

УДК 535.37

ОБРАТНЫЙ ФОТОХРОМИЗМ НИТРОЗАМЕЩЕННОГО БИСПИРОПИРАНА НА ОСНОВЕ БЕНЗОПИРРОЛОИНДОЛА

© 2019 г. И. Р. Мардалейшвили^{а, *}, Г. В. Любимова^а, А. В. Любимов^а, Л. С. Кольцова^а,
А. И. Шиенок^а, П. П. Левин^{а, b}, А. С. Татиколов^b, Н. Л. Зайченко^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук

Россия 119991 Москва, ул. Косыгина, 4

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук

Россия 119334 Москва, ул. Косыгина, 4

*E-mail: marli2007@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.06.2018 г.

После доработки 29.08.2018 г.

Принята к публикации 31.08.2018 г.

Исследованы фотохромные свойства новых ди- и тетранитробисспиропиранов. Для растворов динитробисспиропирана характерен прямой фотохромизм, в растворах тетранитробисспиропирана в полярных и слабополярных растворителях и также в полимерных матрицах полиметилметакрилата (ПММА) и поливинилбутирала (ПВБ) наблюдается обратный фотохромизм – окрашивание раствора в темновых условиях и его обесцвечивание при действии видимого или УФ света. Обсуждаются особенности обратного фотохромизма, проводится сравнение с фотохромизмом модельных нитрозамещенных моноспиропиранов и динитробисспиропирана.

Ключевые слова: отрицательный фотохромизм, бисспиропираны, спектрально-люминесцентные свойства

DOI: 10.1134/S002311931901008X

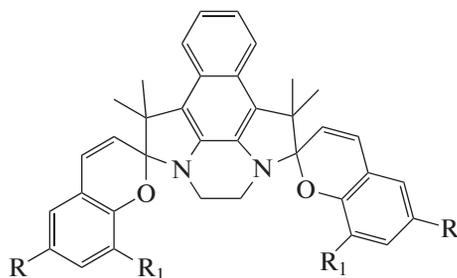
Обратный (отрицательный) фотохромизм – существование окрашенной формы (**ОФ**) соединения (или системы) в темновых условиях и термообратимое обесцвечивание при световом воздействии [1–4]. Системы с обратным фотохромизмом важны, так как в этом случае фотохромные изменения могут контролироваться мягким длинноволновым светом, нетравматичным, например, для биологических систем или полимерных материалов. Наличие обратного фотохромизма может быть обусловлено как структурными свойствами самой молекулы [1–5], так и условиями его наблюдения (смена растворителя, температуры, агрегация, комплексование) [1–4, 6–9].

В 6-нитрспиропиранах (**СП**), модифицированных введением в положение - 8 дополнительных нитро-, бром-, метокси-групп или других заместителей [1–4, 7], наблюдается окрашивание растворов при 20°C, связанное с присутствием **ОФ** и увеличением времени жизни **ОФ**. Слабая окраска, обусловленная присутствием **ОФ**, наблюдается в растворах спиробензо- и нафтопиранов, спиробензо- и нафтооксазинов, молекулы которых содержат в качестве заместителей азолы (бензотиазол, бензооксазол), краун эфиры, алки-

лы в хромоновой части или при индолиновом атоме N [1–4, 9].

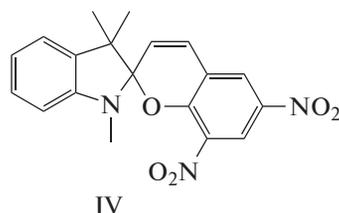
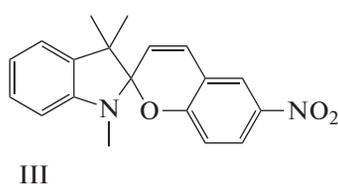
Окраска исчезает при облучении видимым светом и восстанавливается в темновых условиях, наблюдается отрицательный фотохромизм. В ряде систем возможно проявление прямого фотохромизма – слабо окрашенные при 20°C растворы окрашиваются при облучении УФ светом и обесцвечиваются термически, возможен также дополнительный фотохимический канал рециклизации **ОФ** в закрытую форму (**ЗФ**) при облучении видимым светом. В литературе есть примеры стабилизации **ОФ** в полярных средах и обратного фотохромизма при введении заместителей в “левую” части молекулы спиропирана [2, 10–12], но их немного.

В настоящей работе исследованы фотохромные свойства нитрозамещенных бисспиропиранов I и II, в структуре которых присутствуют две и четыре нитрогруппы соответственно. Фотохромные свойства соединений исследовали в органических растворителях и в полимерных пленках в сравнении с модельными соединениями III и IV. Показано, что для I характерен прямой, а для II – обратный фотохромизм.



I R = NO₂, R₁ = H

II R = NO₂, R₁ = NO₂



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения бисспиropираны I (желтые кристаллы), II (темно-фиолетовые кристаллы) синтезированы по модифицированной методике, представленной в [13–15]. Модельные соединения III и IV синтезированы по методике [16].

