

*Посвящается нашему Учителю
академику РАН В. И. Минкину
в связи с 70-летием*

Б. С. Лукьянов, М. Б. Лукьянова

СПИРОПИРАНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

(ОБЗОР)

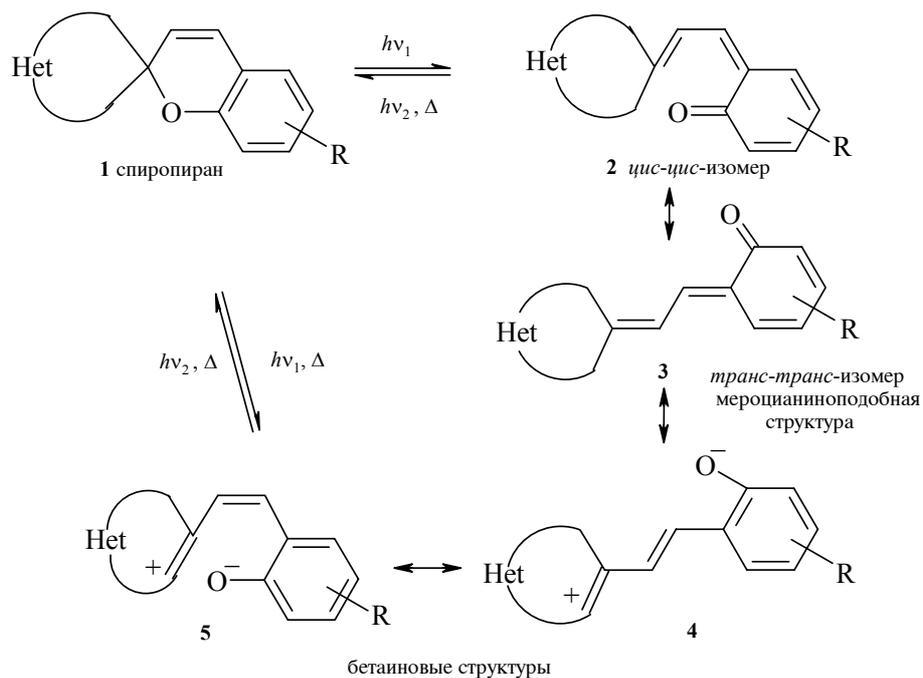
Систематизированы и проанализированы литературные данные по синтезу и модификации структуры спиропиранов и бисспиропиранов, получению гетероаналогов спиропиранов. Рассмотрены химические свойства спиропиранов, в том числе комплексообразование открытоцепочных изомеров и циклических форм. Особое внимание уделено проявлению спиропиранами фотохромных свойств на поверхности раздела фаз.

Ключевые слова: бисспиропираны, светочувствительные материалы, спиропираны, фотохромизм.

В последние годы интенсивно развивается ряд научно-технических направлений, в рамках которых разрабатываются новые бессеребряные светочувствительные материалы. Это вызвано многими причинами, в том числе и тем, что потребление серебра для технических целей во всем мире возрастает с одновременно наметившейся тенденцией к заметному отставанию роста его добычи вследствие истощения мировых запасов. Все большее применение находят фотохромные материалы, способные обратимо изменять окраску под действием активирующего излучения различного спектрального состава. Важнейшим классом органических фотохромов являются в настоящее время спиропираны **1**, способные образовывать под действием УФ света окрашенные хиноидно-бетаиновые структуры **2–5**, обратимая перегруппировка которых в исходную спироформу происходит под действием видимого света или спонтанно.

Широкий интерес к спиропиранам, известным с начала XX в. [1], проявился с середины 20-х гг., когда были обнаружены их обратимые термохромные свойства [2–4], и сильно возрос после того, как стали известны их фотохромные свойства [5]. В имеющихся обзорах и монографиях [6–16] обобщены и систематизированы результаты исследований по изучению строения и свойств спиропиранов в основном до 1980 года, которые были частично дополнены более поздними результатами [17, 18].

В настоящем обзоре подробно рассмотрены основные способы получения спиропиранов и некоторые новые аспекты их модификации, а также неординарные химические и фотохромные свойства и возможности практического применения.

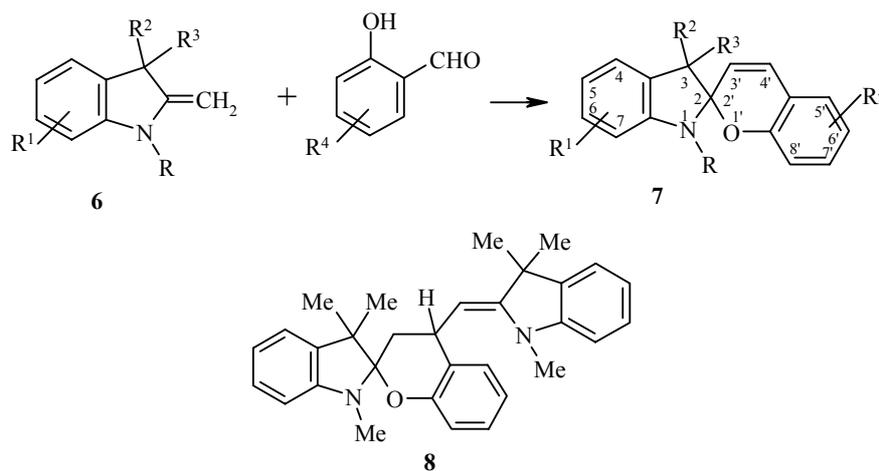


1. Синтез и модификация структуры спиропиранов

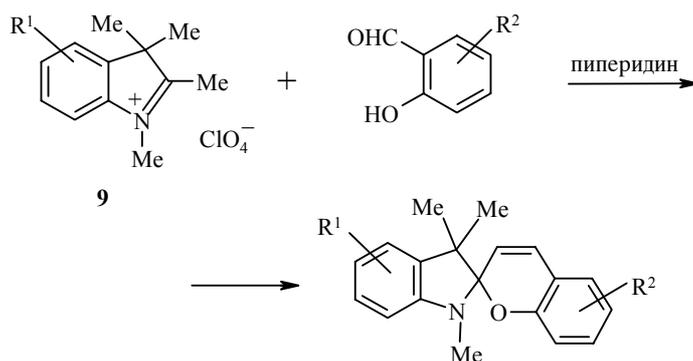
Стандартные методы синтеза спиропиранов остаются практически неизменными и могут быть разделены на две основные группы: 1) конденсация метиленовых оснований (или их предшественников) с *о*-гидроксиароматическими альдегидами и 2) конденсация *о*-гидроксиароматических альдегидов с солями гетероциклических катионов, содержащих активные метиленовые группы, выделение промежуточных стирильных солей и последующее отщепление элементов кислоты.

1.1. Получение спиропиранов конденсацией метиленовых оснований с *о*-гидроксиароматическими альдегидами

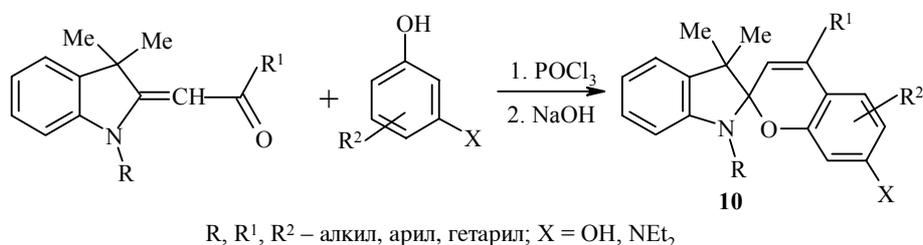
Этот метод характерен для синтеза спиропиранов индолинового ряда 7, методика получения которых остается практически неизменной со времени классической работы Вицингера [19] – кипячение метиленовых оснований азотистых гетероциклов (для спиропиранов индолинового ряда – основания Фишера 6) и *о*-гидроксиароматических альдегидов в подходящих растворителях (чаще всего в спирте). В некоторых случаях удобно проводить эту реакцию в ДМФА [20]. Однако эта реакция в предполагаемом варианте нередко приводит к побочным продуктам типа 8, механизм образования которых подробно обсужден в обзоре [14].



Для уменьшения выхода побочного "диконденсированного" продукта реакции рекомендуется применять вместо метиленового основания соответствующую четвертичную соль индолинилия **9** в смеси с эквимольным количеством органического основания (чаще всего пиперидина).

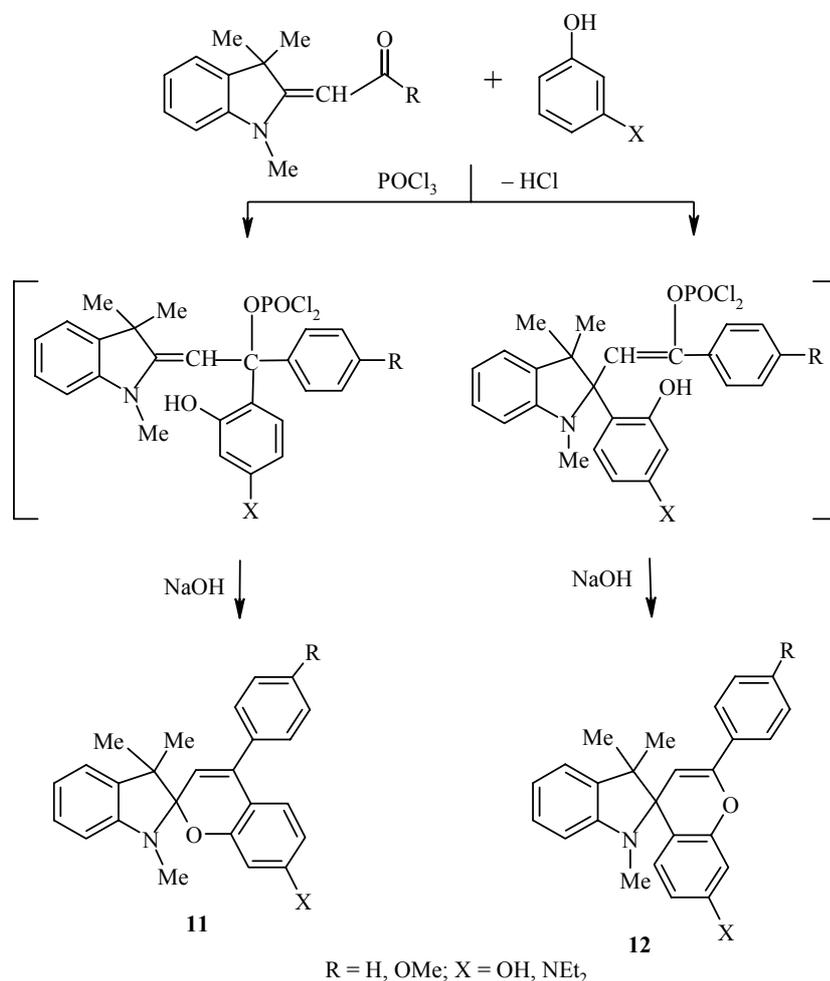


Большое количество индолиноспирохроменов получено реакцией конденсации индолиновых оснований или их солей с *o*-гидроксиароматическими альдегидами [20], однако получить спиропираны индолинового ряда типа **10**, содержащие заместители в положении 4', удалось лишь по следующей схеме [21–23]:

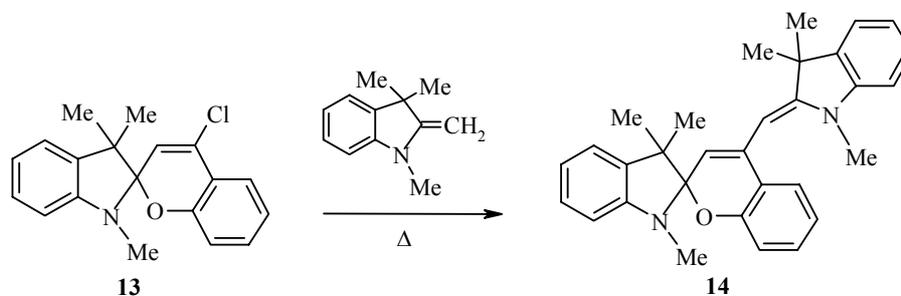


Изучение этой реакции на примере производных резорцина показало,

что вследствие наличия в ацильных производных оснований Фишера двух реакционных центров образуется смесь [2Н–1] **11** и [4Н–1] **12** бензопиранов, соотношение между которыми зависит от природы растворителя и заместителя X [24].

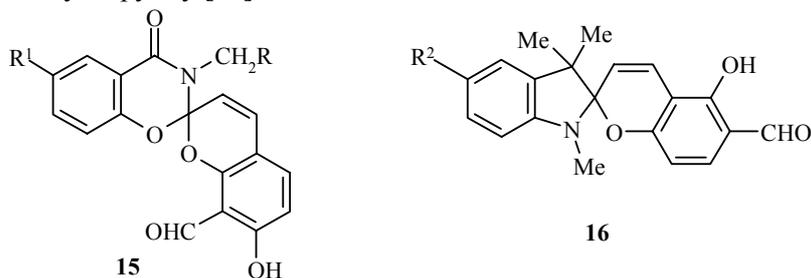


Реакцией 3-(R-2-гидроксифенилиден)-1,3,3-триметилиндолинов с хлор-оксидом фосфора удается получить 4'-Cl замещенные индолиноспиропираны **13**, нагревание которых с основанием Фишера приводит к структурам **14**, содержащим в положении 4' индолининовый остаток [25].

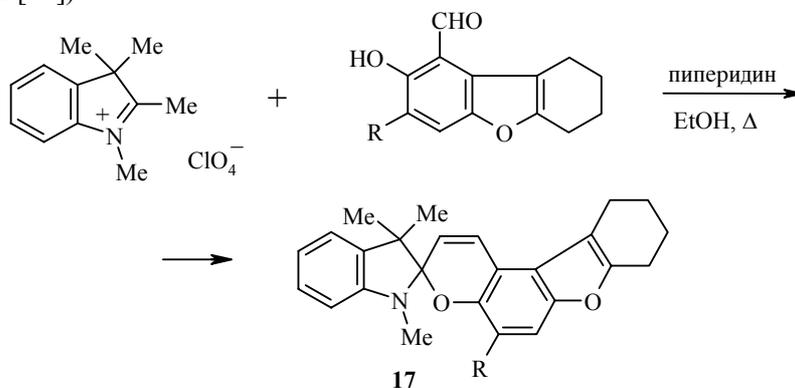


Разработка эффективных методов синтеза некоторых *o*-гидроксиароматических альдегидов позволила получить новые фотохромные индолиновые спиропираны, содержащие в пирановой части формильные [26], бензоильные, карбоксильные, гидроксиметильные, алкильные, нитро- [27], галогенные [28] заместители и нетрадиционные π -акцепторные заместители [29]. Удалось получить также спиропираны, проявляющие свойства жидких кристаллов [30], оптически активные спиропираны, содержащие толановый заместитель [31], а также спиропираны, содержащие фуллереновый фрагмент [32].

Получены спиропираны бензоксазинонового **15** и индолинового **16** рядов на основе 2,4-дигидроксиизофталового альдегида, содержащие в бензоядре [2H]хроменового фрагмента *орто*-расположенные гидроксигруппы и формильную группу [33].

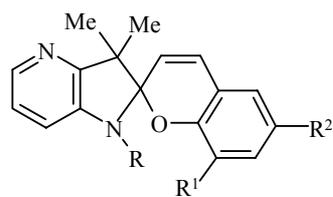


Синтезированы новые индолинспирохромены **17**, содержащие конденсированный фурановый фрагмент – своеобразный аналог π -донорного заместителя в положении 6' хроменовой части молекулы (R = H [34], R = Br [35]).

