

УДК 544.527.22:541.572.53

**ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛОВ:
2,3-ДИАРИЛЦИКЛОПЕНТЕНОН И ЕГО АДДУКТ
С МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМ КООРДИНАЦИОННЫМ ПОЛИМЕРОМ**

В.В. Семионова¹, В.В. Королев¹, Е.М. Глебов^{1,2}, В.З. Ширинян³, С.А. Сапченко⁴

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: glebov@kinetics.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

³Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

⁴Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 4 августа 2015 г.

С целью создания кристаллических фотохромных материалов, сочетающих преимущества фотохромов в жидких и полимерных растворах (высокие квантовые выходы) и твердом состоянии (повышенная устойчивость к фотодеградации) синтезирован фотохромный аддукт, состоящий из металл-органического каркаса $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4]$ (ndc^{2-} – 2,6-нафталиндикарбоксилат, ur — уротропин, dmf — N,N'-диметилформамид) и 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-она) (соединение **1**). Исследована фотохимия аддукта. Твердый 2,3-диарилциклопентенон обладает фотохромизмом, типичным для диарилэтенон. Квантовые выходы фотоокрашивания и фотообесцвечивания аддукта оказались соответственно в 1,5 и 3 раза выше, чем для твердого соединения **1** и на порядок ниже, чем для раствора **1** в ацетонитриле. Число фотохимических циклов для соединения **1** в растворе, твердом состоянии и в составе аддукта лимитируется мономолекулярной стороной реакции.

DOI: 10.15372/JSC20160623

Ключевые слова: фотохромизм в твердом состоянии, металл-органические каркасы, 2,3-диарилциклопентеноны, супрамолекулярные аддукты.

ВВЕДЕНИЕ

Органические фотохромные соединения имеют перспективы использования в качестве компонентов молекулярной электроники. Широко обсуждается их использование в качестве устройств для оптической записи информации и оптических переключателей [1, 2]. Особый интерес представляют соединения, сохраняющие фотохимическую активность в кристаллическом состоянии [3, 4]. Лишь некоторые классы органических фотохромов (диарилэтенны [5–9], фульгиды [10], арилгидразиды [11], производные салицилового альдегида [4, 12]) обладают заметным фотохромизмом в кристаллах.

Принципиальным преимуществом кристаллических фотохромов по сравнению с их жидкими и полимерными растворами часто является повышенная устойчивость к фотодеградации [4]. Рост фотостабильности связан с отсутствием побочных реакций, в которых, как правило, участвуют молекулы растворителя [13]. С другой стороны, квантовые выходы фотохимических реакций в твердом состоянии обычно существенно ниже, чем в растворах [14–17]. Представляет большой интерес создать кристаллический фотохромный материал, объединяющий

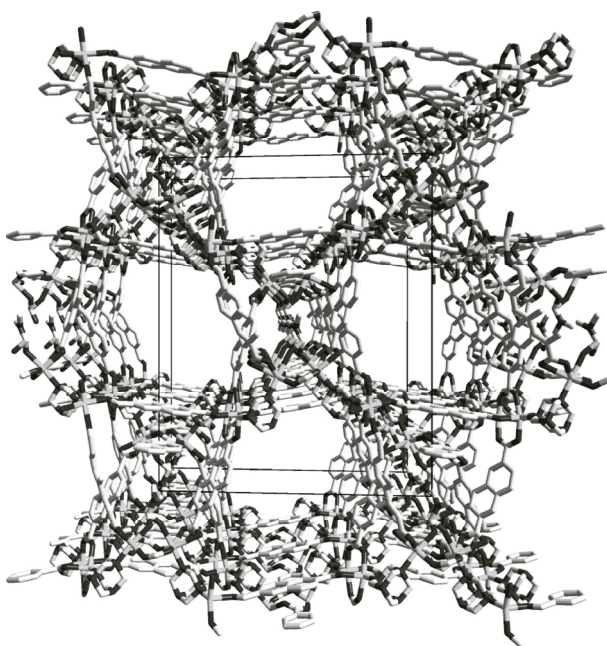


Рис. 1. Металл-органический координационный полимер MOF-1

ными характеристиками. Близкий по идеологии подход был использован в [26, 27] для создания материалов с фотоконтролируемой пористостью. Сообщалось о включении производных азобензола [28] и диарилэтена [29] в полость MOF. При этом фотохромные свойства сохранялись, однако никаких количественных оценок параметров фотохимических реакций не было приведено.

