——— ФОТОХИМИЯ ——

УДК 514.14

# СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ В СТИРИЛЬНОМ ФРАГМЕНТЕ 3-СТИРИЛБЕНЗО[f]ХИНОЛИНОВ

© 2021 г. М. Ф. Будыка<sup>*a*, \*</sup>, Т. Н. Гавришова<sup>*a*</sup>, В. М. Ли<sup>*a*</sup>, С. А. Дозморов<sup>*a*, *b*</sup>, В. И. Козловский<sup>*c*</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>b</sup>Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>с</sup>Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук в г. Черноголовке, Черноголовка, Россия

> \**E-mail: budyka@icp.ac.ru* Поступила в редакцию 08.07.2020 г. После доработки 18.08.2020 г. Принята к публикации 02.09.2020 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства производных 3-стирилбензо[f]хинолина с метокси-группой во 2-м положении (2MSBQ) и метоксиметиленовой группой в 4-м положении (4MMSBQ) стирильного фрагмента. Оба соединения люминесцируют в области 380–480 нм и подвергаются обратимой фотоизомеризации (ФИ) с квантовыми выходами 0.2–0.5. Для 2MSBQ, кроме ФИ, наблюдалась побочная реакция фотоциклизация (ФЦ) *цис*-изомера. При протонировании ФЦ блокируется, оба соединения подвергаются только ФИ, при этом квантовые выходы ФИ увеличиваются, а флуоресценции уменьшаются, спектры поглощения и флуоресценции батохромно сдвигаются. Геометрическая и электронная структура соединений рассчитана по теории функционала плотности (DFT) методом B3LYP/6-31G\*. Расчеты методом TD-B3LYP/6-31G\* и анализ переходов между молекулярными орбиталями позволили объяснить наблюдаемые различия в спектрах поглощения 2MSBQ и 4MMSBQ. Сравнение полученных данных с исследованными ранее производными SBQ выявило ряд интересных эффектов заместителей, которые объяснены в рамках диабатического механизма ФИ.

*Ключевые слова:* диарилэтилен, стирилбензохинолин, флуоресценция, фотоизомеризация, фотоциклизация, квантовохимические расчеты

DOI: 10.31857/S0023119321010083

Фотохромы из класса диарилэтиленов (ДАЭ) производные 3-стирилбензо[f]хинолина (SBQ) обладают интересным сочетанием спектральнолюминесцентных и фотохимических свойств они имеют высокие (0.2–0.5) квантовые выходы *транс-цис* ( $\phi_{tc}$ ) и *цис-транс* ( $\phi_{ct}$ ) фотоизомеризации (ФИ) и сравнимые по величине квантовые выходы флуоресценции ( $\phi_{fl}$ ) *транс*-изомеров [1, 2]. Это довольно редкое качество, поскольку флуоресценция и  $\Phi И$  *транс*-(*E*-) изомера ДАЭ – это два конкурентных процесса, происходящих с участием низшего синглетно-возбужденного  $(S_1)$  состояния (ФИ может происходить и после интеркомбинационной конверсии в триплетно-возбужденное состояние), поэтому сумма квантовых выходов фотофизического и фотохимического процессов не может быть больше единицы. Отметим также, что 0.5 – это предельное значение квантового выхода для диабатической ФИ (при факторе распределения 0.5) [3].

Благодаря способности обратимо изомеризоваться под действием света между люминесцирующим *транс*-изомером и нелюминесцирующим иис-изомером, производные SBQ представляют собой фотопереключаемые люминофоры (ФЛ). Соединения с такими свойствами применяются, например, в одном из методов флуоресцентной микроскопии сверхвысокого разрешения ("наноскопии") [4–6]. Фотохромы, в том числе и ФЛ, могут найти применение также в качестве фотонных молекулярных переключателей и молекулярных логических вентилей [7-11], в связи с чем производные SBQ использованы для построения более сложных супрамолекулярных конструкций ковалентно связанных бис-стирилбензохинолиновых диад [12-15].

С целью расширения и дополнения ряда производных SBQ, обладающих полезными свойствами, и поиска новых ФЛ, удовлетворяющих условиям  $\phi_{tc} > 0.1$  и  $\phi_{fl} > 0.1$ , в настоящей работе мы исследовали *транс*-3-(2-метоксистирил)бензо[f]хинолин (2MSBQ) и *транс*-3-(4-метоксиметиленстирил)бензо[f]хинолин (4MMSBQ), схема 1. Изомерные *транс*-3-(3-метоксистирил)бензо[f]хинолин (3MSBQ), *транс*-3-(4-метоксистирил)бензо[f]хинолин (4MSBQ) и *транс*-3-(4-гидроксиметиленстирил)бензо[f]хинолин (4HMSBQ), схема 1, исследованы ранее [2, 14].

		R <sup>1</sup>	$\mathbb{R}^2$	R <sup>3</sup>
	SBQ	Н	Н	Н
Ť Ĩ Ĩ	2MSBQ	OMe	Н	Н
$N$ $R^1$	3MSBQ	Н	OMe	Н
$\mathbf{R}^2$	4MSBQ	Н	Н	OMe
	4MMSBQ	Н	Н	CH <sub>2</sub> OMe
$\mathbf{R}^3$	4HMSBQ	Н	Н	CH <sub>2</sub> OH
IX.				

Схема 1. Структуры *транс-(Е-)* изомеров производных 3-стирилбензо[f]хинолина.

