

Спирооксазины: синтез, строение, спектральные и фотохромные свойства

В.Локшин, А.Сама, А.В.Метелица

Средиземноморский университет, факультет естественных наук Люмини

П/я 901, F-13288 Марсель, Франция, факс + 33(4-91)82–9301

Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Ростовского государственного университета

344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2, факс (863)243–4667

Проанализированы данные по методам синтеза соединений одного из наиболее перспективных классов органических фотохромов — спиро[1,4]оксазинов. Рассмотрена взаимосвязь между структурой спирооксазинов и их спектральными свойствами, характеристиками термических и фотоинициированных процессов.

Библиография — 201 ссылка.

Оглавление

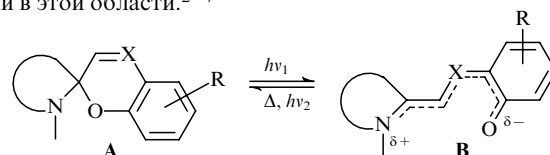
I. Введение	1015
II. Синтез спирооксазинов из ароматических <i>o</i> -гидроксиитрозосоединений	1016
III. Синтез спирооксазинов из 1-амино-2-нафтолов и родственных соединений	1021
IV. Химические реакции спирооксазинов	1022
V. Молекулярные системы, включающие спирооксазиновые фрагменты	1025
VI. Структура изомерных форм спирооксазинов и их взаимопревращения в основном состоянии (сольватохромизм и термохромизм)	1027
VII. Спектральные свойства спирооксазинов	1029
VIII. Темновое обесцвечивание спирооксазинов	1033
IX. Фотохимические свойства спирооксазинов	1034
X. Заключение	1036

I. Введение

Обратимые молекулярные перегруппировки представляют большой интерес вследствие их важной роли для изучения многих химических и биологических процессов, находящихся применение в современных технологиях. Среди них особое место занимают инициируемые светом перегруппировки, так называемые фотохромные превращения, — обратимые трансформации химической частицы между двумя состояниями с различными спектрами поглощения, индуцированные (по крайней мере в одном направлении) электромагнит-

ным излучением.¹ В последнее время фотохромные органические соединения стали предметом интенсивных исследований, что связано с их использованием в оптических системах регистрации и отображения информации, молекулярных переключателях, динамических хемосенсорах и биосенсорах, в системах аккумуляции солнечной энергии, транспортных системах, катализе, а также в оптоэлектронике и оптобиоэлектронике.^{1–7} Из-за многообразия возможных областей применения органических фотохромных соединений требования, предъявляемые к их характеристикам, довольно широки. В этой связи особое значение приобретает направленный синтез таких соединений, при планировании которого учитывают результаты исследований общих зависимостей между молекулярной структурой и спектрально-кинетическими свойствами фотохромного соединения.

Впервые явление фотохромизма было описано в конце XIX столетия, однако масштабные исследования в области органических фотохромов развернулись лишь во второй половине прошлого века. Спироциклические соединения, образованные двумя гетероциклическими фрагментами, связанными *sp*³-атомом углерода, сразу заняли ведущие позиции в этой области.^{2–7}



X = CH (спиропиран, СПП), N (спирооксазин, СПО).

В.Локшин. Научный сотрудник лаборатории органической химии и материалов (UMR 6114, CNRS) Средиземноморского университета. Телефон: + 33(4-91)82–9408, e-mail: lokshin@luminy.univ-mrs.fr. Область научных интересов: фотохромные соединения, синтез гетероциклических соединений.

А.Сама. Профессор, директор той же лаборатории. Телефон: + 33(4-91)82–9405, e-mail: samat@luminy.univ-mrs.fr. Область научных интересов: фотохромные соединения и материалы, квантовая химия, синтез гетероциклических соединений.

А.В.Метелица. Кандидат химических наук, заведующий лабораторией НИИ ФОХ РГУ.

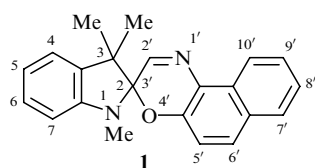
Телефон: (863)243–3400, e-mail: met@ipoc.rsu.ru. Область научных интересов: органическая фотохимия, фотохромные соединения и материалы, молекулярная спектроскопия.

Дата поступления 9 сентября 2002 г.

В соединениях этого типа спироциклическая форма **A** поглощает в УФ-области спектра. При ее возбуждении светом соответствующей длины волны происходят разрыв связи $C_{sp^3}-O$ и последующая изомеризация, приводящая к уплощенной сопряженной форме **B**, которая поглощает в видимой области.

Из двух приведенных выше классов спиросоединений спиропираны были синтезированы первыми и к 1960–70-м годам стали самым изученным классом органических фотохромов.² На фоне их интенсивного изучения синтез первых спирооксазинов в 1961 г.⁸ остался совершенно незамеченным, как и посвященные им две последующие публикации.^{9, 10}

Отправной точкой в химии СПО стали работы Чу,^{11–13} который в начале 1980-х годов первым обнаружил исключительную фотоустойчивость[†] спиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-*b*][1,4]оксазина] (**1**) и его производных в условиях непрерывного облучения.



Это открытие сразу выдвинуло СПО в число фотохромов, перспективных для практического использования в материалах с переменной оптической плотностью, что привлекло к ним внимание исследователей. С середины 1980-х годов резко возросло число публикаций (особенно патентов), посвященных СПО, что вызвало необходимость их систематизации и анализа.

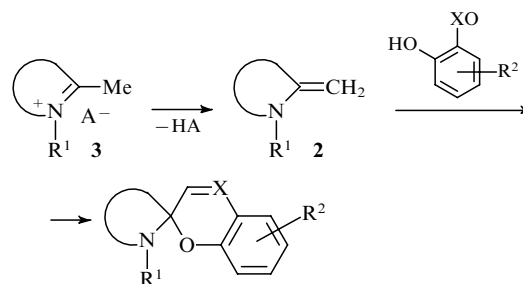
Спирооксазинам посвящены три обзора^{4, 6, 14}, два из которых являются главами монографий. К сожалению, в работах^{4, 6} вопросы синтеза и структурных модификаций СПО остались практически незатронутыми, и лишь в работе японских авторов¹⁴ этим вопросам было уделено должное внимание. Однако со времени публикации этого обзора прошло более 10 лет, за это время накоплен значительный объем информации по синтезу СПО. Учитывая важность синтетических аспектов, в значительной мере определяющих новые направления практического использования СПО, мы сочли необходимым подробнее рассмотреть их в настоящем обзоре, сделав акцент на результатах, полученных за последние 10–12 лет. При цитировании патентных данных были установлены определенные ограничения. За редким исключением, во внимание принимались только те работы, которые содержали четкую характеристику соединений (температуры плавления и/или информативные спектры ЯМР). Рассмотрено влияние структурных факторов на спектральные свойства и характеристики термических и фотоиницированных процессов спирооксазинов в растворах. Для корректного сравнения мы старались использовать данные, полученные в приблизительно одинаковых условиях.

II. Синтез спирооксазинов из ароматических *o*-гидроксиинитрозосоединений

1. Условия и механизм реакции

Один из наиболее распространенных методов синтеза СПО из ароматических *o*-гидроксиинитрозосоединений и алкилиденных производных азотсодержащих гетероциклов **2** (далее «нитрозо»-метод) напрямую заимствован из химии СПП с

той лишь разницей, что в реакции с алкилиденными производными **2** ароматические *o*-гидроксиинитрозосоединения заменили альдегиды типа салицилальдегида.



X = CH (СПП), N (СПО).

Алкилиденные производные **2** обычно получают *in situ* при действии оснований (чаще всего триэтиламина) на соответствующие четвертичные соли **3**. В качестве растворителя традиционно используют этанол^{9, 10} или метанол,¹³ хотя в последние годы стали применять также трихлорэтилен,^{15–17} толуол,^{18, 19} диоксан,²⁰ ацетон,²¹ хлороформ,²² амиловый спирт,²³ а также смесь гептан–этанол.^{24, 25}

К сожалению, как отмечалось еще в обзоре Чу,⁴ выходы СПО, получаемых этим методом, невысоки и составляют в среднем 30–50%. Основными причинами низких выходов являются

- пониженная активность нитрозогруппы из-за низкой электрофильности атома азота;
- нестабильность ряда СПО и нитрозосоединений в условиях реакции;
- трудности хроматографического выделения СПО (близкие значения R_f СПО, исходных соединений и побочных продуктов).

В последние годы был выполнен ряд работ, направленных на оптимизацию выходов СПО в данной реакции. Так, в работе французских авторов²⁶ установлено, что факторами, положительно влияющими на выход СПО **1** (определяемый при помощи жидкостной хроматографии), являются добавка осушителя и повышенное давление. К такому же результату приводит применение избытка нитрозо-*o*-нафтола и использование толуола в качестве растворителя (однако в этом случае затрудняется процесс выделения конечного продукта).

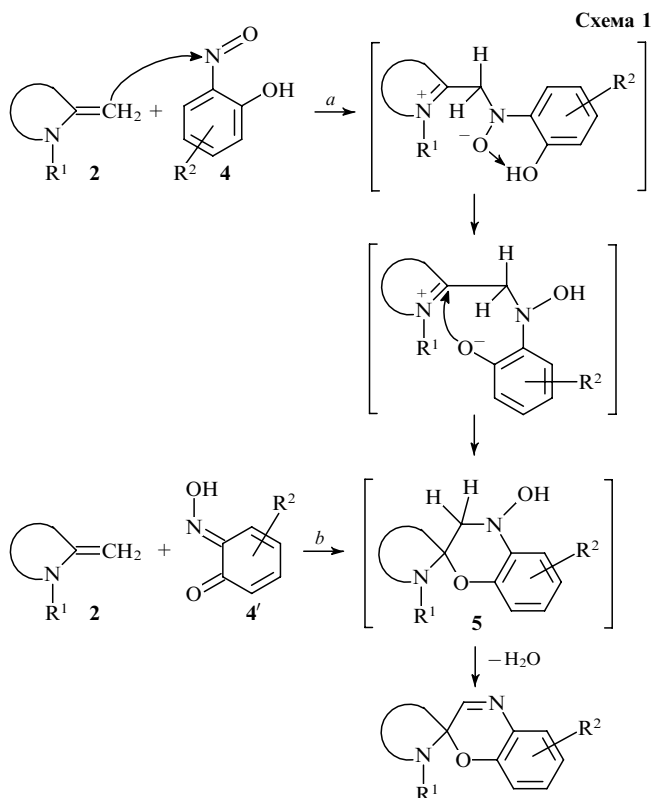
Недавно было показано,[‡] что проведение реакции без растворителя в условиях микроволновой активации приводит не только к заметному повышению выходов СПО, но и к существенному сокращению времени реакции (до ~15 мин) и уменьшению количества примесей. Этот метод синтеза спирооксазинов заслуживает дальнейшего изучения.

Механизм взаимодействия ароматических *o*-гидроксиинитрозосоединений **4** с алкилиденными производными азотсодержащих гетероциклов **2** практически не исследован. Предполагается, что он аналогичен механизму синтеза СПП²⁷ и включает в качестве первой стадии атаку атома азота нитрозогруппы отрицательно заряженным атомом углерода енамина (схема 1, путь *a*).

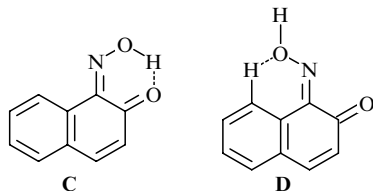
Однако в работе²⁸ была высказана иная точка зрения. Авторы считают, что ключевой стадией является электроциклическая реакция между енамином **2** и хиноноксимным таутомером *o*-гидроксиинитрозосоединения **4'**, приводящая к промежуточному продукту **5** (схема 1, путь *b*). Косвенным доводом в пользу такого механизма является существенно большая стабильность хиноноксимных форм в растворах по сравнению с нитрозофенольными. Например, изучение спектров ЯМР 1-нитрозо-2-нафтола в таких растворителях,

[†] Здесь и далее под фотоустойчивостью понимают устойчивость к фотодеградации.

[‡] A.Samat, V.Lokshin, R.Guglielmetti, J.Hamelin, F.Texier-Boullet, A.V.Koshkin, O.A.Fedorova, S.P.Gromov. *Synth. Commun.*, (in preparation)

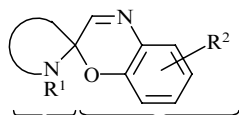


как CDCl_3 , C_6D_6 , DMCO-d_6 и диоксан- d_8 , выявило наличие двух изомерных форм хиноноксимного типа (C и D), соотношение между которыми зависит от природы растворителя.²⁹



2. Модификация гетероциклического фрагмента спирооксазинов

В дальнейшем для двух фрагментов, составляющих молекулу СПО, будем использовать следующие названия: гетероциклический фрагмент и оксазиновый фрагмент.



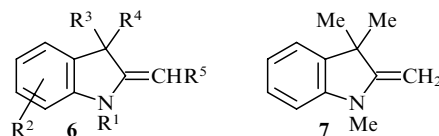
Гетероциклический фрагмент Оксазиновый фрагмент

И хотя эти названия не вполне строгие (оксазиновый фрагмент тоже является гетероциклическим), они, на наш взгляд, предпочтительнее, чем иногда применяемые названия «левый» и «правый» гетероциклы.

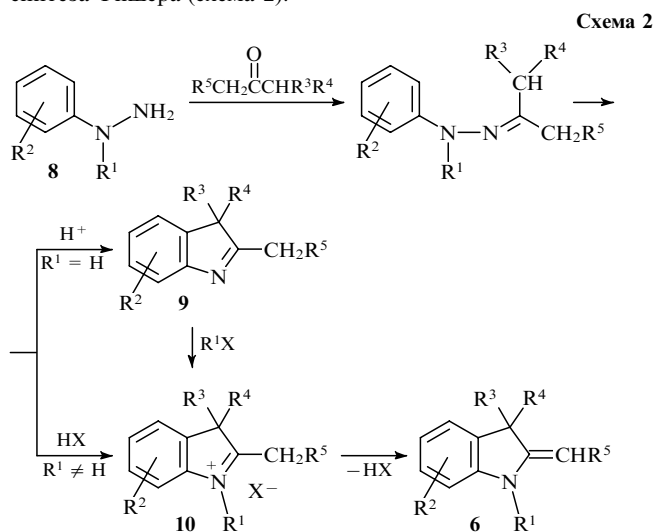
а. Замещение в индолиновом цикле

В подавляющем большинстве случаев гетероциклическим фрагментом СПО является индолиновый цикл. Такое «пристрастие» исследователей объясняется как исторической традицией, заимствованной из химии СПП, так и тем фактом, что замена этого фрагмента в СПО на какой-либо другой весьма затруднена (см. ниже).

В качестве исходных соединений в синтезе индолиновых СПП и СПО применяются 2-алкилиденные производные индолина общей формулы 6, наиболее известным представителем которых является 2-метилен-1,3,3-триметилиндолин (7) (основание Фишера).



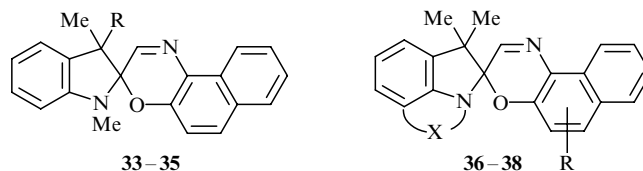
Методы синтеза этих соединений разработаны весьма детально и подробно рассмотрены в обзорах^{2,5,30}, поэтому здесь они обсуждаться не будут. Отметим лишь, что большинство 2-алкилидениндолинов было получено в рамках синтеза Фишера (схема 2).



Если заместитель R^1 в исходном фенилгидразине 8 представляет собой водород, продуктом реакции является индолин 9. Последующее алкилирование соединения 9 приводит к четвертичной соли 10, которая превращается в 2-алкилидениндолин 6. В тех случаях, когда заместитель R^1 не может быть введен посредством алкилирования, его вводят в исходный фенилгидразин 8.

Относительная простота получения индолиновых синтонов по методу Фишера объясняет тот факт, что именно замещение в индолиновом фрагменте чаще других методов используется для модифицирования СПО. Наиболее часто заместитель вводят в положение 1 у атома азота, а также в положение 5. Примеры некоторых 1- и 5-замещенных спирооксазинов 11–32 приведены в табл. 1 и 2.

Осуществлен также синтез ряда 3-замещенных производных 33–35 (см. работу⁴⁴) и оригинальных мостиковых структур 36–38 (см. работу⁴⁵).



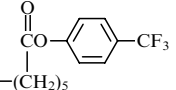
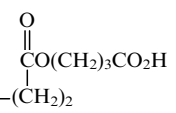
$\text{R} = \text{Pr}^i$ (33), CH_2Ph (34),
 Ph (35).

$\text{X} = -(\text{CH}_2)_3-$ (36),
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{H}-$ (37),
 $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{Me})\text{H}-$ (38).

Отметим, что заместители в индолиновом фрагменте (особенно в положении 1) не только влияют на фотохимические свойства СПО, но и улучшают такие важные рабочие характеристики СПО, как растворимость, сродство к полимерным матрицам и фотоустойчивость.

Таблица 1. 1-Замещенные спиронафтооксазины индолинового ряда.

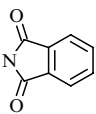
11–24

СПО	R	Ссыл-ки	СПО	R	Ссыл-ки
11	$-(\text{CH}_2)_{17}\text{Me}$	31 ^a	18	$-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	9, 36
12	$-\text{CH}_2\text{Bu}^t$	32	19	$-(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$	31
13		33	20		37
14	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$	32	21		38
15	$-(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$	34	22	$-(\text{CH}_2)_5\text{CONH}_2$	39
16	$-\text{CH}_2\text{Ar}$	35	23		21
17	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	26, 31	24		40

^a В работе ³¹ описан также ряд других *N*-алкилзамещенных СПО.

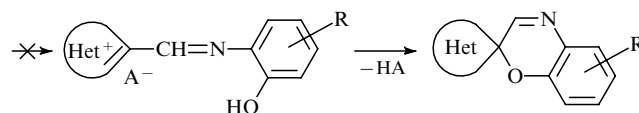
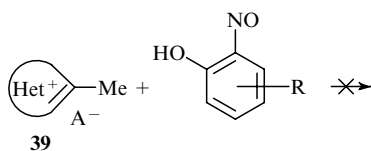
Таблица 2. 5-Замещенные спиронафтооксазины индолинового ряда.

25–32

СПО	R	Ссыл-ки	СПО	R	Ссыл-ки
25	–F	41	29	–NO ₂	26
26	–I	41	30	–NH ₂	43
27		15	31	–NHCOMe	15
28	–OH	42	32		44

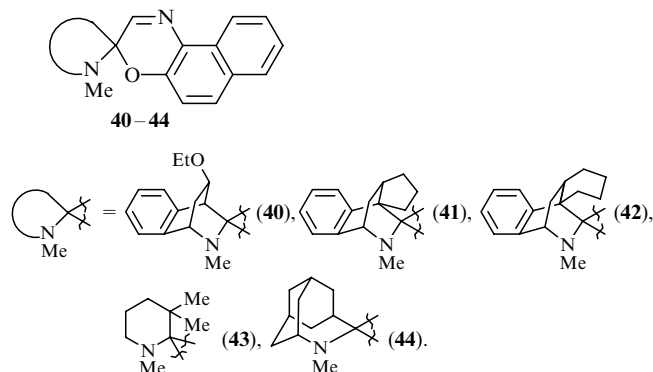
6. Спирооксазины с неиндолиновыми гетероциклическими фрагментами

В синтетическом плане проблема варьирования природы гетероциклических фрагментов СПО остается одной из самых трудноразрешимых. В отличие от альдегидов типа салицилальдегида, ароматические *o*-гидроксинитрозосоединения не вступают в реакцию конденсации с гетероциклическими солями типа **39**, за исключением солей **3**, которые образуют устойчивые основания **2**.