Недавно [30] нами был синтезирован аддукт *транс*-стильбена с металл-органическим координационным полимером состава $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4]$, где ndc^{2-} - 2,6-нафталиндикарбоксилат, *ur* — уротропин, *dmf* — N,N'-диметилформамид (далее MOF-1, рис. 1). Размер больших каналов в MOF-1 составляет $10,5 \times 10,5 \text{ \AA}$ [31]. Аддукт (далее — Аддукт-1), в котором в большой ячейке MOF расположены три независимых молекулы *транс*-стильбена, является фотохромным [30]. Квантовый выход *транс*—*цис* изомеризации стильбена, инкапсулированного внутри каналов MOF-1, был оценен величиной 0,2. Это значение на порядок больше, чем для твердого *транс*-стильбена, и сравнимо с типичным значением для органических растворителей. Сторонние реакции, характерные для жидких растворов, в случае Аддукта-1 не были зарегистрированы. Таким образом, введение молекул органического фотохрома в каналы координационного полимера привело к созданию фотохромного материала с высокими квантовыми выходами фотохромных превращений и высокой устойчивостью к фотодеградации. Однако стильбен обладает низкой окрашиваемостью (в англоязычной литературе используется соответствующий термин *colorability*, определяемый как способность фотохромного материала к фотоокрашиванию [32]). Поэтому стильбен может рассматриваться лишь в качестве удобного соединения для первичных экспериментов, демонстрирующих применимость подхода [30].

В развитие подхода, примененного в [30], мы синтезировали аддукт MOF-1 с 2,3-диарилциклопентеноном. 2,3-Диарилциклопент-2-ен-1-оны (далее мы будем использовать английскую аббревиатуру DCP) представляют собой класс фотохромных диарилэтенон, обладающих уникальными возможностями для модификации циклопентенового кольца [33—37]. Синтез и спектрально-кинетические характеристики ряда новых DCP описаны в [38—40]. Эти соединения были, в частности, использованы для создания флуоресцентных переключателей [39]. К сожалению, для большинства диарилциклопентенонов устойчивость к фотодеградации является недостаточно высокой [38]. В данной работе для создания фотохромного аддукта с MOF-1 использован типичный представитель семейства DCP — 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-он (Соединение 1, схема 1). Соответствующий аддукт далее обозначен как Аддукт-2.

полезные свойства фотохромов в жидкостях и полимерах (высокий квантовый выход) и твердом состоянии (высокая устойчивость к деградации). Поиски в данном направлении ведутся в области создания гибридных органо-неорганических материалов [18—22].

Подход, развиваемый в данной работе, заключается в использовании металл-органических координационных полимеров, в англоязычной литературе часто называемых *metal-organic frameworks* (MOF) [23—25] в качестве основы для создания супрамолекулярных соединений с органическими фотохромами. Мы полагаем, что включение органических фотохромов в полости каркаса позволит получить фотохромный материал с улучшен-

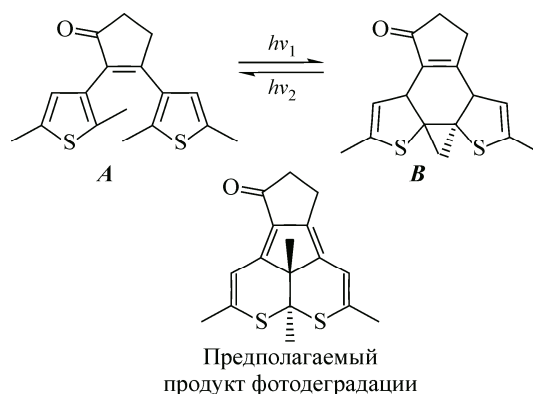


Схема 1. 2,3-диарилцклопентенон **1** (бесцветная форма **A** и окрашенная форма **B**) и предполагаемый продукт фотодегградации

Фотохимия соединения **1** в органическом растворителе (ацетонитрил) исследована в работе [41]. Фотохромные реакции **1** типичны для диарилэтенон (схема 1). Переходы между формами **1A** и **1B** осуществляются только фотохимически (фотохромизм Р-типа). Устойчивость соединения **1** к фотодегградации в растворе достаточно низка. После нескольких циклов окрашивание—обесцвечивание происходят необратимые изменения УФ спектра поглощения **1**. Скорость фотодеструкции **1** не зависит от присутствия кислорода в растворе. Этот факт позволил отвергнуть механизм фотодеструкции, связанный с образованием синглетного кислорода (несмотря на то, что в ходе фотолиза часть молекул **1A** переходят в триплетное состояние, зарегистрированное в эксперименте по лазерному импульсному фотолизу).

Выбирая соединение **1** для создания фотохромного аддукта с MOF, мы ставили целью получить аддукт с высокой окрашиваемостью. Дополнительной целью была проверка возможности повысить фотостабильность не очень стабильного фотохрома путем помещения его в полости металл-органического координационного полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и материалы. Соединение **1A** (см. схему 1) было синтезировано по методике [38]. Для приготовления растворов **1A** использовали спектрально чистый ацетонитрил (Aldrich).

Синтез и исследование характеристик Аддукта-2. Кристаллы не содержащего гостевых молекул каркаса MOF-1 получали согласно методике [42]. Смесь кристаллического MOF-1 (0,050 г, 0,034 ммоль) и **1A** (0,010 г, 0,034 ммоль) помещали в ампулу и в течение недели выдерживали при температуре 100 °С. В результате смесь становилась гомогенной и наблюдалось формирование светло-коричневых кристаллов. Результаты элементного анализа Аддукта-2 соответствуют отношению **1A**:MOF-1 = 1:1. Эмпирическая формула Аддукта-2 $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4] \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OS}_2$ ($\text{C}_{80}\text{H}_{73}\text{N}_9\text{O}_{18}\text{S}_2\text{Zn}_4$). Вычислено: С 54,2, Н 4,1, N 7,1, S 3,6; найдено, %: С 54,0, Н 4,2, N 6,8, S 4,0. Стабильность координационного полимера при синтезе доказана методом порошковой рентгеновской дифракции. Дифрактограмма Аддукта-2 аналогична дифрактограмме исходного каркаса MOF-1 (рис. 2).