Исследования показали, что оба производных SBQ являются хорошими фотохромами с  $\phi_{tc}$  и  $\phi_{ct} > 0.1$ , при этом 4MMSBQ является также люминофором с  $\phi_{f1} > 0.1$ . Для 2MSBQ  $\phi_{f1}$  слегка меньше 0.1, кроме того, при длительном облучении этого соединения обнаружена побочная реакция внутримолекулярной фотоциклизации *цис*-изомера. При анализе совокупности полученных ранее и в настоящей работе данных обнаружен ряд интересных эффектов заместителей на свойства производных SBQ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*транс*-3-(2-Метоксистирил)бензо[f]хинолин (2MSBQ) синтезирован по реакции конденсации 3-метилбензо[f]хинолина с орто-метоксибензальдегидом в присутствии хлорида цинка под действием микроволнового излучения по стандартной методике, описанной в работе [16]. Выход 51%. Светло-бежевый порошок, т.пл. 152-154°С. ИК-спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3060, 3004, 2927, 2833, 1630, 1577, 1480, 1462, 1455, 1433, 1409, 1362, 1342, 1303, 1291, 1242, 1218, 1184, 1174, 1162, 1105 (V<sub>сим</sub>, С-О-С), 980, 964 (δ, -СН=СН), 873, 750, 466. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>2</sub>), δ, м.д.: 3.94 с (3H, CH<sub>2</sub>), 6.94 дд (1H, Ph, J<sub>1</sub> 0.4 Гц, J<sub>2</sub> 8.3 Гц), 7.00 т (1H, Ph, J 7.3 Гц), 7.30 дт (1H, Ph, J<sub>1</sub> 1.7 Гц, J<sub>2</sub> 8.4 Гц), 7.47 д (1H, –CH=, *J* 16.5 Гц), 7.61 дт (1H, Ph, *J*<sub>1</sub> 1.1 Гц, *J*<sub>2</sub> 7.5 Гц), 7.68 ддд (1Н, Нt, *J*<sub>1</sub> 1.4 Гц, *J*<sub>2</sub> 7.1 Гц, *J*<sub>3</sub> 8.3 Гц), 7.73 дд (1H, Ht, J<sub>1</sub> 1.5 Гц, J<sub>2</sub> 7.7 Гц), 7.85 д (1H, Ht, Ј 8.6 Гц), 7.92 дд (1Н, Нt, J<sub>1</sub> 1.0 Гц, J<sub>2</sub> 7.8 Гц), 7.95 — 8.00 м (2H, Ht), 8.07 д (1H, -CH=, J 16.5 Гц), 8.59 (1H, Ht, J 8.0 Гц), 8.89 д (1H, Ht, J 8.7 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 55.71, 110.76, 119.01, 120.49, 122.23, 123.72, 125.29, 126.57, 126.64, 126.92, 127.92, 128.31, 128.63, 128.83, 129.26, 129.33, 130.49, 130.53, 131.16, 147.64, 155.67, 156.87. Найдено, %: С

85.24; Н 5.77; N 4.24. С<sub>22</sub>Н<sub>17</sub>NO. Вычислено, %: С 84.86; Н 5.50; N 4.50.

транс-3-(4-Метоксиметиленстирил)бензо[f]хинолин (4MMSBQ) синтезирован по реакции метилата натрия с 3-((Е)-2-(4-(бромметил)фенил)винил)-бензо[f]хинолином (синтезированным по методике, описанной в работе [14]). Выход 93%. Светло-бежевый порошок, т.пл. 128-130°С. ИК-спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3052, 3032, 2922, 2850, 2817, 1601, 1580, 1482, 1470, 1453, 1409, 1366, 1278, 1191, 1103, 974 (δ, –СН=СН), 832, 750, 731. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 3.43 с (3Н, CH<sub>3</sub>), 4.50 с (2Н, CH<sub>2</sub>O), 7.38 дд (2H, Ph, J 7.9 Гц), 7.44 д (1H, -CH=, J 16.2 Гц), 7.62 – 7.67 м (3H, Ph, Ht), 7.70 т (1H, Ht, J7.2 Гц), 7.74–7.81 м (2H, –CH=, Ht), 7.94 д (1H, Ht, J 7.7 Гц), 7.97 – 8.02 м (2H, Ht), 8.61 д (1H, Ht, J 8.0 Гц), 8.93 д (1H, Ht, J 8.7 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>), *б*, м.д.: 58.36, 74.44, 119.32, 122.25, 123.90, 126.70, 126.73, 126.93, 127.74, 127.83, 128.14, 128.34, 129.29, 130.70, 130.71, 131.19, 133.28, 135.62, 138.22, 147.69, 154.88. Найдено, %: С 84.54; Н 5.97; N 4.51. С<sub>23</sub>Н<sub>19</sub>NO. Вычислено, %: С 84.89; H 5.89: N 4.30.

Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Specord M-400. Флуоресцентные исследования проведены в Аналитическом центре коллективного пользования ИПХФ РАН: спектры эмиссии сняты на спектрофлуориметре фирмы PerkinElmer LS-55. Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и ЯМР <sup>13</sup>С зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III (рабочая частота 500 МГц и 126 МГц) в CDCl<sub>3</sub>, величины химических сдвигов приведены по шкале  $\delta$ , в качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре Perkin-Elmer Spectrum 100. Элементный анализ выполнен на анализаторе vario MICRO cube Elementar. Тем-



**Рис. 1.** Экспериментальные (сплошные линии, левая ось) и рассчитанные на уровне TD-B3LYP/6-31G\* (*s-цис* конформеры, столбики, правая ось) спектры (1) 2MSBQ и (2) 4MMSBQ.

пературы плавления определены на столике Кофлера со скоростью нагрева 4°С/мин.

Для регистрации масс-спектров использовался масс-спектрометр типа Orbitrap, Exactive (Thermofisher Scientific Bremen, Германия). Метод ионизации – электроспрей, использовался оригинальный самодельный ионный источник с заостренным кварцевым эмиттером [17] (капилляр с внутренним диаметром 70 мкм, толщиной 350 мкм, длиной 3 см), высокое напряжение для электрораспыления (2.5–3 кВ) подавалось на раствор образца через соединенный с кварцевым эмиттером металлический штуцер, раствор образца в этаноле концентрации ~10<sup>-5</sup> М подавался в кварцевый эмиттер самотеком. Точность определения m/z пиков в масс-спектре составляла не хуже 0.004 Да.