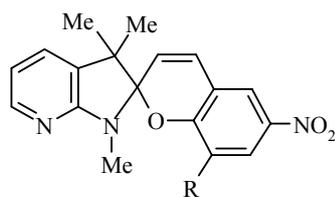


Использование новых аналогов 1,3,3-замещенных 2-метилениндолинов позволило получить спиропираны с алкильными, бензильными, циклогексильными [36], гликозидными [37] группами, а также заместителями, содержащими краун-эфирные компоненты при атоме азота [38].

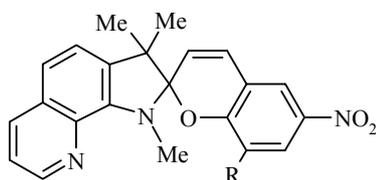
Аналогично были получены спиропираны **18–21**, содержащие конденсированный пиридиновый фрагмент [39–41], однако синтез первых спиропиранов на основе тиено[3,2-*b*]пиррола **22** удалось осуществить лишь в 2003 г. [42].



18

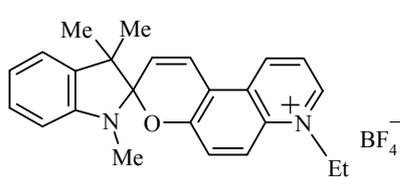


19

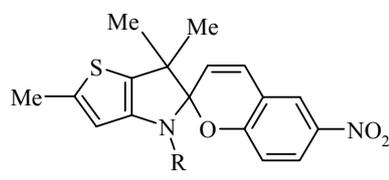


20

18 R = Me, Et, R¹, R² = H, NO₂, Hal; 19 R = H, OMe, Br; 20 R = H, Me, Br

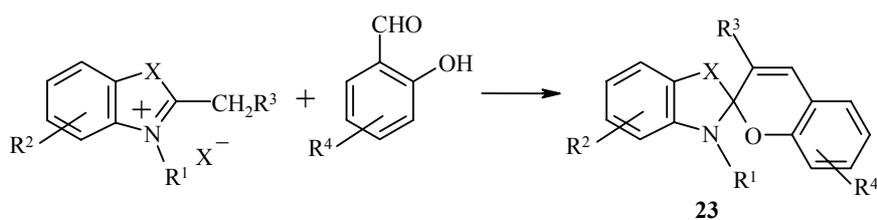


21



22

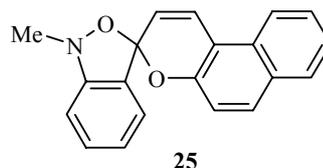
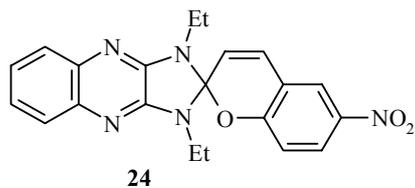
Спиропираны общей формулы **23** (X = O [43], X = S [44], X = Se [45], X = NR [46]) получены кипячением соответствующих бензозольевых солей с *o*-гидроксиароматическими альдегидами в присутствии пиперидина или пиридина.



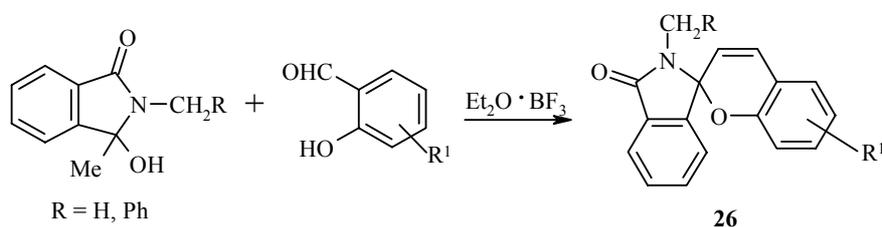
23

Литературные данные по механизму образования этих спиропиранов и влиянию среды, растворителя, природы аниона X⁻ четвертичной соли и заместителей на их выходы подробно проанализированы в обзоре [14].

Спиропираны **24** на основе имидазохиноксалина [47] и спиропираны бензизоксазолинового ряда **25** [48] дополняют группу бензозольевых спиропиранов.

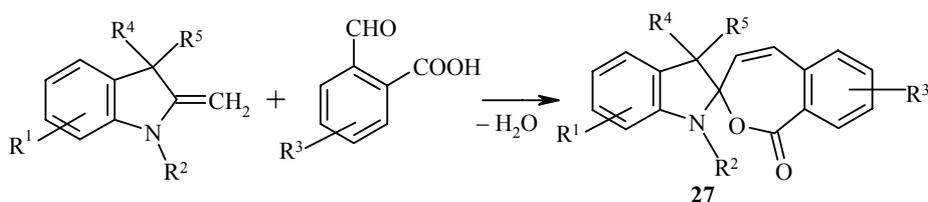


Оригинальный одностадийный способ получения азаиндановых спиропиранов **26** конденсацией в диэтиленгликоле замещенных салициловых альдегидов с 1-гидрокси-1-метилизоиндолин-3-оном – своеобразным прекурсором соответствующих метиленовых оснований – был разработан с использованием в качестве катализаторов комплексных соединений бора [49].

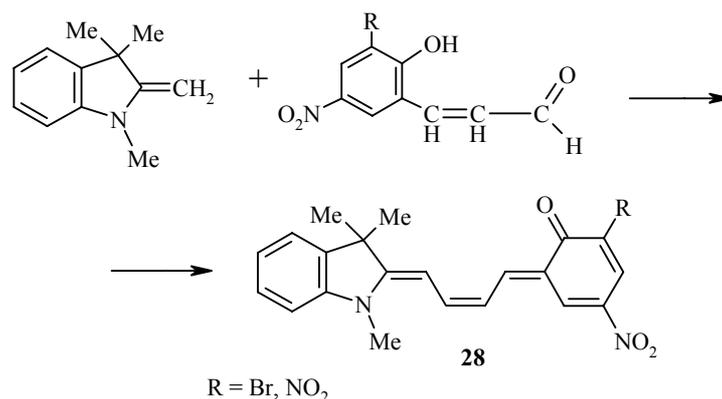


В обзоре [14] обобщены работы по синтезу спиропиранов на основе 6-членных азотистых гетероциклов с одним атомом азота. Получены спиропираны хинолинового, изохинолинового, 3,4-дигидроизохинолинового рядов, а также их бензаннелированные аналоги – спиропираны фенантридинового, акридинового и диазапиренового рядов.

Попытки модификации структуры индолиновых спиропиранов синтезом соединений, содержащих вместо 6-членного пиранового кольца 7-членный цикл, привели к спирооксепинонам **27** [50], однако оказались безуспешными при использовании 8-гидрокси-1-нафталальдегида с целью получения производного без карбонильной группы.

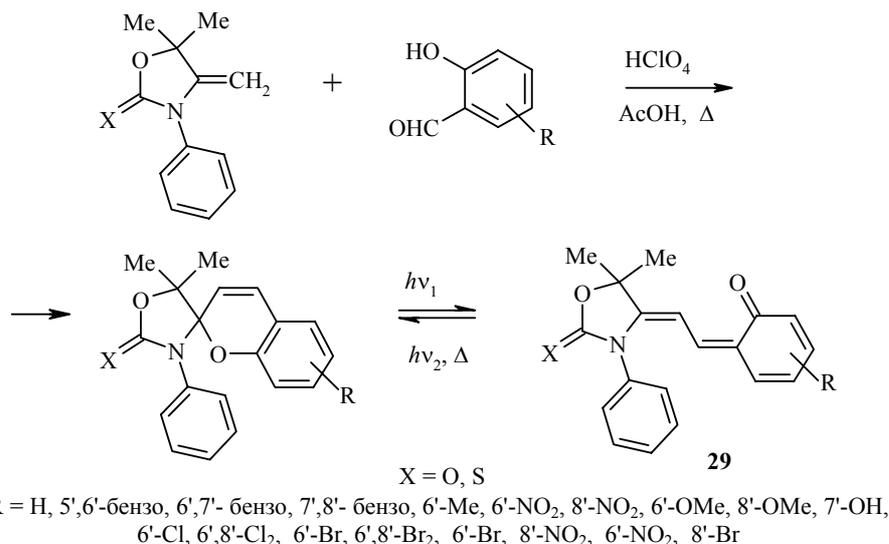


Получить соединения, содержащие 8-членный оксаиноновый цикл, не удалось ни при реакции винилогов основания Фишера с салициловыми альдегидами, ни при взаимодействии основания Фишера с *o*-гидрокси-коричными альдегидами [51–53]; в редких случаях могут быть получены лишь открытые формы спирооксаинонов **28** [54].



Ранее редко встречавшийся класс спиропиранов – производные моноядерных гетероциклов [55, 56] – был значительно расширен благодаря циклу работ [57–60] по синтезам спиропиранов на основе насыщенных азагетероциклов.

Конденсацией устойчивых метиленовых оснований 5,5-диметил-4-метилен-2-оксо(тио)-3-фенил-1,3-оксазолидинов с *o*-гидроксиароматическими альдегидами в уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты удалось получить соответствующие фотохромные спиропираны **29** с выходами 60–70% [61–63]

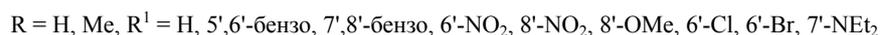
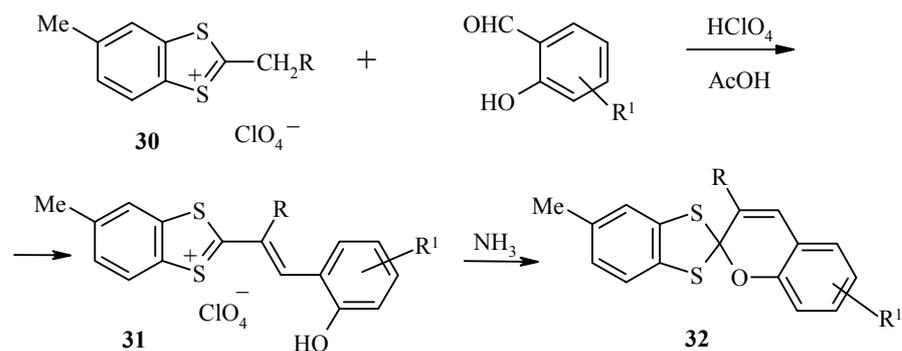


1.2. Получение спиропиранов конденсацией *o*-гидроксиароматических альдегидов с солями гетероциклических катионов, содержащих активные метиленовые группы, выделение промежуточных стирильных солей и последующее отщепление элементов кислоты

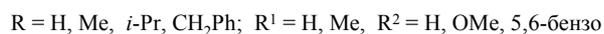
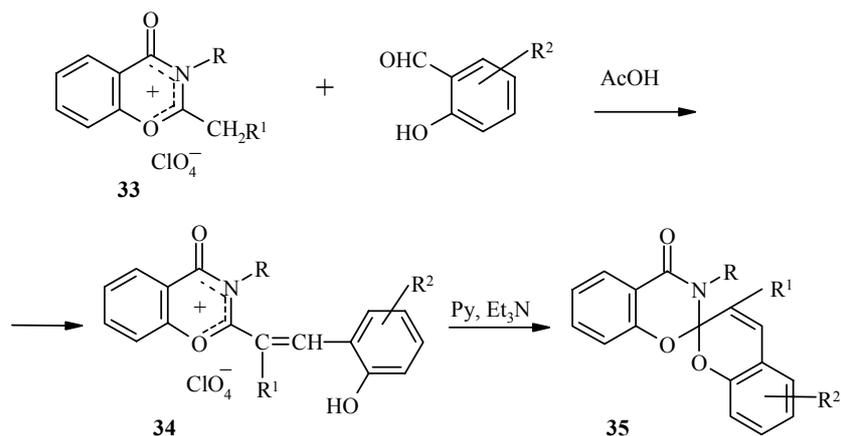
Стандартной процедурой в этом случае является конденсация *o*-гидроксиароматических альдегидов с солями гетероциклических катионов и последующее отщепление элементов кислоты от полученной стирильной соли органическими основаниями – газообразным аммиаком или аминами.

Аналогичным образом конденсацией перхлоратов 2,5-диметил-

и 5-метилбензо-2-этил-1,3-дитиолия **30** с замещенными ароматическими *o*-гидроксибенз(нафт)альдегидами при нагревании 5–10 мин в уксусной кислоте при 90–100 °С с каталитическим количеством хлорной кислоты (с выделением стирильной соли **31**) был проведен синтез спиропиранов общего вида **32** [64]. Стирильные производные **31**, полученные с выходом 60–80%, представляют собой темноокрашенные кристаллические вещества. Отщепление от них элементов хлорной кислоты, приводящее к спиропиранам **32**, с наибольшими выходами происходит при обработке производных **31** эфирным или бензольным раствором сухого аммиака.



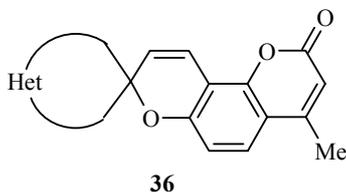
Научным коллективом Ростовского государственного университета была разработана оригинальная двухстадийная методика синтеза спиропиранов ряда безоксазинона с препаративным выделением стирильной соли **34**, *транс*-строение винильного фрагмента которой доказано методом спектроскопии ЯМР ¹H. Последующее отщепление от соединений **34** элементов хлорной кислоты третичными аминами (триэтиламином или пиридином) приводит к спиропиранам **35** [65].



Выбор третичных аминов для отщепления элементов хлорной кислоты был обусловлен высокой реакционной способностью катиона бензоксази-

нония по отношению к аммиаку, первичным и вторичным аминам [66].

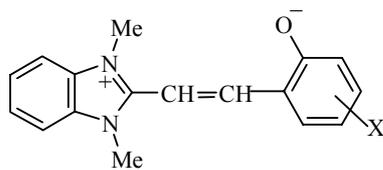
Комбинацией всех вышеперечисленных вариантов синтеза получены спиропираны кумаринового ряда **36** при использовании в качестве альдегидной компоненты 7-гидрокси-4-метил-8-формилкумарина [67].



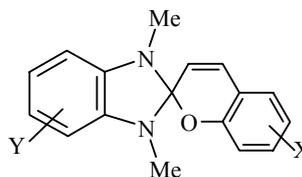
36

Het = 1-алкил-3,3-триметилиндолил; 5,5-диметил-2-оксо-3-фенилксазолиденил; 3,3-диметил-2-оксаинденил; 3-метил-2Н-1-бензопиренил; 3-метил-2Н-1-[2,1-а]-нафтопиренил; 1,3-дитиоленил; 5-метилбензо-1,3-дитиоленил

Иногда вместо ожидаемых спиропиранов были получены лишь ангидрооснования **37** [46, 68] что, по мнению авторов, связано с низкой электрофильностью мезоуглеродного атома имидазольного цикла [46]. Увеличение ее путем введения π-акцепторных заместителей в бензольное ядро бензимидазольного фрагмента приводит к устойчивости спиропирановых структур **38** даже при отсутствии заместителей в положении 3'. При этом образовавшиеся ангидрооснования **37** превращаются в спиропирановые структуры **38** при кипячении их в апротонных растворителях [46].