Приготовление образцов для фотолиза. Пленки соединения **1A** наносили на кварцевую подложку путем испарения из растворов в ацетонитриле. Испарение проводили на воздухе при ком-

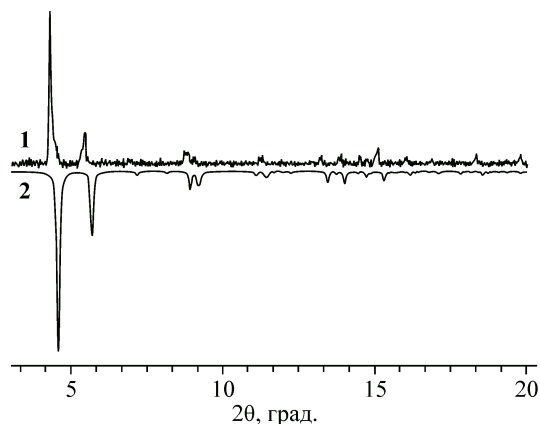


Рис. 2. Сравнение дифрактограмм соединений $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4] \cdot \text{DMTC}$ **1** и $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]$ **2**

натной температуре. Приготовленные пленки помещали в эксикатор и выдерживали в течение 5 ч при давлении $\sim 0,1$ Тор для удаления остаточного растворителя. Толщина пленок, оцениваемая по известному количеству **1A** и площади пленки, 100—200 нм. Пленки были оптически прозрачными в видимом диапазоне, относительная неоднородность поглощения по поверхности площадью $\sim 3 \text{ см}^2$ не превышала 20 %.

Образцы Аддукта-2 для УФ спектроскопии готовили согласно процедуре, детально описанной в [30]. Образцы представляли собой KBr толщиной 1 мм с диспергированным целевым соединением, приготовленные по стандартной методике, используемой в ИК спектроскопии. Для получения таблеток, достаточно прозрачных в оптическом диапазоне, соль KBr растирали в агатовой ступке, сушили в течение 12 ч при температуре 130 °С и подвергали вакуумной откачке в течение 24 ч. Подготовленную таким образом соль растирали с целевым соединением. Таблетки прессовали при давлении 200 атм и хранили в вакуумированном эксикаторе. Несмотря на значительное светорассеяние, приготовленные таким образом таблетки были достаточно прозрачными для использования в УФ спектроскопии.

Приборы. УФ спектры регистрировали на спектрофотометрах Agilent 8453 (Agilent Technologies) и Varian Cary 50. Для элементного анализа на С, Н и N использовали элементный анализатор Euro EA 3000 CHN (EuroVector Instruments). Данные по порошковой рентгеновской дифракции (PXRD) получены с использованием излучения CuK_α на дифрактометре Philips PW 1830, оснащенный порошковым гониометром PW 1820 и контрольным модулем PW 1710.

Фотохимические эксперименты. Для стационарного фотолиза использовали излучение ртутной лампы высокого давления с набором стеклянных фильтров для выделения нужного спектрального диапазона.

Квантовые выходы фотолиза в таблетках KBr оценивали в предположении о гомогенном распределении поглощающего вещества по образцу по формуле (1) [30]. Характерной особенностью образцов была значительная оптическая плотность, обусловленная рассеянием света от KBr. В этом случае для вычисления квантового выхода следует учитывать только часть падающего света, поглощенную целевым соединением $I_{\text{Target}}^{\text{Abs}}$. Эта величина вычислялась по формуле (2).

$$\varphi = \frac{\frac{dD_\lambda}{dt} \times S \times N_A}{\Delta\varepsilon_\lambda \times I_{\text{Target}}^{\text{Abs}}}, \quad (1)$$

$$I_{\text{Target}}^{\text{Abs}} = I_0 \times (1 - 10^{-(D_{\text{Target}} + D_{\text{Support}})}) \times \frac{D_{\text{Target}}}{D_{\text{Target}} + D_{\text{Support}}}. \quad (2)$$

Здесь $\frac{dD_\lambda}{dt}$ — скорость изменения поглощения на длине волны регистрации λ в ходе фотолиза при малых глубинах превращения; S — площадь облученной части образца; N_A — число Авогадро; I_0 — интенсивность падающего света (10^{15} — 10^{16} квантов/с); D_{Target} и D_{Support} — оптические плотности поглощения целевого соединения (Аддукта-2) и рассеяния таблетки KBr на длине волны возбуждения (313 и 546 нм); $\Delta\varepsilon_\lambda$ — разность молярных коэффициентов поглощения исходного соединения и продукта на длине волны регистрации λ . Интенсивность света измеряли измерителем мощности и энергии света SOLO 2 (Gentec EO). Значение $\Delta\varepsilon_\lambda$ для твердого состояния было принято равным соответствующему значению для соединения **1** в растворе. Все величины квантовых выходов представляют собой результат усреднения по экспериментам, проведенным с тремя разными образцами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фотохимия Соединения **1** в растворе