Для приготовления растворов исследуемых соединений (10^{-6} – 10^{-4} моль/л) использовали органические растворители фирмы Acros марки “для спектроскопии”. Пленки полимеров — полиметилметакрилата (ПММА) с температурой стеклования 110–120°C и поливинилбутирала (ПВБ) с температурой стеклования 59°C — получали поливом из совместных растворов полимеров и исследуемых веществ в общем слабополярном или полярном растворителях. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре MultiSpec-1501. Люминесцентные измерения выполнены на спектрофлуориметре PerkinElmer LS 55. Облучение образцов проводили УФ и видимым светом лампы ДРШ-500 с выделением спектральных линий с $\lambda = 365$ нм и 546 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе [13, 14, 17–22] исследовали бисспиropираны различной структуры, отличающиеся разнообразием способов соединения двух или более СП, различием заместителей и линкеров, связывающих СП. Структура исследуемых в настоящей работе бисспиropиранов I и II, образована перекрыванием по бензольному кольцу индолиновых частей двух одинаковых бензоиндолиновых моноспиropиранов, что удваивает

число присутствующих в молекуле нитрогрупп по сравнению с моноаналогами.

Проводили сравнение фотохромного поведения I (с двумя) и II (с четырьмя нитрогруппами) между собой и с моноспиropиранами III и IV с одной и двумя нитрогруппами соответственно. Более точными аналогами бисспиropиранов I и II являются моноспиropираны, синтезированные в [23 и 2], к сожалению их фотохромное поведение подробно не исследовано, хотя есть указание на слабое отличие от I и II.

Растворы I даже в полярных средах при 20°C окрашены слабо, для них характерен прямой фотохромизм — окрашивание под действием УФ света и обесцвечивание в темновых условиях. Понижение температуры способствует смещению термодинамического равновесия ЗФ-ОФ в сторону ЗФ в исходных растворах и повышению содержания фотоиницированной ОФ в фоторавновесии (рис. 1).

Под действием света в этом соединении наблюдается открытие только одной спиросвязи. Как и для раствора моноспиropиранов III для I, характерен гипсохромный сдвиг полосы поглощения фотоиницированной открытой формы (ОФ) при переходе к полярным средам. Так для растворов I в ряду растворителей толуол, ацетон, этанол наблюдаются следующие значения максимума длинноволновой полосы поглощения 615, 592 и 554 нм соответственно. Константы скорости темнового обесцвечивания фотоокрашенной формы I зависят от растворителя, снижаясь в спиртовых средах [15] ($1.3 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ в толуоле, $8.6 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в этаноле), при этом они в 2–3 раза выше, чем для модельного спиropирана III.

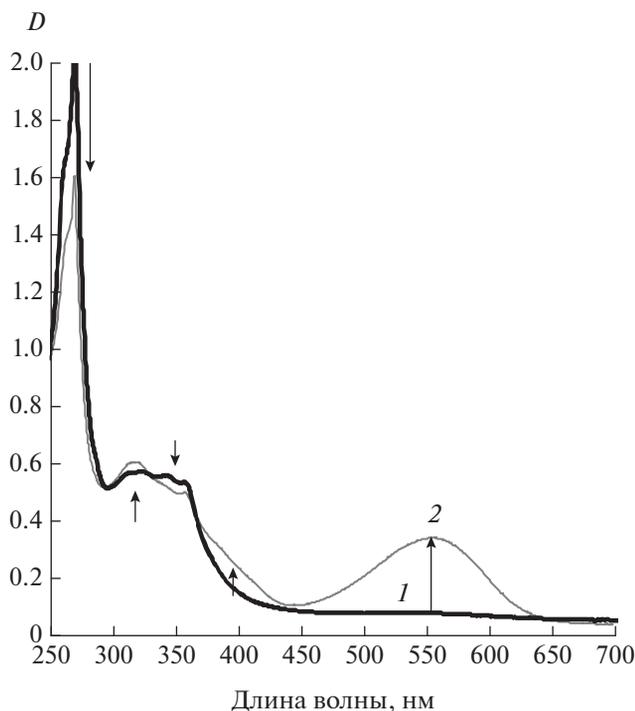


Рис. 1. Спектр поглощения раствора I в этаноле до (1) и после (2) облучения светом с $\lambda = 365$ нм при 0°C , $c = 4.5 \times 10^{-5}$ моль/л.

Соединение II сильно полярно, не растворяется в неполярных средах – метилциклогексане, толуоле, бензоле, растворяется в слабо полярном метилхлориде и ацетоне, и в полярных растворителях – ацетонитриле, этаноле. При растворении при 20°C при комнатном освещении образуются окрашенные растворы.

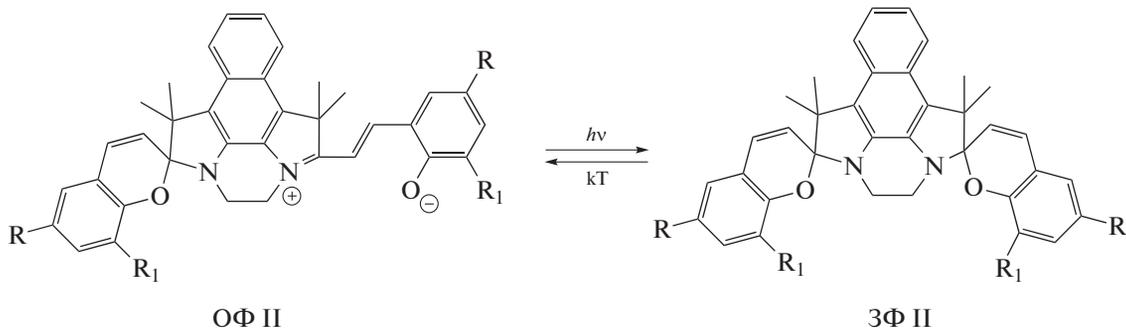
В отличие от бисспиропирана I и моноспиропирана IV, для которых наиболее существенное самопроизвольное окрашивание при 20°C происхо-