37



38

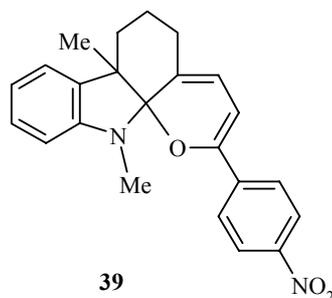
37 X = H, 5-NO₂, 3,5-Br₂, 5,6-бензо; **38** X = H, Y = 5-NO₂; X = H, Y = 5,6-(NO₂)₂; X = 6'-OMe, Y = 5,6-(NO₂)₂

Квантовохимический подход к проблемам прогнозирования устойчивости спиропирановых структур и смещению равновесия мероцианин ↔ спиропиран в ту или иную сторону был применен на основе методов МО в приближении ССП МО ППП для широкого круга гетероциклов и спиропиранов. Согласно полученным данным, можно ожидать преобладания спиропирановых структур при значении энергии анионной локализации гетероциклических катионов $L^-_{\alpha} \leq 6.19$ эВ, а мероцианиновых – при $L^-_{\alpha} > 6.39$ эВ. Проанализировано влияние заместителей в бензопирановой части и, в частности, показано, что 6,7-бензоаннелированные производные являются системами, наиболее устойчивыми в спиропирановой форме [69].

Если достаточно легко удается получить спиропираны – производные моноядерных гетероциклов [55–60], то получить "моноциклические" спиро соединения другого типа – спиро[2Н]пирана – долгое время не уда-

валось ввиду их склонности существовать в мероцианиновой форме [70].

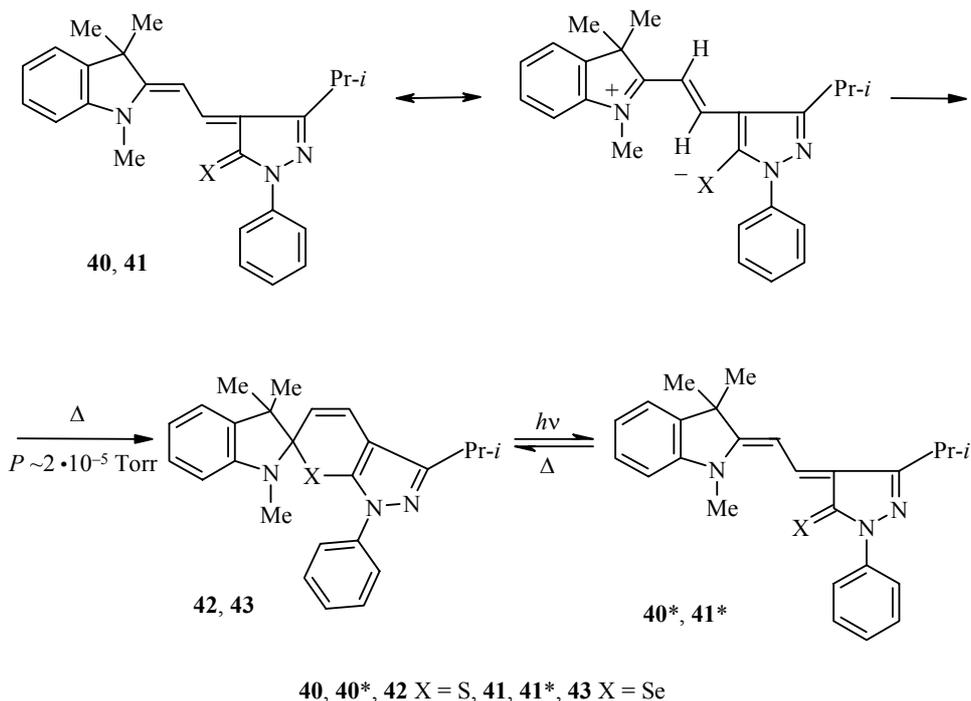
Лишь путем удачного подбора структурных факторов, стабилизирующих спироформу, недавно удалось синтезировать индолиновое производное **39**. Отсутствие у этого соединения фотохромных свойств явилось основанием для вывода о том, что сочленение пиранового кольца с ароматическими – необходимое условие проявления фотохромизма [71].



Преодолеть трудности, возникающие при образовании в процессе синтеза спиропиранов их ангидрооснований, удастся при использовании изомеризации мероцианиновых структур в спиропирановые в процессе термического вакуумного напыления мероцианинов на твердую подложку (кварц, стекло, пластины KBr) [72]. Образующаяся при этом процессе (температура нагрева испарителя 450 °С) полидисперсная пленка бесцветна и содержит циклическую 2H-тиа(селена)пирановую форму [73].

Разработанный в Научно-исследовательском институте физической и органической химии Ростовского государственного университета метод "твердофазного" синтеза спиросоединений позволяет получать спиросоединения в тех случаях, когда энергия основного состояния мероцианинового изомера ниже, чем у циклического, и стандартные методы получения оказываются безуспешными. Таким образом удастся синтезировать устойчивые "моноциклические" аналоги спиро[2H]пиранов [74, 75].

Получить 1',3',3'-триметилспиро[2H-1-(фенил-3-изопропилпиразоло)-[4,5-*e*]тиапиран-2,2'-индолин] (**42**) и 1',3',3'-триметилспиро[2H-1-(фенил-3-изопропилпиразоло)[4,5-*e*]селенапиран-2,2'-индолин] (**43**) обычными методами (кипячением в апротонных растворителях по аналогии с циклизацией мероцианинов бензимидазольного ряда [68]) не удалось. Циклизация происходит лишь в условиях термического вакуумного напыления соответствующего мероцианина 5-изопропил-2-фенил-4-[2-(1,3,3-триметил-1,3-дигидроиндол-2-илиден)этилиден]-2,4-дигидропиразол-3-тиона (**40**) или 5-изопропил-2-фенил-4-[2-(1,3,3-триметил-1,3-дигидроиндол-2-илиден)этилиден]-2,4-дигидропиразол-3-селенона (**41**) на охлаждаемую поверхность [73–75].

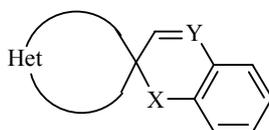


При этом "открытая" мероцианиновая форма полностью превращается в "закрытую" спиропирановую. Предложенный метод открывает возможность получения спиро соединений для тех случаев, когда энергия основного состояния открытоцепочного изомера ниже, чем у циклического изомера.

При УФ облучении соединение **42** превращается в "активированную" открытую форму **40***, которая в условиях обратной темновой реакции может быть превращена в соединение **42**.

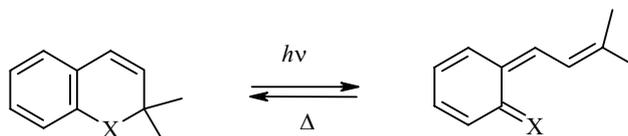
2. Получение гетероаналогов спиропиранов

В настоящее время известны гетероаналоги спиропиранов общей формулой



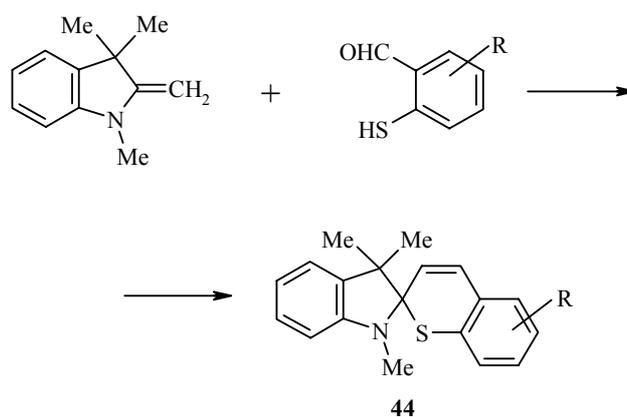
– спирооксазины ($X = O$, $Y = N$) и изолиги спиропиранов ($X = O$, $Y = C$) – спиротиа(селена)пираны ($X = S, Se$, $Y = C$). В настоящем обзоре мы более подробно остановимся на спиротиа(селена)пиранах. Интерес к подобным

соединениям связан прежде всего с тем, что при изучении фотохромных свойств [2H]хроменов (X = O) и их изомеров – [2H]тиахроменов (X = S) и [2H]селенахроменов (X = Se) было показано, что замена кислорода на серу и селен вызывает сильный батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения открытой фотоиндуцированной формы.



При сравнительном изучении спектров поглощения хроменов [76], тиахроменов [77], селенахроменов [78] до и после стационарного облучения в течение 25 мин светом с λ_{\max} 313 нм при 77 К в стеклющемся растворителе (изопентан–2-пропанол, 5:2) при $c \sim 10^{-4}$ М, $l = 1$ см показано, что варьирование гетероатома мало влияет на спектры поглощения бесцветных циклических форм, однако у окрашенных фотоиндуцированных форм переход от О к S приводит к батохромному сдвигу до 100 нм. Длинноволновая полоса в спектре поглощения фотоиндуцированной формы селенахромена находится в области 660 нм и сдвинута сильно батохромно относительно соответствующей полосы поглощения в спектре тиахромена (570 нм), и тем более в спектре поглощения хромена (470 нм).

Тиаспиропираны **44** – гетероаналоги индолиноспирохроменов, в которых кислород в пирановом кольце замещен на серу, получают кипячением оснований Фишера и тиосалициловых альдегидов в метаноле [79, 80]. Эти соединения обладают сильным батохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения окрашенной формы по сравнению с кислородсодержащими аналогами.

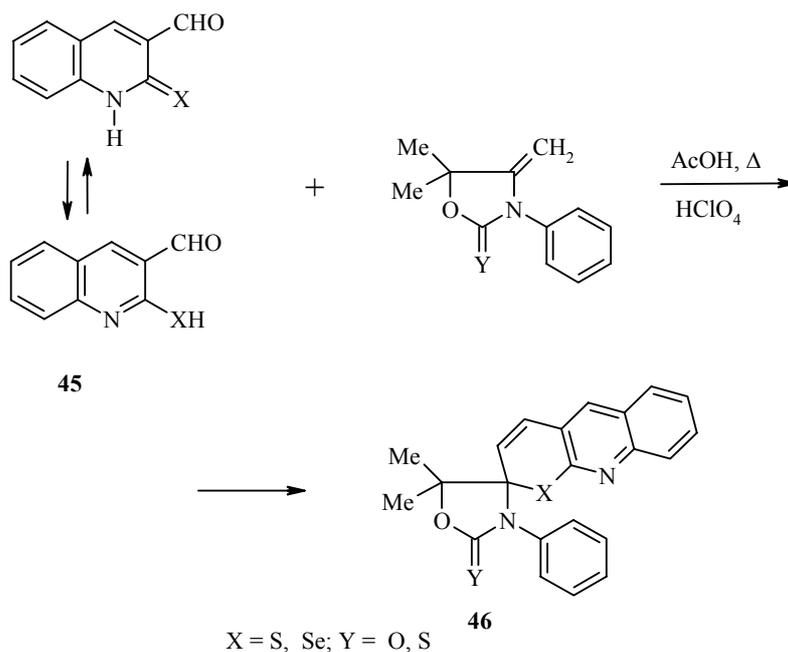


Был разработан метод получения тиаспиропиранов **44** кипячением

в этаноле четвертичных солей индоленилия, тиосалициловых альдегидов и пиперидина [81].

Получение спироселенапиранов затруднено из-за отсутствия устойчивых селенасалициловых альдегидов, но, тем не менее, оказалось возможным при использовании в качестве альдегидной компоненты 3-формил-2-(1H)хинолинселенона (**45**, X = Se) [82].

Аналогично были получены также и спиротиапираны **46** (X = S), содержащие конденсированный хинолиновый фрагмент [83].



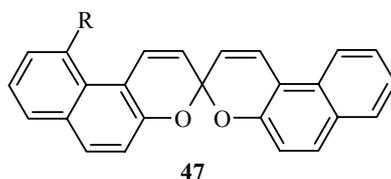
Накопленный синтетический и теоретический опыт, а также все возрастающие технические требования к спиропиранам (батохромный сдвиг полосы поглощения открытой формы и увеличения времени жизни окрашенной формы) побудили ученых к синтезу структур, содержащих более чем один фотохромный центр, так как, согласно теории сопряженных хромофоров, ожидается улучшение спектральных характеристик.

За последние десятилетия был синтезирован ряд бисспиропиранов и соединений, содержащих более одного спироциклического центра, но попытка серьезного обобщения полученных результатов не была предпринята.

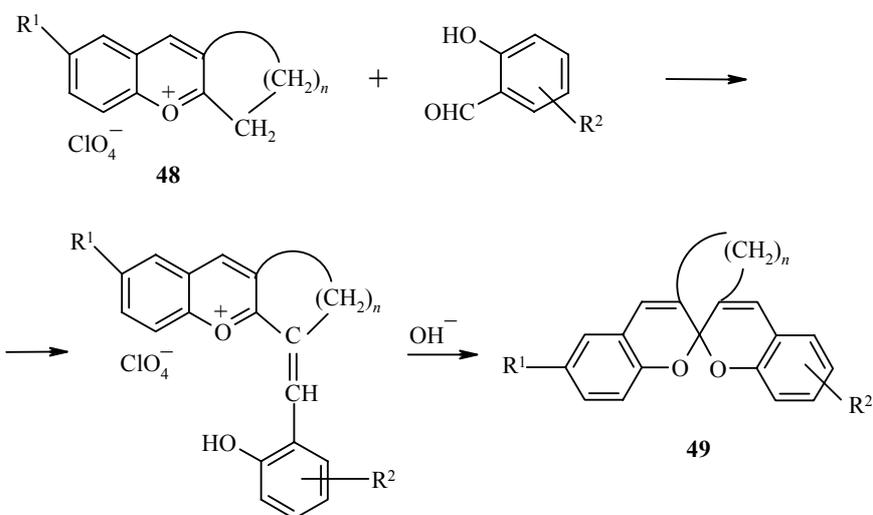
3. Синтез и свойства бисспиропиранов

Бисспиропираны представляют особый интерес в связи с тем, что при возможном раскрытии одновременно двух пирановых фрагментов цепь сопряжения значительно увеличивается и максимум полосы поглощения фотоиндуцированной формы должен испытывать сильный батохромный сдвиг. Классический метод синтеза спиробипиранов конденсацией ароматических *o*-гидроксиальдегидов с кетонами был усовершенствован в последние годы как в одностадийной, так и в двухстадийной (с промежуточным выделением *o*-гидроксистирилпирилеевой соли) модификациях.

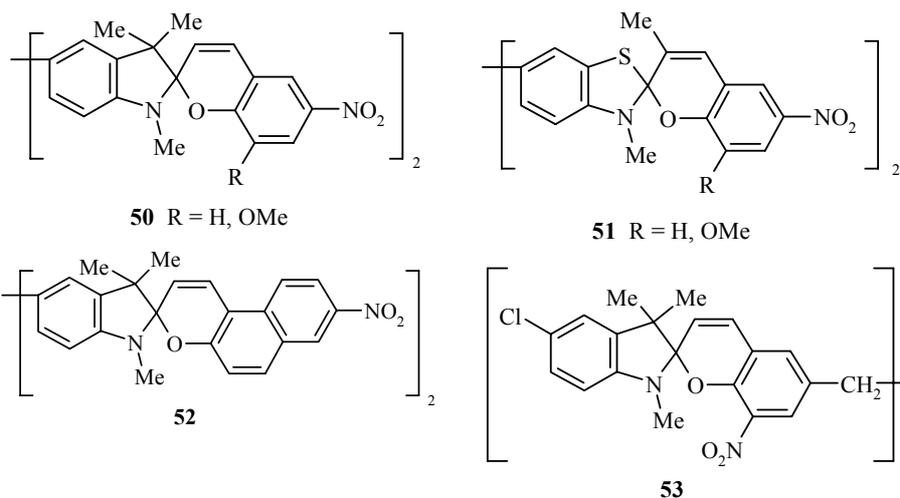
Типичные представители бисспиросистемы – спиродинафтопираны **47** [19, 84], в которых два нафтопирановых фрагмента соединены через спироуглеродный атом.