УФ спектр соединения **1A** (открытая форма **1**) в ацетонитриле, представленный на рис. 3, *a* (кривая *I*), совпадает с известным из литературы [39]. Спектр содержит две полосы поглоще-

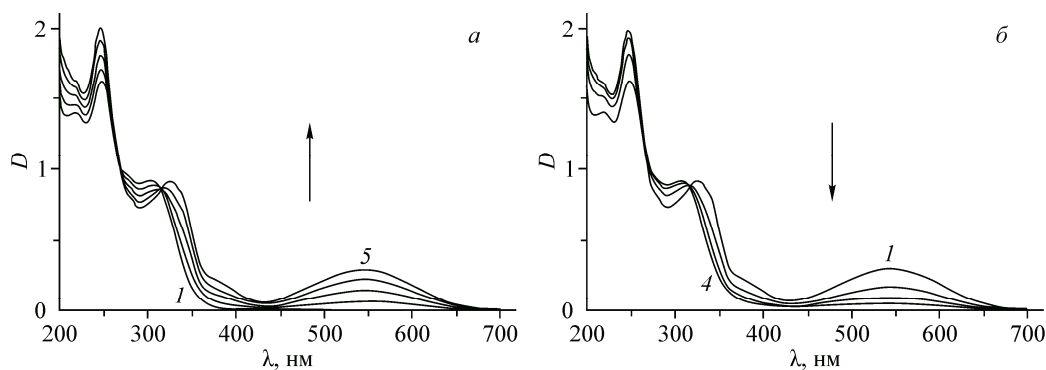


Рис. 3. Изменения ЭСП в ходе фотолиза Соединения **1** в CH_3CN (начальная концентрация $1,0 \times 10^{-4}$ М, кювета 1 см): фотоокрашивание, кривые 1—5 соответствуют 0, 5, 20, 60, 120 с облучения на 313 нм (а); фотообесцвечивание, кривые 1—4 соответствуют 0, 5, 20, 60 с облучения на 546 нм (б)

ния с максимумами на 245 и 309 нм и молярными коэффициентами поглощения $1,9 \times 10^4$ и $8,6 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно.

Фотохромные свойства 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов в органических растворителях типичны для диарилэтенон. Облучение в УФ диапазоне (313 нм, см. рис. 3, а) приводит к фотоокрашиванию. Бесцветный исходный раствор **1A** при облучении становится лиловым. Образуется полоса с максимумом на 547 нм при сохранении изобестической точки на 315 нм (см. рис. 3, а). Фотоокрашивание обусловлено образованием открытой формы **1B** (см. схему 1) [39]. Поглощение форм **1B** и **1A** в УФ области практически одинаково. Поэтому в ходе облучения в УФ диапазоне открытая и закрытая формы переходят друг в друга. В результате при продолжительном облучении устанавливается фотостационарное состояние.

Облучение в видимой области спектра (546 нм, см. рис. 3, б), где поглощает только закрытая форма, приводит к восстановлению спектра открытой формы **1A** с сохранением той же изобестической точки, что и в случае прямой реакции. Квантовые выходы фотоокрашивания (313 нм) и фотообесцвечивания (546 нм) и коэффициент молярного поглощения закрытой формы в CH_3CN равны соответственно $0,30 \pm 0,03$, $0,07 \pm 0,01$ и $4300 \pm 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [40, 41].

Фотостабильность соединения **1** невысока. После нескольких циклов окрашивание—обесцвечивание (313—546 нм), проведенных в ацетонитриле, наблюдаются необратимые изменения электронного спектра поглощения [41]. Характерные спектральные изменения в ходе фотодеградации представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что восстановление исходного спектра формы **1A** (кривая 1 на рис. 4) не является полным. Характерный максимум в области 247 нм трансформируется в плечо, поглощение в области 268—330 нм существенно уменьшается и начинает формироваться новая полоса поглощения с максимумом в области 400 нм.

На основе экспериментальных данных по фотолизу в обескислороженных растворах был сделан вывод о том, что скорость фотодеградации не зависит от концентрации растворенного кислорода. Таким образом,