дит в полярных средах, окрашенная мероцианиновая форма соединения II наблюдается как в полярных (ацетонитрил, спирты), так и в менее полярных растворителях (рис. 2–5), причем степень окрашивания II в ацетоне и метилхлориде выше, чем в полярной спиртовой среде. В спектрах поглощения растворов II не наблюдается дополнительных полос, отличных от присутствующих в модельном моноспиропиране IV, что может свидетельствовать об открытии только одной спиро-связи.

Положение длинноволнового максимума в спектре поглощения ОФ II зависит от природы растворителя, смещаясь гипсохромно в полярных растворителях. В растворе метилхлорида в полосе поглощения ОФ наблюдается широкая полоса с двумя максимумами 538 и 585 нм (рис. 4, 5), что характерно и для фотоинициированной ОФ моноаналога спиропирана IV в неполярных средах. В ацетоне, ацетонитриле, спирте наблюдается широкая полоса поглощения с одним максимумом 560, 542, 532 нм соответственно.

Зависимость спектра поглощения II от растворителя может быть обусловлена не только сольватохромией, но и стабилизацией различного набора изомеров ОФ в разных средах, что наблюдали для 6,8-динитрозамещенных моноспиропиранов [2] и бис(6-нитроспиропирана), исследуемого в работе [24].

При облучении исходно окрашенных растворов II при 20°C под действием видимого света с $\lambda = 546$ нм, т.е. в области длинноволновой полосы поглощения ОФ, происходит выцветание раствора с последующей регенерацией окраски в темновых условиях (рис. 2–4), т.е. наблюдается отрицательный фотохромизм. Обесцвечивание раствора происходит также при облучении растворов УФ светом с $\lambda = 365$ нм (рис. 5), что указывает на преобладание в этой спектральной области поглощения изомеров ОФ.



В темновых условиях наблюдается восстановление окраски растворов II, восстановление окраски при 20°C длительное – часы (рис. 2). Полнота восстановления окраски в темновых услови-

ях зависит от природы растворителя. В полярных растворителях полнота регенерации оптической плотности в темноте от цикла к циклу снижается, причем в спирте значительно быстрее, чем в аце-

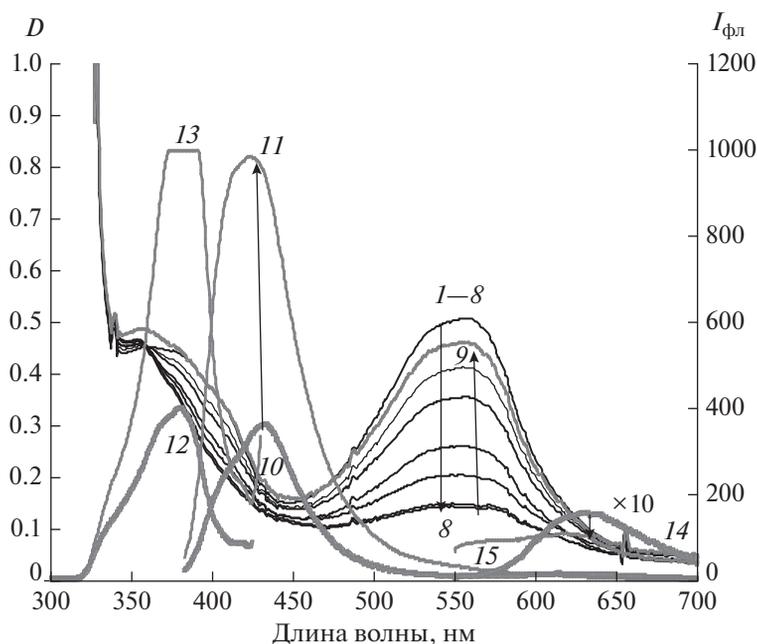


Рис. 2. Спектры поглощения растворов II в ацетоне до (1) и после облучения светом с $\lambda_{\text{возб}} = 546$ нм в течение 0,5, 1, 2, 4, 7, 10 мин (2–8), последующего восстановления окраски через 20 ч выдерживания в темновых условиях (9) и спектры люминесценции раствора II в ацетоне до (10, 12, 14) и после (11, 13, 15) облучения светом с $\lambda = 546$ нм в течение 10 мин, спектры эмиссии: $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм (10, 11) и $\lambda_{\text{возб}} = 530$ нм (14, 15), спектры возбуждения: $\lambda_{\text{рег}} = 440$ нм (12, 13). Концентрация $2,4 \times 10^{-5}$ моль/л.