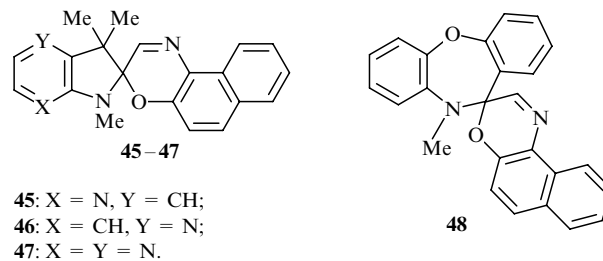


Это практически исключает применение широкого ряда кислород- и серосодержащих гетероциклов, с успехом используемых в синтезе СПП.² В результате круг гетероциклических систем, пригодных для синтеза СПО, ограничивается азотсодержащими гетероциклами.

В последнее время были получены новые СПО, в которых индолиновый фрагмент замещен пространственно затрудненными (**40–42**)^{46–49} или насыщенными (**43**,^{50, 51} **44**^{17, 52, 53}) азагетероциклами.



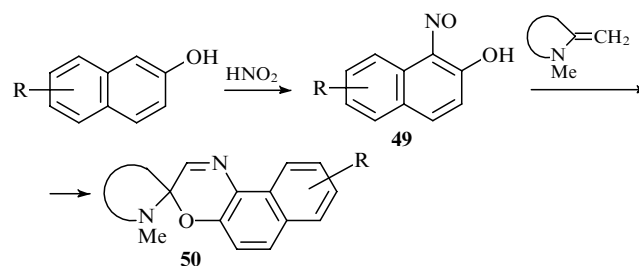
Синтезированы также соединения, содержащие азаиндолиновые (**45–47**)^{20, 54} и дибензооксазепиновые (**48**)^{18, 55–57} фрагменты. Следует отметить, что соединение **48** проявляет фотохромные свойства лишь при низких (от –40 до –20°C) температурах.



3. Модификация оксазинового фрагмента спирооксазинов

а. Замещение в нафто[2,1-*b*]оксазиновом фрагменте

В основе большинства методов структурной модификации оксазинового фрагмента СПО лежит введение заместителя R в нафталиновый фрагмент. Чаще всего заместитель вводится в этот фрагмент еще на стадии получения исходного 1-нитро-2-нафтола. Общая схема синтеза замещенных в оксазиновом фрагменте СПО приведена ниже.



Локализация нитрозо- и гидроксигрупп в положениях 1 и 2 исходных нитрозо-нафтолов **49** однозначно определяет тип получающегося оксазинового фрагмента как нафто-[2,1-*b*][1,4]оксазинового (**50**). Тот факт, что именно 1-нитрозо-2-нафтолы заняли ведущее положение среди других ароматических *o*-гидрокси-нитрозо-соединений, объясняется как их повышенной (по сравнению, например, с *o*-нитрозофенолами) стабильностью, так и легкостью их получения нитрозированием соответствующих нафтолов.

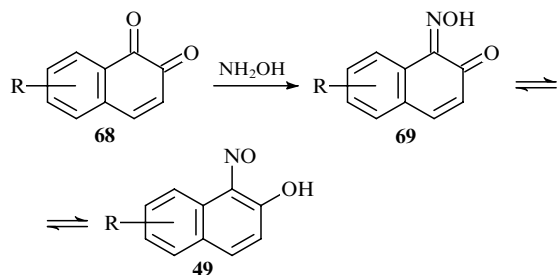
За последние годы круг СПО типа **50** неуклонно расширяется за счет вовлечения в реакцию все более сложных нитрозо-нафтолов (табл. 3). Этот тип структурной модификации СПО остается одним из самых распространенных, хотя прогресс в данной области ограничен труднодоступностью некоторых нафтолов и необходимостью адаптировать условия их нитроирования к типу заместителя.

Таблица 3. Замещенные 1,3,3-триметилспиро[индолин-2,3'-нафто-[2,1-*b*][1,4]оксазины].

СПО R			СПО R		
СПО	R	Ссылки	СПО	R	Ссылки
51	5'-OH	28, 58, 59	60	9'-SO ₃ Na	65
52	5'-CH ₂ OH	60, 61	61	8'-CN, 9'-CN	66, 68
53	5'-CO ₂ Me	62	62	8'-OH, 9'-CO ₂ Me	69
54	5'-	59, 63	63	7', 8'-	19, 70
55	7'-NO ₂	64	64	8', 9'-	68
56	8'-OH	65	65	9'-OH	58, 65, 71, 72
57	8'-COPh	19	66	10'-Me	68, 73
58	8'-CN	29, 66	67	10'-C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>	68, 73
59	8'-SO ₃ Na	65, 67			

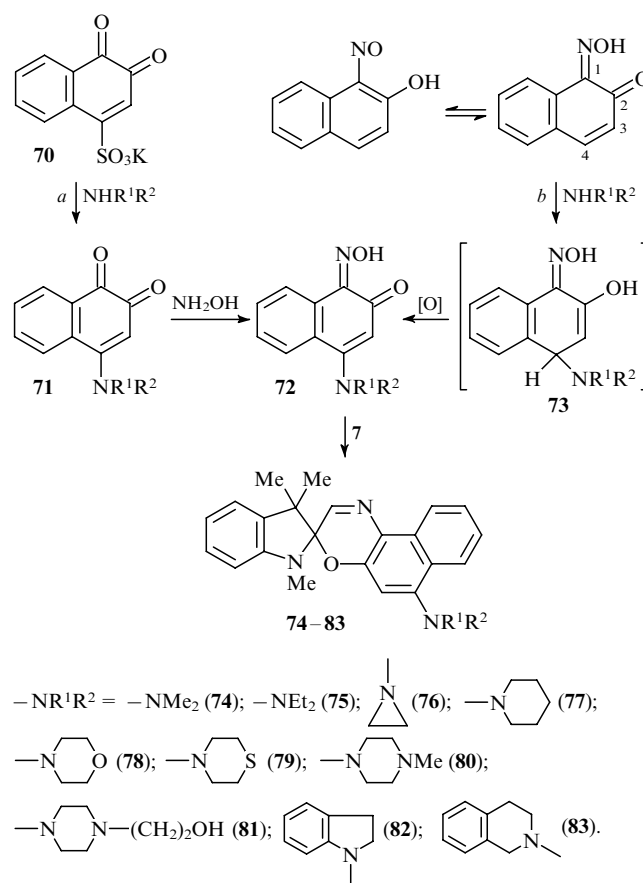
Именно труднодоступностью 4-замещенных 2-нафтолов объясняется тот факт, что в табл. 3 отсутствуют 6'-замещенные СПО.

Чтобы восполнить этот пробел, был разработан оригинальный подход к синтезу 6'-замещенных СПО, в котором в качестве источника 1-нитрозо-2-нафтолов использовали не 2-нафтолы, а 1,2-нафтохиноны **68**, реакция которых с гидроксилами давала монооксимы **69**, представляющие собой таутомеры нитрозо-нафтолов **49**.

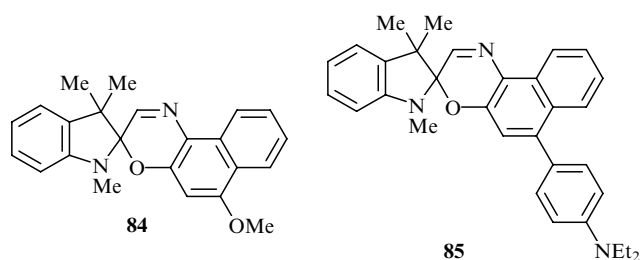


В общем случае 1,2-нафтохиноны не являются более доступными соединениями чем нафтолы, однако ряд их 4-замещенных производных может быть легко получен по реакции нуклеофильного замещения 1,2-нафтохинон-4-сульфоната калия (**70**). Так, используя в качестве нуклеофилов различные вторичные амины, Риквуд с сотр.^{20, 74} получил ряд 4-аминозамещенных 1,2-нафтохинонов **71**, которые затем использовал в синтезе 6'-аминозамещенных СПО (схема 3, метод *a*). Эти же авторы предложили более упрощенный (хотя и гораздо менее универсальный) подход к синтезу тех же соединений,^{20, 74, 75} в основе которого лежит реакция между 1-нитрозо-2-нафтолом, вторичным амином и основанием Фишера **7** без выделения замещенного нитрозо-нафтола **72** (схема 3, метод *b*). Механизм внедрения аминогруппы, однако, не вполне ясен. Предполагается,²⁰ что происходит нуклеофильное присоединение вторичного амина в положение 4 хиноноксимного таутомера 1-нитрозо-2-нафтола. Последующее окисление промежуточного продукта **73** может осуществляться второй молекулой 1-нитрозо-2-нафтола, что частично объясняет низкие выходы.

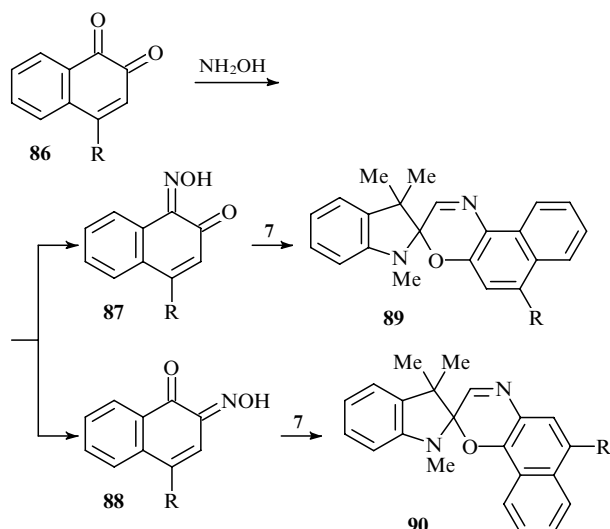
Схема 3



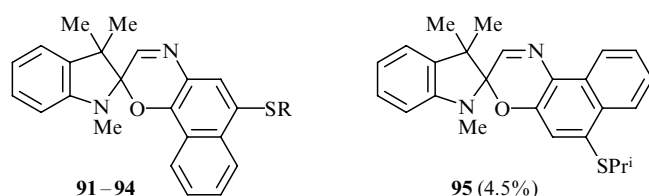
Комбинируя оба подхода, Риквуд и сотр.^{20, 76} получили широкую серию 6'-аминозамещенных СПО (**74–83**). На примере синтеза СПО **84** (см.²⁰) и **85** (см.⁷⁶) по методу *a* ими была продемонстрирована возможность использования в качестве нуклеофильных реагентов О- и С-нуклеофилов.



Последующие исследования внесли в приведенную выше схему серьезное уточнение. При помощи спектроскопии ЯМР было, в частности, установлено, что реакция 4-замещенных нафтохинонов **86** с гидроксиламином не является региоселективной и ведет в общем случае к трудноразделяемой смеси оксимов типа **87** и **88**.^{16, 29, 77} Введение данной смеси в реакцию с основанием Фишера создает принципиальную возможность образования двух типов СПО — нафто[2,1-*b*][1,4]-оксазинов **89** и нафто[1,2-*b*][1,4]-оксазинов **90**.

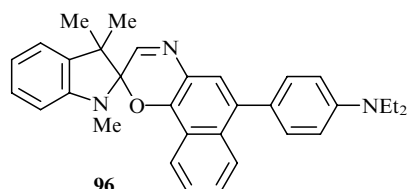


Преобладание того или иного типа СПО зависит от соотношения оксимов в смеси и их сравнительной реакционной способности по отношению к основанию Фишера. Так, из-за низкой активности 4-аминозамещенных оксимов типа **88** соответствующие СПО **90** образуются лишь в следовых количествах.²⁹ Однако если в положении 4 находятся серосодержащие заместители, то в смеси СПО преобладают соединения типа **90** (например, **91–94**), а не типа **89** (например, **95**).¹⁶



R = Prⁱ (**91**, 25.5%), C₆H₁₁ (**92**),
Ph (**93**), C₆H₄OMe-*p* (**94**).

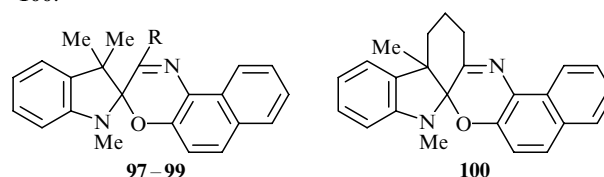
Видимо, под влиянием этих результатов авторы решили пересмотреть структуру соединения **85**. В недавнем патенте⁷⁸ на основании данных рентгеноструктурного исследования исходного оксима ему приписывается уже структура **96**.



Следует отметить, что синтетические усилия, затраченные на синтез 6'-замещенных СПО, были компенсированы хорошими фотохромными характеристиками большинства из них и, в первую очередь, высокой окрашиваемостью и необычной спектральной гаммой.

Особым типом модификации нафто[2,1-*b*]оксазинового фрагмента является введение заместителей в положение 2'.

Так, в работах^{44, 79–81} описан синтез 2'-замещенных СПО **97–100**.



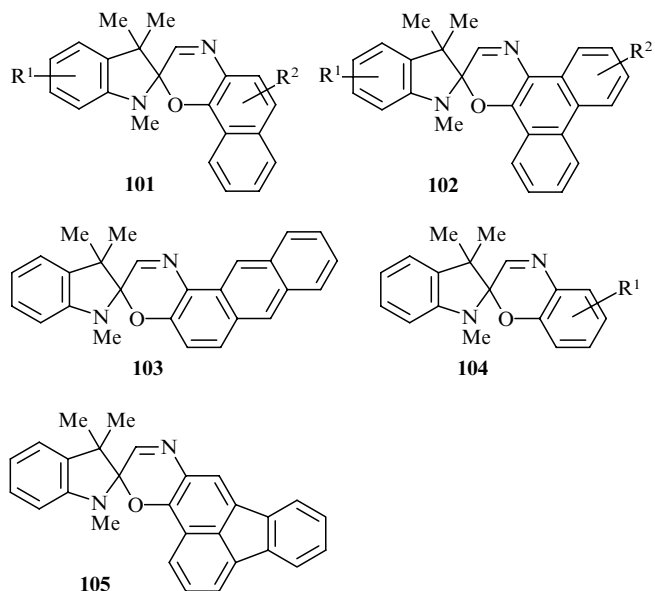
R = Me (**97**), Pr (**98**), Ph (**99**).

В отличие от СПП сходной структуры, СПО этого типа не проявляют фотохромных свойств при комнатной температуре, хотя для некоторых из них были зафиксированы короткоживущие окрашенные формы при лазерном флеш-фотолизе с наносекундным временным разрешением.⁸⁰

6. Ароматическое и гетероаннелирование

Необходимость расширения гаммы фотохромных характеристик СПО постоянно побуждает исследователей к синтезу новых типов СПО со структурой, отличной от классической нафто[2,1-*b*]оксазиновой структуры **50**. Эта цель достигается при использовании в синтезе СПО ароматических и гетероциклических *o*-гидроксиитрозопроизводных, например нитрозофенолов, нитрозофенантролов, *o*-гидроксиитрозохинолинов и т.д., вместо 1-нитрозо-2-нафтолов. Данное направление структурной модификации, достаточно широко представленное уже в ранних работах^{4, 6}, получило в последнее время дополнительное развитие.

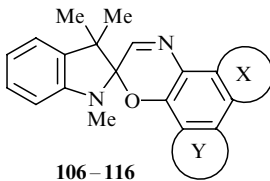
В частности, осуществлен синтез новых производных, относящихся к классу СПО с ароматическим типом аннелирования, таких как нафто[1,2-*b*]оксазины (**101**),^{16, 82–84} фенантро[9,10-*b*]оксазины (**102**),^{81, 85} антра[2,1-*b*]оксазины (**103**)²³ и бензооксазины (**104**).^{44, 86} Запатентован метод синтеза нового представителя этого типа СПО — спирофлуорантен[3,2-*b*]оксазина (**105**).⁸⁷



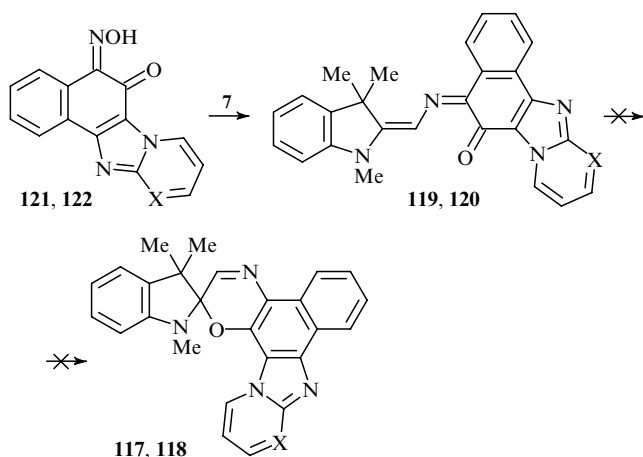
Особенно широко в публикациях и патентах последних лет представлено направление, связанное с гетероаннелированием бензооксазинового фрагмента. Новые соединения этого типа представлены в табл. 4.

Интересный результат был получен французскими исследователями.⁷⁷ При попытке синтезировать СПО **117** и **118**, содержащие аннелированные имидазо[1,2-*a*]пиридиновый и имидазо[1,2-*a*]пиримидиновый циклы соответственно, вместо ожидаемых соединений со спироциклической структурой

Таблица 4. Гетероаннелированные СПО индолинового ряда.

 106–116					
СПО		Ссылки	СПО		Ссылки
106		— 88	112		83
107		— 24, 89	113		29
108		— 24, 90	114		77
109		— 91	115		85, 95, 96
110		— 92–94	116		85
111	—		83		

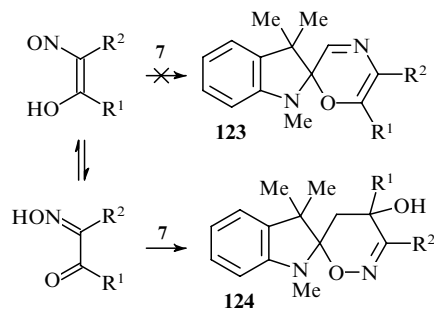
ими были получены соединения **119**, **120** с открытой мероцианиновой структурой.



X = CH (**117**, **119**, **121**), N (**118**, **120**, **122**).

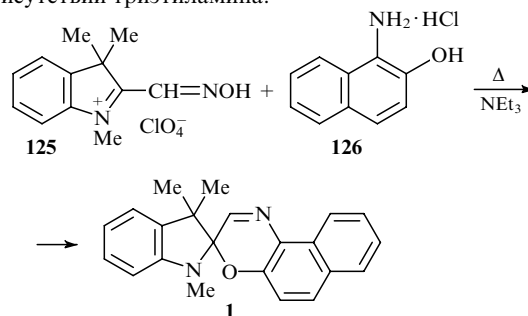
Соединения **119** и **120** являются пока единственными примерами стабильных мероцианинов в спирооксазиновом ряду. Их физико-химическое и рентгеноструктурное исследование позволили получить ценную информацию о вероятном пространственном и электронном строении короткоживущих окрашенных форм СПО, доступную обычно лишь косвенными методами.^{97–99}

В заключение этого раздела следует упомянуть об интересной попытке синтезировать СПО **123**, вообще не содержащий аннелированных к оксазиновому циклу ядер.²⁸ К сожалению, полученные соединения оказались 1,2-оксази-нами **124** и не обладали фотохромными свойствами.

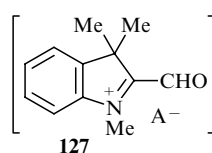


III. Синтез спирооксазинов из 1-амино-2-нафтолов и родственных соединений

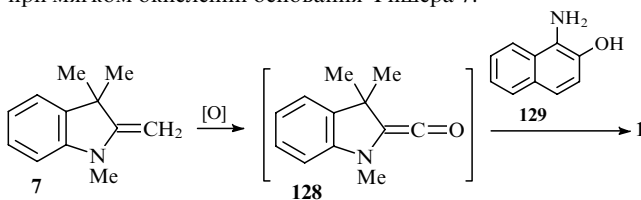
Еще в 1971 г., анализируя различные гипотетические подходы к синтезу спироциклических фотохромных соединений, Бертельсон² упомянул о принципиальной возможности формирования оксазинового цикла СПО в результате взаимодействия карбонильного соединения с амином. Первый шаг в этом направлении был сделан японскими авторами,¹⁰⁰ показавшими, что СПО **1** может быть получен при реакции перхлората 2-гидроксииминометил-1,3,3-триметилиндоленина (**125**) с гидрохлоридом 1-амино-2-нафтола (**126**) в присутствии триэтиламина.