Все исследования выполнены при красном свете при комнатной температуре в воздушно-насыщенных растворах в этаноле в кварцевых кюветах с длиной оптического пути l = 1 см. Квантовые выходы флуоресценции измеряли, используя в качестве эталона разбавленный спиртовой раствор антрацена, квантовый выход флуоресценции которого составляет 0.3 [18], точность измерения 15%.

В качестве источника УФ света использовали светодиоды LED-372 ( $\lambda_{max} = 372$  нм, FWHM = 12 нм), LED-316 ( $\lambda_{max} = 316$  нм, FWHM = 11 нм) и LED-408 ( $\lambda_{max} = 408$  нм, FWHM = 15 нм) с интенсивностью действующего света (0.9–2.6) × 10<sup>-10</sup> Эйнштейн см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> (измерена ферриоксалатным актинометром). Ошибка измерения квантовых выходов реакций 20%.

Квантовохимические расчеты соединений в основном ( $S_0$ ) состоянии проводили методом функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP с базисом 6-31G\*, пакет программ GAUSSIAN-09 [19]. Структуры соединений рассчитаны с полной оптимизацией геометрии. Оптимизированные структуры соответствовали минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), поскольку в колебательных спектрах отсутствовали мнимые частоты. Спектры поглощения рассчитаны методом TD-B3LYP/6-31G\*.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованные производные SBQ обладают колебательно-разрешенными длинноволновыми полосами поглощения (ДВПП) в УФ-А диапазоне спектра с максимумами 360 и 377 нм для 2MSBQ и 357 и 375 нм для 4MMSBQ и молярными показателями поглощения (МПП) порядка ~2 ×  $10^4$  M<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, рис. 1. По форме спектра и положению полос 4MMSBQ близок к незамещенному SBQ (максимумы ДВПП 356 и 373 нм) [1]; в спектре 2MSBQ наблюдается существенное отличие от спектра 4MMSBQ в среднем диапазоне спектра 300–340 нм, что связано, согласно квантовохимическим расчетам, с разной структурой переходов в S<sub>5</sub> состояние этих фотохромов, см. ниже.

Оба производных SBQ люминесцируют в сине-фиолетовой области спектра, рис. 2. 2MSBQ имеет широкую бесструктурную полосу излучения (рис. 2, спектр *1*), сдвинутую в сторону длинных волн относительно полосы 4MMSBQ (рис. 2,



Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции (возбуждение 356 нм) для 2MSBQ (1), 4MMSBQ (2) и возбуждения люминесценции для 2MSBQ (3, наблюдение 414 нм), 4MMSBQ (4, наблюдение 402 нм).

спектр 2). Максимумы ( $\lambda_{fl}$ ) и квантовые выходы флуоресценции равны 413 нм и 0.084 для 2MSBQ, 401 нм и 0.54 для 4MMSBQ (при этом имеется плечо 383 нм), стоксов сдвиг составляет 2410 см<sup>-1</sup> для 2MSBQ и 1850 см<sup>-1</sup> для 4MMSBQ. Для обоих соединений спектры возбуждения люминесценции (рис. 2, спектры *3* и *4*) соответствуют спектрам поглощения (рис. 1) и слегка зависят от длины волны наблюдения, что свидетельствует о наличии в растворе *s*-конформеров (ротамеров) [1, 2].

Сравнение с параметрами для незамещенного SBQ, который имеет  $\lambda_{fl}$  380 и 400 нм и  $\phi_{fl} = 0.74$  [1], показывает, что в 4MMSBQ метоксиметиленовая группа незначительно влияет на флуоресцентные свойства. В то же время свойства 2MSBQ заметно отличаются от SBQ. Все три эффекта

метоксигруппы в *орто*-положении стирильного фрагмента 2MSBQ — большой стоксов сдвиг, широкая бесструктурная полоса излучения, небольшое значение  $\phi_{fl}$  — аналогичны таковым для 4MSBQ [2] и имеют ту же природу: очевидно, возбужденные состояния этих замещенных SBQ приобретают (по крайней мере, частично) характер состояния с внутримолекулярным переносом заряда, чему способствует сильный мезомерный эффект атома кислорода и прямое сопряжение его с атомом азота гетероцикла.

Фотохимические свойства 2MSBQ и 4MMSBQ аналогичны изученным ранее производным SBQ, для которых характерна реакция обратимой ФИ, схема 2 [1, 2].



Схема 2. Фотоизомеризация производных 3-стирилбензо[f]хинолина (показана на примере *s-mpaнc* конформера).

На рис. 3 показаны результаты облучения *транс*-изомера 4MMSBQ светом с длиной волны 316 нм. При этом наблюдались спектральные изменения, характерные для реакции *транс-цис* 

ФИ производных SBQ: уменьшение поглощения в области 270–390 нм с одновременным ростом поглощения в коротковолновой области. Наличие изосбестической точки (ИТ) 275.6 нм свиде-



**Рис. 3.** Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора *транс*-изомера 4MMSBQ ( $3.9 \times 10^{-5}$  M) светом 316 нм, интенсивность  $9.3 \times 10^{-11}$  Эйнштейн см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>, общее время фотолиза (*I*)–(*9*) 4900 с, (*I0*) спектр *цис*-изомера; вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 316 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая (см. текст).

тельствовало об отсутствии побочных реакций. Спектральные изменения прекращались по достижении фотостационарного состояния ( $\Phi$ C), при этом кинетическая кривая выходила на плато, рис. 3, вставка. Исходя из спектров *транс*-изомера и двух  $\Phi$ C, полученных под действием света с разной длиной волны (316 и 372 нм), по методу Фишера [20] рассчитан спектр *цис*-изомера, также показанный на рис. 3, спектр *10*.