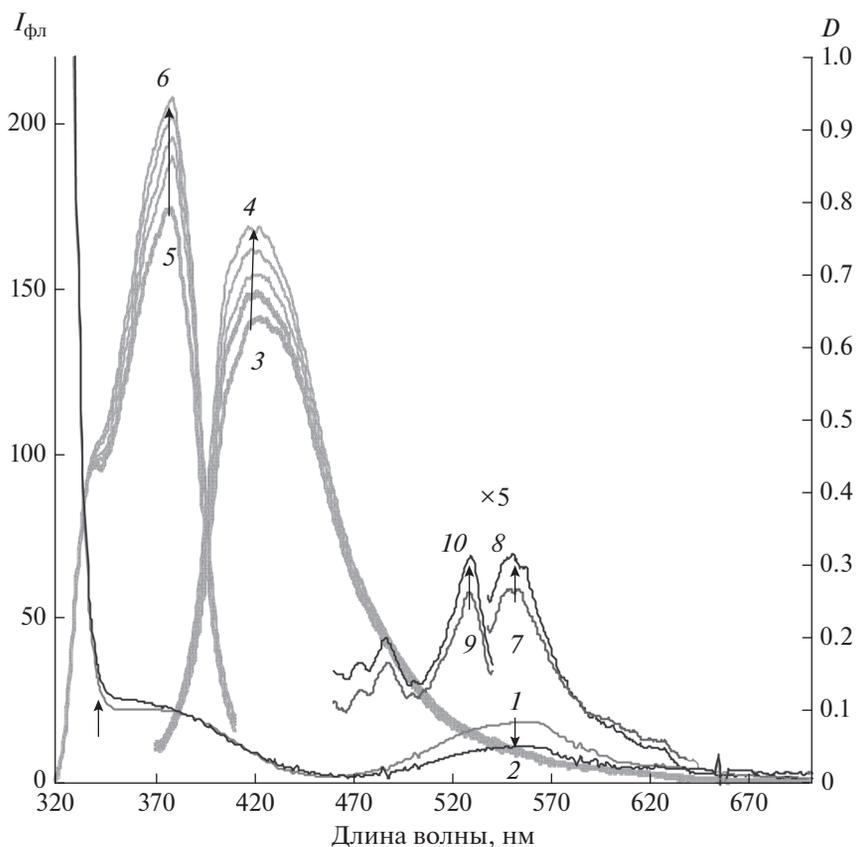


Рис. 3. Спектры поглощения (1, 2) и люминесценции растворов (3–10) II в ацетоне до (1, 3, 5, 7, 9) и после (2, 4, 6, 8, 10) облучения светом с $\lambda_{\text{возб}} = 546$ нм, спектры эмиссии люминесценции: $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм (3, 4) и $\lambda_{\text{возб}} = 530$ нм (7, 8), спектры возбуждения люминесценции: $\lambda_{\text{рег}} = 423$ нм (5, 6) и $\lambda_{\text{рег}} = 550$ нм (9, 10). Концентрация 5×10^{-6} моль/л.

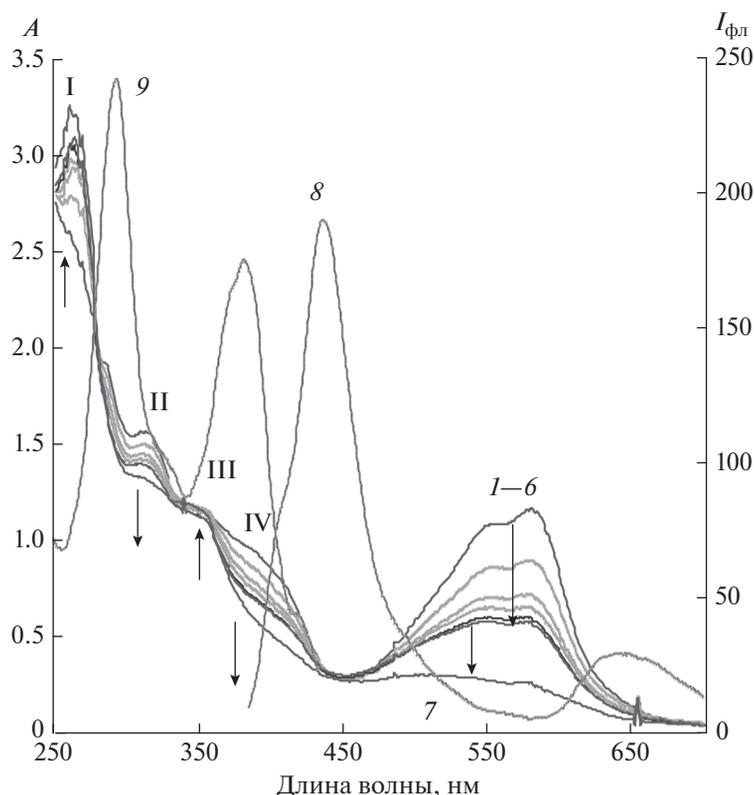


Рис 4. Спектры люминесценции исходного раствора II в метиленхлориде (8, 9) и спектры поглощения (1–7) до (1) и после облучения светом лампы ДРШ-500 с $\lambda = 365$ нм в течение 0,5, 15, 25, 40, 60 мин (2–6) и далее 10 мин (7) светом с $\lambda = 546$ нм. *Em:* $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм (8), *Ex:* $\lambda_{\text{рег}} = 450$ нм (9), $C = 6 \times 10^{-5}$ моль/л.

тонитриле, в то время как в неполярных растворителях необратимая деградация фотохрома несущественна.