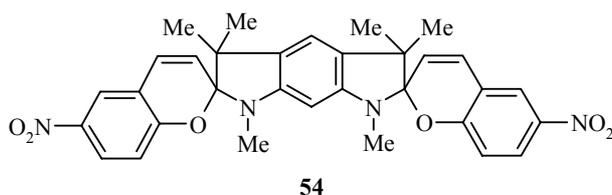
Исходя из пирилеевой соли **48** был получен интересный аналог спиродинафтопиранов **49**, метод синтеза которого предоставляет возможность получения несимметричных бисспиропиранов [85].



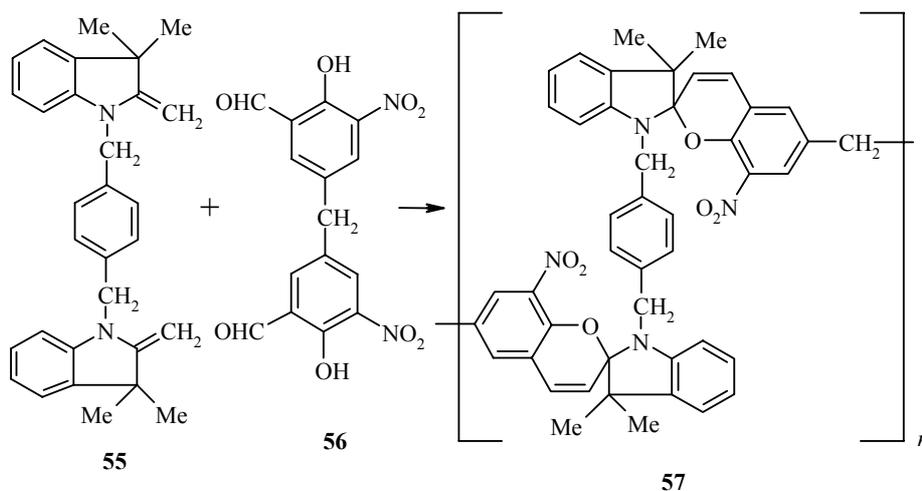
Были получены бисспиропираны, в которых два спиропирановых фрагмента соединены между собой простой σ -связью по гетареновому **50–52** или по бензопирановому **53** компоненту [86].



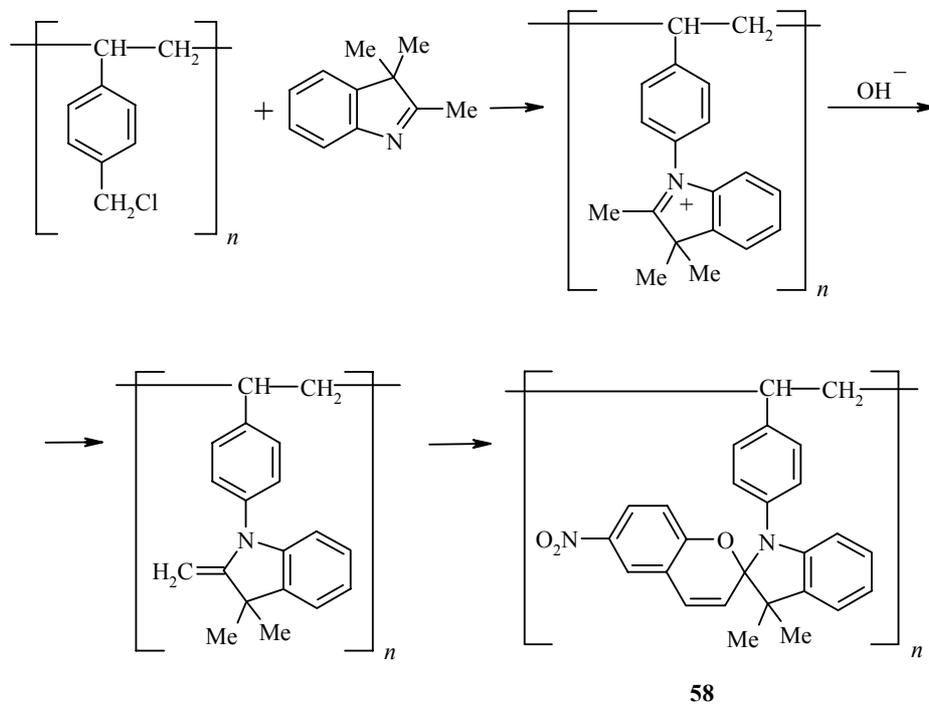
Известен спиробипиран **54**, при синтезе которого использовали производное гексагидропирроло[3,2-*f*]индола, причем полоса поглощения открытой формы 598 нм говорит о том, что раскрывается только один цикл [87].



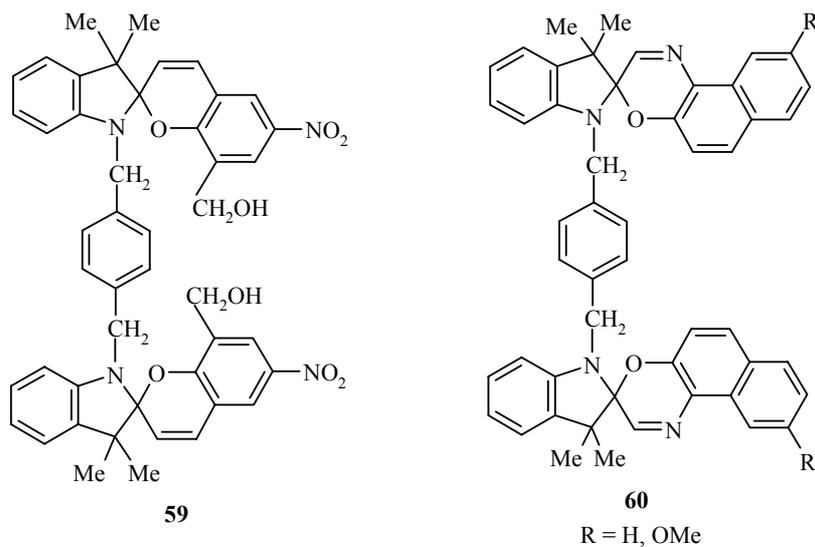
Между двумя бифункциональными партнерами – бис-2-метилениндолином **55** и биссалициловым альдегидом **56** может протекать реакция поликонденсации, приводящая к фотохромному полимеру **57**, содержащему спиропирановые звенья [88].



Фотохромный полимер **58**, содержащий спиропирановые звенья, можно получить, используя и другой синтетический принцип – модификацию заместителей в полимерной цепи с помощью реакций, приводящих к образованию спиропирановой структуры [89].

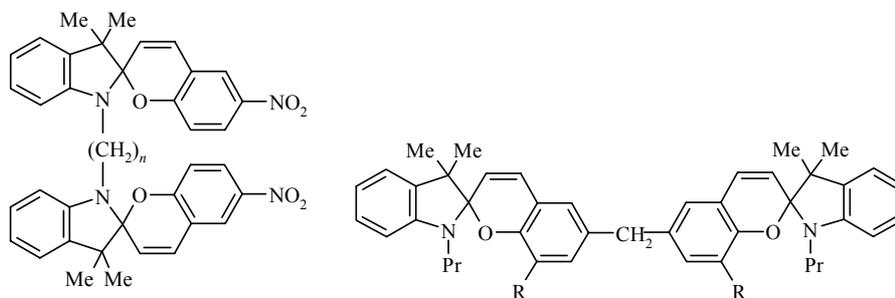


При использовании бис-2-метилениндолина были получены бисспиропираны **59** и их гетероаналоги – спирооксазины **60** [90].



Исследования фотохромных свойств полученных соединений показали незначительные различия между моно- и бисспиропиранами. Полосы поглощения открытых форм лежат в области 580–600 нм, что говорит о раскрытии только одного цикла.

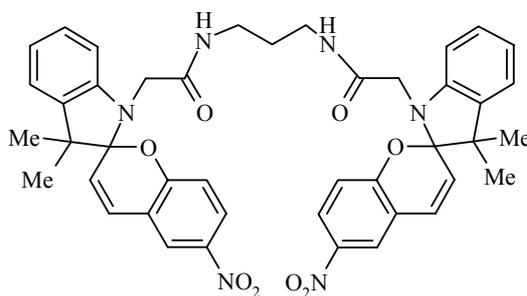
Аналогичным образом были получены бисспиропираны **61** и **62** [91].



61 $n = 2, 4, 6$

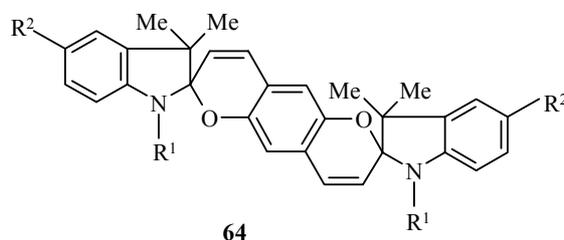
62 $R = H, NO_2$

Бисспиропиран **63** был получен конденсацией смеси 2 моль 1,2,3,3-триметилиндолиния, 1 моль 1,3-бисхлороацетида и 2 моль NaI с 2 моль 5-нитросалицилового альдегида. Причем, как утверждают авторы [92], при образовании комплексов с кальцием и магнием происходит раскрытие обоих спироциклов.



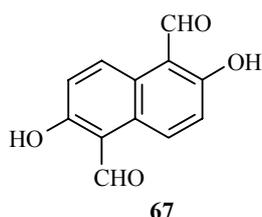
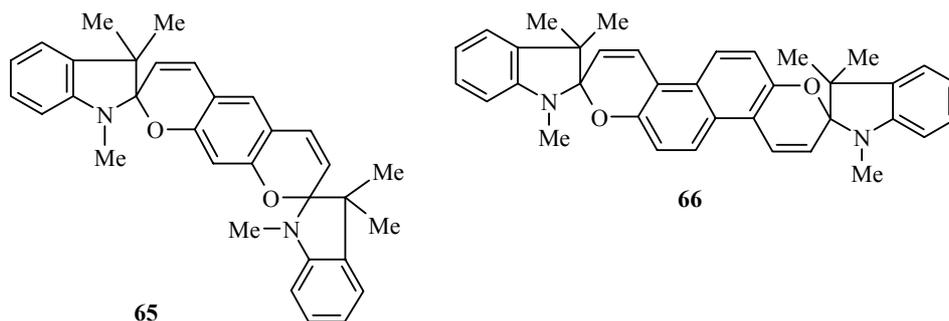
63

Известны симметричные индолиновые бисспиропираны **64–66**, спироциклические центры которых соединены между собой через ароматическую систему сопряженных связей [86].



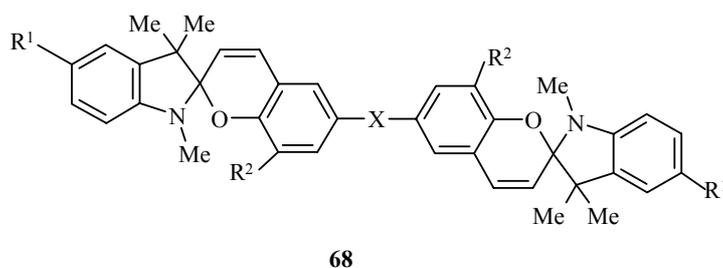
64

$R^1 = Me, Ph; R^2 = H, Cl, Br$



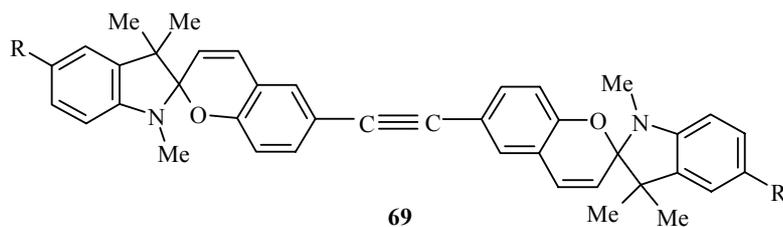
Однако структура соединений **64–66** не была подтверждена современными физико-химическими методами анализа, а исходный диальдегид **67** вызывает сомнения в связи с тем, что, по литературным данным [93], он был выделен из реакционной смеси лишь в виде гидразона с незначительным выходом.

Синтезированы новые термо- и фотохромные тиа- и карбонилированные бисспиропираны **68** по реакции 5,5'-тиобиссалициальдегидов или их 5,5'-карбонильных аналогов с производными основания Фишера в молярном соотношении 1 : 2.5. Тиабисспиропираны не показали термо- и фотохромизма, в то время как спиропираны, соединенные карбонильным мостиком, проявили слабый термо- и фотохромизм [94].



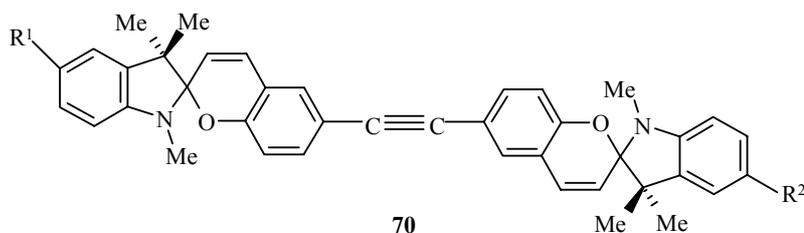
X	R ¹	R ²
S	H	H
CO	H	H
CO	H	Cl
S	NO ₂	H
S	NO ₂	Cl
S	NO ₂	NO ₂

Так же были синтезированы симметричные **69** и несимметричные бисспиропираны **70**, соединенные между собой через π-мостиковое (ацетиленовое) звено [95].



69

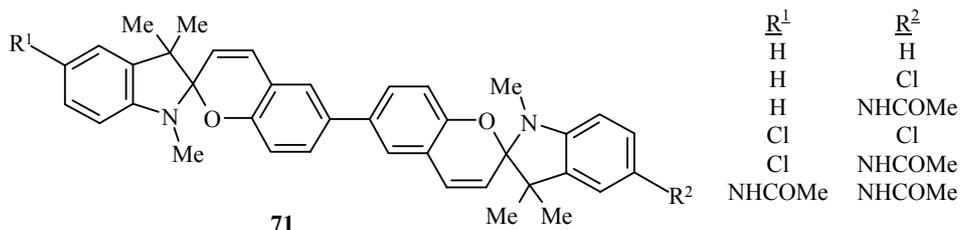
R = H, Cl, PhCONH



70

R¹ = Cl, PhCONH; R² = H, PhCONH

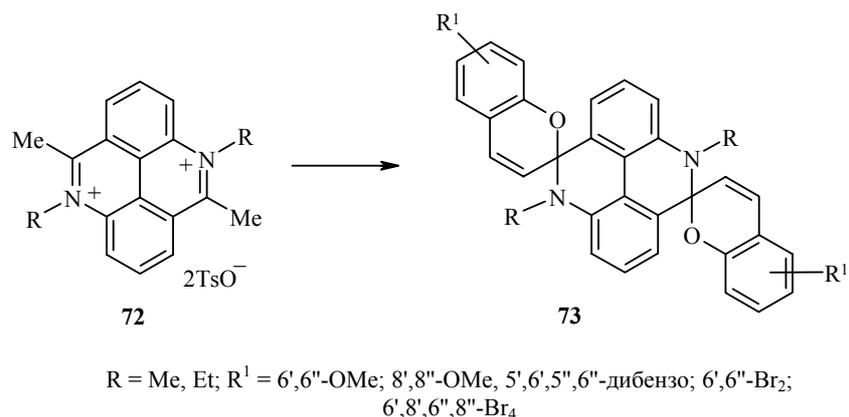
На основе 5,5'-биссалицилового альдегида были получены симметричные и несимметричные бисспиропираны **71** [96].



