)).
 - 30) Frolova L. A., Rezmanova A. A., Shirinian V. Z., **Lvov A. G.**, Kulikov A. V., Krayushkin M. M., Troshin P. A. OFET-based memory devices operating via optically and electrically modulated

- charge separation between the semiconductor and 1,2-bis(hetaryl)ethene dielectric layers // Adv. Electron. Mat. – **2016**. – T. 2, № 3. – C. 1500219 (DOI: [10.1002/aelm.201500219](https://doi.org/10.1002/aelm.201500219)).
- 31) **Lvov A. G.**, Shirinian V. Z., Zakharov A. V., Krayushkin M. M., Kachala V. V., Zavarzin I. V. General photoinduced sequential electrocyclization/[1,9]-sigmatropic rearrangement/ring-opening reaction of diarylethenes // J. Org. Chem. – **2015**. – T. 80, № 22. – C. 11491-11500 (DOI: [10.1021/acs.joc.5b02237](https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b02237)).
 - 32) **Lvov A. G.**, Milevsky N. A., Shirinian V. Z., Krayushkin M. M. A convenient alternative method for the synthesis of dithienylacetylenes // Chem. Heterocycl. Compd. – **2015**. – T. 51, № 10. – C. 933-935 (DOI: [10.1007/s10593-015-1800-8](https://doi.org/10.1007/s10593-015-1800-8)).
 - 33) Shirinian V. Z., **Lvov A. G.**, Bulich E. Y., Zakharov A. V., Krayushkin M. M. Novel photochromic diarylethenes bearing an imidazole moiety // Tetrahedron Lett. – **2015**. – T. 56, № 40. – C. 5477-5481 (DOI: [10.1016/j.tetlet.2015.08.028](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.08.028)).
 - 34) Shirinian V. Z., **Lvov A. G.**, Yanina A. M., Kachala V. V., Krayushkin M. Synthesis of new photochromic diarylethenes of cyclopentenone series by Nazarov reaction // Chem. Heterocycl. Compd. – **2015**. – T. 51, № 3. – C. 234-241 (DOI: [10.1007/s10593-015-1690-9](https://doi.org/10.1007/s10593-015-1690-9)).
 - 35) **Lvov A. G.**, Shirinian V. Z., Kachala V. V., Kavun A. M., Zavarzin I. V., Krayushkin M. M. Photoinduced skeletal rearrangement of diarylethenes comprising oxazole and phenyl rings // Org. Lett. – **2014**. – T. 16, № 17. – P. 4532-4535 (DOI: [10.1021/ol502073t](https://doi.org/10.1021/ol502073t)).
 - 36) Shirinian V. Z., **Lvov A. G.**, Krayushkin M. M., Lubuzh E. D., Nabatov B. V. Synthesis and comparative photoswitching studies of unsymmetrical 2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones // J. Org. Chem. – **2014**. – T. 79, № 8. – P. 3440-3451 (DOI: [10.1021/jo500177k](https://doi.org/10.1021/jo500177k)).
 - 37) **Lvov, A. G.**, Shirinian V. Z., Kavun A. M., Krayushkin M. M. Synthesis and spectral properties of 3-(2-aryl-5-methyl-1,3-oxazol-4-yl)-2-(2,5-dimethylthiophen-3-yl)cyclopent-2-en-1-ones // Mendeleev Commun. – **2014**. – T. 24, № 5. – P. 277-279 (DOI: [10.1016/j.mencom.2014.09.010](https://doi.org/10.1016/j.mencom.2014.09.010)).