При обратимой *транс-цис* ФИ кинетика изменения концентраций изомеров описывается системой дифференциальных уравнений (1) и (2):

$$dc_{\rm t}/dt = (\varphi_{\rm ct}\varepsilon_{\rm c}c_{\rm c} - \varphi_{\rm tc}\varepsilon_{\rm t}c_{\rm t})I_0(1 - 10^{-A})/A, \qquad (1)$$

$$dc_{\rm c}/dt = (\varphi_{\rm tc}\varepsilon_{\rm t}c_{\rm t} - \varphi_{\rm ct}\varepsilon_{\rm c}c_{\rm c})I_0(1 - 10^{-A})/A, \qquad (2)$$

где  $\varepsilon_i - M\Pi\Pi$  и  $A_i$  – оптическая плотность изомера *i* (*транс-*или *цис-*) на длине волны облучения, A – оптическая плотность раствора, определяемая суммой поглощения компонентов,  $I_0$  – интенсивность действующего света. Систему уравнений (1), (2) решали численно путем минимизации среднеквадратичной ошибки оптической плотности  $\Delta A = (\Sigma (A_{calc} - A_{exp})^2/m)^{1/2}$ , где  $A_{calc}$  – оптическая плотность, рассчитанная численным интегрированием уравнений (1) и (2),  $A_{exp}$  – измеренная оптическая плотность реакционной смеси, m – число экспериментальных точек на кинетической кривой. Рассчитанная аппроксимирующая кривая показана на вставке на рис. 3, средние значения квантовых выходов равны  $\phi_{tc} = 0.20$  и  $\phi_{ct} = 0.47$ .

При облучении 2MSBQ светом также происходили спектральные изменения, характерные для реакции *транс-цис* ФИ, при этом наблюдалась ИТ 270.2 нм, а кинетическая кривая выходила на плато, рис. 4, вставка. По методу Фишера был рассчитан спектр *цис*-изомера, показанный на рис. 4, спектр *10.* Экспериментальные точки аппроксимировались в рамках уравнений (1) и (2), на вставке на рис. 4 показана расчетная кривая, средние значения квантовых выходов равны  $\phi_{tc} =$ = 0.39 и  $\phi_{ct} = 0.44$ .

Как показали дальнейшие исследования, при облучении 2MSBQ достигалось не истинное, а квази-ФС, поскольку при длительном облучении происходило постепенное уменьшение ДВПП 2MSBQ в области 320-390 нм, сопровождаемое ростом поглощения в видимой области 430-440 нм. Конечный спектр реакционной смеси после нескольких суток облучения показан на рис. 4, спектр 11. По аналогии с исследованными ранее производными SBQ [12, 21], мы предположили, что появление новой ДВПП в видимой области спектра связано с протеканием реакции фотоциклизации (ФЦ) в цис-изомере фотохрома, которая является побочной (конкурентной) по отношению к цис-транс ФИ этого изомера. Вследствие несимметричного стирильного фрагмента в 2MSBO реакция ФЦ может происходить по двум направлениям с образованием производ-



**Рис. 4.** Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора *транс*-изомера 2MSBQ ( $5.2 \times 10^{-5}$  M) светом с длиной волны 316 нм, интенсивность  $1.7 \times 10^{-10}$  Эйнштейн см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>, общее время фотолиза (I)–(9) 3300 с, (I0) спектр *цис*-изомера; (II) спектр реакционной смеси после 89 ч облучения светом 372 нм. Вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 316 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая (см. текст).

ных аза-дигидрофенантрена DHP1 и DHP2, схема 3. Далее в результате окисления или отщепления метоксид-аниона (фотоциклизация с эли-

минированием [22]) образуются конечные фотоциклопродукты — производные 12b-азониа-бензо[с]хризена ABC1 и ABC2, схема 3.



Схема 3. Фотоизомеризация и фотоциклизация стирилбензохинолина 2MSBQ с образованием производных азадигидрофенантрена (DHP1, DHP2) и далее производных 12b-азониа-бензо[с]хризена (ABC1, ABC2).



Рис. 5. Спектры поглощения гидрохлоридов (1) 2MSBQ HCl и (2) 4MMSBQ HCl, нормированные спектры люминесценции (возбуждение 403 нм) (3) 2MSBQ HCl и (4) 4MMSBQ HCl.

Реакционные смеси при фотолизе 2MSBQ были исследованы методом масс-спектрометрии с электрораспылением. Исходное соединение дает в спектре пик протонированного молекулярного иона (MH<sup>+</sup>) с m/z = 312.14, первичные продукты ФЦ (DHP1 и DHP2) неотличимы от него по массе. По мере фотолиза интенсивность этого пика уменьшалась, при этом увеличивалась интенсивность пиков с m/z = 310.12 и 280.11 с преобладанием последнего. Эти значения m/z соответствуют молекулярным ионам (M<sup>+</sup>) катионов ABC1 и ABC2. Преобладание последнего можно объяснить легкостью отщепления метоксид-аниона от DHP2 на последней стадии реакции.

Согласно схеме 3, кинетика накопления обобщенного фотоциклопродукта (**PCP**) в реакции ФЦ *цис*-изомера подчиняется уравнению (3):

$$dc_{\rm PCP}/dt = \varphi_{\rm pc} \varepsilon_{\rm c} c_{\rm c} I_0 (1 - 10^{-A})/A, \qquad (3)$$

где  $\varphi_{pc}$  — эффективный квантовый выход ФЦ. Совместное решение системы уравнений (1)—(3) (при этом в уравнение (2) был добавлен соответствующий член, описывающий расходование *цис*-изомера в реакции ФЦ) позволило оценить  $\varphi_{pc} \sim 0.003$ . Небольшое значение  $\varphi_{pc}$ , на два порядка меньшее, чем  $\varphi_{ct}$ , объясняет тот факт, что в начальный период облучения 2MSBQ наблюдалась ИТ, рис. 4. В этот период, из-за малой скорости реакции ФЦ, в реакционной смеси присутствовало лишь незначительное количество фотоциклопродукта, которое спектрально не проявлялось и не нарушало ИТ. Так, расчет показал, что через 2200 с облучения, когда кинетическая кривая уже вышла на плато, рис. 4, вставка, в реакционной смеси содержалось 43.0% *транс*-изомера, 56.3% *цис*-изомера и только 0.7% фотоциклопродуктов.