Хотя механизм этой реакции не был исследован, образование карбонилсодержащего интермедиата типа **127**, реагирующего в дальнейшем с аминогруппой, представляется достаточно вероятным.



Существенный вклад в развитие данной области внесли работы Минкина и сотр.^{85,101} Российские авторы обнаружили, что карбонилсодержащий интермедиат (по их предположению кетен **128**), способный реагировать с 1-амино-2-нафтолом (**129**) с образованием СПО **1**, может быть получен при мягком окислении основания Фишера **7**.¹⁰¹

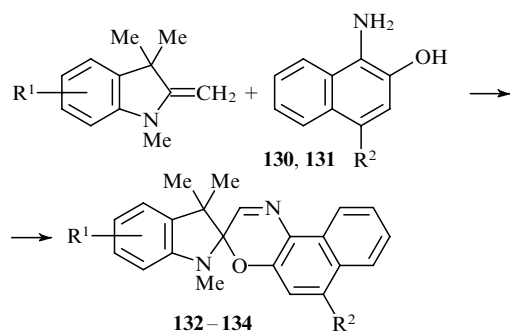


В качестве окислителя были с успехом испытаны такие соединения, как диоксид селена и хлорхромат пиридиния. Однако наилучшие результаты были достигнуты при использовании диметилсульфоксида, промотированного добавкой бикарбоната натрия. Кроме более высоких, чем в классическом «нитрозо»-методе, выходов, достоинством данного подхода является образование меньшего количества

примесей, что значительно облегчает хроматографическую очистку продуктов.

Использование вместо 1-амино-2-нафтолов их аннелированных аналогов, таких как 9-амино-10-фенантролы и 1-амино-2-антрол, позволило тем же авторам с успехом получить СПО типа **102** и **103**.^{85, 101}

В работе¹⁵ были выявлены и другие дополнительные преимущества данного метода. В частности, с его помощью из легкодоступных аминафтолов **130** и **131** были получены СПО **132–134**, содержащие в положении 6' сильные электроноакцепторные заместители и обладающие хорошими фотохромными характеристиками.^{102–104}

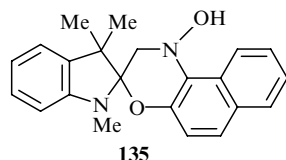


$\text{R}^1 = \text{H}$ (**132**, **133**), 5-OMe (**134**);

$\text{R}^2 = \text{CN}$ (**130**, **132**, **134**), $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ (**131**, **133**).

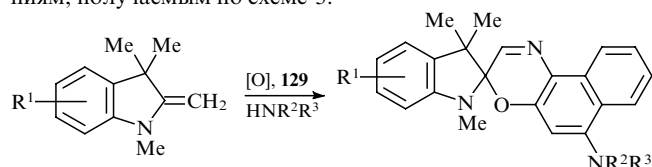
Другим важным достоинством метода оказалась возможность проведения реакции в значительно более мягких условиях, что позволило увеличить выходы СПО **43** и **44**, получаемых из недостаточно стойких в условиях реакции (продолжительное нагревание) оснований типа **2**.¹⁵

Именно мягкие условия проведения реакции позволили российским ученым⁸ выделить стабильный интермедиат **135**, структура которого была установлена при помощи спектроскопии ЯМР.



Соединение **135** быстро переходит в СПО **1** при нагревании в различных растворителях. Не исключено, что оно является прямым предшественником СПО **1** и в «нитрозо»-методе (см. структуру **5**, схема 1), но эта гипотеза требует дополнительной проверки.

В рамках рассматриваемого метода недавно был получен еще один неожиданный результат.¹⁰⁵ Оказалось, что при окислении основания Фишера в присутствии вторичных аминов образуются (причем со значительно более высокими выходами) 6'-аминозамещенные СПО, аналогичные соединениям, получаемым по схеме 3.



Поскольку 1-амино-2-нафтол (**129**), в отличие от 1-нитрозо-2-нафтола, не может присоединять вторичный амин по типу реакции Михаэля (схема 3, метод *b*), остается открытым вопрос, на какой стадии аминогруппа внедряется в молекулу.

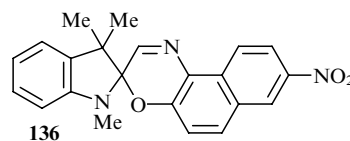
§ А.В.Кошкин, В.Локшин, О.А.Федорова. Неопубликованные результаты.

IV. Химические реакции спирооксазинов

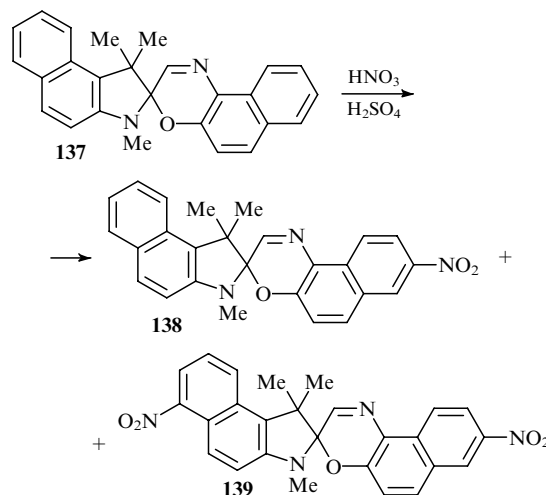
Синтетические трудности при получении первых СПО незаслуженно создали им репутацию химически нестойких веществ.⁴ В действительности же, несмотря на определенную нестабильность, особенно в присутствии воды и кислот, эти соединения могут без разрушения подвергаться разнообразным химическим превращениям, рассматриваемым ниже.

1. Реакции электрофильного замещения атома водорода

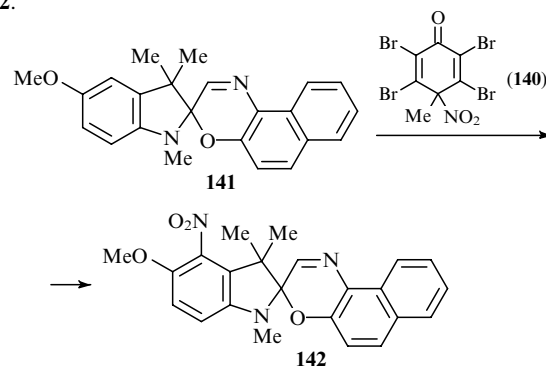
Существенный вклад в изучение этого типа реакций СПО внесли российские исследователи.^{64, 106, 107} Ими, в частности, было показано, что нитрование СПО **1** азотной кислотой ($d = 1.35 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) в концентрированной серной кислоте приводит к 8'-нитрозамещенному производному **136**.



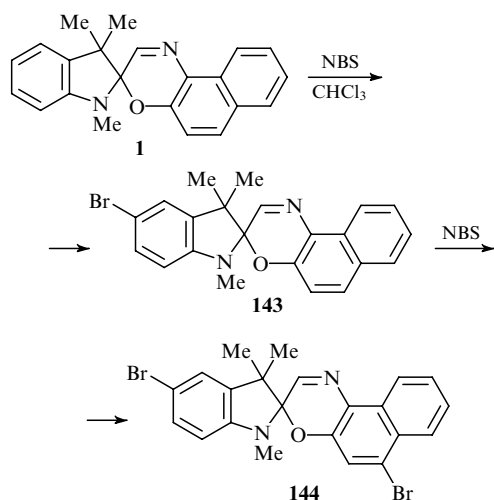
Однако при нитровании в тех же условиях бензоаннелированного соединения **137** наряду с ожидаемым 8'-нитропроизводным **138** было выделено также динитросоединение **139**.¹⁰⁶



Попытки применить более мягкий нитрующий агент, а именно 4-метил-4-нитро-2,3,5,6-тетрабромциклогекса-2,5-диен-1-он (**140**), успехом не увенчались.²⁹ Тем не менее при действии этого реагента на активированный в индолиновом фрагменте СПО **141** удалось получить 4-нитропроизводное **142**.



Бромирование СПО **1** *N*-бромсукцинимидом (NBS) первоначально идет в положение 5 индолинового цикла. Дальнейшее бромирование образовавшегося СПО **143** приводит к 5,6'-дибромпроизводному **144** в смеси с побочными продуктами.¹⁰⁷



2. Синтез сложных эфиров, амидов и простых эфиров

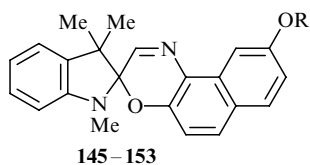
а. Ацилирование и алкилирование гидроксизамещенных СПО

Ацилирование 9'-гидроксилсодержащего СПО **65** и его производных является самой распространенной реакцией СПО. В качестве ацилирующих агентов могут быть использованы хлорангидриды кислот^{60, 71, 72, 108} или ангидриды кислот,¹⁰⁹ чаще всего получаемые *in situ* из соответствующих кислот и дициклогексилкарбодимида (DCC).^{40, 110–112} Ряд ацилпроизводных СПО **65** представлен в табл. 5.

Аналогичные подходы используются для ацилирования гидроксильных групп в положениях 5 (см. работы^{42, 112}) и 8' (см. работу⁶⁹).

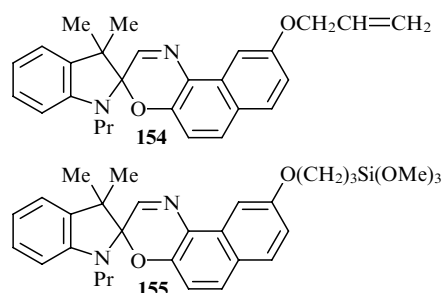
Алкилирование НО-групп гидроксилсодержащих СПО изучено значительно меньше. Дюрр с сотр.⁷² синтезировал СПО **154** и **155** обработкой соответствующего гидроксипро-

Таблица 5. Ацилпроизводные 9'-гидроксизамещенного СПО **65**.



СПО	R	Ссылки
145	—COC(Me)=CH ₂	60, 72
146	—CO(CH ₂) ₃ CO ₂ H	109
147	—CO—	40
148	—CO—H ₂ C—	40
149	—CO—HC=HC—	40
150	—CO—	108
151	—CO—	112
152	—CO—	71
153	—CH ₂ —CO—	111

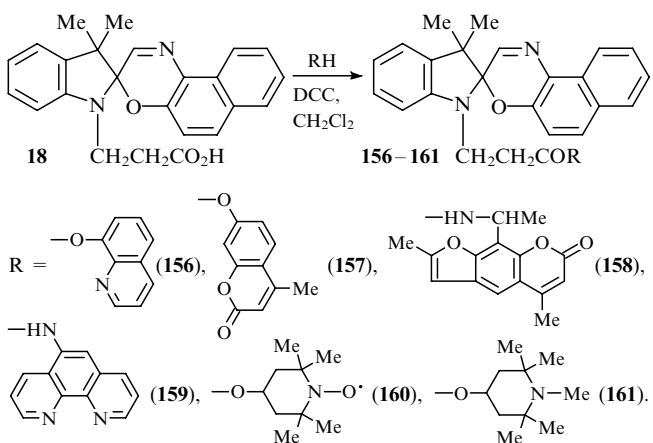
изводного алкилгалогенидами в абсолютном ацетонитриле в присутствии карбоната калия.



Для метилирования гидроксильных групп в положениях 5' и 8' был с успехом применен диметилсульфат.^{59, 69}

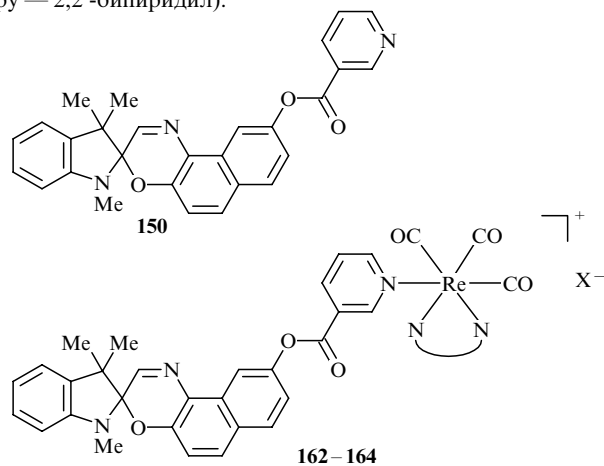
6. Реакции карбоксизамещенных СПО

N-Карбоксиэтилзамещенный СПО **18**, впервые синтезированный Оно,⁹ является удобным реагентом для получения сложных эфиров и амидов. Разнообразные соединения этого типа (**156–161**), содержащие люминесцирующие, комплексообразующие и антиоксидантные фрагменты, были синтезированы китайскими авторами.^{36, 113}



3. Синтез координационных соединений

Недавно китайские авторы¹⁰⁸ сообщили о получении стабильных кристаллических комплексов СПО **150** с солями Re(I) следующего состава: [Re(CO)₃(phen)(SPO)]ClO₄ (**162**), [Re(CO)₃(4,4'-Me₂bipy)(SPO)]ClO₄ (**163**) и [Re(CO)₃(4,4'-Bu₂bipy)(SPO)]PF₆ (**164**) (phen — 1,10-фенантролин; bipy — 2,2'-бипиридил).



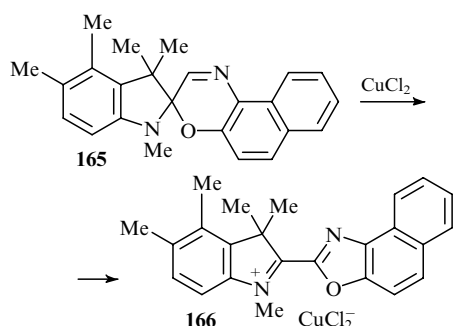
N — N — phen (**162**), 4,4'-Me₂bipy (**163**), 4,4'-Bu₂bipy (**164**).

Структура соединений **162–164** была подтверждена спектроскопическими методами, а соединения **164** — еще и рентгеноструктурным исследованием. При облучении соединений **162–164** в полосе поглощения металлоорганического фрагмента (~ 420 нм) наблюдалось фотоокрашивание СПО, что авторы связывают с процессами внутримолекулярного переноса энергии.

О получении стабильных комплексов СПО типа **115** с $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2$ сообщалось в более ранней работе⁸⁵, однако выделить эти соединения в твердом виде авторам не удалось.

В ряде публикаций^{114,115} сообщается об образовании в растворах стабильных люминесцирующих аддуктов между окрашенной формой СПО и солями металлов, причем в некоторых случаях для этого даже не потребовалось облучения.⁶² Тем не менее делать выводы о координационной природе СПО следует с определенной осторожностью.

Малатеста с сотр.^{116,117} показал, что при нагревании СПО (например, СПО **165**) могут реагировать с солями металлов, например с CuCl_2 , по окислительно-восстановительному механизму, давая соединения типа **166**.



По-видимому, присутствующий в молекуле **166**, а также в продуктах ее превращений¹¹⁷ нафтооксазольный фрагмент является ответственным за наблюдаемую флуоресценцию.

Сходные превращения недавно были обнаружены при взаимодействии СПО **1** с солями серебра¹¹⁸ и свинца.¹¹⁹

4. Реакции гидроксиметил- и формилзамещенных СПО

Чрезвычайно полезным для изучения химических превращений СПО оказалось гидроксиметильное производное **52**. На основе этого соединения французскими исследователями^{61,120} были получены многочисленные производные СПО (схема 4), представляющие интерес не только как фотохромы, но и как предшественники для получения бифотохромных соединений (см. ниже).

Ключевой реакцией на схеме 4 является мягкое окисление СПО **52** в формилпроизводное **170**, осуществляемое при помощи периодинана **169** (реактива Десса – Мартина). Соединение **170** вступает в различные реакции по альдегидной группе, например в реакции Виттига и Кневенегеля, что позволило получить ряд винильных производных **171–175** с расширенной системой сопряжения и, как следствие, с оригинальными фотохромными характеристиками.¹²⁰ Тот же формилзамещенный СПО **170** явился исходным в синтезе соединений **176** и **177** с заместителями, обладающими свойствами спиновых ловушек.^{121,122}

5. Прочие реакции

Из других превращений СПО заслуживает внимания восстановление гидразингидратом в присутствии никеля Ренея нитропроизводного **136** в аминопроизводное **178**,¹²³ а также получение солеобразного СПО **179**, который неожиданно оказался фотохромным в кристаллическом состоянии.¹²⁴

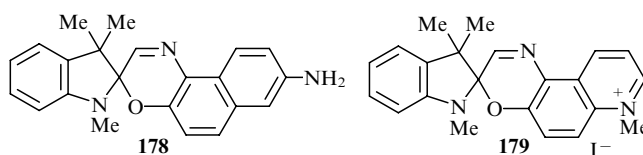
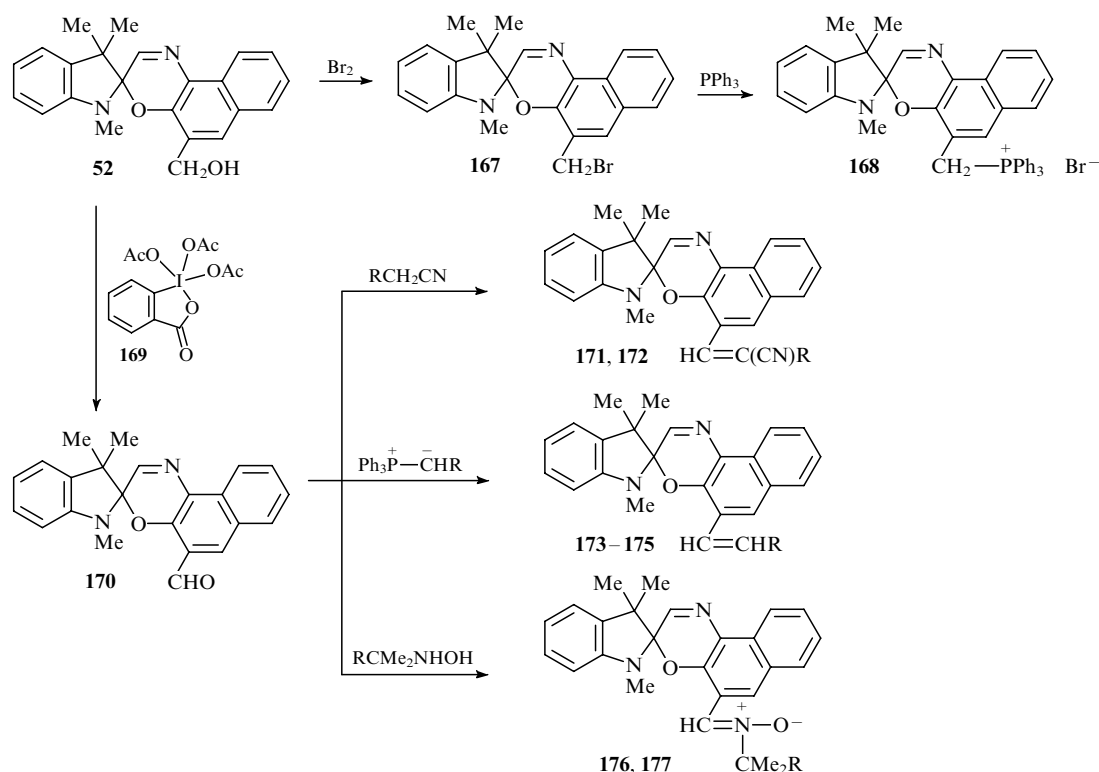


Схема 4



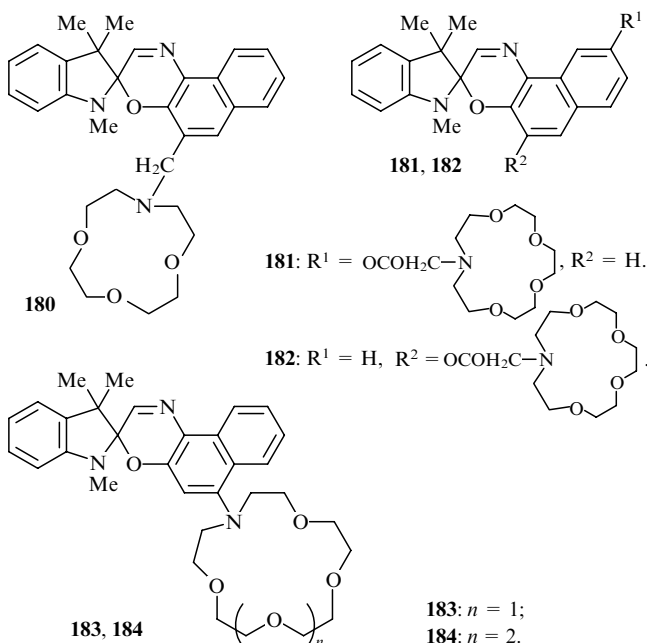
$\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$ (**171**), CN (**172**, **175**), CO_2Me (**173**), CHO (**174**), Me (**176**), $\text{PO}(\text{OEt})_2$ (**177**).