На рис. 4 показано обесцвечивание раствора II в метиленхлориде при облучении УФ светом ($\lambda = 365$) в полосе поглощения обеих форм ЗФ и ОФ до установления фоторавновесия ЗФ-ОФ, и дальнейшее более глубокое обесцвечивание при облучении видимым светом с $\lambda = 546$ нм. Регистрировали также фотохромные превращения при обратном порядке облучения видимым и УФ светом (рис. 5).

При облучении как УФ, так и видимым светом (рис. 4) в спектре поглощения раствора II в метиленхлориде регистрируются три изобестические точки, разделяющие УФ область спектра поглощения на спектральные области I–IV. Аналогичные области наблюдали в процессе фотоокрашивания в растворе I (рис. 1), для которого характерен прямой фотохромизм и обратный ход изменения оптических плотностей в этих спектральных областях при облучении.

При облучении раствора в метиленхлориде (рис. 4 и 5) происходит уменьшение оптической плотности как в длинноволновой полосе спектра поглощения, что сопровождается просветлением

раствора, так и изменениями в УФ области спектра поглощения. При облучении (рис. 4) параллельно со снижением оптической плотности в длинноволновой области спектра поглощения II наблюдается уменьшение оптической плотности в областях спектра поглощения с максимумом $\lambda = 315$ нм (область II), $\lambda = 380$ нм (область IV), что свидетельствует о преимущественном поглощении в этих областях ОФ. При этом в спектральной области с максимумом $\lambda = 262$ – 268 нм и $\lambda = 350$ нм происходит рост оптической плотности, что связано с переходом ОФ в ЗФ при облучении. При выдерживании облученного раствора в темноте наблюдается регенерации окраски и восстановление значений оптической плотности в указанных спектральных областях.

При обратном порядке облучения видимым и УФ светом раствора II в метиленхлориде (рис. 5) наблюдаем сначала глубокое обесцвечивание раствора под действием света с $\lambda = 546$ нм, затем окраска обесцвеченных видимым светом растворов при дальнейшем облучении светом с $\lambda = 365$ нм восстанавливается до уровня фоторавновесия, и углубляется при дальнейшем выдерживании в темновых условиях.

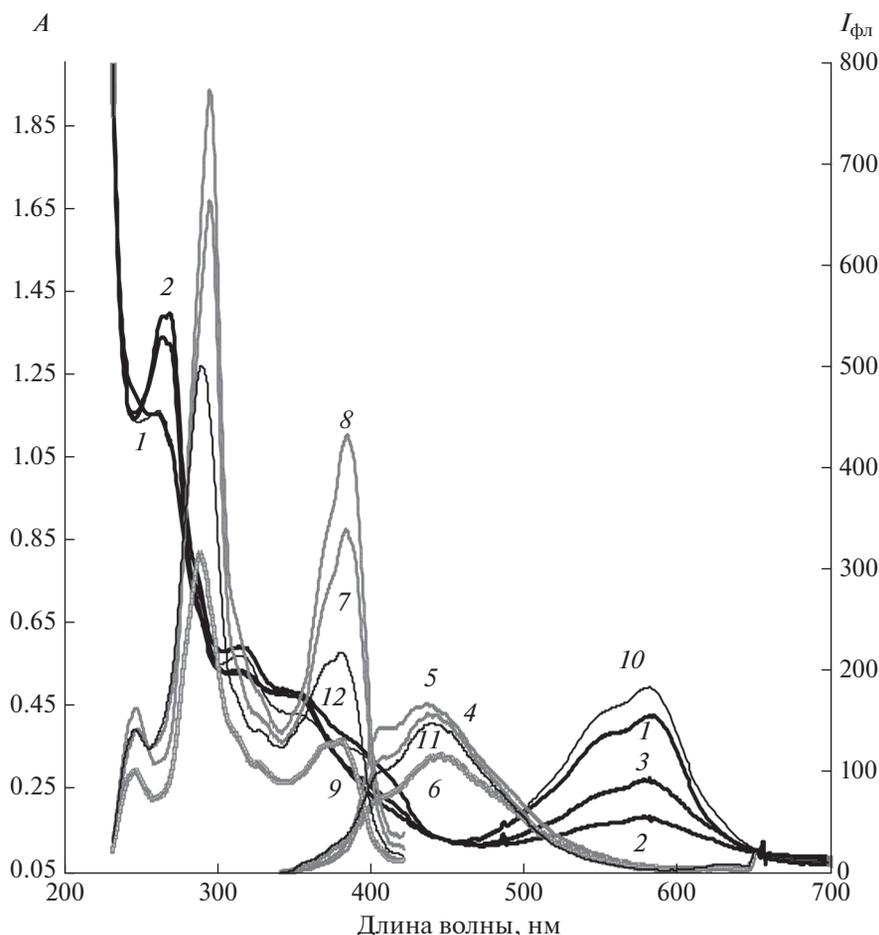


Рис. 5. Спектры поглощения (1–3, 10) и люминесценции (4–9, 11, 12) раствора II в метилхлориде до (1, 4, 7) и после облучения сначала светом с $\lambda = 546$ нм (2, 5, 8), затем светом с $\lambda = 365$ нм до фоторавновесия (3, 6, 9) и последующего выдерживания в темновых условиях 44 ч (10, 11) *Em*: $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм (4–6, 11), *Ex*: $\lambda_{\text{рег}} = 430$ нм (7–9, 12).