Известно, что перевод стирилбензохинолинов в катионную форму, например, путем N-алкилирования, блокирует ФЦ [21]. В связи с этим были исследованы гидрохлориды 2MSBO · HCl и 4MMSBQ · HCl. На рис. 5 показаны спектры поглощения и флуоресценции этих соединений. По сравнению с нейтральной формой, при протонировании наблюдались батохромные сдвиги спектров поглощения и флуоресценции до, соответственно, 419 и 491 нм для 2MSBQ, 411 и 456 нм для 4MMSBQ, при этом квантовые выходы флуоресценции уменьшились до 0.020 для 2MSBQ и 0.036 для 4MMSBO. Стоксовы сдвиги составили 3510 см<sup>-1</sup> и 2410 см<sup>-1</sup> для 2MSBQ и 4MMSBQ. Очевидно, что большие батохромные и стоксов сдвиг для 2MSBQ связаны с мезомерным эффектом атома кислорода в прямом сопряжении с атомом азота.

При облучении *транс*-изомера 2MSBQ HCl светом наблюдалась спектральные изменения, характерные для реакция ФИ, рис. 6. В течение фотолиза соблюдалась ИТ 296.8 нм, что соответствовало протеканию селективной реакции ФИ. По методу Фишера был рассчитан спектр гидро-хлорида *цис*-изомера, также показанный на рис. 6. Расчет квантовых выходов ФИ дал значения  $\phi_{tc} = 0.79$  и  $\phi_{ct} = 0.71$ . В отличие от нейтральной формы 2MSBQ, гидрохлорид 2MSBQ HCl давал истинное ФС, при длительном облучении которого не наблюдались дальнейшие спектральные изменения, что свидетельствовало об отсутствии ФЦ.

Гидрохлорид 4MMSBQ·HCl под действием света также подвергался обратимой ФИ, при этом



**Рис. 6.** Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора гидрохлорида *mpaнc*-изомера 2MS-BQ<sup>·</sup>HCl ( $3 \times 10^{-5}$  M) светом с длиной волны 408 нм, интенсивность  $2.6 \times 10^{-10}$  Эйнштейн см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>, общее время фотолиза (I)–(9) 680 с, (I0) спектр *цис*-изомера; вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 408 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая (см. текст).

наблюдались спектральные изменения, аналогичные показанным на рис. 6. В течение фотолиза соблюдалась ИТ 295.0 нм, при обработке кинетических данных получены значения квантовых выходов  $\phi_{tc} = 0.70$  и  $\phi_{ct} = 0.57$ .

Для выявления особенностей геометрического и электронного строения, природы полос поглощения и структуры переходов были проведены квантовохимические расчеты по теории функционала плотности (DFT). Вследствие вращения вокруг (квази)одинарной С-С-связи между этиленовой группой и бензохинолиновым (**BQ**) ядром, производные SBQ имеют два *s*-конформера, схема 4. Ранее было показано, что для незамещенного *mpaнc*-SBQ более стабилен *s*-цис конформер [2].



Схема 4. Конформеры производных SBQ, нумерация атомов и обозначение углов.

Структуры 2MSBQ и 4MMSBQ были оптимизированы методом B3LYP/6-31G\* [19].

Полные и относительные энергии конформеров, а также некоторые параметры их строения приведены в табл. 1.

Как следует из данных таб. 1, для 2MSBQ и 4MMSBQ, как и для незамещенного SBQ, также

более стабильны *s-цис* конформеры (расчет в вакууме), оптимизированные структуры показаны на рис. 7. Поскольку дипольные моменты для *s-цис* конформеров больше, чем для *s-транс* конформеров, табл. 1, следует ожидать, что в полярных растворителях более полярные *s-цис* конформеры будут сильнее стабилизированы, чем *s-транс* кон-

Соеди	инение	$E_{\rm tot}$	$\Delta E$	μ	<i>r</i> <sub>12</sub>	<i>r</i> <sub>23</sub>	<i>r</i> <sub>34</sub>	γ
2MSBQ	ѕ-цис	-978.564103	0	2.51	1.466	1.351	1.460	0
	s-транс	-978.561987	1.33	1.11	1.466	1.352	1.462	0
4MMSBQ	s-цис	-1017.872434	0	1.92	1.466	1.349	1.462	0.4
	s-транс	-1017.871032	0.88	1.22	1.465	1.349	1.464	1.3

**Таблица 1.** Полные ( $E_{tot}$ , a.e.) и относительные ( $\Delta E$ , ккал/моль) энергии конформеров производных SBQ, дипольные моменты ( $\mu$ , D), длины связей (r, Å) и двугранный угол ( $\gamma$ , град.), рассчитанные на уровне B3LYP/6-31G\*

формеры, что приведет к еще большей разности Δ*E* и обогащению равновесной смеси *s-цис* конформерами для обоих производных SBQ.

Согласно расчетам, в этиленовой группе наблюдается альтернирование связей, во всех конформерах длины соответствующих связей имеют, практически, одинаковые значения, в некоторых конформерах квазипростая связь с ВО ядром (С1С2) слегка длиннее, чем аналогичная связь с бензольным ядром (СЗС4), таб. 1. Во всех конформерах этиленовая группа сохраняет плоское строение ( $\angle \beta = 180^{\circ}$ ) и находится в плоскости молекулы, *s-цис* и *s-транс* конформеры различаются по значению угла α (NC1C2C3), для первых  $\angle \alpha = 0^{\circ}$ , для вторых  $\angle \alpha = 180^{\circ}$ . Стирильный фрагмент в 2MSBQ находится в плоскости молекулы, для обоих конформеров  $\angle \gamma = 0^\circ$ , метокси-группа также лежит в плоскости молекулы. В отличие от этого, в 4MMSBQ стирильный фрагмент слегка выходит из плоскости молекулы ( $\angle \gamma = 0.4 - 1.3^{\circ}$ , табл. 1), еще более заметно отклоняется метоксигруппа, связь С-ОМе выходит из плоскости на  $20^{\circ} - 22^{\circ}$ .