V. Молекулярные системы, включающие спирооксазиновые фрагменты

Одним из перспективных направлений в химии СПО является синтез сложных молекулярных систем, включающих ковалентно связанные фотохромные фрагменты. Последним все чаще отводится роль фотомодуляторов, способных под действием облучения резко изменять свои физико-химические характеристики и таким образом влиять на структуру и свойства своего химического окружения.

1. Spiroоксазинсодержащие краун-эфиры

Первое соединение этого типа — СПО **180** — было получено японскими авторами,^{125, 126} которые ввели макроциклический фрагмент в исходный 3-гидроксиметил-2-нафтол. Другие подходы были использованы российско-французской группой,^{58, 127–129} активно развивающей эту тематику в последние годы. В частности, соединения **181** и **182** были получены ацилированием гидроксилсодержащих СПО **51** и **65**, а для синтеза СПО **183** и **184** использован метод, показанный на схеме 3 (метод *b*).

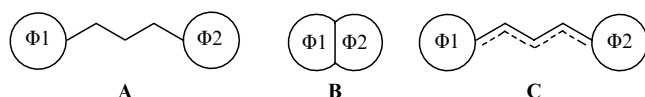


Практически во всех работах были отмечены существенные изменения параметров фотохромных превращений краунсодержащих СПО в присутствии некоторых катионов металлов, причем, как показало недавнее углубленное исследование¹³⁰, процесс комплексообразования носит весьма сложный характер.

2. Spiroоксазинсодержащие бифотохромные системы

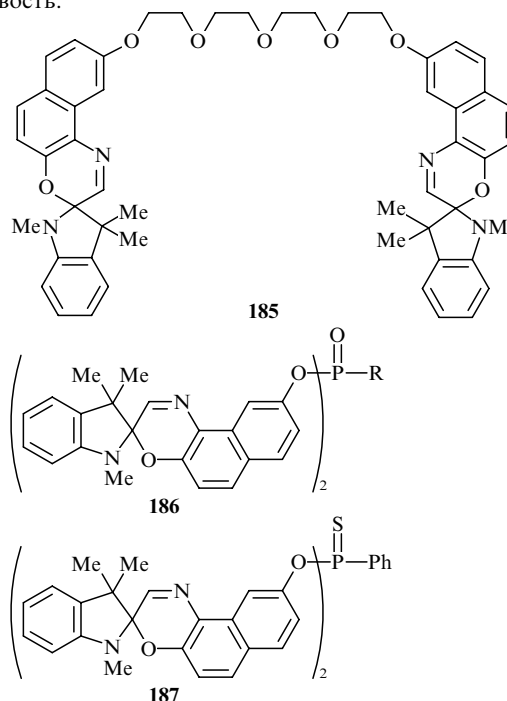
Термин «бифотохром» был введен Дюрром¹³¹ для обозначения молекул, имеющих в своем составе две ковалентно связанные фотохромные единицы одного или разных типов.

В зависимости от способа соединения двух фрагментов между собой, бифотохромы можно условно разделить на три типа, каждый из которых представлен в спирооксазиновом ряду.

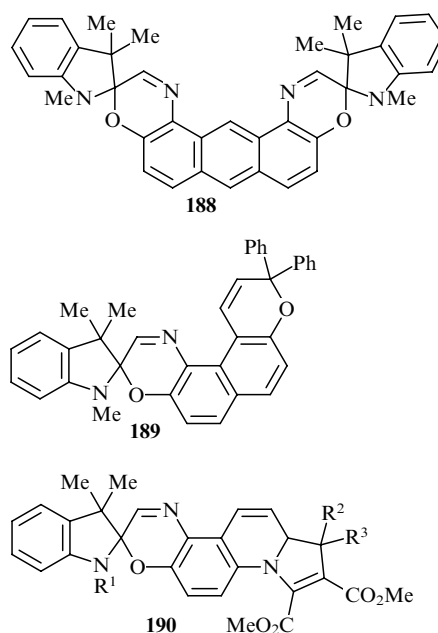


Φ1 и Φ2 — идентичные или различные фотохромные молекулы.

Свойства соединений типа **A**, в которых фотохромные единицы связаны несопряженной цепью, во многом определяются типом мостика. Так, полиэфирная цепь в соединении **185** обеспечивает фотомодулируемое сродство к ионам Na⁺ (см.¹³²), а фосфорсодержащие группы в СПО типа **186** и **187** повышают, по мнению авторов работы¹³³, фотоустойчивость.

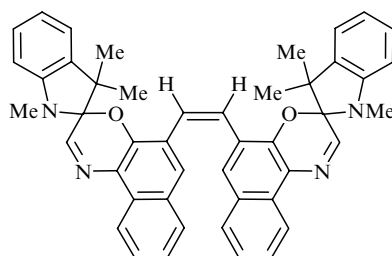
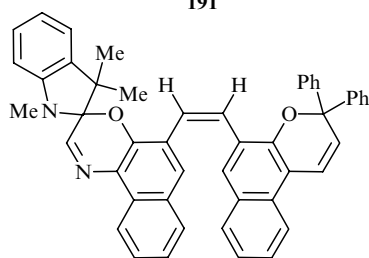
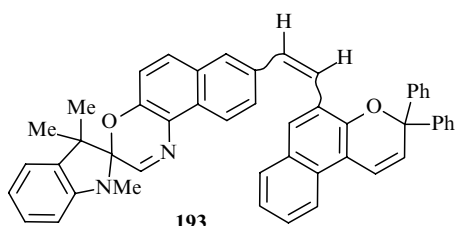
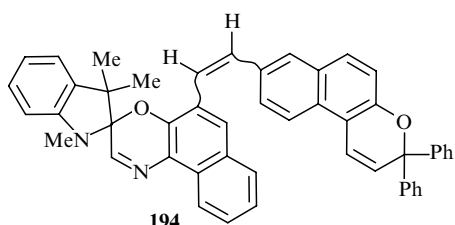


Главным стимулом к синтезу аннелированных бифотохромов типа **B**, имеющих общие ароматические ядра, послужила перспектива получения окрашенных форм с необычными спектральными характеристиками. Однако, поскольку в этом случае фотохромные фрагменты не являются независимыми, их одновременное фотовозбуждение становится проблематичным. Из трех приводимых ниже бифотохромных соединений типа **B**, а именно СПО–СПО **188**,^{134, 135} СПО–хромен **189** (см.²⁹) и СПО–дигидроиндолизины типа **190**,¹³⁶ только для соединений **190** наблюдалось одновременное возбуждение обоих фотохромных фрагментов. В результате спектр поглощения окрашенной формы этих соединений оказался сдвинутым в ИК-область.

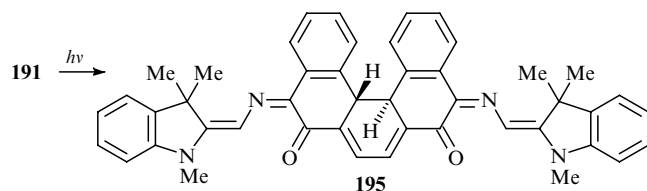


Серия бифотохромов типа **C**, в которых сопряжение фотохромных фрагментов обеспечивается при помощи винильных мостиков, описана в недавней работе⁶¹.

Соединения **191–194**, включающие спирооксазиновые и хромоновые фрагменты, были получены по реакции Виттига из функционально замещенных фотохромов **168** и **170**.

**191****192****193****194**

Фотохромное поведение указанных соединений, подробно изученное в ряде последующих работ^{137–140}, оказалось весьма сложным. Так, например, для СПО **191**, получаемого в *Z*-конфигурации, кроме последовательного раскрытия обоих оксазиновых циклов наблюдались также процессы *Z* → *E*-изомеризации и электроциклизации с образованием соединения **195**.¹⁴⁰

**195**

3. Spirooxazine-containing polymers

Полимерные фотохромные материалы на основе СПО в большинстве случаев представляют собой растворы фотохромов в соответствующих полимерах. Такой способ получения полимерных фотохромных материалов существенно проще, чем за счет ковалентного связывания СПО с полиме-

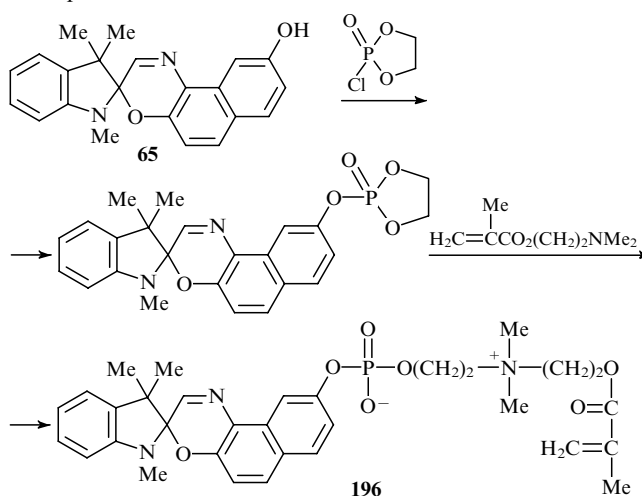
рами. Последний метод, однако, дает ряд серьезных преимуществ и, в частности:

- обеспечивает более высокую концентрацию фотохрома;

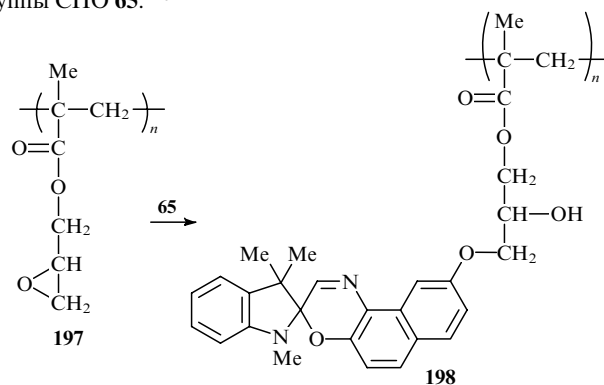
- препятствует диффузии фотохрома, что уменьшает токсический риск при функционировании материала *in vivo* (например, в контактных линзах);

- упорядочивает «фотомодулирующее» влияние фотохрома на строение и характеристики полимера.

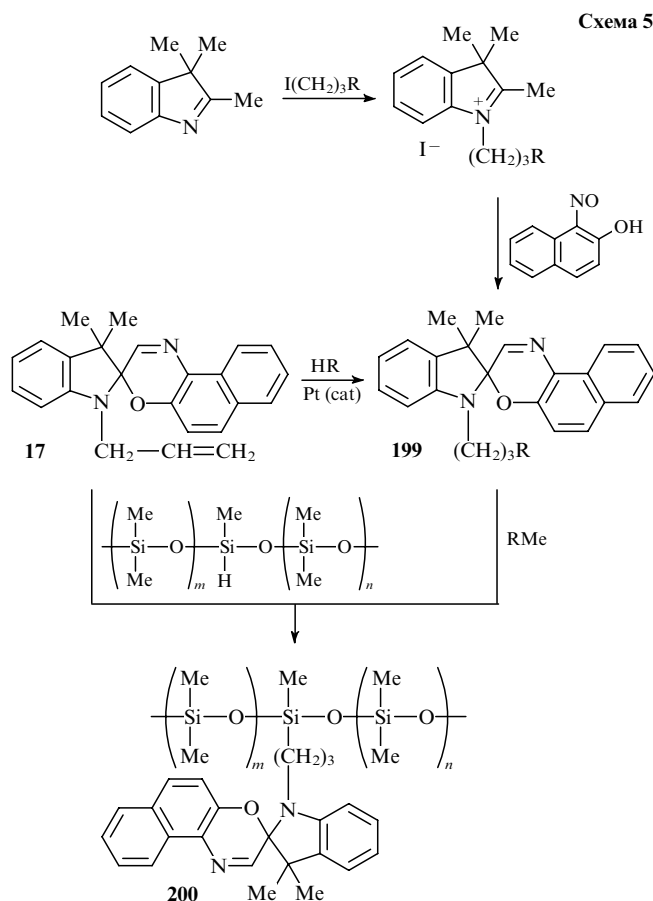
Большинство описанных спирооксазинсодержащих полимеров относятся к классу полиакрилатов. Соответствующие мономеры, например СПО **145**, обычно получают ацилированием гидроксилсодержащих СПО,^{60, 72, 112, 141} но возможно введение функциональных групп, способных к полимеризации, в индолиновые предшественники.^{142–144} Более сложный подход был использован для получения фосфорсодержащего метакрилатного мономера **196**. Полученный на его основе полимер моделирует строение фосфолипидных мембран.¹⁴⁵

**196**

Кроме полимеризации (обычно радикальной) спирооксазинсодержащих мономеров для синтеза спирооксазинсодержащих полимеров используют также введение СПО в уже готовый полимер, содержащий функциональные группы. Примером такого подхода является получение полимера **198** в результате раскрытия оксиранового цикла глицидилметакрилатного полимера **197** под действием гидроксильной группы СПО **65**.¹⁴⁶

**198**

Другим большим классом спирооксазинсодержащих полимеров являются полисилоксаны. Исследования в этом направлении, инициированные в начале 1990-х годов Кронгаузом и сотр.,¹⁴² продолжают интенсивно развиваться как этой группой исследователей,^{147–149} так и японскими учеными.^{84, 150, 151} Основные подходы к синтезу полимеров типа **200** приведены на схеме 5.



$\text{R} = \text{Si}(\text{OEt})_2\text{Me}$.

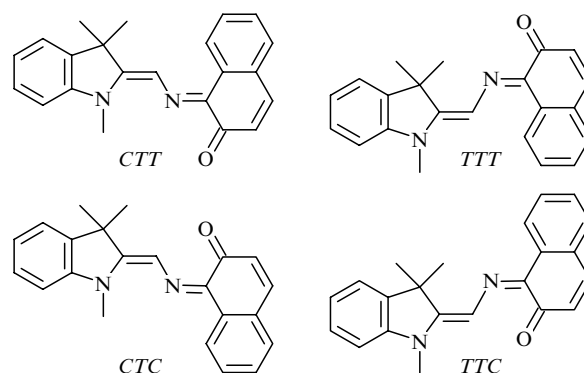
Описаны также спирооксазиносодержащие полисульфоны,⁴³ исходным соединением в синтезе которых явился аминзамещенный СПО 30.

VI. Структура изомерных форм спирооксазинов и их взаимопревращения в основном состоянии (сольватохромизм и термохромизм)

Структура спирооксазинов хорошо изучена при помощи методов ЯМР ^1H , спектроскопии комбинационного рассеяния,¹⁵² теоретических методов квантовой химии^{98, 153, 154} и рентгеноструктурного анализа.^{16, 70, 77, 155–160}

Спектры ЯМР спирооксазинов достаточно информативны и позволяют, за редким исключением (например, СПО 85 и 96), надежно устанавливать структуру синтезированных соединений. Многочисленные публикации,^{15, 35, 40, 58, 61, 106, 107, 161} а также специальное исследование¹⁶² содержат подробные отнесения сигналов протонов и атомов углерода в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C широкой серии СПО. Отметим, что в работе¹⁶³ была найдена неожиданная корреляция между химическим сдвигом $2'$ -углеродного атома СПО в спектрах ЯМР ^{13}C и положением максимумов поглощения их окрашенных форм.

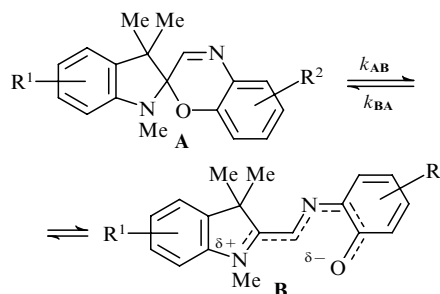
Согласно результатам квантово-химических расчетов по методу Хартри – Фока (HF 6-31G**/3-21G),^{153, 154} четыре возможных нециклических изомера СПО, ответственных за термическое и фотоиндуцируемое окрашивание, имеют трансoidную конфигурацию: *цис-транс-транс* (СТТ), *транс-транс-транс* (ТТТ), *цис-транс-цис* (СТС) и *транс-транс-цис* (ТТС). Наиболее стабильным из них является ТТС-изомер.



Рентгеноструктурных данных, относящихся к термически нестабильной мероцианиновой форме СПО, весьма мало. Приведенные в работе⁷⁷ результаты спектроскопии ЯМР ^1H и рентгеноструктурного анализа открытой формы 120, выделенной при синтезе СПО 118, свидетельствуют о ее ТТС-конфигурации.

Авторы ЯМР ^1H исследования⁹⁹ СПО 1, проведенного непосредственно при облучении, приводящем к 90%-ной конверсии циклической формы, показали, что наряду с наиболее стабильным ТТС-изомером возможно образование в небольшом количестве СТС-формы.

Для СПО в растворах характерно существование таутомерного равновесия между циклической А и мероцианиновой В формами в основном состоянии. Для исследования равновесия $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ используют методы, основанные на спектроскопии ЯМР ^1H (см.^{85, 95, 96}), а также методы кругового дихроизма^{164, 165} и спектрофотометрии.^{13, 96, 166–169}



В том случае, когда концентрация равновесных форм А и В достаточна для их надежной идентификации, основываясь на данных спектроскопии ЯМР, можно получить константы равновесия ($K_{\text{е}}$). Благодаря наличию в индолиновом кольце прохирального sp^3 -гибридизованного атома углерода методом динамического ЯМР ^1H или ^{13}C можно изучать кинетику реакции $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ (по форме сигналов связанных с этим атомом диастереотопных метильных групп). Величина потенциального барьера определяется энергией разрыва связи $\text{C}_{\text{спиро}}\text{—O}$.

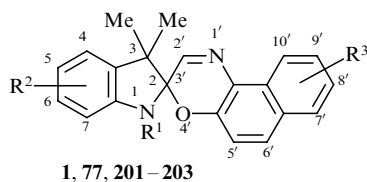
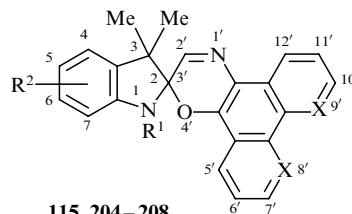
Для большинства СПО равновесие $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ сильно смещено в сторону циклических изомеров А. В этом случае наиболее подходящим методом контроля равновесия является спектрофотометрия, позволяющая фиксировать окрашенную форму при ее содержании менее 1%, а при известном значении молярных коэффициентов экстинкции (МКЭ) нециклических изомеров определять константу равновесия и термодинамические параметры равновесия.

На основании имеющихся в литературе данных можно проследить, как влияет молекулярное строение различных индолиноспирооксазинов на количественные характеристики равновесия $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ (табл. 6). В ряду СПО с аннелированными к оксазиновому ядру ароматическими или гетероциклическими фрагментами константа равновесия возрастает при переходе от нафталина к фенантрону и

Таблица 6. Константы равновесия (K_e), стандартные энтальпии (ΔH°), свободные энергии (ΔG°), энтропии (ΔS°) равновесия $A \rightleftharpoons B$ и константы скорости (k_{AB}), энергии активации (E_a^{AB}) термической реакции окрашивания $A \rightarrow B$.