Спектры поглощения II в ПВБ и ПММА более широкие и менее различимы (рис. 6), чем в полярном и слабополярном растворителях, используемых для приготовления пленочных образцов. Как и в случае растворов, облучение окрашенных полимерных пленок УФ светом или видимым светом с $\lambda = 546$ нм приводит к их обесцвечиванию. Регенерации окраски при 20°C даже при последующем длительном хранении пленки в темноте (дни) не происходит, однако достигается ее нагревом при температуре близкой к $T_{\text{ст}}$ (рис. 6). Важно отметить, что исходный прогрев пленки при той температуре до начала облучения не менял значения оптической плотности в максимальной полосе поглощения ОФ, т.е. наблюдаемое восстановление окраски связано с регенерацией ОФ, а не с возможным термохромизмом и выходом на другое термравновесие.

Соединение II люминесцирует в кристаллическом состоянии, в растворах и полимерных средах. В кристаллическом состоянии II и в растворах наблюдается основная коротковолновая лю-

минесценция с максимумом $\lambda = 430$ –450 нм и слабые длинноволновые полосы эмиссии с максимумами 550 и 630 нм.

Поскольку интенсивная коротковолновая полоса эмиссии (*Em* $\lambda = 435$ –445 нм) при УФ возбуждении не наблюдается также в исходных бесцветных растворах соединения I, а также при обесцвечивании растворов II, эту полосу эмиссии можно отнести к люминесценции соединений I и II в ЗФ. Возможно, эту коротковолновую люминесценцию определяет наличие в структуре исследуемых соединений центрального фрагмента, представляющего собой производное нафтиламина. Длинноволновая люминесценция, наблюдаемая как при длинноволновом возбуждении, так и при возбуждении УФ светом, может быть обусловлена ОФ или структурами с участием ОФ.

В растворах метилхлорида, ацетонитрила, ацетона в спектре возбуждения длинноволновой люминесценции при регистрации 630–690 нм присутствует набор полос с основными максимумами около 380, 490, 530, 570, 620 нм. В ацетоне при

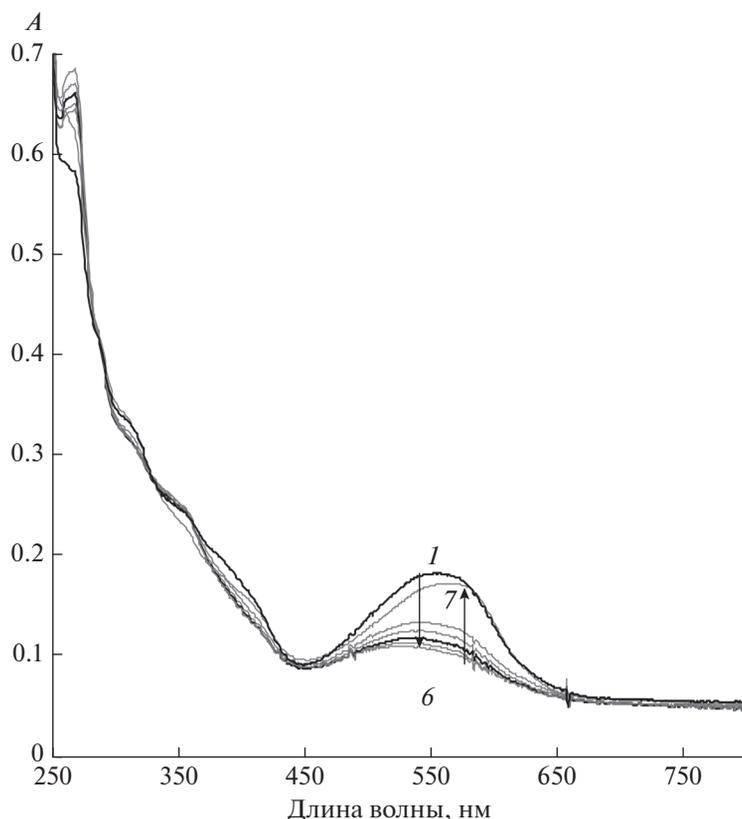


Рис. 6. Спектры поглощения растворов II в пленке ПММА до (1) и после (2) облучения светом с $\lambda = 546$ нм (1–6), $t = 5, 8, 15, 25, 40$ мин и последующем прогреве пленки 20 мин при 110°C .

больших концентрациях преобладает длинноволновая люминесценция с максимумом 630–650 нм при возбуждении в области 570–620 нм (рис. 1), при низких концентрациях – полосы эмиссии с $\lambda = 550$ нм и возбуждения $\lambda = 490$ –550 нм (рис. 2). В спиртовой среде наблюдается преимущественно длинноволновая люминесценция с максимумом полосы эмиссии $\lambda = 550$ нм. Можно предположить, что в разных средах стабилизируются разные изомеры ОФ или что эмиссия на 630–650 нм обусловлена наличием ассоциатов (возможно димеров ЗФ-ОФ).

При обесцвечивании раствора II в ацетоне при облучении светом с $\lambda = 546$ нм (рис. 2) в спектрах эмиссии люминесценции при возбуждении светом $\lambda = 365$ нм наблюдается рост интенсивности полосы с максимумом на 450 нм и снижение интенсивности длинноволновой полосы эмиссии на 630 нм, что соответствует реакции ОФ-ЗФ, и процессу обесцвечивания, наблюдаемому по спектрам поглощения.