На рис. 8 показаны энергия и структура граничных МО, высшей занятой (B3MO) и низшей вакантной (HBMO) и соседних МО для 2MSBQ и 4MMSBQ в сравнении с незамещенным SBQ. Введение заместителей в стирильный фрагмент SBQ приводит к повышению уровней граничных MO, особенно заметному в случае метокси-производного 2MSBQ, а также к уменьшению щели B3MO-HBMO в ряду SBQ, 4MMSBQ и 2MSBQ как 3.79, 3.74 и 3.72 эВ, что коррелирует с наблюдаемым небольшим батохромным сдвигом ДВПП в этом ряду (см. выше). Структура граничных МО в рассматриваемом ряду в целом сохраняется, однако для 2MSBQ наблюдается изменение структуры ВЗМО в области стирильного фрагмента, рис. 8.

Важно отметить, что во всех производных SBQ B3MO носит связывающий характер по двойной связи этиленовой группы, в то время как HBMO имеет разрыхляющий характер по двойной связи, что является предпосылкой протекания реакции ФИ при заполнении этих вакантных MO в возбужденном состоянии.

В табл. 2 приведены рассчитанные на уровне TD-B3LYP/6-31G\* параметры низших синглетных возбужденных состояний для *s-цис* конформеров: энергии возбуждения, максимумы поглощения, силы осцилляторов и состав переходов. Сравнение расчетных и экспериментальных спектров производных SBQ (рис. 1) показывает, что метод TD-B3LYP слегка завышает энергию и интенсивность ДВПП ( $S_0 \rightarrow S_1$  переход), но правильно передает экспериментально наблюдаемые тенденции и позволяет объяснить особенности спектров этих фотохромов.

В обоих фотохромах основной вклад в ДВПП вносит  $S_0 \rightarrow S_1$  переход, который имеет максимальную силу осциллятора и обусловлен (на 83–86%) переносом электрона между граничными MO, делокализованными по всей  $\pi$ -системе SBQ. Рассчитанный небольшой гипсохромный сдвиг при переходе от 2MSBQ к 4MMSBQ согласуется с экспериментом.

Переходы в S<sub>2</sub> и S<sub>3</sub> состояния в производных SBQ связаны с частичным внутримолекулярным переносом заряда, поскольку они происходят с участием MO, локализованных на BQ ядре (H-1 и L + 1, рис. 8) и MO, делокализованных по всей молекуле SBQ (H и L): H-1  $\rightarrow$  L - это перенос электрона от BQ ядра, H  $\rightarrow$  L + 1 - на BQ ядро. Переходы в S<sub>4</sub> состояние совпадают в обоих фото-



Рис. 7. Структуры s-цис конформеров 2MSBQ и 4MMSBQ, оптимизированные на уровне B3LYP/6-31G\*.

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 55 № 1 2021



Рис. 8. Энергия и структура граничных МО, высшей занятой (B3MO, HOMO, H) и низшей вакантной (HBMO, LUMO, L) и соседних МО для незамещенного 3-стирилбензо[f]хинолина SBQ и его производных 2MSBQ и 4MMSBQ, расчет на уровне B3LYP/6-31G\*.

хромах и представляют собой малоинтенсивные одноэлектронные  $n-\pi^*$  переходы (97%), которые перекрываются интенсивными соседними переходами в S<sub>3</sub>-состояние.

Если первые четыре возбужденные состояния имеют близкий состав для 2MSBQ и 4MMSBQ, то для S<sub>5</sub>-состояния наблюдаются существенные различия, табл. 2. Для обоих фотохромов это состояние является суперпозицией двух переходов. Один из них,  $H-2 \rightarrow L$ , происходит между MO, делокализованными по всей  $\pi$ -системе SBQ, во втором,  $H-1 \rightarrow L + 1$ , участвуют MO, локализованные на BO ядре. Переход H-2  $\rightarrow$  L является доминирующим (87%) в 2MSBQ, вклад второго перехода на порядок меньше (7%). В отличие от этого, в 4MMSBQ оба перехода вносят почти равный вклад в S<sub>5</sub>-состояние, 50% и 45%, табл. 2. Изменение характера перехода приводит к увеличению энергии возбуждения и силы осциллятора в 4MMSBQ по сравнению с 2MSBQ.

Оба эти эффекта — батохромный сдвиг и уменьшение интенсивности полосы поглощения в средней части спектра в 2MSBQ по сравнению с 4MMSBQ наблюдаются экспериментально, что хорошо видно на рис. 1, где сравниваются расчетные и измеренные спектры этих фотохромов.

В табл. З собраны параметры исследованных ранее и в настоящей работе производных SBQ. Из этих данных следует, что все исследованные соединения являются хорошими фотохромами с квантовыми выходами  $\Phi U \ \phi > 0.1$ . Максимальными значениями  $\phi_{tc}$  обладают производные с

метокси-группой в орто- и пара-положениях стирильного фрагмента, 2MSBO и 4MSBO, соответственно. Для этих же соединений наблюдаются минимальные значения  $\phi_{fl} < 0.1$ . Как отмечалось выше, флуоресценция и ФИ – это два конкурентных процесса в возбужденном S<sub>1</sub>-состоянии транс-изомера. При ФИ по диабатическому механизму, возбужденный *транс*-изомер из локального минимума на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) S<sub>1</sub>-состояния с преодолением барьера изомеризуется в перпендикулярный конформер (ПК), который находится в глобальном минимуме на  $S_1$ -ППЭ. Минимум на  $S_1$ -ППЭ находится над максимумом на ППЭ S<sub>0</sub>-состояния, поэтому при переходе  $S_1 \rightarrow S_0 \Pi K$  с равной вероятностью (фактор распределения  $\alpha = 0.5$ ) может дать транс- или цис-изомер [3]. Поскольку ПК имеет цвиттер-ионный характер, его стабильность увеличивается вследствие мезомерного эффекта метокси-группы в орто- или пара-положении стирильного фрагмента, что приводит к понижению глобального минимума и, соответственно, барьера перехода *транс*-изомер  $\rightarrow$  ПК на ППЭ S<sub>1</sub>-состояния. Константа скорости этого перехода становится больше константы скорости излучательного перехода  $S_1 \rightarrow S_0$ , что наблюдается экспериментально как увеличение Ф<sub>tc</sub> с одновременным уменьшением  $\phi_{fl}$ .