Соединение	Растворитель	$K_e \cdot 10^{-2}$	ΔH° , кДж·моль ⁻¹	ΔG° , кДж·моль ⁻¹	ΔS° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$k_{AB} \cdot 10^{-2}$ с ⁻¹	E_a^{AB} , кДж·моль ⁻¹	Ссылки
1 ^a	Толуол	0.0012	21.7	28.0	-21.0	0.00028	69.0	166
	Этанол	0.011	20.9	22.6	-5.6	0.0025	102.0	166
77 ^a	Толуол	0.06	18.0	18.4	-1.3	0.0021	82.4	166
	Этанол	0.58	15.0	12.8	7.4	0.336	56.0	166
201 ^a	»	0.061	17.4	18.4	-3.3	0.017	92.0	168
202 ^a	»	0.04	20.5	19.4	3.7	0.0012	100.0	168
203 ^a	»	0.24	17.4	14.9	8.4	0.0017	118.0	168
204 ^a	Толуол	0.51	9.6	13.1	-11.7	0.07	76.1	166
	Этанол	1.1	10.9	11.2	-1.0	3.52	76.5	166
	»	0.8	10.9	12.0	-3.7	3.5	77.0	168
205 ^a	»	0.1	13.7	11.4	7.7	3.2	86.0	168
115 ^b	Толуол	2.4	12.1	9.1	6.8	0.39	—	96
	Этанол	7.8	10.8	6.3	15.2	0.90	—	96
	Метанол	8.8	8.5	6.0	8.4	1.02	85.7	96
	Ацетонитрил	9.0	4.3	5.9	-5.4	5.25	—	96
206 ^b	Толуол	8.4	3.6	6.1	-8.4	0.87	—	96
	Этанол	28.1	2.5	3.1	-2.0	2.65	—	96
	Метанол	34.1	1.0	2.6	-5.5	3.28	79.3	96
	Ацетонитрил	23.3	1.1	3.6	-8.4	12.51	—	96
207 ^b	Гептан	2.5	11.7	9.1	8.8	0.25	83.9	96
	Толуол	7.5	8.4	6.4	6.8	0.97	74.5	96
	Этанол	30.6	3.6	2.9	2.3	0.58	100.5	96
	Метанол	43.2	1.8	2.1	-1.2	0.75	101.5	96
	Ацетонитрил	44.6	0	2.0	-6.8	3.74	83.8	96
208 ^b	Гептан	2.3	13.4	9.3	13.9	0.25	89.8	96
	Толуол	8.6	8.1	6.0	6.8	1.24	78.6	96
	Этанол	33.8	2.7	2.7	0.1	0.59	102.4	96
	Метанол	45.3	1.6	1.9	-1.2	0.82	115.3	96
	Ацетонитрил	49.3	0	1.7	-5.7	3.96	83.9	96

^a Для данных СПО K_e и k_{AB} определены при 298 К. ^b Для данных СПО K_e и k_{AB} определены при 296 К.

**1, 77, 201–203**

При этом сильный сольватохромный эффект существует в случае 5-алкилоксизамещенных соединений **207** и **208**.

Явление обратимого изменения окраски вещества при изменении температуры в интервале, ограниченном температурой кипения растворителя (для растворов) или температурой плавления (для твердых веществ), называется термохромизмом.¹⁷¹ Очевидно, что по наличию зависимости значения константы равновесия циклической и мероцианиновой форм СПО в растворах от температуры можно констатировать, что соответствующие СПО являются термохромами — веществами, проявляющими термохромизм, а по величине стандартной энтальпии равновесия можно оценить величину эффекта. Насколько быстро изменение окраски следует за изменением температуры и, в частности, как быстро происходит окрашивание растворов СПО с повышением температуры зависит от скорости установления равновесия. Поскольку для СПО $k_{\text{ВА}} > k_{\text{АВ}}$ (т.е. процессом, лимитирующим время установления равновесия, является термическое окрашивание), то по зависимости константы скорости окрашивания $k_{\text{АВ}}$ от температуры можно достаточно точно определить энергию активации ($E_{\text{а}}^{\text{АВ}}$) процесса $\text{А} \rightarrow \text{В}$. При близости предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса, чем больше значение $E_{\text{а}}^{\text{АВ}}$, тем в большей степени проявляется для СПО температурная зависимость $k_{\text{АВ}}$. Таким образом, в ряду СПО фенантролинового ряда термохромный эффект выражен сильнее в неполярных растворителях, а скорость следования окраски за температурой больше в спиртах (см. табл. 6).

VII. Спектральные свойства спирооксазинов

1. Электронные спектры поглощения циклических форм спирооксазинов

Электронные спектры поглощения спирооксазинов характеризуются длинноволновым поглощением с максимумами полос, локализованными преимущественно в области 330–380 нм, и значениями молярных коэффициентов экстинкции (МКЭ) 4000–20 000 л·моль⁻¹·см⁻¹ (рис. 1, табл. 7). Влияние заместителей на спектральные характеристики спирооксазинов связано с особенностью молекулярного строения СПО, а именно с наличием двух акупланарных фрагментов: гетероциклического и оксазинового, отвечающего за фотохромизм.

С помощью структурного моделирования было показано, что электронный спектр поглощения СПП, являющихся структурными аналогами СПО, с определенной степенью приближения можно рассматривать как линейную комбинацию спектров поглощения составляющих его фраг-

ментов. Такое приближение возможно, так как в силу акупланарности эти фрагменты слабо взаимодействуют между собой. При этом длинноволновые полосы поглощения относятся к фотохимически «активной» пирановой части, а коротковолновые — к гетероциклической.¹⁷³ Аналогичный подход был использован в работах^{13, 166} при интерпретации спектров поглощения СПО. В частности, в спектре поглощения раствора СПО **1** в этаноле группа длинноволновых полос с максимумами при 345 и 317 нм была отнесена к электронным переходам в нафтооксазиновой части, а полосы с максимумами при 297 и 235 нм — к переходам в гетероциклическом фрагменте.¹³

Справедливость такого отнесения подтверждается сравнением спектров поглощения растворов СПО, замещенных в гетероциклической и оксазиновой частях соответственно. Как видно из данных, приведенных в табл. 7, заместители в оксазиновой части спироиндолинафтооксазинов сильнее влияют на положение длинноволновых полос поглощения, чем заместители в индолиновой. Спектральный диапазон изменения положений максимумов длинноволновых полос поглощения СПО, замещенных в нафтооксазиновой части, относительно незамещенного СПО **1** составляет ~40 нм, в то время как для СПО, замещенных в индолиновом фрагменте, — всего 3 нм (циклогексан).

Влияние замещающих групп в оксазиновой части СПО на положение максимумов полос поглощения определяется их электронодонорными и электроноакцепторными свойствами. Соединения с электронодонорными группами в положениях 5' и 9' характеризуются коротковолновым (относительно незамещенного СПО **1**) смещением максимумов полос длинноволнового поглощения, а в положениях 6' и 8' — длинноволновым. Электроноакцепторные заместители в положениях 5', 6', 7', 8', 9' приводят к длинноволновому смещению максимумов полос поглощения растворов СПО.

Электронный спектр поглощения СПО **172** отличается необычно широким длинноволновым диапазоном поглощения за счет полосы со слабо выраженным максимумом при 430 нм. Природа этого поглощения может быть связана с внутримолекулярным переносом заряда с нафтооксазинового ядра по винильной цепочке на CN-группы.

Расширение π -системы оксазиновой части при бензоаннелировании приводит к смещению границы поглощения в длинноволновую область. В электронном спектре поглощения СПО **204** фенантренового ряда имеется дополнительный максимум при 375 нм (толуол) по сравнению со спектром поглощения нафтопроизводного **1**, что является проявлением колебательной природы длинноволновой полосы поглощения, принадлежащей модифицированной фенантреновой системе.¹⁷⁴ Еще в большей степени этот эффект проявляется в случае антраценового производного **103**. Здесь дополнительный длинноволновый колебательный максимум располагается при 427 нм (гептан).¹⁷⁵

Модификация гетероциклической части СПО путем замены индолинового фрагмента на пространственно затрудненные (СПО **40**¹⁷) и насыщенные (СПО **43**,⁵¹ **44**¹⁷) азагетероциклы не приводит к существенному изменению положения полосы длинноволнового поглощения.

Тем не менее заместители в индолиновой части СПО способны оказывать влияние на положение максимума длинноволновой полосы поглощения, относимой к переходу в оксазиновом фрагменте. Степень этого влияния зависит от природы заместителей в обеих частях СПО. Так, введение метоксигруппы в положение 5 индолинового фрагмента в случае незамещенного в нафтооксазиновом фрагменте СПО практически не влияет на положение длинноволновой полосы поглощения (ср. **1** и **141**, табл. 7), в случае 6'-цианзамещенного СПО приводит к небольшому (1–4 нм) длинноволновому смещению (ср. **132** и **134**), а для 9'-метоксизамещенного СПО уже к заметному коротковолновому сдвигу на 13 нм (ср. **216** и **217**).

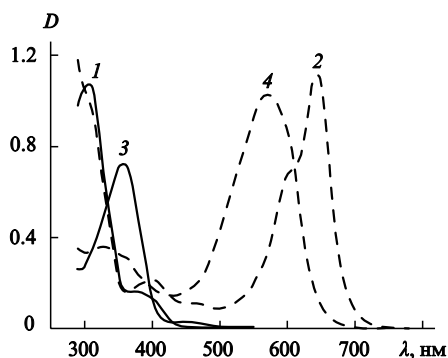
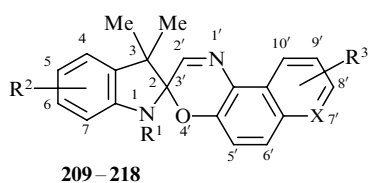


Рис. 1. Электронные спектры поглощения СПО **217** в этаноле ($c = 1.1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, $T = 293$ К) (**1**, **2**) и СПО **29** в толуоле ($c = 3.4 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, $T = 293$ К) (**3**, **4**). Кривые **1**, **3** получены до облучения, а кривые **2**, **4** — после облучения светом $\lambda = 365$ нм.

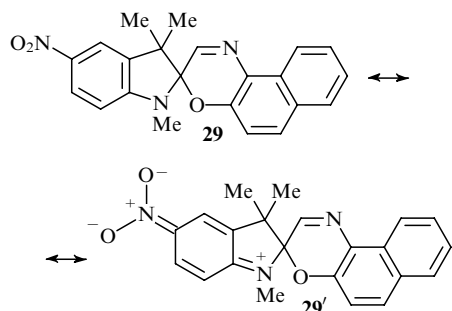
Таблица 7. Положения максимумов полос поглощения ($\lambda_{\max}$) и значения молярных коэффициентов экстинкции ($\epsilon_{\max}$) циклических изомеров **A** спирооксазинов.

Соединение	$\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon_{\max}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)					Ссылки	Соединение	$\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon_{\max}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)					Ссылки
	цикло-гексан	толуол	этанол	метанол	ацето-нитрил			цикло-гексан	толуол	этанол	метанол	ацето-нитрил	
1	320 (7600)	319 (7640)	318 (6450)	318 (6800)	317 (6600)	172	212	336 (5200)	337 (6020)	334 (6010)	334 (7580)	337 (5520)	172
	349 (5020)	348 (5410)	347 (4550)	347 (4710)	347 (4480)			372пл (2610)	376пл (2890)	375 (3660)	375пл (3920)	372пл (2540)	
141	318 (10330)	318 (11130)	317 (10640)	316 (9280)	316 (8900)	66	133	366 (9320)	368 (8612)	367 (9450)	366 (14690)	366 (8460)	66
	346 (5780)	347 (6280)	348 (6060)	347 (5180)	346 (4810)		132	367 (7710)	368 (7300)	369 (7850)	369 (7560)	368 (7370)	66
29	347 (21910)	356 (21490)	364 (21650)	—	367 (20210)	66	134	369 (8560)	372 (7770)	371 (7360)	370 (7260)	369 (7950)	66
51	340 (8740)	340 (9060)	339 (9100)	337 (7740)	—	66	55	—	—	358	—	—	64
							213	366 (3970)	367 (3940)	366 (3920)	365 (4110)	365 (3160)	172
52	323 (8990)	323 (7810)	322 (7830)	321 (9500)	319 (7140)	172	214	354 (5020)	355 (4610)	353 (4840)	342 (4200)	352 (4130)	66
209	348пл (10730)	348пл (9710)	348пл (10420)	348пл (8350)	348пл (10400)		58	348пл (4530)	348пл (4510)	348 (4330)	348 (4040)	348 (4890)	66
	319 (343пл)	320 (344пл)	318 (344пл)	317 (344пл)	318 (344пл)	172	215	348 (4420)	348	348пл (3990)	348пл (4390)	348пл (4390)	66
170	386 (4030)	389 (3720)	292	357пл (4320)	389 (4120)	66	136	356 (13300)	352 (9920)	356 (11710)	356 (12640)	356 (11970)	66
	404 (3540)	406 (3190)	389 (1870)	400пл (1780)	404 (3580)		216	336 (9810)	337 (8580)	337 (8900)	336 (8580)	334 (9500)	66
210	387 (4000)	389 (3640)	357 (3500)	357пл (4340)	389 (3660)	172	217	321 (10780)	323 (9780)	322 (9260)	323 (10030)	321 (11530)	66
	405 (3450)	406пл (3190)	400 (2460)	400пл (2130)	—		61	363 (—)	364 (4370)	365 (—)	365 (4560)	363 (4490)	172
174	311 (21560)	316 (22440)	319 (25600)	317 (23240)	314 (26080)	172		379 (—)	382 (3990)	379 (—)	379 (4090)	379 (4070)	
	389пл (2830)	389пл (3460)	400 (2740)	420 (2470)	400 (2570)		218	346 (5150)	347 (4890)	345 (4400)	346 (4440)	345 (4630)	172
53	385 (4340)	382 (4020)	402 (6470)	398 (5210)	403 (5360)	66		365 (3740)	364пл (3590)	359 (3500)	360пл (3530)	360пл (3590)	
	407пл (3760)	412 (3090)					204	298 (14370)	299 (13280)	285 (17890)	285 (16310)	296 (10520)	172
175	389 (2840)	386 (2930)	378 (3010)	378 (2740)	374 (2930)	172		344 (7130)	344 (7120)	344 (6950)	342 (6280)	342 (5760)	
211	376 (2980)	378 (3100)	376 (3430)	374 (3060)	372 (3250)	66		375 (4970)	375 (5090)	373 (5000)	373 (4480)	374 (3990)	
172	349 (20260)	354 (20890)	348 (19750)	345 (19010)	344 (18720)	172	115	—	344 (5900)	345 (5890)	344 (5810)	343 (6030)	96
	432 (2170)	435 (2430)	432 (1990)	431 (1830)	424 (2080)		206	—	347 (5980)	347 (5710)	347 (5650)	345 (5690)	96
77	363 (10660)	364 (11710)	365 (10370)	364 (12700)	364 (10800)	66	207	345 ^a (5560)	345 (5420)	348 (5490)	348 (5790)	351 (5880)	96
							208	349 ^a (5670)	345 (5410)	350 (5400)	347 (5680)	351 (5800)	96

^a Растворитель — гептан.

Соединение	R ¹	R ²	R ³	X
209	Me	5-OMe	5'-CH ₂ OH	CH
210	C ₁₆ H ₃₃	H	5'-CHO	CH
211	Me	5-OMe	5'-CH=CHCN	CH
212	Me	H	6'-SC ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>	CH
213	Me	H	8'-OMe	CH
214	Me	H	8'-Br	CH
215	Me	5-OMe	8'-CN	CH
216	Me	H	9'-OMe	CH
217	Me	5-OMe	9'-OMe	CH
218	Me	H	H	N

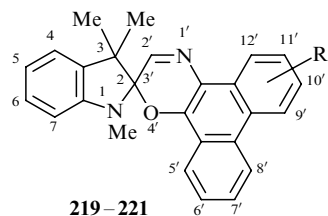
Электронные спектры поглощения СПО в большинстве случаев не зависят от полярности растворителей и их способности к специфическим взаимодействиям (см. табл. 7). В этой связи обращает на себя внимание спектр 5-нитрозамещенного СПО **29**. Максимум длинноволнового поглощения растворов этого соединения смещается bathochromно с возрастанием полярности растворителей, что, вероятно, объясняется повышением резонансной стабилизации биполярной структуры **29'** с ростом полярности растворителей. Такое смещение не наблюдается в случае 8'-нитрозамещенного СПО **136**.



2. Электронные спектры поглощения окрашенных форм спирооксазинов

Окрашенные формы СПО поглощают в существенно более длинноволновой части спектра, чем их циклические изомеры, с максимумами полос в области 480–670 нм и со значительно большей интенсивностью — 40 000–80 000 л·моль⁻¹·см⁻¹ (см. рис. 1, табл. 8). Форма фиксируемых при нормальных условиях в стационарном эксперименте длинноволновых полос в основном асимметрична, что проявляется в виде плеча, расположенного в коротковолновой (СПО **132**) или, реже, длинноволновой (СПО **51**) области спектра относительно максимума полосы. Положение плеча может меняться в зависимости от природы растворителя (ср. СПО **29** и **216**). Это является следствием колебательной природы длинноволнового перехода наиболее стабильного *транс*-изомера мероцианиновой формы, а не результатом перекрытия полос нескольких стереоизомеров.

Спектральные характеристики окрашенных форм СПО чувствительны к структурным модификациям и, в отличие от циклических форм, заметно зависят от заместителей не только в оксазиновой части СПО, но и в гетероциклическом фрагменте, вследствие появляющегося после раскрытия цикла сопряжения обоих фрагментов. В табл. 8 приведены положения максимумов полос поглощения и значения МКЭ окрашенных форм **B** некоторых рассмотренных выше спирооксазинов и новых СПО **219–221**.



R = 9'-NO₂ (**219**), 10'-NO₂ (**220**), 11'-NO₂ (**221**).

В спироиндолинафтооксазинах электронодонорные заместители в положениях 5', 6', 9' нафтооксазиновой части приводят к коротковолновому смещению максимума полосы поглощения открытой формы, а в положении 8' — к длинноволновому. Электроноакцепторные группы в положениях 5'–9' приводят к длинноволновому смещению этого максимума. Напротив, при введении электронодонорных заместителей в индолиновую часть СПО наблюдается длин-

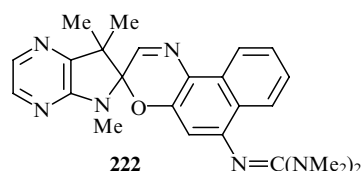
новолновый сдвиг максимума полосы, а при включении электроноакцепторных — коротковолновый. Наибольшие спектральные изменения происходят при введении заместителя в положение 5 индолинового фрагмента и в положение 6' нафтооксазинового.

Бензоаннелирование нафтооксазинового фрагмента приводит к сдвигу максимума полосы поглощения окрашенной формы на небольшую величину: бензоаннелирование по положениям 5', 6' (СПО **204**) — в коротковолновую область, по положениям 8', 9' (СПО **103**) — в длинноволновую, а по положениям 7', 8' (по данным¹⁷⁶) практически не влияет на спектр поглощения (он остается близким к спектру формы **B** СПО **1**).

Переход от нафталинового СПО **1** и фенантренового СПО **204** к хинолиновому СПО **218** и фенантролиновому СПО **115** соответственно не сопровождается заметными спектральными изменениями поглощения мероцианиновых форм.

Отмеченные на примере ряда СПО закономерности в изменении спектров поглощения, связанные с введением заместителей в нециклические изомеры **B** спироиндолинафтооксазинов, в общих чертах характерны и для других СПО индолинового ряда. Так, при введении NO₂-группы в положения 9', 10' или 11' фенантреновых производных СПО наблюдается длинноволновый сдвиг максимума полосы поглощения окрашенной формы.¹⁷⁷ Аналогичные изменения происходят и при 5-алкилоксизамещении в индолиновом фрагменте фенантролиновых СПО **207** и **208** (см. табл. 8).