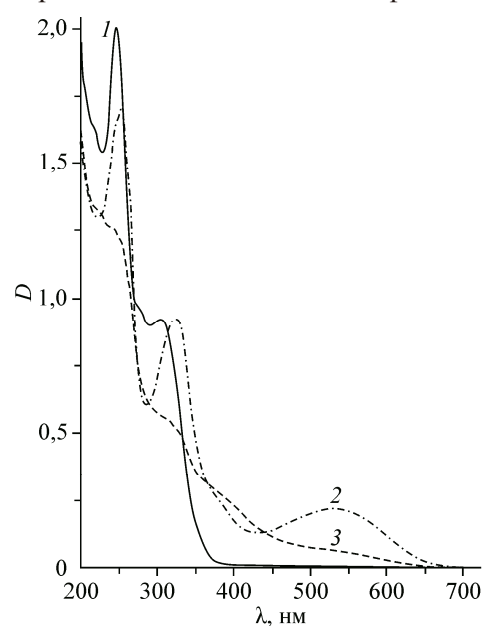


Рис. 4. Спектральные изменения в ходе фотодеградации Соединения **1** в CH_3CN : кривая 1 – исходный спектр открытой формы **1A** ($1,0 \times 10^{-4}$ М в кювете 1 см), кривая 2 — спектр фотостационарного состояния, достигнутого при облучении в области 313 нм, кривая 3 — спектр, формирующийся после трех циклов фотоокрашивание (313 нм)—фотообесцвечивание (546 нм)

несмотря на образование триплетного состояния в ходе УФ облучения [41], фотодеградация Соединения **1** не может быть объяснена реакциями с участием синглетного кислорода.

Ранее сообщалось [43], что диарилэтены, содержащие тиофеновые кольца, могут терять фотоактивность за счет образования нескольких продуктов побочных реакций. Одним из них является так называемый "диатропный" побочный продукт (diatropic by-product [44]). Предполагаемая структура этого побочного продукта для Соединения **1** показана на схеме 1. Образование этого продукта в ходе мономолекулярной реакции, возможно, является главным путем фотодеградации **1**. Образование других побочных продуктов, аналогичных зарегистрированным в [45] для случая диарилэтенев, содержащих атомы водорода в положениях 2 и 2' тиофеновых колец, невозможно для случая Соединения **1**, содержащего метильные группы в этих положениях.

Фотохимия Соединения **1** в твердых пленках

Поликристаллические пленки **1A** готовились испарением из растворов, как описано в Экспериментальной части. Положения максимумов в ЭСП Соединения **1** в пленке (248 и 316 нм для **1A** и 560 нм для **1B**) сдвинуты в длинноволновую область спектра по сравнению с растворами **1** в ацетонитриле. Соединение **1** является фотохромным в поликристаллическом состоянии, что типично для диарилэтенев [5—9]. На рис. 5 показаны изменения ЭСП, обусловленные прямой (см. рис. 5, а) и обратной (см. рис. 5, б) фотохимическими реакциями. Отсутствие изобестических точек (наблюдавшихся в растворах), возможно, обусловлено сторонними реакциями. Квантовые выходы фотоокрашивания и фотообесцвечивания ($\Phi_{A \rightarrow B}$ и $\Phi_{B \rightarrow A}$) были оценены в предположении о том, что величина максимального коэффициента молярного поглощения закрытой формы в пленке такая же, как в растворе **1** в ацетонитриле. Все результаты измерений квантовых выходов собраны в таблице.

Из таблицы видно, что квантовые выходы в поликристаллическом состоянии падают на порядок величины по сравнению с раствором. Эта ситуация отличается от случая монокристал-

Квантовые выходы фотоокрашивания и фотообесцвечивания ($\Phi_{A \rightarrow B}$, 313 нм, и $\Phi_{B \rightarrow A}$, 546 нм) соединения **1** в разных условиях

Система	Раствор в CH_3CN *	Поликристаллическая пленка	Аддукт-2
$\Phi_{A \rightarrow B}$	0,30±0,03	0,019±0,002	0,03±0,01
$\Phi_{B \rightarrow A}$	0,07±0,01	0,0025±0,0003	0,007±0,002

* Измерено в [41].

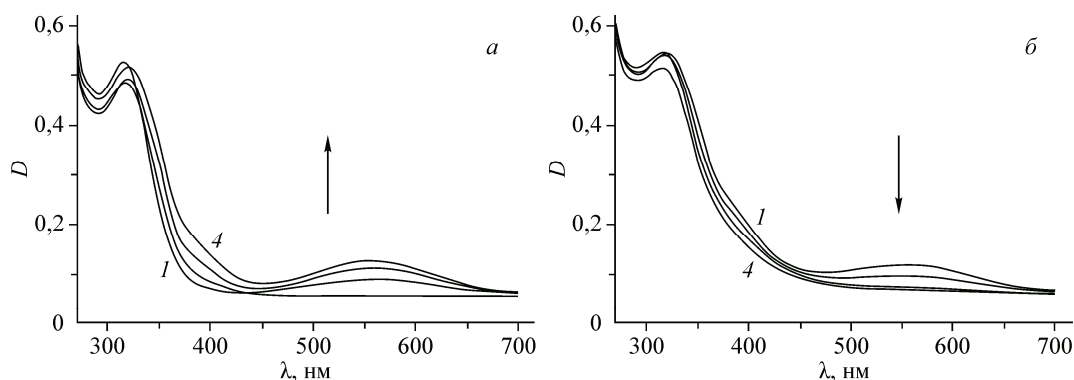


Рис. 5. Изменения ЭСП в ходе фотолиза Соединения **1** в поликристаллической пленке: фотоокрашивание, кривые 1—4 соответствуют 0, 20, 60, 150 с облучения на 313 нм (а); фотообесцвечивание, кривые 1—4 соответствуют 0, 5, 20, 60 с облучения на 546 нм (б)