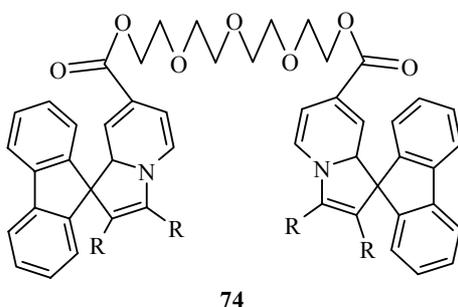
71

Следует отметить, что в приведенных выше работах [94–96] как несимметричные, так и симметричные бисспиропираны были получены в две стадии. Сначала соответствующий биссалициловый альдегид конденсировали с эквимолярным количеством 2-метил-1,3,3-триметил-индолина, на второй стадии выделенный моноспиропиран реагировал с эквимолярным количеством соответствующего 2-метил-1,3,3-триметил-индолина. По-видимому, это связано с тем, что при прямой конденсации биссалицилового альдегида с 2 моль индолина основными продуктами конденсации являются соединения типа **8**, механизм образования которых подробно описан в обзоре [14].

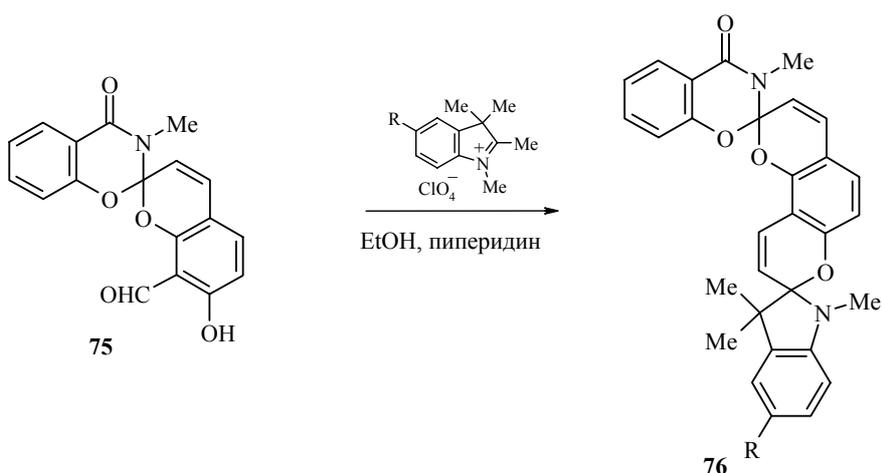
При конденсации дичетвертичных солей 5,10-диметил-4,9-диазапирена **72** с замещенными салициловыми альдегидами при нагревании в спирте или ДМФА с добавлением пиперидина образуются бесцветные спиропираны **73** [97].



В последнее время ведется активный поиск разнообразных альтернативных бисспиросоединений, обладающих фотохромными свойствами. Так, в работе [98] описано бисспиросоединение **74**.



На основе полученного спиропирана **75** – своеобразного аналога салицилового альдегида – был синтезирован спиропиран **76**, содержащий два разных спироциклических центра и, соответственно, два разных гетероновых фрагмента в молекуле [99].



4. Химические свойства спиропиранов

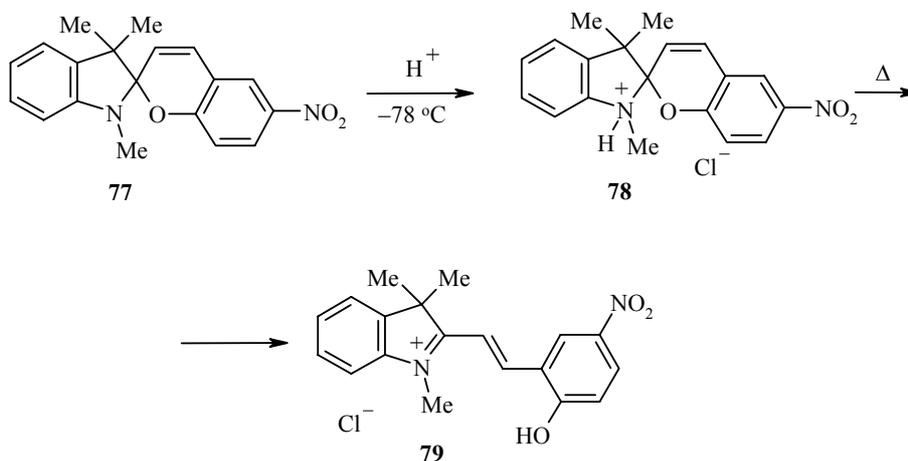
Первым и наиболее распространенным химическим свойством спиропиранов, обнаруженным еще в начале XX в., является обратимое превращение в окрашенные формы, которое может протекать при растворении в полярных растворителях, нагревании (явление термохромизма [2–4]) или под действием активирующего излучения (явление фотохромизма [5]).

Общая схема таких превращений включает в себя первоначальное образование при разрыве связи $C_{\text{спиро}}-O$ [2H]хроменого фрагмента биполярной формы, которая может трансформироваться в хиноидную с различной конфигурацией полиметиновой цепи [15].

Подобный процесс может проходить также при адсорбции спиропиранов, причем поляризующее влияние адсорбентов оказывается значительно более сильным, чем растворителей [100–103], вплоть до деструкции спиропирана: при адсорбции 8'-метокси-6'-нитро-1,3,3-триметилспиро(индолин-2,2'-[2H]хромена) на силикагеле выделен "исходный" 3-метокси-5-нитросалициловый альдегид, количество которого зависело от активности силикагеля [104].

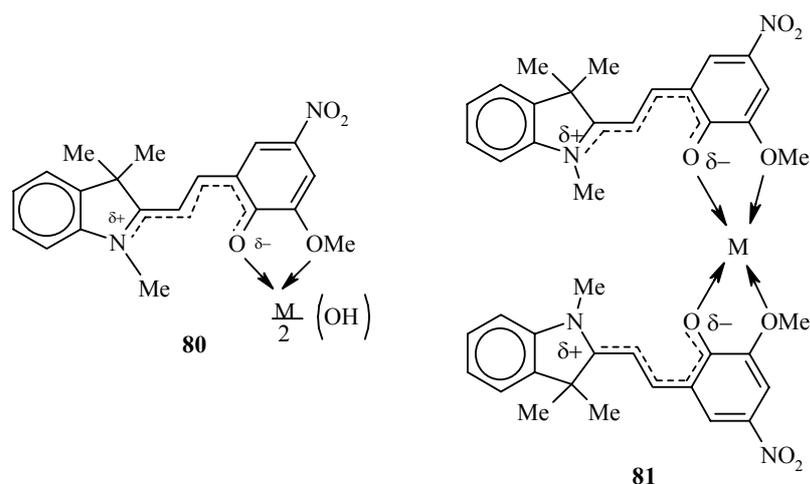
При действии кислот на растворы спиропиранов раскрытие [2H]пиранового кольца может сопровождаться присоединением протона к фенолятному атому кислорода биполярной формы [105, 106].

Впоследствии на примере 6'-нитро-1,3,3-триметилспиро(индолин-2,2'-[2H]хромена) (**77**) удалось выделить две соли с HCl, различающихся по физическим свойствам. В толуоле при -78°C образуется желтоватая соль **78**, которая при хранении или кипячении в течение 10 мин в спирте превращается полностью в изомер **79** [7]:



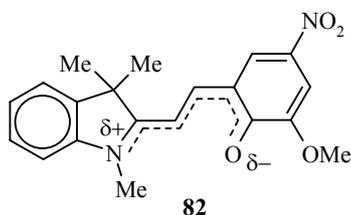
Действие ионов металлов на комплексообразование спиропиранов

индолинового ряда впервые было изучено в работах [107, 108]. Установлено, что в полярных средах этот процесс протекает без облучения и, как считается, с участием мероцианиновой формы спиропирана. При УФ облучении выход комплексов повышается за счет увеличения концентрации мероцианиновой формы. Исследование кинетики комплексообразования методом остановленной струи указывает на наличие минимум двух стадий, существенно различающихся по времени. Первая, быстрая, проходит с образованием соединения **80**. Вторая, медленная, обусловлена взаимодействием комплекса **80** с открытой формой спиропирана с образованием стабильного комплекса **81** [109, 110].



Изучено комплексообразование спиропиранов методом наносекундного лазерного фотолиза, что позволяет проследить быстрые стадии ($\tau \leq 10^{-3}$ с) и показывает участие в реакции промежуточных *транс*-изомеров с различной стабильностью [111]. Показана способность спиропиранов к реакции комплексообразования с ионами Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cu(II) при УФ облучении с образованием комплексов **80** [16]

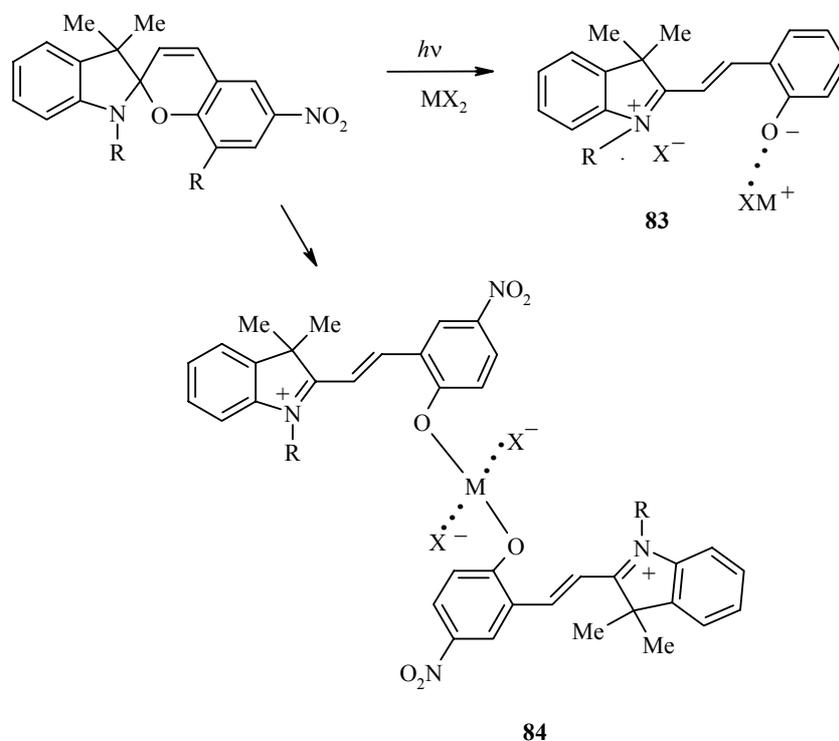
Мероцианиновая форма **82** обладает слабой люминесценцией вследствие быстрой дезактивации возбужденного состояния, происходящей в результате стереоизомеризации.



Существует возможность комплексообразования мероцианиновой

формы спиропирана с ионами переходных металлов без УФ облучения. Реакция сопровождается спектральными изменениями в видимой области, что положено в основу фотометрического определения элементов. Есть данные по люминесценции для комплексов спиропиранов с некоторыми переходными и редкоземельными элементами; комплексообразование с ионами La, Y, Er и других редкоземельных металлов приводит к сильному возрастанию интенсивности люминесценции с одновременным смещением максимума люминесценции в сторону коротких длин волн [112]. Таким образом, открытая мероцианиновая форма спиропирана образует комплексы металлов, имеющие характерные спектры поглощения, и представляет интерес для разработки методов определения ионов металлов, основанных на цветных реакциях.

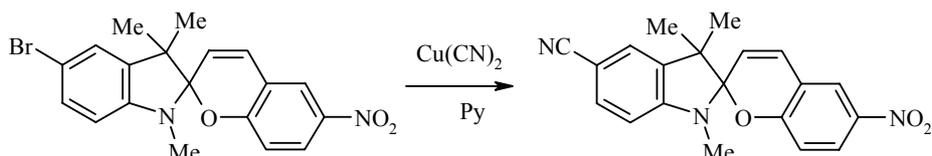
Существует ряд комплексов металлов типа **83** и **84**, продлевающих время жизни мероцианиновой формы спиропиранов [113–116].



Известны комплексные соединения бисспиропирана и изучена их комплексообразующая способность в сравнении с моноспиропираном [99, 117, 118]. Выявлена более высокая фотохимическая активность комплексов бисспиропиранов по сравнению с моноспиропиранами.

Циклические формы спиропиранов легко вступают в разнообразные реакции замещения. Так, например, при бромировании 1,3,3-триметилспиро(индолин-2,2'-хромена) бромсукцинимидом в хлороформе бром вступает в положение 5 индолинового фрагмента, а действие избытка бромсукцинимида приводит к образованию 5,7,3',6'-тетрабромпроизводного [119]. К образованию 5-галогенпроизводных приводит использование в качестве галогенирующих агентов галогенидов двух-валентной меди в

присутствии хлористого алюминия или комплексов трехфтористого бора [120]. При действии брома в хлороформе на 5,6'-ди-нитро-1,3,3-триметилспиро(индолин-2,2'-хромен) атом брома вступает в положение 7 индолинового фрагмента с образованием 7-бром-5,6'-ди-нитро-1,3,3-триметилспиро(индолин-2,2'-хромена). Интерес представляет также возможность замены атома брома в положении 5 индолинового фрагмента на цианогруппу [121]:

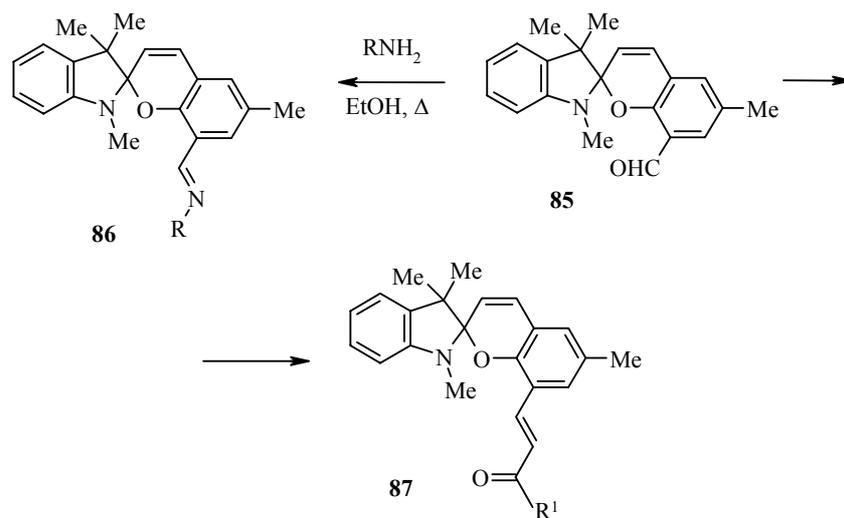


При действии азотной кислоты в уксусном ангидриде на 6'-нитро-1,3,3-триметилспиро(индолин-2,2'-хромен) нитрогруппа вступает в положение 5 индолинового фрагмента, а затем может быть восстановлена молекулярным водородом на платиновом катализаторе до аминогруппы, которая легко ацилируется уксусным ангидридом [118].