При замещении индолинового фрагмента на азабициклоалкановый (СПО **40–42**),^{46–49} пиперидиновый (СПО **43**),⁵¹ гомоазадамантановый (СПО **44**)¹⁷ и дибензооксазепиновый (СПО **48**)¹⁸ происходит коротковолновое смещение полос поглощения нециклических изомеров СПО, которое связано в случае СПО **40–42** с нарушением их копланарности, приводящим к отсутствию сопряжения неподеленной пары атома азота с ароматическим ядром. Наиболее коротковолновое поглощение наблюдается для мероцианиновых форм азаиндолиновых СПО **45–47**. В частности, СПО **222** в форме **B** (6'-замещенное производное СПО **47**) имеет максимум полосы поглощения в толуоле при 478 нм.²⁰



Положение максимумов полос поглощения открытых форм СПО зависит от полярных свойств растворителей. При этом наблюдаемый сольватохромный эффект может быть как положительным, так и отрицательным, что, например, для спироиндолинафтооксазинов определяется степенью хиноидизации (или биполярности) мероцианиновой формы, зависящей от электронодонорных и электроноакцепторных свойств замещающих групп и их положения в той или иной части СПО.^{64, 66}

Анализ зависимости спектральных характеристик фотомероцианинов **B** от эмпирических параметров Брукера (χ_R и χ_B) растворителей позволяет оценить их полярные свойства.^{178–181} Для 6'- и 8'-циан-, 8',9'-дициан- и 8'-нитрозамещенных спироиндолинафтооксазинов существует корреляция частот максимумов полос поглощения нециклических изомеров **B** с параметрами χ_B , в то время как с параметрами χ_R такой корреляции нет, что свидетельствует об отрицательном сольватохромизме.⁶⁶ Отмеченная зависимость проявляется более сильно при наличии дополнительного заместителя, а именно метоксигруппы, в положении 5. Наблюдаемый эффект свидетельствует о существенной делокализации зарядов в фотомероцианинах в основном состоя-

Таблица 8. Положения максимумов полос поглощения (λ_{max}) и значения молярных коэффициентов экстинкции (ϵ_{max}) окрашенных форм **B** спирооксазинов.

Соединение	λ_{max} , нм (ϵ_{max} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)					Ссылки	Соединение	λ_{max} , нм (ϵ_{max} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)					Ссылки
	цикло-гексан	толуол	этанол	метанол	ацетонитрил			цикло-гексан	толуол	этанол	метанол	ацетонитрил	
1	556	596	610	613	602	172	134	647	661	651	649	654	66
	578пл	565пл	572пл	573пл	565пл			(65870)			(67150)		
141	593	612	626	623	616	66		601пл	614пл	613пл	610пл	610пл	
				(59540)			55	—	605	615	—	610 ^a	64
	567пл	578пл	585пл	579пл	573пл		213	588	608	631	632	616	172
29	537	566	605	—	577	66		565пл	584пл	598пл	600пл	561пл	
		(42780)					214	591	608	617	614	608	66
	516пл	591пл	584пл		602пл			(43740)			(44680)		
51	573	587	595	592	—	66	58	564пл		581пл	576пл	576пл	
		(39540)						597	611	607	606	603	66
	550пл	622пл	618пл	615пл				570пл					
52	591	605	609	609	603	172	215	612	622	616	615	618	66
	563пл	576пл	574пл	575пл	575пл			(65940)			(64480)		
209	607	618	623	623	615	172		570пл	584	578пл	575пл	579пл	
	580пл	582пл	585пл	585пл	575пл		136	603	617	609	607	612	66
170	617	633	638	632	633	66		(59950)			(60650)		
		(50760)		(50350)				574		572пл	571пл	574пл	
	584пл	593пл	591пл	583пл	588пл		216	556	568	608	604	601	66
210	624	635	641	635	637	172		(42550)			(42600)		
		(52700)		(51800)			217	581пл	595пл	571пл	573пл	561пл	
	587пл		597пл	591пл	595пл			593	609	617	618	612	66
174	618	632	639	636	633	172		(58650)			(61800)		
	589пл	593пл	597пл	594пл	590пл			568пл	578пл	580пл	579пл	575пл	
53	596	612	626	622	617	66	61	612	620	607	606	612	172
				(43840)				(59870)			(57570)		
	562пл	578пл	581пл	580пл	575пл		66	575пл	580пл	570пл	565пл	570пл	
175	615	626	632	629	627	172		—	593	—	—	—	73
	583пл	585пл	588пл	588пл	590пл		67	—	605	—	—	—	73
211	632	645	642	641	641	66	218	556	594	597	599	597	172
		(58780)		(60740)				(52680)			(57950)		
	567пл		604пл		600пл		204	577пл	563пл	561пл	558пл	559пл	
172	658	668	658	657	657	172		568	582	598	598	589	172
	615пл	625пл		611пл	618пл			543пл	552пл	573пл	573пл		
77	543	567	592	593	572	66	219	—	585	—	—	—	174
		(56730)					220	—	604	—	—	—	174
	553пл	550пл	560пл	560пл	541пл		221	—	592	—	—	—	174
212	587	603	637	634	633	172	103	616 ^b	—	654	—	634 ^a	175
	624пл	637пл	606пл	601пл	596пл			(63000)		(65000)		(70000)	
133	623	638	642	640	638	66	115	—	584	593	592	588	96
		(58600)		(58740)				(51610)	(56370)	(57700)	(55800)		
	585пл	602пл	602пл	598пл	598пл		206	—	588	597	596	592	96
132	631	645	643	642	643	66		(52760)	(55470)	(56220)	(56360)		
		(57520)		(60840)			207	588 ^b	601	611	609	604	96
	592пл	601пл	600пл	599пл	600пл			(59690)	(60960)	(73300)	(72900)	(59100)	
							208	588 ^b	601	611	609	604	96
								(61480)	(60670)	(78800)	(78150)	(61820)	

^a Растворитель — ацетон. ^b Растворитель — гептан.

нии, приводящей к стабилизации биполярной структуры. Напротив, для незамещенного СПО **1**, а также для 6'-NC₅H₁₀-, 8'-OMe-, 9'-OMe- и 5-NO₂-замещенных СПО наблюдается корреляция частот максимумов полос поглощения окрашенных форм **B** с параметрами χ_R , которая отсутствует с параметрами χ_B . В этом случае мы имеем дело с положительным сольватохромизмом. Последний является следствием слабой полярности основного состояния нециклического изомера, т.е. преимущественно хиноидного строения фотомероцианина **B**.

Таким образом, можно предположить, что электроакцепторные заместители в нафтооксазиновой части СПО будут способствовать делокализации отрицательного заряда

на атоме кислорода и формированию свойств, присущих биполярным структурам. Аналогичное действие оказывают электронодонорные группы в индолиновом фрагменте, которые способствуют делокализации положительного заряда на атоме азота. Напротив, электронодонорные заместители в нафтооксазиновом фрагменте, способствующие увеличению отрицательного заряда на атоме кислорода, и электроакцепторные в индолиновой части, способствующие увеличению положительного заряда на атоме азота, делают термодинамически невыгодной биполярную структуру, приводя к хиноидизации мероцианиновой формы. При наличии заместителей в обеих частях СПО их эффект будет зависеть от того, какие свойства будут преобладать.

Имеются определенные тенденции в изменении интенсивности полос длинноволнового поглощения окрашенных форм СПО от особенностей их молекулярного строения и свойств растворителей (см. табл. 8). Молярные коэффициенты экстинкции максимумов полос поглощения мероцианиновых форм ($\epsilon_{\max}^B$) больше для структур, проявляющих биполярные свойства, чем для хиноидных изомеров. Так, для СПО 61, 132, 134, 136, 141, 211 и 215, нециклические изомеры которых имеют биполярное строение, значения $\epsilon_{\max}^B$ лежат в области $57\,000\text{--}67\,000\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а для хиноидных форм В СПО 1, 33, 56, 214, 216 — в области $40\,000\text{--}45\,000\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (см. работу⁶⁶). Аналогичный эффект наблюдается для индолиновых СПО 115, 206—208 фенантролинового ряда. Значения $\epsilon_{\max}^B$ выше для СПО 207, 208 с электронодонорными (OAlk) заместителями в индолиновой части СПО, способствующими поляризации мероцианиновой формы.⁹⁶ В полярных растворителях значения $\epsilon_{\max}^B$ максимумов полос поглощения окрашенных форм СПО в основном выше, чем в слабополярных. Самые большие значения $\epsilon_{\max}^B$ наблюдаются для СПО 207, 208 в спиртах. Это связано с образованием межмолекулярных водородных связей, способных стабилизировать биполярные формы нециклических изомеров.

VIII. Темновое обесцвечивание спирооксазинов

Если термохромизм СПО представляет собой вызываемое температурой изменение равновесия изомерных форм, находящихся в основном электронном состоянии, то фотохромизм можно рассматривать как фотоиндуцируемое изменение равновесия, приводящее к новому равновесию изомерных форм, в котором хотя бы один из изомеров, например циклический (а в общем случае оба изомера А и В), находится в возбужденном состоянии. Возникающее при непрерывном облучении положение равновесия называют фотостационарным состоянием. При этом для количественного анализа системы важно определить идентичность (или различие) продуктов термического и фотохимического превращения исходной формы СПО. Обычно при температуре выше 10°C наблюдаемые в стационарных условиях продукты термической и фотохимической реакций СПО спектрально идентичны. После прекращения облучения система из фотостационарного состояния релаксирует в существующее при данной температуре состояние термического равновесия с константой скорости, равной сумме констант скоростей прямой (k_{AB}) и обратной термической реакции (k_{BA}) (рис. 2). Поскольку в большинстве случаев $k_{BA} \gg k_{AB}$ (ср. табл. 6 и 9) наблюдаемый релаксационный процесс, называемый темновой реакцией и развивающийся в растворах по экспоненциальному закону, описывают константой скорости k_{BA} . Величину, обратно пропорциональную наблюдаемой константе скорости темнового обесцвечивания, часто используют при обсуждении вопросов практического использования фотохромов и называют временем жизни окрашенной формы (τ_B). Для СПО в растворах τ_B может принимать значения $10^{-1}\text{--}10^4\text{ с}$.

Характеристики процесса темнового обесцвечивания СПО — константа скорости (k_{BA}) и энергия активации (E_a^{BA}) — изменяются в широких пределах в зависимости от молекулярного строения СПО и природы растворителей (табл. 9).

Влияние растворителей на константу скорости обратной реакции СПО носит неоднозначный характер и определяется электронодонорными и электроакцепторными свойствами заместителей в гетероциклическом и оксазиновом фрагментах. В случае спироиндолинафтооксазинов можно проследить определенные тенденции в изменении k_{BA} . Для монозамещенных соединений с электронодонорными заместителями в нафтооксазиновом фрагменте (например, СПО 1, 51, 77, 213, 216) и электроакцепторным заместителем в индолиновом фрагменте (СПО 29) константа скорости рас-

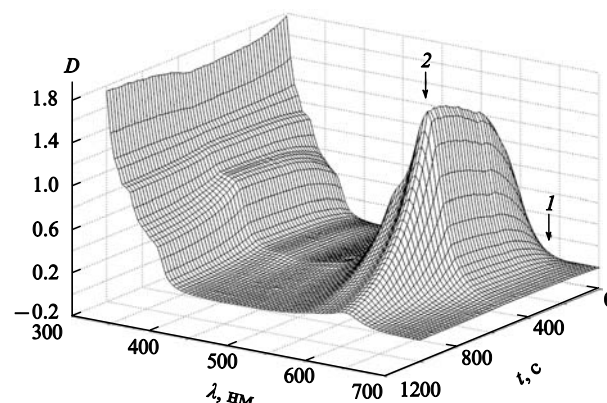


Рис. 2. Эволюция спектров поглощения СПО 58 в толуоле ($c = 1.2 \cdot 10^{-4}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $T = 293\text{ К}$) при облучении светом 365 нм (1) и после прекращения облучения (2).

тет с ростом полярности растворителей, а для СПО с электроакцепторными группами в индолиновой части (например, СПО 58, 132, 133, 136, 213) и электронодонорными в нафтооксазиновой части (СПО 141, 207, 208) — уменьшается. При наличии нескольких заместителей в обеих частях СПО направление, в котором меняется значение константы скорости обратной реакции с изменением полярных свойств растворителей, определяется соотношением электронодонорных и электроакцепторных свойств заместителей в индолиновом и нафтооксазиновом фрагментах. Таким образом, наблюдаемые корреляции в определенной степени отражают полярность мероцианинов. Следует отметить, что в растворителях со специфическим взаимодействием (таких как спирты), способных образовывать межмолекулярные водородные связи с фотоиндуцированными формами СПО, константа скорости обратной термической реакции может меняться скачкообразно, не соразмерно изменению полярных свойств растворителей, определяемых, например, диэлектрической проницаемостью (см. табл. 9).

При обсуждении влияния молекулярной структуры СПО на константу скорости темновой реакции необходимо учитывать отмеченное выше различное направление зависимости константы скорости от полярных свойств растворителей. Тем не менее можно выделить общие закономерности, проявляющиеся независимо от действия растворителей. При введении электроакцепторных заместителей в нафтооксазиновую часть спироиндолинафтооксазинов происходит уменьшение константы скорости обратной термической реакции, при этом одновременное введение электронодонорных групп в положение 5 индолинового фрагмента значительно усиливает этот эффект. Присутствие электронодонорных заместителей в положении 5 индолинового фрагмента оказывает аналогичное действие и в случае других спироиндоинооксазинов, например в случае СПО фенантролинового ряда. Стерическое влияние объемных заместителей на термическое обесцвечивание СПО проявляется в уменьшении константы скорости реакции (ср., например, СПО 170 и 210, 115 и 206, табл. 9).

Температурная зависимость константы скорости темновой реакции, характеризующаяся энергией активации, имеет тенденцию к усилению в полярных растворителях и особенно в спиртах (см. табл. 9). Вероятно, усиление межмолекулярного взаимодействия между молекулами спирта и мероцианиновыми формами СПО за счет образования водородных связей приводит к возрастанию активационного барьера на пути реакции рециклизации. Достаточно строгой зависимости величины барьера активации темновой реакции от молекулярной структуры СПО не наблюдается. Однако следует отметить более высокие значения E_a^{BA} для спироиндо-

Таблица 9. Характеристики термической реакции рециклизации — константы скоростей (k_{BA}) и энергии активации (E_{a}^{BA}).

Соединение	$k_{\text{BA}} \cdot 10^{-2}, \text{с}^{-1}$ ($E_{\text{a}}^{\text{BA}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$)					Ссылки	Соединение	$k_{\text{BA}} \cdot 10^{-2}, \text{с}^{-1}$ ($E_{\text{a}}^{\text{BA}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$)					Ссылки
	цикло-гексан	толуол	этанол	метанол	ацетонитрил			цикло-гексан	толуол	этанол	метанол	ацетонитрил	
1	18.2 (68.4)	19.1 (62.8)	26.5 (85.9)	27.2 (83.3)	112.2 (86.1)	172	132	13.9 (70.6)	5.9 (97.0)	0.29 (93.6)	0.34 (86.2)	1.5 (94.2)	66
141	21.1 (67.8)	19.5 (66.8)	4.4 (94.2)	4.3 (94.3)	24.2 (88.8)	66	134	4.1 (86.5)	1.2 (95.3)	0.02 (99.5)	0.03 (96.1)	0.17 (99.8)	66
29	5.6 (64.5)	7.5 (80.0)	311.0	—	31.1 (67.1)	66	213	14.5 (77.0)	16.5 (69.2)	—	110.9 (85.0)	252.1 (61.5)	172
51	12.5 (71.6)	16.4 (77.5)	23.5 (83.0)	24.4 (80.1)	—	66	214	23.8 (71.0)	20.3 (67.0)	7.5 (91.4)	7.7 (90.3)	30.8 (81.1)	66
52	21.5 (72.3)	25.2 (72.2)	31.3 (78.2)	40.1 (82.8)	80.5 (67.7)	172	58	12.6 (77.8)	6.0 (88.1)	0.5 (99.1)	0.5 (97.0)	2.5 (95.9)	66
209	14.2 (68.1)	18.1 (82.1)	7.4 (96.2)	7.9 (93.7)	18.4 (87.5)	172	215	4.1 (86.3)	1.3 (94.0)	0.05 (105.7)	0.06 (103.5)	0.38 (97.8)	66
170	23.0 (71.4)	16.1 (83.7)	2.3 (90.0)	5.6 (72.1)	8.9 (88.3)	66	136	8.4 (80.0)	3.4 (93.5)	0.22 (99.7)	0.27 (97.0)	1.2 (95.3)	66
210	11.6 (77.5)	13.0 (84.5)	2.3 (88.8)	4.9 (72.8)	10.8 (86.8)	172	216	16.1 (77.5)	15.3 (69.0)	18.5 (88.7)	19.5 (85.2)	57.9 (73.6)	66
174	19.4 (72.1)	19.8 (79.7)	7.3 (87.4)	10.0 (84.3)	21.0 (90.4)	172	217	13.9 (73.0)	15.4 (63.8)	3.5 (95.5)	3.1 (94.4)	17.3 (71.5)	66
53	62.3 (70.5)	31.9 (72.9)	6.2 (83.5)	6.6 (89.5)	25.4 (84.0)	66	61	1.2 (69.2)	0.19 (99.0)	0.02 (94.4)	0.03 (91.6)	0.11 (97.8)	172
175	17.6 (76.7)	19.8 (78.3)	5.8 (92.0)	7.5 (92.5)	16.5 (88.8)	172	218^a	21.4 (80.3)	16.7 (79.0)	—	1.4 (96.2)	17.5 (90.3)	172
211	14.7 (74.6)	5.9 (86.0)	1.0 (98.0)	1.1 (93.4)	3.0 (88.5)	66	204^a	6.5 (73.6)	9.0 (73.3)	271.9 (56.3)	342.9 (46.4)	172.0 (77.4)	172
172	7.6 (79.0)	4.0 (88.7)	0.67 (92.4)	1.6 (77.7)	2.3 (92.3)	172	115^b	—	16.3	11.5	11.7 (77.5)	58.3	96
77	3.6 (71.9)	4.7 (76.4)	275.0 (68.3)	410.7 (92.5)	45.1 (73.3)	66	206^b	—	10.3	9.4	9.6 (78.5)	53.7	96
212	3.8 (75.4)	21.4 (67.5)	20.8 (76.6)	29.9 (78.8)	22.4 (86.4)	172	207^b	9.8 ^c (72.1)	12.9 (66.0)	1.9 (96.8)	1.7 (99.7)	8.4 (83.7)	96
133	28.3 (68.2)	7.8 (97.3)	0.32 (97.4)	0.37 (92.0)	1.9 (95.0)	66	208^b	10.8 ^c (76.6)	14.5 (70.5)	1.7 (100.3)	1.8 (114.0)	8.0 (83.9)	96

^a Для данных СПО k_{BA} и E_{a}^{BA} определены при 298 К. ^b Для СПО фенантролинового ряда k_{BA} и E_{a}^{BA} определены при 296 К. ^c Растворитель — гептан.

линоафтооксазинов с электрооакцепторными заместителями в оксазиновой части по сравнению с соединениями с электронодонорными заместителями.

IX. Фотохимические свойства спирооксазинов

Эффективность фотореакций оценивается по значениям квантовых выходов. Однако из-за трудностей их определения для фотохромных систем, связанных в основном с определением МКЭ окрашенных форм, многие исследователи используют более доступные параметры, такие как окрашиваемость⁹⁵ или фотохромный отклик.⁶

Под окрашиваемостью в общем случае понимают некую величину, пропорциональную либо равную произведению квантового выхода фотореакции (Φ_{col}) на МКЭ в максимуме полосы поглощения фотопродукта (ϵ_{B}). Так, в работе¹⁷⁹ окрашиваемостью (A_0) авторы назвали значение оптической плотности в максимуме полосы наведенного поглощения непосредственно после вспышки фотолитической лампы. Так как энергия фотолитизирующего излучения в течение эксперимента оставалась стабильной, авторы сочли возможным сравнить эффективность фото процессов с участием близких по строению фотохромов в растворах одинаковой концентрации.