При диабатическом механизме и факторе распределения 0.5 сумма квантовых выходов ( $\phi_{f1}$  +  $2\phi_{tc}$ ) характеризует долю возбужденного *транс*изомера, который излучает свет и подвергается ФИ. С учетом ошибок измерения, для всех исследованных производных SBQ (в нейтральной форме) сумма ( $\phi_{f1}$  +  $2\phi_{tc}$ ) ~ 1, табл. 3, из чего следует, что другие возможные процессы — внутренняя и интеркомбинационная конверсия вносят незначительный вклад в дезактивацию возбужденного *транс*изомера, основные процессы — это флуоресценция и ФИ. Преобладание одного или другого процесса определяется структурой заместителей в SBQ.

Интересный эффект выявляется при сравнении 4MMSBQ и 4HMSBQ: при переходе от первого ко второму значение  $\phi_{fl}$  уменьшается, а  $\phi_{tc}$  увеличивается почти в полтора раза. Как показано выше, увеличение  $\phi_{tc}$  может быть связано с понижением барьера перехода *транс*-изомер  $\rightarrow$  ПК на ППЭ S<sub>1</sub>-состояния и объясняется стабилизацией цвиттер-ионного ПК. Два сравниваемых производных SBQ различаются заместителями у атома кислорода. Стабилизирующее влияние гидроксигруппы в 4HMSBQ по сравнению с метокси-группой в 4MMSBQ можно было бы объяснить эффектом гиперконъюгации, но в данном случае отсутствует прямое сопряжение этих групп с  $\pi$ -системой SBQ. Возможно, эффект гиперконъюгации

**Таблица 2.** Вертикальные энергии возбуждения ( $E_{ex}$ , эВ), максимумы поглощения ( $\lambda_{max}$ , нм), силы осцилляторов (*f*) и состав переходов в низшие синглетные возбужденные состояния для *s*-цис конформеров, рассчитанные методом TD-B3LYP/6-31G\*

Соединение	Сост.а	Составб	%	E <sub>ex</sub>	$\lambda_{max}$	f
2MSBQ	<b>S</b> <sub>1</sub>	$H \rightarrow L$	86	3.38	366.4	0.8012
	S <sub>2</sub>	$ \begin{array}{c} H-1 \rightarrow L \\ H \rightarrow L+1 \\ H \rightarrow L \end{array} $	45 39 12	3.66	338.5	0.2591
	<b>S</b> <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} H \rightarrow L + 1 \\ H - 1 \rightarrow L \end{array}$	49 45	3.97	312.6	0.1244
	S <sub>4</sub>	$H-4 \rightarrow L$	97	4.03	307.5	0.0012
	<b>S</b> <sub>5</sub>	$H-2 \rightarrow L$	87	4.09	303.2	0.0053
	S <sub>6</sub>	$\begin{array}{c} H-1 \rightarrow L+1 \\ H-3 \rightarrow L \end{array}$	54 32	4.36	284.3	0.4540
	S <sub>7</sub>	$\begin{array}{c} H \rightarrow L + 2 \\ H - 3 \rightarrow L \\ H - 1 \rightarrow L + 1 \end{array}$	55 28 10	4.47	277.2	0.1264
4MMSBQ	<b>S</b> <sub>1</sub>	$H \rightarrow L$	83	3.41	363.2	0.8805
	S <sub>2</sub>	$ \begin{array}{c} H-1 \rightarrow L \\ H \rightarrow L+1 \\ H \rightarrow L \end{array} $	54 27 15	3.68	337.3	0.3575
	<b>S</b> <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} H \rightarrow L + 1 \\ H - 1 \rightarrow L \end{array}$	60 35	3.99	310.6	0.1388
	S <sub>4</sub>	$H-4 \rightarrow L$	97	4.03	307.8	0.0011
	<b>S</b> <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} H-2 \rightarrow L \\ H-1 \rightarrow L+1 \end{array}$	50 45	4.27	290.3	0.2924
	S <sub>6</sub>	$\begin{array}{c} H-3 \rightarrow L \\ H \rightarrow L+3 \end{array}$	75 16	4.42	280.8	0.0051
	S <sub>7</sub>	$H \rightarrow L + 2$ H-1 \rightarrow L + 1 H-2 \rightarrow L	41 28 24	4.47	277.3	0.2764

<sup>а</sup> Даны семь низших синглетно-возбужденных состояний с энергией менее 4.5 эВ; обозначения МО: Н (highest occupied) – B3MO, L (lowest unoccupied) – HBMO; <sup>б</sup> приведены одноэлектронные переходы с вкладом более 10%

О–Н-связи передается через метиленовую группу. Необходимы дополнительные исследования для выявления причин влияния удаленного заместителя на фотофизические и фотохимические свойства SBQ.