Аналогичное поведение в люминесценции наблюдается при облучении светом с $\lambda = 546$ нм раствора II в метилхлориде (рис. 5). Так, если раствор сначала обесцвечивать светом $\lambda = 546$ нм, затем восстанавливать окраску светом $\lambda = 365$ нм до

фоторавновесия и далее выдерживать раствор в темноте, то при возбуждении $\lambda = 330$ нм интенсивность коротковолновой полосы эмиссии 400–430 нм, исходящей от ЗФ, сначала растет, затем падает и вновь растет, т.е. отслеживает переход ОФ в ЗФ, затем ЗФ в ОФ при световом воздействии и установление терморавновесия ЗФ и ОФ при темновом хранении.

По ходу обесцвечивания раствора II в метилхлориде (рис. 5) при облучении светом с $\lambda = 546$ нм и затем с $\lambda = 365$ нм происходит рост интенсивности длинноволновой люминесценции (рис. 7). Причем, при возбуждении 490 нм для двух наблюдаемых полос эмиссии с $\lambda_{\text{макс}} = 530$ и 630 нм наблюдается различный характер изменения интенсивности при воздействии света с $\lambda = 546$ нм, затем $\lambda = 365$ нм и последующем темновом выдерживании. Так при облучении светом $\lambda = 546$ нм наблюдается рост интенсивности полосы эмиссии на 430 нм при сохранении интенсивности полосы на 630 нм, и далее рост интенсивности полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 630$ нм при сохранении интенсивности полосы эмиссии на 530 нм при дальнейшем облучении под светом с $\lambda = 365$ нм. При последующем темновом выдерживании заметно снижается интенсивность полосы эмиссии

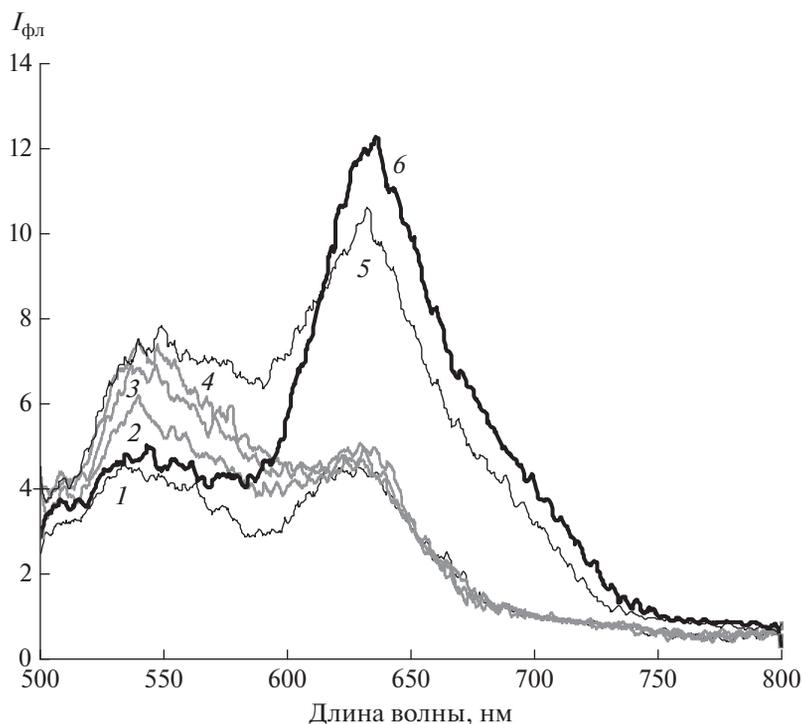


Рис. 7. Спектры люминесценции II в растворе метилхлорида до (1) и после облучения сначала светом с $\lambda = 546$ нм (1–4), затем светом с $\lambda = 365$ нм до фоторавновесия (5) и последующего выдерживания в темновых условиях (6), $\lambda_{\text{возб}} = 490$ нм.

с максимумом 530 нм. Можно предположить, что подобный характер изменений в спектре эмиссии длинноволновой люминесценции связан с процессом трансформации изомеров ОФ или с переходами между ассоциатами типа ОФ-ЗФ.

В растворах II в этаноле и метаноле также наблюдается коротковолновая люминесценция с максимумом полосы эмиссии на 420 нм, интенсивность которой растет при облучении светом с $\lambda = 546$ нм, и слабая длинноволновая люминесценция с максимумом 550 нм. В разбавленных спиртовых растворах (ниже $c = 10^{-6}$ моль/л) помимо этих полос при возбуждении в области 490–530 нм и длинноволновой области с максимумом 760 нм дополнительно регистрируется очень слабый сигнал эмиссии на 830 нм, возможно, от ОФ формы II с двумя раскрытыми спиросвязями. Открытию обеих спиросвязей ранее авторы статьи [25] предположительно отнесли наблюдаемое в спектрах поглощения бромзамещенного бисспиропирана аналогичной структуры очень слабое поглощение в области 840 нм.

Для фотохромного поведения соединений I и II существенным оказалось число заместителей — нитрогрупп в структуре бисспиропирана, увеличение их числа в II приводит к появлению обратного фотохромизма. Проявление обратного фотохромизма в II обеспечивается сочетанием высокого уровня самоокрашивания в темновых условиях и

низким уровнем окраски в фоторавновесии при облучении УФ светом.