Другие авторы⁶⁸ приписали окрашиваемости (A_{∞}) равновесное значение оптической плотности в максимуме полос поглощения фотопродуктов, образовавшихся в растворах

СПО одинаковой концентрации в фотостационарном состоянии. Иногда вместо A_0 используют величину ϵ_{app} (наблюдаемый молярный коэффициент экстинкции, численно равный отношению $A_0/([A]l)$, где $[A]$ — исходная концентрация фотохрома, l — длина оптического пути).¹⁸⁰

В обзоре⁶ приведены значения фотохромного отклика для нескольких групп СПО. Авторы отмечают, что для фотохромов, принадлежащих к одной группе СПО, можно провести оценочное сравнение эффективности фотоокрашивания, в то время как фотохромы из разных групп сравнивать нельзя. Более строгий подход к оценке эффективности фотореакций содержится в работе¹⁸¹. Здесь произведение $\Phi_{\text{col}}\epsilon_{\text{B}}$ определяли с учетом доли поглощенного исходной формой света. В этом случае окрашиваемость не зависит от условий облучения, однако неопределенность в оценке фотохимической активности молекулярных систем, связанная с определением ϵ_{B} , сохраняется.

Универсальный характер квантовых выходов (в отличие от окрашиваемости) позволяет проводить сравнение фотохимических свойств разнообразных по структуре соединений в различных средах и широком интервале температур. Корректность определения квантовых выходов фотопревращений зависит от того, насколько полученные тем или иным методом значения МКЭ окрашенных форм отличаются от истинных значений.

Один из методов определения МКЭ, основанный на стабилизации и накоплении фотопродукта, связан с проведе-

нием реакции фотоокрашивания при низких температурах, исключаяющих протекание обратной[¶] термической реакции.^{13, 166, 175, 182} При этом предполагается, что в ходе низкотемпературного фотолиза образуется только один стабильный изомер окрашенной формы.

В других методах определения МКЭ окрашенную форму стабилизируют взаимодействием с кислотами (протонирование) или ионами металлов (комплексообразование). Действительно, в ходе этих реакций исходная форма полностью расходуется, т.е. имеет место полная конверсия $A \rightarrow B$. Однако в этом случае образующееся соединение имеет иные, чем фотопродукт, спектральные характеристики, и предположение о близости их МКЭ кажется лишены оснований.

Метод определения МКЭ окрашенных форм, основанный на количественном анализе равновесия $A \rightleftharpoons B$ при помощи спектроскопии ЯМР и спектрофотометрии, представляется вполне строгим, но применимость этого метода ограничена узким кругом соединений, для которых содержание окрашенной формы в равновесии достаточно для определения методом ЯМР.^{95, 96}

Хорошие результаты были получены при использовании фотокинетического метода, основанного на анализе кинетических кривых, получаемых при непрерывном облучении.¹⁸³ Однако этот метод предъявляет высокие требования к организации и проведению эксперимента, точности определения исходных параметров (начальной концентрации фотохромного вещества, интенсивности падающего света, температуре и т.п.). Термические и фотохимические процессы, происходящие в системе в рамках предполагаемой модели, описываются системой дифференциальных уравнений, в которые в виде параметров входят МКЭ исходных форм и конечных продуктов, квантовые выходы прямых и обратных фотореакций, константы скоростей термических процессов. Решение этой системы дифференциальных уравнений позволяет получить модельные характеристики фотохромной системы. Однако даже в самом простом случае модель включает четыре процесса (прямую и обратную термическую и фотохимическую реакции), в которых участвуют две формы СПО (исходная циклическая и мероцианиновая), поэтому решить систему дифференциальных уравнений в аналитическом виде не удастся. Чтобы решить такую систему, исследователи вынуждены использовать различные приближения, в том числе, пренебрегать отдельными процессами.

Так, в одной из первых работ,¹⁸⁴ посвященных детальному исследованию кинетики фотоиницированных процессов в молекулах СПО, авторы, изучая замещенные электронодонорными группами в положении 6' спироиндолинонафтооксазины, пришли к выводу, что обратной фотореакцией можно пренебречь, поскольку отношение квантовых выходов обратной и прямой фотореакций в этом случае составляет 0.03–0.07. Впоследствии авторы работ^{166, 168, 185}, изучая кинетику фотоиницированных реакций в соединениях СПО с другой молекулярной структурой, также не стали рассматривать обратную фотореакцию, ссылаясь на полученные в работе¹⁸⁴ результаты, что не было обосновано.

Более многообещающим выглядит подход, основанный на численном интегрировании дифференциальных уравнений по методу Рунге–Кутты и использовании итерационной процедуры с минимизационным алгоритмом типа Пауэлла. В этом случае сравнивают расчетные и экспериментальные фотокинетические кривые и, после того как расхождение в кривых достигнет заданного минимального значения, модификацию параметров фотохромной системы прекращают. Получаемые таким образом результаты (в частности, относящиеся к СПО)^{66, 96} характеризуются высокой стабиль-

ностью и независимостью от конкретной экспериментальной установки.

Квантовые выходы реакции фотоокрашивания (Φ_{AB}) СПО больше, чем квантовые выходы реакции фотообесцвечивания (Φ_{BA}), но различия не всегда достигают величины, указанной в работе¹⁸⁴. По данным, приведенным в табл. 10, отношение квантовых выходов Φ_{BA}/Φ_{AB} в зависимости от структуры СПО и растворителей меняется от 0.001 до 0.5.

Эффективность прямой фотореакции понижается при введении электроноакцепторных заместителей в нафтооксазиновый фрагмент, и, напротив, присутствие электронодонорных групп в этой части СПО не изменяет (либо повышает) выход окрашенных изомеров по сравнению с незамещенным СПО 1. Введение электронодонорных заместителей в положение 5 индолинового фрагмента заметно снижает квантовый выход прямой фотореакции.

Квантовые выходы реакции фотообесцвечивания при отмеченных структурных модификациях изменяются в обратном порядке: для СПО с электроноакцепторными заместителями в нафтооксазиновой части Φ_{BA} выше, чем для СПО с электронодонорными заместителями. Введение алкоксильных групп в положение 5 индолинового фрагмента в большинстве случаев способствует процессу фоторецикликации.

Зависимость квантовых выходов прямой и обратной фотореакций СПО от природы растворителей носит противоположный характер: квантовые выходы фотоокрашивания ниже в полярных растворителях и спиртах, а эффективность фотообесцвечивания ниже в неполярных растворителях (см. табл. 10).

Существует корреляция между влиянием молекулярного строения и свойств растворителей на эффективность фотопроцессов в молекулах СПО и их влиянием на энергию активации реакции термической рецикликации, что связано с особенностями структурного и энергетического механизмов фотоиницированных реакций в молекулах СПО.

Процесс образования окрашенного продукта протекает в две стадии — разрыв связи $C_{\text{спиро}}-O$ и последующая *cis*–*trans*-изомеризация в устойчивую мероцианиновую форму. Методами пикосекундного^{188–190} и фемтосекундного^{191, 192} фотолиза установлено существование короткоживущего цисоидного¹⁹⁰ интермедиата на пути превращения $A \rightarrow B$. В ходе этих исследований был сделан важный вывод, касающийся энергетического механизма фотоокрашивания СПО. Было установлено, что в фотоиницированных процессах превращения СПО принимают участие только синглетные возбужденные состояния.

При возбуждении молекулы СПО в S_1 -состояние происходит адиабатический процесс разрыва связи $C_{\text{спиро}}-O$ и образование цисоидного изомера мероцианиновой формы, который затем переходит в основное состояние. После изомеризации образуется метастабильный *TTC*-изомер. В этой связи становится понятным, почему увеличение потенциального барьера E_a^{AB} может привести к уменьшению наблюдаемого выхода окрашенного продукта **B**. Для обратной фотореакции (если предположить, что она протекает через тот же цисоидный интермедиат) увеличение барьера E_a^{BA} делает рецикликацию более вероятной.

Высокие значения квантовых выходов фотоокрашивания нитрозамещенных спироиндолинонафтооксазинов, вероятно, связаны с реализацией триплетного механизма реакции.¹⁸⁷ Косвенным подтверждением этому может служить пониженная фотоустойчивость 5-нитрозамещенного спироиндолинонафтооксазина **29**.¹⁹³

Устойчивость фотохромов к фотодеградации зависит также от участия в их фотопревращениях триплетных состояний исходных, промежуточных и конечных форм, поскольку молекулы в триплетном состоянии обладают более высокой реакционной способностью и могут взаимодействовать с растворенным кислородом, молекулами растворителя,

[¶] Наличие обратной фотореакции приводит к установлению фото стационарного состояния, а не к полной конверсии $A \rightarrow B$, и, как следствие, к ошибке в определении МКЭ.

Таблица 10. Квантовые выходы фотореакций окрашивания (Φ_{AB}) и обесцвечивания (Φ_{BA}) спирооксазинов.

Соединение	Растворитель	Φ_{AB}	Φ_{BA}	Ссылки	Соединение	Растворитель	Φ_{AB}	Φ_{BA}	Ссылки
1	Толуол	0.23	—	184	215	Толуол	0.14	0.017	66
	»	0.22	—	186		Метанол	0.09	0.037	66
	Метилциклогексан	0.41	—	168, 185	136	Толуол	0.58	0.014	66
	Этанол	0.32	—	168, 185		»	0.70	—	187
	Метанол	0.19	—	186		Метанол	0.35	0.037	66
201	Метилциклогексан	0.46	—	168		Метилциклогексан	1.10	—	168
	Этанол	0.42	—	168		Этанол	0.72	—	168
165	Метилциклогексан	0.25	—	185	216	Толуол	0.36	0.012	66
	Этанол	0.18	—	185		Метанол	0.35	0.013	66
141	Метанол	0.13	0.025	66	217	Толуол	0.14	0.012	66
29	Толуол	0.62	0.016	66		Метанол	0.11	0.027	66
51	»	0.38	0.001	66	61	Толуол	0.16	0.029	172
170	»	0.35	0.007	66		Метанол	0.08	0.046	172
	Метанол	0.13	0.023	66	218	Толуол	0.19	0.011	172
210	Толуол	0.34	0.009	172		»	0.14	—	186
	Метанол	0.12	0.023	172		Метанол	0.15	0.026	172
53	»	0.13	0.019	66		»	0.10	—	186
211	Толуол	0.12	0.009	66	204	Метилциклогексан	0.49	—	168, 185
	Метанол	0.06	0.019	66		Этанол	0.29	—	168, 185
77	Толуол	0.48	0.004	66	205	Метилциклогексан	0.51	—	168
	»	0.50	—	187		Этанол	0.85	—	168
	»	0.42	—	184	115	Толуол	0.26	0.005	96
	Метилциклогексан	0.55	—	185		Этанол	0.24	0.016	96
	Этанол	0.65	—	185		Метанол	0.24	0.022	96
78	Толуол	0.50	—	187		Ацетонитрил	0.26	0.011	96
82	»	0.20	—	184	206	Толуол	0.25	0.002	96
133	»	0.20	0.009	66		Этанол	0.25	0.012	96
	Метанол	0.12	0.029	66		Метанол	0.24	0.015	96
132	Толуол	0.17	0.011	66	207	Ацетонитрил	0.16	0.014	96
	Метанол	0.11	0.027	66		Гептан	0.12	0.003	96
134	Толуол	0.11	0.016	66		Толуол	0.15	0.003	96
	Метанол	0.05	0.024	66		Этанол	0.09	0.025	96
214	Толуол	0.32	0.018	66		Метанол	0.09	0.032	96
	Метанол	0.28	0.031	66	208	Ацетонитрил	0.12	0.019	96
202	Метилциклогексан	0.35	—	168, 185		Гептан	0.14	0.003	96
	Этанол	0.36	—	168, 185		Толуол	0.18	0.002	96
203	Метилциклогексан	0.14	—	168		Этанол	0.11	0.026	96
	Этанол	0.23	—	168		Метанол	0.09	0.030	96
						Ацетонитрил	0.11	0.019	96

испытывать необратимые внутримолекулярные перегруппировки. Более низкий уровень фотодеградации СПО, чем их структурных аналогов — спиропиранов,¹⁹³ хорошо согласуется с установленным для ряда СПО синглетным механизмом фотопревращений.

Деструкция спирооксазинов рассматривается в обзоре¹¹⁶.

Х. Заключение

Основываясь на приведенных литературных данных, можно без преувеличения констатировать, что за последние годы в химии СПО был совершен качественный и количественный скачок. Особенно ощутимый прогресс был достигнут в таких областях, как синтез и функционализация спирооксазинов. В результате многочисленных исследований определены структурные факторы, влияющие на спектральные характеристики, термодинамические параметры равновесий, кинетику релаксационных процессов и эффективность фотопревращений СПО.

Благодаря получению большого числа новых СПО существенно расширились области их практического применения. В частности, рассматривается возможность использования спирооксазинов в материалах для записи информации, оптических переключателях¹⁹⁴ и фотохромных хемосенсорах.^{195, 196}

Вместе с тем ряд важных с практической точки зрения свойств спирооксазинов изучен еще недостаточно хорошо, что оставляет исследователям широкое поле деятельности. В частности, слабо изучены фотохромные процессы в твердой фазе.^{124, 197} Имеется сравнительно мало данных о флуоресцентных свойствах спирооксазинов.¹⁹⁸ Отсутствуют сведения о сечениях двухфотонного поглощения циклических и мероцианиновых форм СПО. Между тем этот параметр имеет важное значение при использовании СПО для создания сред для трехмерной записи информации (молекулярная память) и фотомодулируемых биоматериалов. В случае спиропиранов он достигает значительных для органических молекул величин — 10^{-48} см⁴·с (см. работу¹⁹⁹). Поэтому можно было ожидать, что для структурно близких спирооксазинов эта величина будет такого же порядка. Наконец, очень мало известно о супрамолекулярных эффектах, проявляемых спирооксазинами. Лишь недавно появились первые данные²⁰⁰ об образовании в растворах спирооксазинов стабильных агрегатов мероцианиновых форм, характеризующих узкими полосами поглощения и представляющих потенциальный интерес для мультчастотных систем.²⁰¹

Авторы выражают глубокую признательность академику В.И.Минкину за плодотворное обсуждение обзора и критические замечания.

А.В.Метелица благодарит Европейский Союз (INTAS, грант 2000-00152) и Российский фонд фундаментальных

исследований (проект № 00-15-97320) за финансовую поддержку.

Литература

1. H.Bouas-Laurent, H.Dürr. *Pure Appl. Chem.*, **73**, 639 (2001)
2. R.C.Bertelson. In *Photochromism*. (Ed. G.H.Brown). Wiley-Interscience, New York, 1971. P. 45
3. R.Guglielmetti. In *Photochromism*. (Eds H.Dürr, H.Bouas-Laurent). Elsevier, Amsterdam, 1990. P. 314
4. N.Y.C.Chu. In *Photochromism*. (Eds H.Dürr, H.Bouas-Laurent). Elsevier, Amsterdam, 1990. P. 493
5. R.C.Bertelson. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol. 1*. (Eds J.C.Crano, R.J.Guglielmetti). Plenum, New York, 1999. P. 11
6. S.Maeda. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol. 1*. (Eds J.C.Crano, R.J.Guglielmetti). Plenum, New York, 1999. P. 85
7. В.И.Минкин. *Теорет. эксперим. химия*, **31**, 166 (1995)
8. R.E.Fox. *Final Report on Contract*, AD 440 226 (1961)
9. Пат. 3 562 172 США (1971)
10. Пат. 3 578 602 США (1971)
11. Пат. 4 215 010 США (1980)
12. Пат. 4 342 668 США (1982)
13. N.Y.C.Chu. *Can. J. Chem.*, **61**, 300 (1983)
14. M.Nakamura, T.Taniguchi. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **49**, 392 (1991)
15. V.Lokshin, A.Samat, R.Guglielmetti. *Tetrahedron*, **53**, 9669 (1997)
16. P.Lareginie, E.Zaballos-Garcia, V.A.Lokshin, A.Samat, R.Guglielmetti, S.M.Aldoshin, O.S.Filipenko. *Mendeleev Commun.*, 14 (1997)
17. K.Chamontin, V.Lokshin, A.Samat, R.Guglielmetti, R.Dubest, J.Aubard. *Dyes Pigm.*, **43**, 119 (1999)
18. G.Castaldi, P.Allegrini, R.Fusco, L.Longo, V.Malatesta. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1257 (1991)
19. Пат. 5 186 867 США (1993)
20. M.Rickwood, S.D.Marsden, M.E.Ormsby, A.L.Staunton, D.W.Wood. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**, 17 (1994)
21. S.-H.Kim, S.-M.Lee, J.-H.Park, J.-H.Kim, K.-N.Koh, S.-W.Kang. *Dyes Pigm.*, **45**, 51 (2000)
22. Пат. 5 808 068 США (1998)
23. Т.Я.Власенко, Н.Л.Зайченко, А.В.Любимов, В.С.Маревцев, М.И.Черкашин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1521 (1990)
24. P.Tardieu, R.Dubest, J.Aubard, A.Kellmann, F.Tibel, A.Samat, R.Guglielmetti. *Helv. Chim. Acta*, **75**, 1185 (1992)
25. Пат. 4 634 767 США (1987)
26. E.Pottier, M.Sergent, R.Phan Tan Luu, R.Guglielmetti. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **101**, 719 (1992)
27. A.Samat, D.DeKeukeleire, R.Guglielmetti. *Bul. Soc. Chim. Belg.*, **100**, 679 (1991)
28. R.M.Christie, C.Agyako, K.Mitchell, A.Lyëka. *Dyes Pigm.*, **31**, 155 (1996)
29. P.Lareginie. PhD Thesis, Université d'Aix-Marseille II, Marseille, 1995
30. Ю.М.Чунаев, Н.М.Пржиялговская. *Органическая химия. Т. 14. (Итоги науки и техники)*. Изв-во ВИНТИ, Москва, 1990
31. A.Zelichenok, F.Buchholtz, J.Ratner, E.Fischer, V.Krongauz. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **77**, 201 (1994)
32. Пат. 5 446 151 США (1995)
33. Пат. 6 004 486 США (1999)
34. Пат. 4 719 296 США (1988)
35. Пат. 4 784 474 США (1988)
36. X.Li, Y.Wang, T.Matsuura, J.Meng. *Heterocycles*, **51**, 2639 (1999)
37. Пат. 6 030 555 США (2000)
38. M.-S.Wang, A.T.Hu. *Polym. Bull. (Berlin)*, **33**, 275 (1994)
39. Пат. 1 044 979 Европа (2000)
40. C.Moustrou, A.Samat, R.Guglielmetti, R.Dubest, F.Garnier. *Helv. Chim. Acta*, **78**, 1887 (1995)
41. A.Leiminer. PhD Thesis, Universität Regensburg, Regensburg, 1995
42. L.Shragina, F.Buchholtz, S.Yitzchaik, V.Krongauz. *Liq. Cryst.*, **7**, 643 (1990)
43. A.Warshawsky, N.Kahana, F.Buchholtz, A.Zelichenok, J.Ratner, V.Krongauz. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2825 (1995)
44. M.Schinabeck. PhD, Universität Regensburg, Regensburg, 1998
45. Пат. 5 446 149 США (1995)
46. P.Lareginie, A.Samat, R.Guglielmetti. *Heterocyclic Commun.*, **1**, 119 (1995)
47. Пат. 5 529 725 США (1996)
48. J.-P.Reboul, A.Samat, P.Lareginie, V.Lokshin, R.Guglielmetti, G.Pèpe. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 1614 (1995)
49. G.Pèpe, P.Lareginie, A.Samat, R.Guglielmetti, E.Zaballos. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 1617 (1995)
50. Пат. 0 250 599 Европа (1988)
51. S.Kawauchi, H.Yoshida, N.Yamashina, M.Ohira, S.Saeda, M.Irie. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 267 (1990)
52. Пат. 6 136 968 США (2000)
53. K.Chamontin, V.Lokshin, R.Guglielmetti, A.Samat, G.Pepe. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **54**, 670 (1998)
54. Пат. 4 851 530 США (1989)
55. Пат. 5 171 636 США (1992)
56. Пат. 5 110 922 США (1992)
57. Пат. 5 055 576 США (1991)
58. O.A.Fedorova, S.P.Gromov, Yu.V.Pershina, S.S.Sergeev, Yu.P.Strokach, V.A.Barachevsky, M.A.Alfimov, G.Pèpe, A.Samat, R.Guglielmetti. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 563 (2000)
59. T.Deligeorgiev, S.Minkovska, B.Jejiazkova, S.Rakovsky. *Dyes Pigm.*, **53**, 101 (2002)
60. Пат. 5 166 345 США (1992)
61. A.Samat, V.Lokshin, K.Chamontin, D.Levi, G.Pepe, R.Guglielmetti. *Tetrahedron*, **57**, 7349 (2001)
62. J.Zhou, F.Zhao, Y.Li, F.Zhang, X.Song. *J. Photochem. Photobiol., A*, **92**, 193 (1995)
63. Пат. 4 959 471 США (1990)
64. В.Ю.Недошивин, А.В.Любимов, Н.Л.Зайченко, В.С.Маревцев, М.И.Черкашин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2576 (1989)
65. Пат. 4 636 561 США (1987)
66. A.V.Metelitsa, V.Lokshin, J.C. Micheau, A.Samat, R.Guglielmetti, V.Minkin. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 4340 (2002)
67. A.A.Kharlamov, A.V.Lyubimov, A.M.Vinogradov. *Thin Solid Films*, **244**, 962 (1994)
68. K.Chamontin. PhD Thesis, Université d'Aix-Marseille II, Marseille, 1997
69. Пат. 5 405 958 США (1995)
70. R.Millini, G.Del Piero, P.Allegrini, V.Malatesta, G.Castaldi. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **49**, 1205 (1993)
71. T.Kakishita, K.Matsumoto, T.Kiyotsukuri, K.Matsumura, M.Hosoda. *J. Heterocyclic Chem.*, **29**, 1709 (1992)
72. H.Dürr, Y.Ma, G.Cortellaro. *Synthesis*, 294 (1995)
73. K.Chamontin, V.Lokshin, G.Garros, A.Samat, R.Guglielmetti, R.Dubest. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **298**, 7 (1997)
74. Пат. 4 913 544 США (1990)
75. Пат. 5 730 908 США (1998)
76. Пат. 5 446 150 США (1995)
77. P.Lareginie, V.Lokshin, A.Samat, R.Guglielmetti, G.Pepe. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 107 (1996)
78. Пат. 6 303 673 США (2001)
79. W.Clegg, N.C.Norman, T.Flood, L.Sallans, W.S.Kwak, P.L.Kwiatkowski, J.G.Lasch. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47**, 817 (1991)
80. M.Fan, Y.Ming, Y.Liang, X.Zhang, S.Jin, S.Yao, N.Lin. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1387 (1994)
81. X.Sun, Y.Liang, M.Fan, E.T.Knobbe, E.M.Holt. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **53**, 820 (1997)
82. T.Horii, Y.Miyake, R.Nakao, Y.Abe. *Chem. Lett.*, 655 (1997)
83. Пат. 5 246 989 США (1993)
84. R.Nakao, T.Horii, Y.Kushino, K.Shimaoka, Y.Abe. *Dyes Pigm.*, **52**, 95 (2002)
85. R.F.Khairutdinov, K.Giertz, J.K.Hurst, E.N.Voloshina, N.A.Voloshin, V.I.Minkin. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12707 (1998)
86. J.Crano, D.Knowles, P.Kwiatkowski, T.Flood, R.Ross, L.Chiang, J.Lasch, R.Chadha, G.Siuzdak. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **50**, 772 (1994)
87. Пат. 5 808 063 США (1998)
88. Пат. 5 430 146 США (1995)
89. Пат. 5 139 707 США (1992)
90. Пат. 5 114 621 США (1992)
91. Пат. 5 233 038 США (1993)