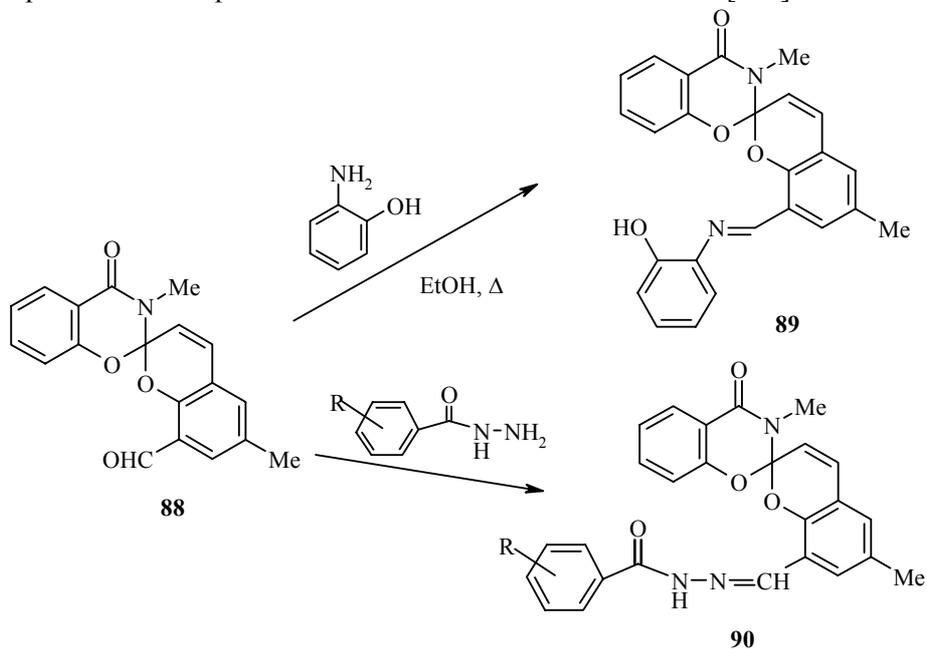
Действием на индолиноспиропираны нитрита натрия в уксусной кислоте удастся ввести в положение 5 индолинового фрагмента нитрогруппу, которая при окислении кислородом воздуха образует нитропроизводное [120]. Реакция азосочетания солей фенилдиазония с индолиноспиропиранами проходит в положение 5 индолинового фрагмента, отличающееся высокой реакционной способностью. Ацилирование же уксусным ангидридом в присутствии комплексов трехфтористого бора или хлористым бензоилом с хлористым алюминием в сероуглероде, или хлористым бензоилом в диметиланилине приводит к введению ацильной группы в положение 3' [122].

Возможно также ацилирование гидроксигруппы в N-(β -гидроксиэтил)-производных индолиноспиропиранов [123–125] и тиазолиноспиропиранов [126], хотя эта реакция сопровождается образованием побочных продуктов.

Расширение возможностей синтеза новых спиропиранов с использованием функциональных возможностей заместителей в спиропирановых структурах было показано на примере производных индолиноспиропиранов **85**, содержащих свободную формильную группу. Их реакцией с аминами получены азометины **86**, а конденсацией с метил(алкил)арилкетонами – соответствующие кетовинильные производные **87** [29, 127].

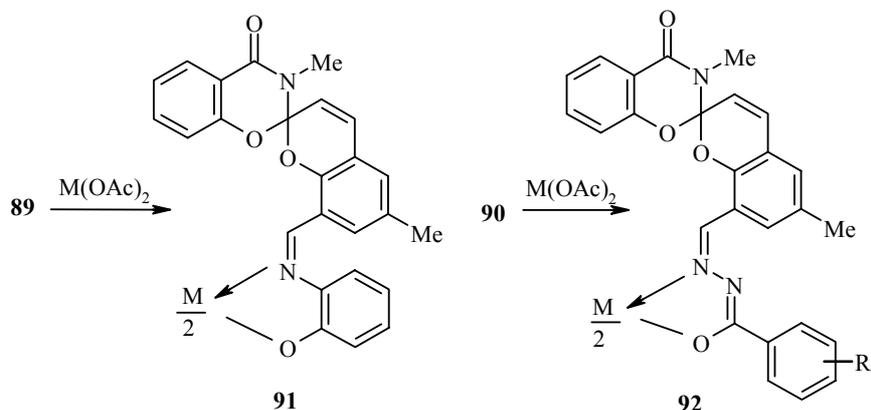


Аналогично на основе 3,6'-диметил-8'-формилспиро(4-оксо-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин-2,2'-[2Н]хромена) (**88**), проявляющего фотохромные свойства в твердой фазе [26], были получены новые спиропираны бензоксазинонового ряда **89**, **90**. Показано, что идентификацию методом ЯМР ^1H спиропиранов, содержащих π -акцепторные гидразонные заместители, следует проводить при повышенных температурах с отслеживанием наличия и полноты последующего "возврата" при охлаждении до $30\text{ }^\circ\text{C}$. По данным РСА, в зависимости от растворителя, применяемого для кристаллизации гидразонов, содержащих спироатом углерода, могут образовываться кристаллосольваты целевых соединений [128].

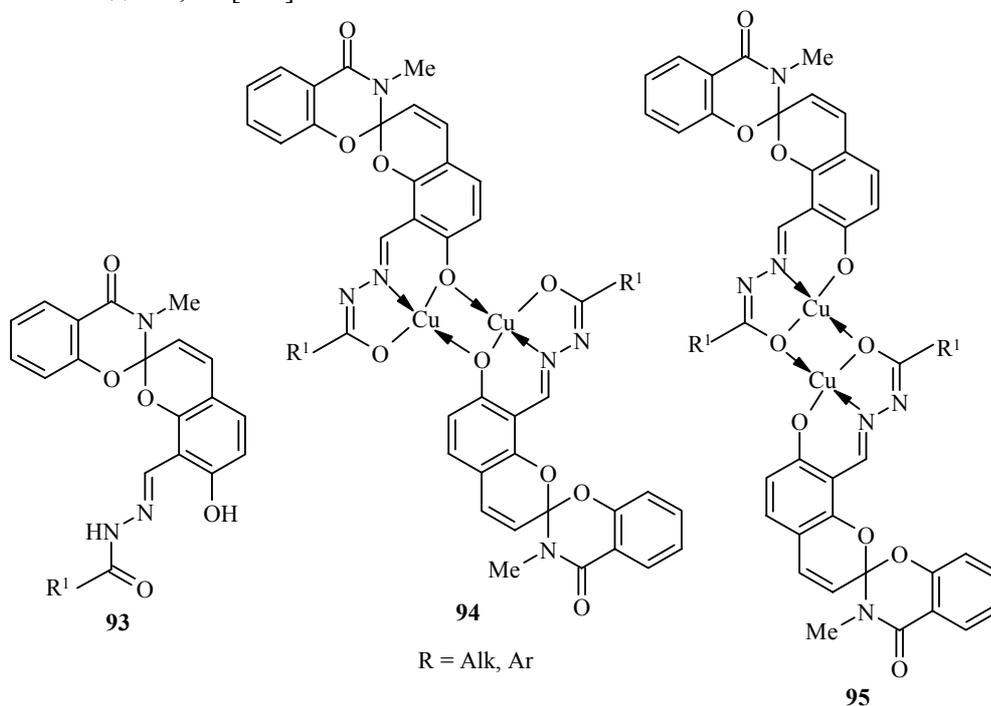


На основе иминов **89** и гидразонов **90**, содержащих спиропирановый

фрагмент ряда 4-оксо-3-метил[2H]бензоксазинона-1,3, получены металлохелаты **91**, **92**. Исследована возможность влияния на фотохромную активность спиропирана нетрадиционных π -акцепторных заместителей (продуктов конденсации формильной группы 3,6'-диметил-8'-формил-спиро(4-оксо-3,4-дигидро-2H-1,3-бензоксазин-2,2'-[2H]хромена с *o*-амино-фенолом и гидразидами ароматических кислот) и комплексов ионов переходных металлов [129].



На основе полученного спиропирана **75**, содержащего в бензольном кольце [2H]хроменового фрагмента *орто*-расположенные гидроксигруппы и формильную группу [99], были получены гидразоны **93**, которые использовались в качестве лигандов для синтеза биядерных комплексных соединений меди **94**, **95** [130]:



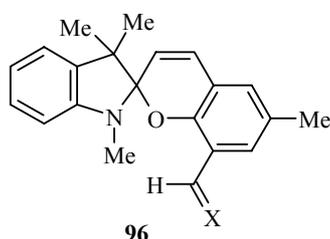
5. Фотохромные свойства спиропиранов

Спиропираны представляют собой наиболее распространенный класс органических фотохромов, предполагаемый механизм [131] фотоокрашивания которых однозначно не установлен. Тем не менее, на основании анализа строения фотохромных свойств индолиновых спиропиранов было показано, что их фотохромные свойства, связанные с электроциклическим разрывом при фотовозбуждении связи $C_{\text{спиро}}-O$, во многом предопределены уже тем, что в основном состоянии эта связь удлинена и ослаблена за счет орбитальных взаимодействий неподеленной пары электронов индолинового азота с разрыхляющей орбиталью связи $C_{\text{спиро}}-O$ [132–134]. В спиротиапиранах связь $C_{\text{спиро}}-S$ также удлинена, но это обусловлено не специфическими орбитальными взаимодействиями, а стерическим напряжением молекулы [135].

Особый интерес для ряда утилитарных целей представляют спиропираны, длинноволновый максимум полосы поглощения фотоиндуцированной формы которых максимально сдвинут в длинноволновую область спектра.

Теоретическое исследование влияния заместителей на спектральные характеристики фотоиндуцированных форм позволило определить круг соединений с сильным батохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения открытоцепочного изомера. Это достигается прежде всего введением в бензольное ядро хроменовой части спиропиранов π -акцепторных заместителей, таких как, например, нитрогруппа [10, 16].

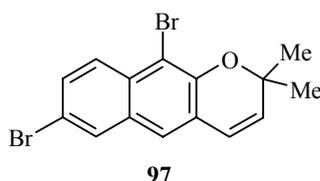
На примере индолиновых спиропиранов **96** было показано, что введение отличных от нитрогрупп π -акцепторных заместителей в молекулу дает значительный батохромный сдвиг полосы поглощения фотоиндуцированной формы [29, 136].



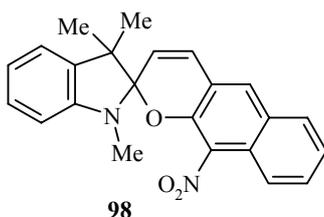
Значительное батохромное смещение длинноволновой полосы поглощения фотоиндуцированных форм спиропиранов достигается также заменой кислорода на серу в пирановом фрагменте молекулы: λ_{max} окрашенных форм 6'-нитро-1,3,3-триметилиндолинспиропирана и 6'-нитро-1,3,3-триметилиндолинспиротиапирана равны соответственно 532 [7] и 680 нм [81].

Особый случай представляют спиропираны с линейно аннелированными ядрами (6,7-бензоаннелирование в хроменовой части). Как показали квантовохимические расчеты, в таких системах длинноволновый максимум полосы поглощения фотоиндуцированной формы [69] должен наблюдаться в области 750 нм. Однако для подобного спиропирана 2-оксазолидинонового ряда самая длинноволновая полоса поглощения

в спектре фотоиндуцированной формы наблюдается в эксперименте при 461 нм [61], для спиропирана 2-тиоксооксазолидинового ряда при 480 нм [62]. Так как фотохромные свойства спиропиранов обусловлены раскрытием бензопиранового цикла, то для исключения предполагаемого влияния гетаренового фрагмента на спектр окрашенной формы был синтезирован модельный [2Н]хромен **97** [61], однако длинноволновая полоса поглощения его фотоиндуцированной формы наблюдается при 425 нм, что также не согласуется с расчетной длиной волны (539 нм) [137].



Однако при изучении фотохромных свойств спиропирана **98** было показано [138], что наряду с полосой поглощения при 460–465 нм проявляется также длинноволновый максимум в виде малоинтенсивной размытой полосы поглощения в области 500–700 нм.



Фотохромные свойства спиропиранов достаточно хорошо изучены и в растворах, и в полимерных матрицах [7, 17], однако систематическое изучение их фотохромных свойств на границе раздела фаз до настоящего времени не проводилось. Среди спиропиранов известны "твердофазные" фотохромы ряда индолина, в которых содержатся одновременно нитро- и метоксигруппы, например 5'-бром-8'-метокси-6'-нитро-1,3,3-триметилспиро(индолино-2,2'-[2Н]хромен) и 5'-бром-8'-метокси-6'-нитро-1,3,3-триметил-7-фенилспиро(индолино-2,2'-[2Н]хромен). Для получения фотохромных материалов на их основе стеклянные подложки обрабатывают раствором смеси спиропиранов с обязательным сохранением при последующей сушке образующегося аморфного слоя, так как при его возможной кристаллизации фотохромные свойства исчезают [139]. Другой представитель – 1-аллил-3,3-диметил-6'-нитроспиро(индолино-2,2'-[2Н]хромен) – проявляет в кристаллах фотохромную активность, но обладает малой чувствительностью, а 1,3,3-триметилспиро(индолино-2,2'-[2Н]хромен) проявляет фотохромные свойства при 0 °С в стеклообразной пленке, получаемой при охлаждении расплава спиропирана [13]. При изучении методом спектрофлуориметрии монослоев 3,3-диметил-6'-нитро-1-октадецилспиро(индолино-2,2'-[2Н]бензопиранов) на поверхности раздела фаз вода–воздух наряду с фотохромными свойствами было обнаружено изменение поверхностного натяжения [140]. Монослои адсор-

бированных на кварце 1-гексадецил-3,3-диметил(индолино-2,2-[2H]бензопирана) и его (3H)нафто[2,1-*b*]производного обладают прямым фотохромизмом и обесцвечиваются под действием видимого света [141]. Фотохромные свойства некоторых индолиноспиропиранов, адсорбированных на поверхности окислов алюминия, кремния, а также на поверхности некоторых алюмосиликатов, сохраняются, а фотохромный процесс характеризуется необычайно высокой обратимостью по сравнению с нейтральными растворами, что является следствием комплексообразования спиропиранов с поверхностью оксидов [142]. Изучалось поведение фотохромных индолиноспиропиранов, адсорбированных на мембране из 2,4-диацетилцеллюлозы. Показано, что освещение такой мембраны приводит к изменению мембранного потенциала, что связано с изменением плотности заряда на мембране в результате перехода закрытой формы спиропирана в открытую мероцианиновую [143]. Окрашивание при облучении УФ светом ориентированных пленок индолиновых спиропиранов (полученных испарением растворителя со стеклянных подложек) сопровождается увеличением их толщины и обусловлено изменением размера молекулы при раскрытии цикла [144]. Низкая эффективность фотоокрашивания N-метильных производных по сравнению с соединениями, содержащими длинные N-алкильные цепи (6,7,8,12,18 атомов углерода), связана с большей подвижностью последних, что облегчает изомеризацию окрашенной мероцианиновой формы в бесцветную циклическую [145].

1,3,3-Триметил-8'-формилспиро(индолино-2,2'-[2H]хромен) проявляет фотохромные свойства при адсорбции на бумаге, высушиваемой после пропитки ее раствором спиропирана в бензоле или толуоле. Окрашенное в синий цвет изображение получают после экспонирования полученного материала в УФ свете [146]. Действие света с $\lambda_{\max} < 360$ нм на пленку, полученную осаждением в вакууме 6'-гидрокси-1,3,3-триметилспиро(индолино-2,2'-[2H]бензопирана), вызывает ее окрашивание. Однако обратный процесс под действием видимого света или тепла идет не до конца, так как после осаждения пленка находится в неравновесном состоянии. Равновесие, устанавливаемое в ходе фотолиза или разогрева, сопровождается частичным образованием мероцианиновой формы, стабилизированной взаимодействием с кислыми фенольными группами [147].