лов диарилэтенов [46, 47], в которых квантовый выход фотоциклизации может быть в два раза выше, чем в растворах. Объяснение этого удвоения, согласно [46], заключается в существовании двух конформаций открытой формы, параллельной и антипараллельной, которые в растворе свободно переходят друг в друга. Эти конформации для случая соединения **1A** показаны на схеме 2. Реакция фотоциклизации может протекать только из антипараллельной конформации, поэтому квантовый выход фотоокрашивания диарилэтенов в растворах не может превышать значения 0,5 [46]. В монокристаллах для большинства диарилэтенов реализуется антипараллельная упаковка [26], поэтому квантовый выход фотоциклизации может достигать единицы [46, 48]. Однако такая ситуация реализуется не всегда. В работе [47] было показано, что фотоциклизация в монокристаллах диарилэтенов может быть подавлена, если расстояние между двумя реагирующими атомами углерода становится слишком малым. В нашем случае пленка является поликристаллической, и падение квантового выхода по сравнению с раствором может быть обусловлено двумя причинами: (а) отсутствием предпочтительной реализации антипараллельной конформации и (б) стерическими затруднениями, обусловленным близостью реагирующих атомов водорода.

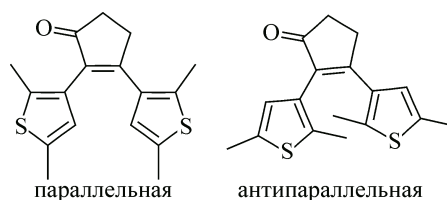


Схема 2. Параллельная и антипараллельная конформации **1A**

Фотостабильность Соединения **1** в пленке находится на том же уровне, что и в растворе. После нескольких циклов окрашивание—обесцвечивание в области 400 нм начинает образовываться полоса поглощения побочного продукта. Это означает, что побочная фотохимическая реакция не требует участия растворителя и кислорода, что согласуется с предположением об образовании побочного продукта, показанного на схеме 1.

Фотохимия Аддукта-2

Соединение **1**, инкапсулированное в координационный полимер MOF-1, сохраняет фотохромные свойства. На рис. 6 показаны изменения ЭСП Аддукта-2, диспергированного в таблетку КВг, в ходе фотохимического цикла окрашивание—обесцвечивание. Квантовые выходы прямой и обратной фотохимических реакций оценивались в предположении о том, что молярный коэффициент поглощения закрытой формы **1B** совпадает со значениями для раствора в ацето-

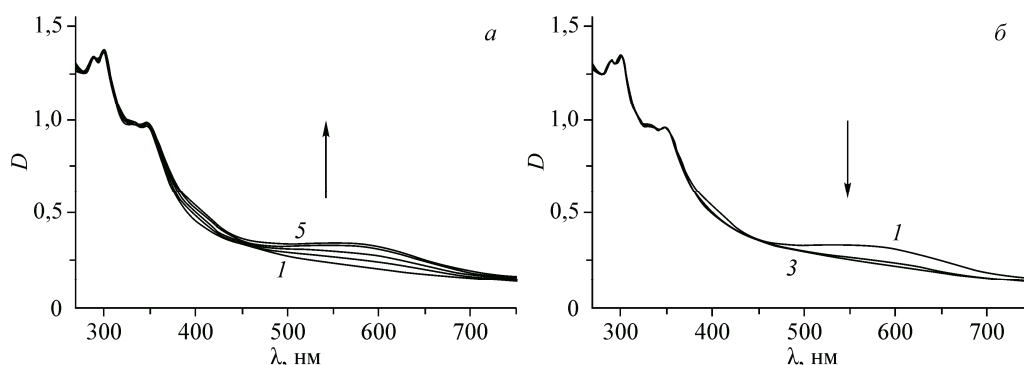


Рис. 6. Изменения ЭСП в ходе фотолиза Аддукта-2, диспергированного в таблетку КВг: фотоокрашивание, кривые 1—5 соответствуют 0, 5, 20, 60, 400 с облучения на 313 нм (а); фотообесцвечивание, кривые 1—3 соответствуют 0, 5, 10 с облучения на 546 нм (б)

нитриле и поликристаллической пленки. Величины квантовых выходов для Аддукта-2 (см. таблицу) сравнимы со случаем поликристаллической пленки и на порядок величины ниже, чем в растворе. Таким образом, по сравнению с аддуктом MOF-1 с *транс*-стильбеном [30], введение диарилциклопентенона в полости каналов координационного полимера не приводит к большому росту квантового выхода. Однако и в случае Аддукта-2 увеличение квантовых выходов фотоокрашивания и фотообесцвечивания в 1,5 и 3 раза по сравнению с поликристаллами Соединения **1** представляет собой положительный результат.