92. Пат. 5 374 723 США (1994)
93. Пат. 5 559 231 США (1996)
94. Пат. 5 833 885 США (1998)
95. J.-L.Pozzo, A.Samat, R.Guglielmetti, D. De Keukeleire. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1327 (1993)
96. A.V.Metelitsa, J.-C.Micheau, N.A.Voloshin, E.N.Voloshina, V.I.Minkin. *J. Phys. Chem., A*, **105**, 8417 (2001)
97. Н.Л.Зайченко, А.В.Любимов, В.С.Маревцев, М.И.Черкашин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1040 (1989)
98. S.Nakamura, K.Uchida, A.Murakami, M.Irie. *J. Org. Chem.*, **58**, 5543 (1993)
99. S.Delbaere, C.Bochu, N.Azaroual, G.Buntinx, G.Vermeersch. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1499 (1997)
100. Пат. 63 301 885 Япония (1988)
101. Пат. 5 831 090 США (1998)
102. Пат. 5 936 016 США (1999)
103. С.М.Алдошин, И.И.Чуев, О.С.Филипенко, А.Н.Утенышев, В.Локшин, П.Ларежини, А.Сама, Р.Гуглиелметти. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1121 (1998)
104. S.O.Besugliy, A.V.Metelitsa, A.V.Vdovenko, E.N.Voloshina, N.E.Shelepin, N.A.Voloshin, V.I.Minkin. In *Proceedings of the XX International Conference on Photochemistry*. Moscow, 2001. P. 191
105. A.Samat, V.Lokshin, R.Guglielmetti, A.V.Koshkin, O.A.Fedorova, S.P.Gromov, M.A.Alfimov. In *Proceedings of the XX International Conference on Photochemistry*. Moscow, 2001. P. 212
106. В.Ю.Недошивин, Н.Л.Зайченко, А.И.Шиенок, В.С.Маревцев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 732 (1995)
107. Н.Л.Зайченко, Г.С.Кикоть, А.П.Плешкова, А.И.Шиенок, Л.С.Кольцова, В.С.Маревцев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 451 (2001)
108. V.W.-W.Yam, C.-C.Ko, L.-X.Wu, K.M.-C.Wong, K.-K.Cheung. *Organometallics*, **19**, 1820 (2000)
109. S.-H.Kim, H.-J.Suh, J.-Z.Cui, Y.-S.Gal, S.-H.Jin, K.Koh. *Dyes Pigm.*, **53**, 251 (2002)
110. A.Yassar, C.Moustrou, H.Korri Youssoufi, A.Samat, R.Guglielmetti, F.Garnier. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 471 (1995)
111. A.Yassar, C.Moustrou, H.Korri Youssoufi, A.Samat, R.Guglielmetti, F.Garnier. *Macromolecules*, **28**, 4548 (1995)
112. H.Hattori, T.Uryu. *Liq. Cryst.*, **26**, 1085 (1999)
113. X.Li, Y.Wang, T.Matsuura, J.Meng. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **344**, 301 (2000)
114. M.J.Preigh, F.-T.Lin, K.Z.Ismail, S.G.Weber. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2091 (1995)
115. S.Minkovska, K.Kolev, B.Jeliazkova, T.Deligeorgiev. *Dyes Pigm.*, **39**, 25 (1998)
116. V.Malatesta. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol. 2*. (Eds J.C.Crano, R.J.Guglielmetti). Kluwer Academic, New York, 1999. P. 140
117. V.Malatesta, C.Neri, M.L.Wis. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **298**, 145 (1997)
118. P.Uznanski, C.Amiens, B.Donnadieu, Y.Coppel, B.Chaudret. *New J. Chem.*, **25**, 1486 (2001)
119. A.V.Chebun'kova, O.A.Fedorova, S.P.Strokach, E.N.Ushakov, V.B.Nazarov, A.V.Koshkin, S.P.Gromov, M.V.Alfimov. In *Proceedings of the XIX Symposium on Photochemistry*. Budapest, 2002. P. 161
120. Пат. 6019 914 США (2000)
121. M.Campredon, R.Guglielmetti, B.Luccioni-Houze, G.Pepe, A.Alberti, D.Macciantelli. *Free Radical Res.*, **26**, 529 (1997)
122. M.Campredon, B.Luccioni-Houze, G.Giusti, R.Lauricella, A.Alberti, D.Macciantelli. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2559 (1997)
123. В.Ю.Недошивин, Н.Л.Зайченко, Н.Н.Глаголев, В.С.Маревцев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1243 (1996)
124. S.Bénard, P.Yu. *Chem. Commun.*, 65 (2000)
125. K.Kimura, T.Yamashita, M.Kaneshige, M.Yokoyama. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 969 (1992)
126. K.Kimura, M.Kaneshige, T.Yamashita, M.Yokoyama. *J. Org. Chem.*, **59**, 1251 (1994)
127. О.А.Федорова, С.П.Громов, Ю.П.Строкач, Ю.В.Першина, С.А.Сергеев, В.А.Барачевский, Ж.Пепе, А.Сама, Р.Гуглиелметти, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1974 (1999)
128. В.Б.Назаров, В.А.Солдатенкова, М.В.Алфимов, П.Ларежини, А.Сама, Р.Гуглиелметти. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2220 (1996)
129. Ю.П.Строкач, О.А.Федорова, С.П.Громов, А.В.Кошкин, Т.М.Валова, В.А.Барачевский, М.В.Алфимов, В.А.Локшин, А.Сама, Р.Гуглиелметти. *Изв. АН. Сер. хим.*, 56 (2002)
130. О.А.Федорова, Ю.П.Строкач, С.П.Громов, А.В.Кошкин, Т.М.Валова, М.В.Алфимов, А.В.Феофанов, И.С.Алавердян, В.Локшин, А.Сама, Р.Гуглиелметти, Р.В.Гирлинг, J.N.Moore, R.E.Hester. *New J. Chem.*, **26**, 1137 (2002)
131. H.Dürr. In *Photochromism*. (Eds H.Dürr, H.Bouas-Laurent). Elsevier, Amsterdam, 1990. P. 223
132. T.J.Kang, S.H.Chang, D.J.Kim. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **278**, 181 (1996)
133. X.Li, J.Li, Y.Wang, T.Matsuura, J.Meng. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **344**, 295 (2000)
134. Т.Я.Власенко, В.С.Маревцев, Н.Л.Зайченко, М.И.Черкашин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2179 (1990)
135. В.Г.Лучина, И.Ю.Сычев, В.С.Маревцев, Т.Я.Власенко, Ю.Д.Хамчуков, М.И.Черкашин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2718 (1992)
136. H.Dürr. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol. 1*. (Eds J.C.Crano, R.J.Guglielmetti). Plenum, New York, 1999. P. 231, 255
137. F.Ortica, D.Levi, P.Brun, R.Guglielmetti, U.Mazzucato, G.Favaro. *J. Photochem. Photobiol., A*, **138**, 123 (2001)
138. F.Ortica, D.Levi, P.Brun, R.Guglielmetti, U.Mazzucato, G.Favaro. *J. Photochem. Photobiol., A*, **139**, 133 (2001)
139. G.Favaro, D.Levi, F.Ortica, A.Samat, R.Guglielmetti, U.Mazzucato. *J. Photochem. Photobiol., A*, **149**, 91 (2002)
140. J.Berthet, S.Delbare, V.Lokshin, C.Bochu, A.Samat, R.Guglielmetti, G.Vermeersch. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1**, 333 (2002)
141. H.Hattori, T.Uryu. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 3513 (1999)
142. S.Yitzchaik, J.Ratner, F.Buchholtz, V.Krongauz. *Liq. Cryst.*, **8**, 677 (1990)
143. A.T.Hu, W.-H.Wang, H.-J.Lee. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A33**, 803 (1996)
144. Пат. 5 821 287 США (1998)
145. K.Sugiyama, H.Nakano, K.Ohga. *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 3915 (1994)
146. T.Kakishita, K.Matsumura, J.Yoshitake, K.Matsumoto, T.Kiyotsukuri. *Kobunshi Ronbunshu*, **51**, 59 (1994)
147. A.Zelichenok, F.Buchholtz, S.Yitzchaik, J.Ratner, M.Safro, V.Krongauz. *Macromolecules*, **25**, 3179 (1992)
148. Пат. 5 322 945 США (1994)
149. Пат. 5 905 148 США (1999)
150. R.Nakao, Y.Abe, T.Horii, T.Kitao, H.Inoue. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1078 (1992)
151. R.Nakao, N.Ueda, Y.Abe, T.Horii, H.Inoue. *Polym. Adv. Technol.*, **6**, 243 (1995)
152. J.Aubard. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol. 2*. (Eds J.C.Crano, R.J.Guglielmetti). Kluwer Academic, New York, 1999. P. 357
153. F.Maurel, J.Aubard, M.Rajzmann, R.Guglielmetti, A.Samat. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1307 (2002)
154. T.Horii, Y.Abe, R.Nakao. *J. Photochem. Photobiol., A*, **144**, 119 (2001)
155. S.Aldoshin. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol. 2*. (Eds J.C.Crano, R.J.Guglielmetti). Kluwer Academic, New York, 1999. P. 297
156. W.Clegg, N.C.Norman, J.G.Lasch, W.S.Kwak. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **43**, 804 (1987)
157. Y.T.Osano, K.Mitsuhashi, S.Maeda, T.Matsuzaki. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47**, 2137 (1991)
158. R.Millini, G.Del Piero, P.Allegri, L.Crisci, V.Malatesta. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47**, 2567 (1991)
159. S.Maeda, K.Mitsuhashi, Y.T.Osano, S.Nakamura, M.Ito. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**, 223 (1994)
160. S.Aldoshin, I.Chuev, A.Utenyshev, V.Lokshin, J.L.Pozzo, G.Pepe, R.Guglielmetti. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 141 (1995)
161. V.Malatesta, P.Allegri, L.L.Montanari. *Appl. Magn. Reson.*, **7**, 551 (1994)
162. V.Malatesta, P.Allegri, C.Neri, L.Lanzini. *Magn. Reson. Chem.*, **30**, 905 (1992)
163. P.Lareginie, A.Samat, R.Guglielmetti. *J. Phys. Org. Chem.*, **9**, 262 (1996)

164. A.Leiminer, B.Stephan, A.Mannschreck. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**, 215 (1994)
165. A.Mannschreck, K.Lorentz, M.Schinabeck. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol. 2.* (Eds J.C.Crano, R.J.Guglielmetti). Kluwer Academic, New York, 1999. P. 261
166. G.Favaro, F.Masetti, U.Mazzucato, G.Ottavi, P.Allegri, V.Malatesta. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 333 (1994)
167. G.Favaro, F.Ortica, V.Malatesta. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 4099 (1995)
168. G.Favaro, V.Malatesta. U.Mazzucato, C.Miliani, G.Ottavi. *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, **6**, 659 (1995)
169. D.Eloy, P.Jardon. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**, 291 (1994)
170. P.Muller. *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1077(1994)
171. J.H.Day. *Chem. Rev.*, **63**, 65 (1963)
172. A.Metelitsa, V.Lokshin, J.-C.Micheau, A.Samat, R.Guglielmetti, V.Minkin. In *Proceedings of the XX International Conference on Photochemistry*. Moscow, 2001. P. 392
173. N.W.Tyer, Jr., R.S.Becker. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1289 (1970)
174. A.V.Metelitsa, M.I.Knjazhansky, V.A.Palchikov, O.A.Zubkov, A.V.Vdovenko, N.E.Shelepin, V.I.Minkin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**, 33 (1994)
175. Т.Я.Власенко, Н.Л.Зайченко, А.В.Любимов, В.С.Маревцев, М.И.Черкашин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1521 (1990)
176. Пат. 62-205185 Япония (1987)
177. N.E.Shelepin, A.V.Metelitsa, A.V.Vdovenko, V.A.Palchikov, M.I.Knyazhansky, S.I.Adamova, A.P.Panina, V. I.Minkin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **298**, 175 (1997)
178. L.G.S.Brooker, A.C.Craig, D.W.Heseltine, P.W.Jenkins, L.L.Lincoln. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2443 (1965)
179. A.Samat, J.Kister, F.Garnier, J.Metzger, R.Guglielmetti. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2627 (1975)
180. R.Gautron. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3190 (1968)
181. P.Appriou, R.Guglielmetti, F.Garnier. *J. Photochem.*, **8**, 145 (1978)
182. А.С.Холманский, К.М.Дюмаев. *Докл. АН СССР*, **303**, 1189 (1988)
183. M.H.Daniel, D.Lavabre, J.C.Micheau. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol. 2.* (Eds J.C.Crano, R.J.Guglielmetti). Kluwer Academic, New York, 1999. P. 167
184. F.Wilkinson, J.Hobley, M.Naftaly. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 1511 (1992)
185. G.Favaro, V.Malatesta. U.Mazzucato, G.Ottavi, A.Romani. *J. Photochem. Photobiol., A*, **87**, 235 (1995)
186. A.Kellmann, F.Tübel, R.Dubest, P.Levoir, J.Aubard, E.Pottier, R.Guglielmetti. *J. Photochem. Photobiol., A*, **49**, 63 (1989)
187. A.Kellmann, F.Tübel, R.Guglielmetti. *J. Photochem. Photobiol., A*, **91**, 131 (1995)
188. S.Schneider, A.Mindl, G.Elfinger, M.Melzig. *Ber. Bunseng-Ges. Phys. Chem.*, **91**, 1222 (1987)
189. S.Aramaki, G.H.Atkinson. *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 181 (1990)
190. F.Wilkinson, D.R.Worral, J.Hobley, L.Jansen, S.L.Williams, A.L.Langley, P.Matousek. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 1331 (1996)
191. N.Tamai, H.Masuhara. *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 189 (1992)
192. S.A.Antipin, A.N.Petrukhin, F.E.Gostev, V.S.Marevtsev, A.A.Titov, V.A.Barachevsky, Yu.P.Strokach, O.M.Sarkisov. *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 378 (2000)
193. R.Gautron, D.Eloy, P.Escaffre, R.Guglielmetti, E.Pottier, P.Tardieu. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **100**, 315 (1991)
194. G.Bercovic, V.Krongauz, V.Weiss. *Chem. Rev.*, **100**, 1741 (2000)
195. В.А.Брень. *Успехи химии*, **70**, 1152 (2001)
196. О.А.Федорова, С.П.Громов, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1882 (2001)
197. M.Suzuki, T.Asahi, H.Masuhara. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 185 (2002)
198. V.A.Barachevsky. *J. Fluoresc.*, **10**, 185 (2000)
199. D.A.Akimov, A.V.Fedotov, N.I.Koroteev, E.V.Levich, S.A.Magnitskii, A.N.Naumov, D.A.Sidorov-Biryukov, N.T.Sokoluk, A.M.Zheltikov. *Opt. Mem. Neural Netw.*, **6**, 31 (1997)
200. S.O.Besugliy, A.V.Metelitsa, J.-C.Micheau, E.N.Voloshina, N.A.Voloshin, V.I.Minkin. In *Proceedings of the XIX Symposium on Photochemistry*. Budapest, 2002. P. 143
201. M.-A.Suzuki, T.Hashida, J.Hibino, Y.Kishimoto. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**, 389 (1994)

SPIROOXAZINES: SYNTHESIS, STRUCTURE, SPECTROSCOPIC AND PHOTOCHROMIC PROPERTIES

V.Lokshin, A.Samat, A.V.Metelitsa

University of Mediterranean, Faculty of Science Luminy

Box 901, F-13288 Marseilles Cedex 9, France, Fax +33(4-91)82-9301

Institute of Physical and Organic Chemistry, Rostov State University

194/2, Prosp. Stachki, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7 (863)243-4667

An overview of the main synthetic approaches to spirooxazines (one of the most important class of organic photochromic compounds) is given. Data related to photo- and thermal induced processes are discussed regarding their structural characteristics.

Bibliography — 201 references.

Received 9th September 2002