У проявляющих фотохромные свойства в твердой фазе тонких пленок 1',3',3'-триметилспиро[2H-1-(фенил-3-изопропилпиразоло)[4,5-*e*]тиа(селена)пиран-2,2'-индолинов], полученных в результате вакуумного термического напыления, обнаружен батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения фотоиндуцированной формы селенапиранового производного по отношению к его тиааналогу [73].

Спиропираны индолинового [137] и бензоксазинонового [27, 148] рядов, содержащие формильную группу в положении 8', проявляют фотохромную активность в твердой фазе – в тонких полидисперсных пленках, полученных в результате вакуумного термического напыления ($P = 10^{-5}$ Торр, т. исп. = 450–500 °С) целевых соединений на прозрачные подложки. Такие пленки обладают обратимыми фотохромными свойствами. Широкая полоса поглощения окрашенной формы позволяет считывать записанную информацию с помощью гелий-неонового лазера,

$\lambda = 632.8$ нм (~ 15803 см⁻¹), а записывать – с помощью азотного лазера ($\lambda = 337$ нм (~ 29674 см⁻¹) [136].

При изучении методом динамического ЯМР реакции энантиомеризации индолиновых спиропиранов, содержащих в положении 8' бензопиранового фрагмента свободную формильную группу и способных проявлять фотохромные свойства в твердой фазе, была обнаружена тенденция к повышению свободной энергии активации (ΔH_{298}) раскрытия цикла [149].

Полученный недавно [99] спиропиран индолинового ряда, содержащий в бензольном кольце [2Н]хроменового фрагмента *орто*-расположенные формильную и гидроксигруппы, проявляет фотохромные свойства в адсорбированном состоянии и содержит центры, способные к хелатированию металла. Длина водородной связи, определенная с помощью данных РСА, составляет 1.978 Å [150].

Для уточнения структурных факторов, определяющих фотохромную активность в твердой фазе спиропиранов бензоксазинового ряда, также были использованы данные РСА [26, 151].

Методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеивания изучены спиропираны оксаинданового и индолинового рядов, проявляющие фотохромные свойства при адсорбировании на поверхности пленок серебра [152–154].

6. Применение спиропиранов

Фотохромные соединения на основе спиропиранов, спирооксазинов и [2Н]хроменов являются перспективными бессеребряными светочувствительными материалами для оптической записи информации, создания фотопереключателей, светофильтров с модулируемым пропусканием, миниатюрных гибридных многофункциональных материалов.

Концептуальные аспекты практического применения спиропиранов в различных областях техники, связанного прежде всего с фото-, термо-, сольвато- и электрохромными свойствами [155], были сформулированы в монографии [10], сборнике [9] и дополнены обзором [12].

Нашли применение спиропираны традиционного индолинового [156] и других рядов на основе азотсодержащих гетероциклов [157], а также индолиноспиротиапираны, для которых характерен сдвиг полосы поглощения фотоиндуцированной формы в красную область спектра [79–81]. Для получения пленочных форм фотохромных материалов на основе спиропиранов традиционно использовались полиэфирные смолы [158, 159]. Получили распространение фотохромные материалы из спираносодержащих полимерных пленок, нанесенных на бумажную основу [156, 159]. Для изготовления фотохромных линз были использованы синтетические смолы с высоким показателем преломления [160]. Спиропираны нашли свое применение даже в косметических композициях [161].

Создание современных фотохромных материалов [162, 163] предполагает сочетание новых типов спиропиранов [164] с модифицированными носителями, в частности пленки Лэнгмюра–Блоджет, содержащие спиропираны в качестве фоторецептора [165], а также пленки, содержащие

родопсин для повышения уровня фотосигнала [166]. Фотохромные материалы на основе спиропиранов, чувствительных к УФ излучению [167] традиционно используются в качестве детекторов [168], для защиты органов зрения [169], создания светофильтров с модулируемым пропусканием и устройств на их основе [170], фотохромных линз [171], в том числе офтальмологических [172].

Использование композиций на основе спиропиранов при создании материалов для записи оптической информации [173, 174] в различных устройствах [175], в том числе и в тонких пленках [176], дополнилось созданием новых сред, чувствительных к ИК излучению [177, 178], что позволяет применять в качестве активирующего источника излучения полупроводниковые лазеры [179].

С целью фиксации оптической информации [180] и повышения времени ее хранения используются также порошковые и пленочные материалы на основе ион-содержащих комплексов спиропиранов [181], а также спиропирановых сополимеров [182].

Карбоксилированные спиропираны используются для определения активности пероксидазы [183] и в системах определения низкоуровневого содержания NO₂ в окружающей среде [184].

Спиропираны находят широкое применение в качестве молекулярных логических устройств [185], в том числе для получения наноструктурированных фотохромных пленок из биополимеров [186], фотохромных и электрооптических устройств [187], молекулярных и супрамолекулярных логических переключателей [188], фотопереключателей [189] и мультифункциональных искусственных рецепторов [190].

Перспективно использование фотохромных спиропиранов для создания различных типов оптической памяти [191] в квантовых компьютерах [192].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 04-03-32485), гранта НШ-945.2003.3 и гранта REC-004 (CRDF-Минобразования РФ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Decker, H. Fellenberg, *Liebigs Ann. Chem.*, **364**, 1 (1909).
2. W. Dilthey, R. Wizinger, *Ber.*, **59**, 1856 (1926).
3. W. Dilthey, C. Berres, E. Holterhoff, H. Wubken, *J. Prakt. Chem.*, **114**, 179 (1926).
4. A. Lowenbein, W. Katz, *Ber.*, **59**, 1377 (1926).
5. E. Fischer, Y. Hirshberg, *J. Chem. Soc.*, 4522 (1952).
6. Г. И. Лашков, М. В. Савостьянова, А. В. Шабля, Т. А. Шахвердов, в сб. *Молекулярная фотоника*, Наука, Ленинград, 1970, с. 299.
7. С. М. Алдошин, *Спиропираны. Особенности строения и фотохимические свойства*, Академия наук СССР, Институт химической физики им. Н. Н. Семенова, Черноголовка, 1989.
8. J. H. Day, *Chem. Rev.*, **63**, 65 (1963).
9. В. А. Барачевский, в сб. *Спектроскопия фотопревращений в молекулах*, Наука, Ленинград, 1977, с. 182.
10. В. А. Барачевский, Г. И. Лашков, В. А. Цехомский, *Фотохромизм и его применение*, Химия, Москва, 1977.
11. В. Д. Ермакова, В. Д. Арсенов, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, *Успехи химии*, **46**,

- 292 (1977).
12. В. А. Барачевский, В. М. Козенков, Е. Д. Квасников, *Успехи научной фотографии*, **19**, 108 (1978).
 13. К. Г. Джапаридзе, *Спирохромены*, Мецниереба, Тбилиси, 1979.
 14. Э. Р. Захс, В. П. Мартынов, Л. С. Эфрос, *ХГС*, 435 (1979).
 15. А. С. Холманский, А. В. Зубков, К. М. Дюмаев, *Успехи химии*, **50**, 569 (1981).
 16. *Органические фотохромы*, под ред. А. В. Ельцова, Химия, Ленинград, 1982.
 17. *Photochromism. Molecules and systems*, Н. Duerf, Н. Bouas-Laurent (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1990.
 18. S. M. Aldoshin, in *Organic Photochromic and Thermochromic compounds (Vol. 2)*, J. C. Carno, R. J. Gugliemetti (Eds.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, p. 297.
 19. В. Wizinger, Н. Wennig, *Helv. Chim. Acta*, **23**, 247 (1940).
 20. М. А. Гальберштам, Дис. докт. хим. наук, Москва, 1979.
 21. P. Burri, Swiss Pat. 603656, *РЖХим*, 1Н359П (1980).
 22. P. Burri, US Pat. 4339385, *Изобретения в СССР и за рубежом*, № 7, 138 (1983); <http://www.uspto.gov/patft>
 23. P. Burri, US Pat. 4343944, *Изобретения в СССР и за рубежом*, № 9, 107 (1983); <http://www.uspto.gov/patft>
 24. Л. И. Коньков, Н. М. Пржиялговская, Л. Н. Курковская, *ХГС*, 1101 (1984).
 25. Л. И. Коньков, Н. М. Пржиялговская, в кн. *Химия и технология органических красителей и промежуточных продуктов*, Тез. докл., Ленинград, 1985, 152.
 26. Б. Б. Сафоклов, Б. С. Лукьянов, А. О. Буланов, А. В. Метелица, В. И. Минкин, В. В. Ткачев, С. М. Алдошин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 431 (2002).
 27. N. A. Voloshin, A. V. Metelitsa, N. S. Trofimova, A. V. Vdovenko, M. I. Knyazhansky, N. E. Shelepin, V. I. Minkin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **298**, 169 (1997).
 28. J. H. Lee, E. S. Park, C. M. Yoon, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 8311 (2001).
 29. Б. С. Лукьянов, Л. Е. Ниворожкин, В. И. Минкин, *ХГС*, 1700 (1990).
 30. M.-J. Lee, V.-W. Yoo, S.-N. Shin, S.-R. Keum, *Dyes and Pigm.*, **51**, 15 (2001).
 31. L. Eggers, V. Buß, *Tetrahedron Asymmetry*, **10**, 4485 (1990).
 32. Y.-H. Xu, Y.-L. Li, D.-B. Zhu, *Synth. Commun.*, **32**, 1647 (2002).
 33. Ю. С. Алексеенко, в сб. *Труды аспирантов и соискателей Ростовского государственного университета*, **8**, 47 (2002).
 34. J.-L. Pozzo, A. Samat, R. Gugliemetti, V. Lokshin, V. Minkin, *Can. J. Chem.*, **74**, 1649 (1996).
 35. Б. С. Лукьянов, Е. Н. Шепеленко, В. А. Брень, А. О. Буланов, *ХГС*, 987 (2000).
 36. R. F. Khairutdinov, K. Giertz, J. K. Hust, E. N. Voloshina, N. A. Voloshin, V. I. Minkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12707 (1998).
 37. R. Blonder, E. Katz, I. Willner, V. Wray, A. F. Buckmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11747 (1997).
 38. M. Inouge, K. Akamasu, N. Nakazumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9160 (1997).
 39. М. А. Гальберштам, И. Б. Лазаренко, Н. М. Пржиялговская, Ж. Ф. Сергеев, *ХГС*, 815 (1976).
 40. Д. П. Майсурадзе, Ш. Н. Ахобадзе, Л. В. Девадзе, К. Г. Джапаридзе, *ХГС*, 1367 (1982).
 41. H. Balli, R. Naef, *Dyes and Pigm.*, **1**, 139 (1980).
 42. М. М. Краюшкин, В. З. Ширинян, Д. М. Никалин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 687 (2004).
 43. O. Rondo, R. Gugliemetti, J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2581 (1971).
 44. G. Dumenil, P. Maldonado, R. Gugliemetti, J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 817 (1969).
 45. R. Gugliemetti, E. Davin-Preteli, J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 556 (1971).
 46. Н. К. Берсенева, Э. Р. Захс, Л. С. Эфрос, *ХГС*, 961 (1971).
 47. J. R. Naase, US Pat. 3 923 524, *Chem. Abstr.*, **85**, 64803 (1976).
 48. N. F. Haley, *J. Org. Chem.*, **43**, 1233 (1978).
 49. Н. А. Волошин, Автореф. дис. канд. хим. наук, Ростов-на-Дону, 1977.
 50. H. Katsuyama, H. Ono, Jpn. Pat. 73-34189, *Chem. Abstr.*, **79**, 80341f (1973).
 51. Ю. М. Чунаев, Н. М. Пржиялговская, Л. Н. Курковская, М. А. Гальберштам, *ХГС*, 1501 (1982).
 52. Ю. М. Чунаев, Н. М. Пржиялговская, М. А. Гальберштам, *ХГС*, 649, (1981).
 53. Ю. М. Чунаев, Н. М. Пржиялговская, М. А. Гальберштам, Л. Н. Курковская, *ХГС*, 352 (1982).
 54. Ю. М. Чунаев, Н. М. Пржиялговская, М. А. Гальберштам, Л. Н. Курковская, *ХГС*, 1088

- (1984).
55. K. Reynolds, GB Pat. 1 315 825, *Chem. Abstr.*, **79**, 53316 (1973).
 56. G. Zigenner, W. Korsatko, A. Fichagruber, *Monatsh. Chem.*, **107**, 1355 (1976).
 57. M. Maguet, R. Guglielmetti, F. Garnier, J. Poirier, Fr. Pat. 7 524 046, *РЖХим*, 6Н381П (1978).
 58. M. Maguet, J. Poirier, R. Guglielmetti, *Compt. rend.*, **282**, 943 (1976).
 59. M. Maguet, J. Poirier, R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 568 (1978).
 60. R. Guglielmetti, G. Rettillion, F. Garnier, J. Poirier, Fr. Pat. 7 833 512, *РЖХим*, 20Н252П (1981).
 61. Б. С. Лукьянов, Л. Е. Ниворожкин, Ю. Е. Черныш, В. И. Минкин, *ХГС*, 1031 (1985).
 62. Б. С. Лукьянов, Н. Б. Иванов, Л. Е. Ниворожкин, В. И. Минкин, *ХГС*, 1253 (1995).
 63. V. Metelitsa, O. A. Kozina, S. M. Aldoshin, B. S. Lukyanov, M. I. Knyazansky, V. I. Minkin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **297**, 227 (1997).
 64. Н. С. Трофимова, Дис. канд. хим. наук, Ростов-на-Дону, 1975.
 65. Б. С. Лукьянов, Ю. И. Рябухин, Г. Н. Дорофеев, Л. Е. Ниворожкин, В. И. Минкин, *ХГС*, 161 (1978).
 66. Ю. И. Рябухин, Дис. канд. хим. наук, Ростов-на-Дону, 1975.
 67. В. В. Иваницкий, О. Г. Николаева, А. В. Метелица, Н. В. Волбушко, Б. С. Лукьянов, *ХГС*, 601 (1992).
 68. Е. В. Башутская, Э. Р. Захс, Л. С. Эфрос, *ХГС*, 1697 (1975).
 69. Б. Я. Симкин, В. И. Минкин, Л. Е. Ниворожкин, *ХГС*, 1180 (1978).
 70. Н. Е. Шелепин, Н. С. Лосева, Л. Е. Ниворожкин, В. И. Минкин, *ХГС*, 733 (1971).
 71. М. А. Гальберштам, А. П. Сидоров, Н. М. Пржиялговская, Ю. П. Строгач, В. А. Барачевский, И. В. Манакова, Н. Н. Суворов, *ХГС*, 1205 (1982).
 72. Б. С. Лукьянов, А. О. Буланов, А. В. Метелица, Ю. С. Алексеенко, в кн. *Кристаллизация в наносистемах, Сб. тезисов междунар. научн. конф.*, Иваново, 2002, 124.
 73. Н. В. Волбушко, Б. С. Лукьянов, А. В. Метелица, В. И. Минкин, А. Л. Ниворожкин, *ДАН*, **315**, 873 (1990).
 74. Б. С. Лукьянов, Н. В. Волбушко, А. Л. Ниворожкин, А. М. Хубутя, В. И. Минкин, А. с. СССР 1 608 191, *Б. И.*, № 43 (1990).
 75. Н. В. Волбушко, Б. С. Лукьянов, А. В. Метелица, А. Л. Ниворожкин, В. И. Минкин, А. с. СССР 1 608 190, *Б. И.*, № 43 (1990).
 76. R. S. Becker, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5931 (1996).
 77. R. S. Becker, J. Kolc, *J. Phys. Chem.*, **72**, 997 (1968).
 78. B. S. Lukjanov, M. I. Knjazschanski, J. V. Rewinski, L. E. Nivorozhkin, V. I. Minkin, *Tetrahedron Lett.*, 2007 (1973).
 79. А. Сэйити, К. Хирофуми, С. Ёориэцу, Пат. Японии 60-54388, *РЖХим*, 6Н255П (1986).
 80. А. Сэйити, К. Хирофуми, С. Ёориэцу, Пат. США 4 565 779, *РЖХим*, 19 Н362П (1986).
 81. А. Сэйити, К. Хирофуми, С. Ёориэцу, Пат. Японии 60-177089, *РЖХим*, 1Н391П (1987).
 82. Б. С. Лукьянов, А. Ниворожкин, Н. Б. Иванов, Л. Е. Ниворожкин, В. И. Минкин, *ХГС*, 132 (1992).
 83. Б. С. Лукьянов, А. Л. Ниворожкин, Н. Б. Иванов, Л. Е. Ниворожкин, В. И. Минкин, *ХГС*, 857 (1991).
 84. G. Paal, *Z. Naturforsch.*, **29 B**, 389 (1974).
 85. Н. Е. Шелепин, Л. Е. Ниворожкин, Г. Н. Дорофеев, В. И. Минкин, *ХГС*, 1313 (1970).
 86. R. Gautron, Fr. Pat. 450 583 (1966), *Chem. Abstr.*, **66**, 105903 (1967).
 87. R. C. Bertelson, in *Photochromism*, G. N. Brown (Ed.), Wiley Intersci., New York, 1971, p. 49.
 88. J. A. Hoefnagels, G. I. Smets, US Pat. 3 696 098, *Chem. Abstr.*, **74**, 113259 (1971).
 89. К. Г. Джапаридзе, Д. П. Майсурадзе, В. О. Ананишвили, Ш. А. Ахобадзе, Д. Л. Лоладзе, *Тез. Докл. II Всесоюз. совещание по фотохимии*, 1974, 166.
 90. Y. Strokach, M. Alfimov, V. Barachevsky, V. Arsenov, A. Gorelik, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **298**, 97 (1997).
 91. А. Н. Флерова, А. Л. Прохода, Е. Л. Зайцева, В. А. Кронгауз, *ХГС*, 1631 (1973).
 92. J. Filley, M. A. Ibrahim, M. R. Nimlos, A. S. Watt, D. M. Blake, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **117**, 193 (1998).
 93. M. J. S. Dewar, A. M. Talati, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1459 (1964).
 94. S. R. Keum, Y. K. Choi, M. I. Lee, S. H. Kim, *Dyes and Pigment.*, **50**, 171 (2001).