К сожалению, образование аддукта с MOF не привело к росту фотостабильности фотохромного соединения. После десяти циклов окрашивание — обесцвечивание поглощение закрытой формы в фотостационарном состоянии падает на 50 %, и в ЭСП наблюдается образование характерной для побочного продукта полосы поглощения с максимумом в области 400 нм. Отсутствие влияния инкапсулирования в координационный полимер на стабильность фотохрома, очевидно, обусловлено мономолекулярным характером побочной фотохимической реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезирован супрамолекулярный аддукт фотохромного 2,3-диарилциклопентенона с металл-органическим координационным полимером $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4]$ (MOF-1). Квантовые выходы для аддукта оказались в 1,5—3 раза выше, чем для поликристаллического образца исходного фотохрома, но на порядок величины ниже, чем в растворах. Фотостабильность соединения **1** является практически одинаково низкой для случая растворов, поликристалла и аддукта с MOF.

Резюмируя результаты данной работы и работы [30], следует сделать вывод о том, что инкапсулирование органических фотохромов в полости каналов металл-органического каркаса может вести к сохранению их фотохромных свойств, и фотохимические характеристики полученных материалов могут быть лучше, чем у исходных соединений. С другой стороны, включение 2,3-диарилциклопентенона, содержащего тиофеновые кольца, в каналы координационного полимера MOF-1 не приводит к увеличению фотостабильности. Это обусловлено специфической мономолекулярной побочной реакцией, характерной для данного типа диарилэтенон. Несмотря на это, выбранный подход к созданию гибридных фотохромных материалов представляется перспективным и требует дальнейшего изучения с привлечением органических фотохромов других классов.

Работа поддержана Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 14-03-00212, 14-03-31061 и 14-03-31985).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Organic Photochromic, Thermochromic Compounds*, J.C. Crano, R.J. Guglielmetti (eds.). V. 1 – NY—London: Plenum Press, 1999. – P. 2 – 9.
2. *Alfimov M.V., Fedorova O.A., Gromov S.P.* // J. Photochem. Photobiol, A: Chem. – 2003. – **158**, N 2-3. – P. 183.
3. *Hadjoudis E., Mavridis I.M.* // Chem. Soc. Rev. – 2004. – **33**, N 9. – P. 579.
4. *Amimoto K., Kawato T.* // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. – 2005. – **6**, N 4. – P. 207.
5. *Kobatake S., Tamada Y., Uchida K., Kato N., Irie M.* // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – **121**, N 11. – P. 2380.
6. *Irie M.* // Chem. Rev. – 2000. – **100**, N 5. – P. 1685.
7. *Morimoto M., Kobatake S., Irie M.* // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – **125**, N 36. – P. 11080.
8. *Matsuda K., Irie M.* // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. – 2004. – **5**, N 2. – P. 169.
9. *Irie M.* // Proc. Jpn. Acad., Ser. B. – 2010. – **86**, N 5. – P. 472.
10. *Kobatake S., Irie M.* // Chem. Lett. – 2004. – **33**, N 7. – P. 904.
11. *Семенов Ю.Е., Смирнов В.А., Алдошин С.М., Рогачев В.Г.* // Изв. АН, Сер. Хим. – 2011. – N 12. – С. 2359 [Semenov Yu.E., Smirnov V.A., Aldoshin S.M., Rogachev B.G. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. – 2001. – **50**, N 12. – P. 2471 (Engl. Transl.)].
12. *Harada J., Uekusa H., Ohashi Y.* // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – **121**, N 24. – P. 5809.
13. *Nikolaeva M.I., Korolev V.V., Pritchina E.A., Glebov E.M., Plyusnin V.F., Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Minkin V.I.* // J. Phys. Org. Chem. – 2011. – 24, N 9. – P. 833.