Как видно из данных таб. 3, для исследованных стирилбензохинолинов в протонированной форме сумма ( $\varphi_{fl} + 2\varphi_{tc}$ ) > 1, а также сумма ( $\varphi_{tc} + + \varphi_{ct}$ ) > 1. При диабатическом механизме это возможно только в том случае, если форма S<sub>1</sub>-ППЭ изменяется таким образом, что ФИ в направлениях *транс*  $\rightarrow$  *цис* и *цис*  $\rightarrow$  *транс* происходит не через единый глобальный минимум, а разными путями: в направлении *транс*  $\rightarrow$  *цис* минимум сдвинут в сторону *цис*-изомера так, что  $\alpha > 0.5$ , а в направлении цис  $\rightarrow$  *транс* минимум сдвинут в сторону *транс*-изомера так, что  $\alpha < 0.5$ . Кроме того, изменение формы S<sub>1</sub>-ППЭ может приводить к появлению дополнительных конических пересечений, а также адиабатических каналов реакции [3, 23].

Отметим, что для ряда производных SBQ, кроме ФИ, наблюдаются побочные реакции с квантовыми выходами на два порядка меньшими, чем для ФИ. Эти реакции могут протекать в обоих изомерах, например, такие реакции, как фотоприсоединение растворителя и фотовосстановление [21], или только в *цис*-изомере, как реакция фотоциклизации. Нельзя исключить, что побочные реакции с небольшими квантовыми выходами возможны и в тех производных SBQ, в кото-

**Таблица 3.** Квантовые выходы флуоресценции ( $\phi_{fl}$ ) *транс*-изомеров, *транс-цис* ( $\phi_{tc}$ ) и *цис-транс* ( $\phi_{ct}$ ) фотоизомеризации стирилбензохинолинов

Соединение	$\phi_{\rm fl}$	$\phi_{tc}$	$\phi_{ct}$	Ссылка
SBQ	0.74	0.19	0.38	[1]
2MSBQ <sup>a</sup>	0.084	0.39	0.44	Эта работа
3MSBQ <sup>a</sup>	0.67	0.26	0.33	[2]
4MSBQ	0.043	0.52	0.43	[2]
4MMSBQ	0.54	0.20	0.47	Эта работа
4HMSBQ	0.37	0.32	0.66	[14]
SBQ · HCl	0.09	0.44	0.47	[1]
2MSBQ · HCl	0.020	0.79	0.71	Эта работа
4MMSBQ · HCl	0.036	0.70	0.57	Эта работа

<sup>а</sup> Наблюдаются побочные реакции с квантовыми выходами <0.01.

рых они пока не зафиксированы, поскольку не проявляются при непродолжительном облучении на фоне быстрой реакции ФИ.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из новых исследованных производных SBQ только 4MMSBQ является одновременно хорошим люминофором и фотохромом с квантовыми выходами  $\phi > 0.1$ . Для 2MSBQ  $\phi_{fl}$ немного меньше 0.1, кроме того, при длительном облучении этого соединения обнаружена побочная реакция внутримолекулярной фотоциклизации *цис*-изомера, эффективный квантовый выход которой на два порядка меньше, чем  $\phi_{cl}$ . При сравнении полученных данных с исследованными ранее производными SBQ обнаружены интересные эффекты заместителей, которые можно объяснить в рамках диабатического механизма фотоизомеризации.

В протонированной форме (гидрохлориды) оба соединения имеют батохромно сдвинутые спектры поглощения и флуоресценции и являются хорошими фотохромами, т.к. подвергаются только ФИ с квантовыми выходами  $\varphi_{tc}$ ,  $\varphi_{ct} > 0.5$ , однако слабыми флуорофорами с  $\varphi_{fl} < 0.1$ .

Квантовохимические расчеты по теории функционала плотности (DFT) методом B3LYP/6-31G\* для структуры соединений и методом TD-B3LYP/ 6-31G\* для спектров поглощения и анализ переходов между молекулярными орбиталями позволили объяснить наблюдаемые различия в спектральных свойствах 2MSBQ и 4MMSBQ.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19119070790003-7 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-03-00789).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Будыка М.Ф., Ли В.М., Поташова Н.И. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. С. 196.
- Будыка М.Ф., Ли В.М., Гавришова Т.Н., Поташова Н.И. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. С. 177.
- 3. *Будыка М.Ф.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 477.
- Wysocki L.M., Grimm J.B., Tkachuk A.N., Brown T.A., Betzig E., Lavis L.D. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011.V. 50. P. 11206.
- Lavoie-Cardinal F., Jensen N.A., Westphal V., Stiel A.C., Chmyrov A., Bierwagen J., Testa I., Jakobs S., Hell S.W. // Chem. Phys. Chem. 2014. V. 15. P. 655.
- 6. Moerner W.E. // J. Microscopy. 2012. V. 246. P. 213.
- 7. Szacilowski K. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 3481.
- Будыка М.Ф. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. С. 154.
- 9. Gust D., Andreasson J., Pischel U., Moore T.A., Moore A.L. // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 1947.
- 10. Budyka M.F., Potashova N.I., Gavrishova T.N., Li V.M. // Nanotechnol. Russ. 2012. V. 7. P. 280.
- 11. Будыка М.Ф. // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 181.
- 12. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Potashova N.I. // Chemistry Select. 2016. V. 1. P. 36.
- Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 216.
- 14. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Potashova N.I., Li V.M. // ChemistrySelect. 2018. V. 3. P. 10651.
- Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Федулова Ю.А. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 206.
- 16. Ли В.М., Гавришова Т.Н., Будыка М.Ф. // ЖОрХ. 2012. Т. 48. С. 826.
- Kozlovski V.I., Brusov V.S., Sulimenkov I.V., Pikhtelev A.R., Dodonov A.F. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2004. V. 18. P. 780.
- 18. Becker H.D. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 145.
- Gaussian 09, Revision D.01 // M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- 20. *Gade R., Porada T.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1997. V. 107. P. 27.
- 21. Будыка М.Ф., Ли В.М., Гавришова Т.Н., Поташова Н.И. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. С. 185.
- 22. *Mallory F.B., Rudolph M.J., Oh S.M.* // J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 4619.
- 23. Kitzig S., Thilemann M., Cordes T., Rick-Braun K. // ChemPhysChem. 2016. V. 17. P. 1252.