95. S. R. Keum, Y. K. Choi, K. Y. Rho, S. H. Kim, C. M. Yoon, *Dyes and Pigm.*, **44**, 19 (2000).
96. S. R. Keum, Y. K. Choi, S. H. Kim, C. M. Yoon, *Dyes and Pigm.*, **41**, 41 (1999).
97. Э. Р. Захс, Р. П. Полякова, Л. С. Эфрос, *ХГС*, 321 (1976).
98. H. Durr, C. Kranz, H. Kilburg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **298**, 89 (1997).
99. Ю. С. Алексеенко, А. О. Буланов, Ю. А. Саяпин, А. С. Алексеенко, Б. С. Лукьянов, Б. Б. Сафоклов, *ХГС*, 1308 (2002).
100. Schönberg, A. Mustafa, W. Asker, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2876 (1951).
101. E. B. Knott, *J. Chem. Soc.*, 3038 (1951).
102. T. Evans, A. F. Toth, P. A. Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5060 (1967).
103. С. С. Дьяконов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, *Журн. физ. химии*, **50**, 2953 (1976).
104. P. Fruit, R. Sautron, C. Audic, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2237 (1968).
105. А. Н. Толмачев, Е. Ф. Карабан, *Укр. хим. журн.*, **37**, 927 (1971).
106. J. Hirshberg, E. B. Knott, E. Fisher, *J. Chem. Soc.*, 3313 (1955).
107. *Non-Silver Photographic Processes*, Cox R. (Ed.), Acad. Press, 1975, p. 128.
108. S. J. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 633 (1977).
109. Л. С. Атабекян, П. Н. Астафьев, Г. П. Ройтман, Г. И. Романовская, А. К. Чибисов, *Журн. физ. химии*, **56**, 1913 (1982).
110. Л. С. Атабекян, А. К. Чибисов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2243 (1988).
111. А. Н. Петрухин, С. А. Антипин, Ф. Е. Гостев, В. С. Маревцев, А. А. Титов, Д. Г. Товбин, А. И. Шиенок, В. А. Барачевский, Ю. П. Строкач, О. М. Саркисов, *Хим. физика*, **19**, 3 (2000).
112. Л. С. Атабекян, А. К. Чибисов, *Журн. аналит. химии*, **38**, 1787 (1988).
113. N. Kobayashi, S. Sato, K. Takazawa, K. Ikeda, R. Hirohashi, *Electrochim. Acta*, 2309 (1995).
114. H. Goerner, A. Chibisov, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2557 (1998).
115. Chibisov, H. Goerner, *Chem. Phys.*, **237**, 425 (1998).
116. J. Zhou, Y. Li, X. Song, *J. Photochem. Photobiol.*, **87**, 37 (1995).
117. JF. Ortica, D. Levi, P. Brun, R. Guglielmetti, U. Mazzucato, G. Favaro, *J. Photochem. Photobiol.*, **139**, 133 (2001).
118. T. Teranishi, M. Yokoyama, H. Sakamoto, K. Kimura, in *Abstract of the 3th International Symposium on Organic Photochromism*, Fukuoka, Japan, 1999, 84.
119. Э. Р. Захс, Л. А. Звенигородская, Н. Г. Лешенюк, В. П. Мартынова, *ХГС*, 1320 (1977).
120. Н. П. Самойлова, М. А. Гальберштам, *ХГС*, 1065 (1977).
121. Н. П. Самойлова, Автореф. дис. канд. хим. наук, Москва, 1974.
122. М. А. Гальберштам, Н. Н. Артамонова, Н. П. Самойлова, *ХГС*, 197 (1975).
123. В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 452 (1975).
124. Е. Л. Зайцева, А. Л. Прохода, Л. Н. Курковская, Р. Р. Шифтрина, Н. С. Кардаш, Д. А. Драпкина, В. А. Кронгауз, *ХГС*, 1362 (1973).
125. С. Н. Бешенко, Н. А. Зайченко, В. В. Бузаев, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 646 (1978).
126. Р. М. Гитина, А. Л. Прохода, И. П. Юдина, Е. Л. Зайцева, В. А. Кронгауз, *ХГС*, 1639 (1973).
127. Б. С. Лукьянов, Л. Е. Ниворожкин, В. И. Минкин, *ХГС*, 176 (1993).
128. А. О. Буланов, Б. Б. Сафоклов, Б. С. Лукьянов, В. В. Ткачев, В. И. Минкин, С. М. Алдошин, Ю. С. Алексеенко, *ХГС*, 350 (2003).
129. А. О. Буланов, Б. С. Лукьянов, В. А. Коган, Н. В. Станкевич, В. В. Луков, *Коорд. химия*, **28**, 49 (2002).
130. А. О. Буланов, Б. С. Лукьянов, В. А. Коган, В. В. Луков, *Коорд. химия*, **29**, 709 (2003).
131. А. С. Холманский, К. М. Дюмаев, *Успехи химии*, **56**, 241 (1987).
132. Б. Я. Симкин, С. П. Макаров, Н. Г. Фурманова, К. Ш. Караев, В. И. Минкин, *ХГС*, 747 (1984).
133. С. М. Алдошин, Л. О. Атовмян, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2009 (1985).
134. С. М. Алдошин, Л. О. Атовмян, О. А. Козина, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 190 (1987).
135. С. М. Алдошин, А. С. Холманский, Л. О. Атовмян, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 576 (1986).
136. A. Bulanov, V. Lukyanov, A. Metelitsa, Yu. Alekseenko, M. Loukianova, Yu. Sayapin, in *Abstracts of the V International conference "Atomic and Pulsed Lasers"*, Tomsk, Russia, 2001, 39.
137. В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Л. Е. Ниворожкин, Б. С. Лукьянов, *ХГС*, 67 (1974).

138. А. П. Сидоров, Автореф. дис. канд. хим. наук, Москва, 1982.
139. F. L. Feris, US Pat. 3 346 385, *РЖХим*, 11Р688П (1969).
140. E. E. Polymeropoulos, D. Mobius, *Ber. Bun. Phys. Chem.*, **83**, 1215 (1979).
141. M. Morin, R.H. Leblane, J. Gruda, *Canad. J. Chem.*, **58**, 2038 (1980)
142. А. А. Панкратов, Л. Б. Майорова, *Тезисы Всесоюзного совещания по фотохимии*, Суздаль, 1985, 355.
143. J. R. Bellobono, B. Narcandalli, E. Seili, S. Calgari, *Photogr. Sci. & Eng.*, **28**, 162 (1964).
144. S. Hayashida, H. Sato, S. Sugavara, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 134 (1985).
145. S. Hayashida, H. Sato, S. Sugavara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 1436 (1985).
146. О. Хисатакэ, Н. Танаки, Пат. Японии 28889, *РЖХим*, 18Н726П (1971).
147. T. Yoshida, A. Morinaka, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 437 (1986).
148. B. S. Lukyanov, Yu. I. Ryabukhin, A. O. Bulanov, A. V. Metelitsa, Yu. S. Alekseenko, in *Abstracts of the XX International Conference on Photochemistry (ICP XX)*, Moscow, Russia, 2001, 350.
149. А. О. Буланов, Б. С. Лукьянов, Р. Н. Борисенко, в кн. *Тезисы III всероссийской конференции "Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях"*, Казань, 2000, 70.
150. Yu. S. Alexseenko, A. O. Bulanov, A. S. Alexseenko, M. B. Loukianova, B. S. Lukyanov, in *Abstracts of the XIV-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry"*, Chisinau, Moldova, P1.
151. С. М. Алдошин, А. О. Буланов, В. А. Коган, Б. С. Лукьянов, В. И. Минкин, В. В. Ткачев, *ДАН*, **390**, 51 (2003).
152. G. T. Vasilyuk, S. A. Maskevich, S. G. Podtychenko, B. S. Lukyanov, in *Abstracts of the XX International Conference on Photochemistry (ICP XX)*, Moscow, Russia, 2001, p. 563.
153. Г. Т. Василюк, С. А. Маскевич, С. Г. Подтынченко, В. И. Степуро, Б. С. Лукьянов, Ю. С. Алексеенко, *Журн. прикл. спектроскопии*, **69**, 301 (2002).
154. G. T. Vasilyuk, B. S. Lukyanov, in *Abstracts of the 7th International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry (SOLAR '03) Combined with 4th International Workshop on Environmental Photochemistry (Enpho '03)*, Luxor, Egypt, 2003, P 85.
155. V. I. Minkin, *Chem. Rev.*, **104**, 2751 (2004).
156. Д. Фунакоси, С. Кисино, Й. Какатава, Пат. Японии 56-100887, *РЖХим*, 12Н237П, 1982.
157. S. Akakawa, Q. Sato, US Pat. 4 485 168, *РЖХим*, 13Н324П (1985).
158. А. В. Арсенов, С. Д. Мальцев, *Высокомолекулярное соед. Кратк. сообщ.*, 193 (1986).
159. К. Аракава, Х. Кавацуно, Н. Саго, Пат. Японии 57-59956, *РЖХим*, 7Н285П (1983).
160. Н. Накадзима, А. Кавасима, Т. Могамма, Пат. Японии 60-103347, *РЖХим*, 14Н298П, (1986).
161. K. Goudjil, US Pat. 5730961 (1998), <http://www.chemweb.com/databases/patents>
162. *Modern Nonlinear Optics*, M. W. Evans (Ed.), Wiley, New York, 2001.
163. *Molecular switches*, Ben. I. Feringa (Ed.), Wiley, VCH Weinheim, 2001.
164. V. Minkin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**, 9 (1994).
165. Y. Min, S. Lee, J.-W. Choi, S. Y. Oh, W. H. Lee, *Thin Solid Films*, 327 (1998).
166. J. Min, J.-W. Choi, W. H. Lee, U. R. Kim, *Biosensors & Bioelectronics*, **13**, 1151 (1998).
167. K. Goudjil, US Pat 5 914 197 (1999), <http://www.chemweb.com/databases/patents>
168. K. Goudjil, US Pat 5 581 090 (1996), <http://www.chemweb.com/databases/patents>
169. K. Goudjil, US Pat 6 113 813 (2000), <http://www.chemweb.com/databases/patents>
170. Ryojiro, M. Takashi, US Pat 5 644 416 (1997), <http://www.chemweb.com/databases/patents>
171. S. Venkatramani, W. Kokonaski, US Pat 5 914 174 (1999), <http://www.chemweb.com/databases/patents>
172. Y.-P. Chan, D. Henry, R. Meyrueix, J. J. Vial, US Pat 5 763 511 (1998), <http://www.chemweb.com/databases/patents>
173. K. Teijiro, O. Hironori, US Pat 5 512 423 (1996), <http://www.chemweb.com/databases/patents>
174. Eiji, H. Junichi, US Pat 5 360 699 (1996), <http://www.chemweb.com/databases/patents>
175. M. Akira, US Pat 5 252 742 (1993), <http://www.chemweb.com/databases/patents>
176. A. Eiji, M. Kumiko, S. Masaaki, US Pat 252 437 (1993), <http://www.chemweb.com/databases/patents>
177. J. Robillard, US Pat 5 508 145 (1996), <http://www.chemweb.com/databases/patents>
178. J. Robillard, US Pat 5 434 032 (1995), <http://www.chemweb.com/databases/patents>
179. A. Eiji, H. Junichi, US Pat 5 241 075 (1993), <http://www.chemweb.com/databases/patents>
180. H. Hiroshi, N. Shinji, US Pat 5 708 181 (1998),

<http://www.chemweb.com/databases/patents>

181. M. Saito, K. Musha, Y. Yokoyama, Y. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 2423 (2003).
182. V. Lyubimov, N. L. Zaichenko, V. S. Marevtsev, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **120**, 55 (1999).
183. D. G. Weston, J. Kirkham, D. C. Cullen, *Biochim. Biophys. Acta*, **1428**, 463 (1999).
184. Y. Maruo, T. Tanaka, T. Ohyama, T. Hayashi, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **57**, 135 (1999).
185. K. L. Kompa, R. D. Levine, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **98**, 410 (2001).
186. B. Mecheri, R. Baglioni, O. Pieroni, G. G. Gamiati, *Mat. Sci. Eng. C*, **23**, 893 (2003).
187. G. Favaro, G. Chidichino, P. Formoso, S. Manfredi, U. Mazzucato, A. Romani, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **140**, 229 (2001).
188. F. M. Raymo, S. Giordani, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **99**, 4941 (2002).
189. M. V. Alfimov, O. A. Fedorova, S. P. Gromov, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **158**, 183 (2003).
190. M. Inouye, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**, 169 (1994).
191. M.-A. Su, T. H. Suzuki, J. Hibino, Y. Kishimoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**, 389 (1994).
192. В. И. Минкин, *Научная мысль Кавказа*, 32 (2004).

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного
университета,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: bluk@ipoc.rsu.ru

Поступило в редакцию 20.08.2004