14. *Benard S., Yu P.* // Chem. Commun. – 2000. – N 1. – P. 65.
15. *Patel D.G., Benedict J.B., Kopelman R.A., Frank N.L.* // Chem. Commun. – 2005. – N 17. – P. 2208.
16. *di Nunzio M.R., Gentili P.L., Romani A., Favaro G.* // J. Phys. Chem. C. – 2010. – **114**, N 14. – P. 6123.
17. *Плюснин В.Ф., Глебов Е.М., Гривин В.П., Королев В.В., Метелица А.В., Волошин Н.А., Минкин В.И.* // Изв. АН, Сер. Хим. – 2011. – N 1. – С. 119 [*Plyusnin V.F., Glebov E.M., Grivin V.P., Korolev V.V., Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Minkin V.I.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. – 2011. – **60**. – P. 124 (Engl. Transl.)].
18. *Bousseksou A., Milnar G., Demont P., Menegotto J.* // J. Mater. Chem. – 2003. – **13**, N 9. – P. 2069.
19. *Huang Y., Pan Q., Dong X.W., Cheng Z.X.* // Mater. Chem. Phys. – 2006. – **97**, N 2-3. – P. 431.
20. *He T., Yao J.* // Prog. Mater. Sci. – 2006. – **51**, N 6. – P. 810.
21. *Wang M.-S., Xu G., Zhang Z.-J., Guo G.-C.* // Chem. Commun. – 2010. – N 3. – P. 361.
22. *Pardo R., Zayat M., Levy D.* // Chem. Soc. Rev. – 2011. – **40**, N 2. – P. 672.
23. *Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.I.* // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – **43**, N 18. – P. 2334.
24. *Morris R.E., Wheatly P.S.* // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – **47**, N 27. – P. 4966.
25. *Юткин М.П., Дыбцев Д.Н., Федин В.П.* // Успехи химии. – 2011. – **80**, N 11. – С. 1061 [*Yutkin M.P., Dybtsev D.N., Fedin V.P.* // Russ. Chem. Rev. – 2011. – **80**, N 11. – P. 1009 (Engl. Transl.)].
26. *Yanai N., Uemura T., Inoue M., Matsuda R., Fukushima T., Tsujimoto M., Isoda S., Kitagawa S.* // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – **134**, N 10. – P. 4501.
27. *Park J., Yuan D., Pham K.T., Li J.-R., Yakovenko A., Zhou H.-C.* // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – **134**, N 1. – P. 99.
28. *Hermann D., Emerich H., Lepski R., Schaniel D., Ruschewitz U.* // Inorg. Chem. – 2013. – **52**, N 5. – P. 2744.
29. *Walton I.M., Cox J.M., Coppin J.A., Linderman C.M., Patel D.G., Benedict J.B.* // Chem. Commun. – 2013. – N 49. – P. 8012.
30. *Semionova V.V., Glebov E.M., Korolev V.V., Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Fedin V.P.* // Inorg. Chim. Acta. – 2014. – **409B**. – P. 342.
31. *Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Melgunov M.S., Fedin V.P.* // Dalton Trans. – 2011. – **40**, N 10. – P. 2196.
32. *Bouas-Laurent H., Durr H.* // Pure Appl. Chem. – 2001. – **73**, N 4. – P. 639.
33. *Krayushkin M.M., Shirinian V.Z., Belen'kii L.I., Shadronov A.Yu., Martynkin A.Y., Uzhinov B.M.* // Mendeleev Commun. – 2002. – **12**, N 4. – P. 141.
34. *Краюшкин М.М., Ширинян В.З., Беленький Л.И., Шадронов А.Ю.* // Изв. АН, Сер. Хим. – 2002. – N 8. – С. 1392 [*Krayushkin M.M., Shirinian V.Z., Belen'kii L.I., Shadronov A.Yu.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 2002. – **51**, N 8. – P. 1515 (Engl. Transl.)].
35. *Shimkin A.A., Shirinian V.Z., Nikalin D.M., Krayushkin M.M., Pivina T.S., Troitsky N.A., Vorontsova L.G., Starikova Z.A.* // Eur. J. Org. Chem. – 2006. – N 9. – P. 2087.
36. *Shirinian V.Z., Bezugliy S.O., Metelitsa A.V., Krayushkin M.M., Nikalin D.M., Minkin V.I.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2007. – **189**, N 2-3. – P. 161.
37. *Shirinian V.Z., Shimkin A.A., Mailian A.K., Tsyganov D.V., Popov L.D., Krayushkin M.M.* // Dyes Pigm. – 2009. – **84**, N 1. – P. 19.
38. *Shirinian V.Z., Shimkin A.A., Lonshakov D.V., Lvov A.G., Krayushkin M.M.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2012. – **233**. – P. 1.
39. *Lonshakov D.V., Shirinian V.Z., Lvov A.G., Nabatov B.V., Krayushkin M.M.* // Dyes Pigm. – 2013. – **97**, N 2. – P. 311.
40. *Shirinian V.Z., Lvov A.G., Krayushkin M.M., Lubuzh E.D., Nabatov B.V.* // J. Org. Chem. – 2014. – **79**, N 8. – P. 3440.
41. *Семионова В.В., Глебов Е.М., Смоленцев А.Б., Королев В.В., Гривин В.П., Плюснин В.Ф., Ширинян В.З.* // Кинет. Катал. – 2015. – **56**, N 3. – С. 318 [*Semionova V.V., Glebov E.M., Smolentsev A.B., Korolev V.V., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Shirinian V.Z.* // Kinet. Catal. – 2015. – **56**, N 3. – P. 316 (Engl. Transl.)].
42. *Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P.* // Inorg. Chem. – 2013. – **52**, N 17. – P. 9702.
43. *Mendive-Tapia D., Perrier A., Bearpark M., Robb M.A., Lasorne B., Jacquemin D.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – **16**, N 34. – P. 18463.
44. *Irie M., Lifka T., Uchida K., Kobatake S., Shindo Yu.* // Chem. Commun. – 1999. – N 8. – P. 747.
45. *Higashiguchi K., Matsuda K., Yamada T., Kawai T., Irie M.* // Chem. Lett. – 2000. – **29**, N 12. – P. 1358.
46. *Shibata K., Muto K., Kobatake S., Irie M.* // J. Phys. Chem. A. – 2002. – **106**, N 1. – P. 209.
47. *Kobatake S., Uchida K., Tsuchida E., Irie M.* // Chem. Commun. – 2002. – N 23. – P. 2804.
48. *Morimoto M., Irie M.* // Chem. Commun. – 2005. – N 31. – P. 3895.