Высокая степень темнового окрашивания может быть связана с увеличением полярных свойств бисспиропирана за счет наличия удвоенного количества нитрогрупп и увеличением времени жизни изомеров ОФ за счет сольватации растворителем или в результате образования устойчивых комплексов ЗФ–ОФ (димеров или ассоциатов более высокого ранга).

Интересно, что в случае бисспиропиранов, описанных в работе [13] с похожей структурой, наличие четырех нитрогрупп не обеспечивало стабилизации ОФ и в растворах преобладала ЗФ. Таким образом, не только наличие нитрогрупп, но и сама структура исследуемых бисспиропиранов способствует стабилизации ОФ, возможно она допускает образование димеров ЗФ–ОФ уже при достаточно низких концентрациях (ниже 10^{-5} моль/л). На образование димеров или более сложных ассоциатов указывают более высокая, чем в спирте, степень самопроизвольного окрашивания при 20°C в слабополярных растворах II и высокая стабильность этих растворов при хранении.

Характер изменения длинноволновой люминесценции при облучении раствора II в метилхлориде также может свидетельствовать об обра-

зовании свободной ОФ с максимумом эмиссии на 530–550 нм из ассоциатов (рис. 7), люминесцирующих в области с максимумом 630–650 нм. Возможно, при фотооблучении помимо фотохромной реакции ОФ → ЗФ происходит предшествующий ей процесс высвобождения единичных молекул ОФ из ассоциатов.

Из полученных данных следует, что тенденция к увеличению степени окраски исходных растворов в полярных растворителях, наблюдаемая при переходе от моноспиропирана III к IV при введении второй нитрогруппы в положение – 8, усугубляется в паре бисспиропиранов I и II. Особенностью II является высокая степень окраски исходного раствора даже в слабо полярном растворителе – метилхлориде и наличие обратного фотохромизма в растворителях разной полярности и в полимерных средах. Фотообесцвечивание окрашенных растворов происходит как под видимым, так и УФ светом, при этом обратный процесс восстановления окраски крайне медленный. Фотохромные превращения в растворах II не являются элементарным процессом ОФ → ЗФ → ОФ, а носят сложный характер.

Работа выполнена по теме госзаданий 0082-2018-0006, 0082-2014-0015 и РФФИ (грант 16-03-00275).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grano Y.C., Guglielmetti R.Y.* / Organic Photochromic and Thermochromic Compounds V. 1. Eds. New York; Boston; Dordrecht; London; Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002.
2. *Aiken S., Edgar R.J.L., Gubbutt C.D., Heron B.M.* // Dyes and Pigments. 2018. V. 149. P. 92.
3. *Barachevsky V.A.* // Rev. Y. of Chem. 2017. V. 7. № 3. P. 334.
4. *Барачевский В.А., Карнов Р.Е.* // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 3. С. 226.
5. *Барачевский В.А., Валова Т.М., Атабекян Л.С., Любимов А.В.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 6. С. 436.
6. *Levy D., Avnir D. J.* // Phys.Chem. 1988. V. 92. P. 4734.
7. *Джапаридзе К.Г.* Спирохромены. Тбилиси: Мецниереба, 1979. С. 82.
8. *Zakharova M.I., Coudret C., Pimienta V., Micheau J.C., Delbaere S., Vermeersch G., Metelitsa A.V., Voloshin N., Minkin V.I.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2010. V. 9. P. 199.
9. *Минкин В.И.* // Успехи химии. 2013. 82(1) С.1.
10. *Мардалейшвили И.Р., Кольцова Л.С., Зайченко Н.Л., Шиенок А.И., Левин П.П., Татиколов А.С.* // Химия высоких энергии. 2015. Т. 49. № 1. С. 30.
11. *Corley G., Gillmore J.G., Crisman J., Kodis G., Gray C.L., Cherry B.R., Sherman B.D., Liddell P.A., Paquette M.M., Kelbavkas L., Frank N.L., Moore A.L., Moore T.A., Gust T.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. С. 11994.
12. *Арсенов В.Д., Паришткин А.А., Маревцев В.С., Черкашин М.И.* // Известия АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1987.
13. *Samsoniya Sh.A., Trapaidze M.V., Nikoleishvili N.N., Japaridze K.G., Maisuradze J.P., Kazmaier U.* // Chemistry Heterocyclic Compounds. 2011. V. 47. № 9. P. 1098.
14. *Самсония Ш.А., Трапаидзе М. В., Николеишвили Н.Н., Джапаридзе К. Г., Майсурадзе Дж. П., Кацмайер У.* // Химия гетероцикл. соед. 2010. № 8. С. 1259.
15. *Любимов А.В., Любимова Г.В. Шиенок А.И.* // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) 2016. Т. 23. С. 2
16. *Hinnen A., Audio G., Gautron* // Bull.Sos.Chim.Fr.1968. P. 2066.
17. *Fihey A., Perrier A., Browne W.R., Jacquemin D.* // Chem. Sos. Rev. 2015. V. 44. P. 3719.
18. *Малкин Я.Н., Кузьмин В.А., Михайленко Ф.А., Дядюша Г.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 3. С. 555.
19. *Малкин Я.Н., Кузьмин В.А., Михайленко Ф.А.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1977. № 1. С. 83.
20. *Муханов Е.С., Алексеенко Ю.С., Лукьянов Б.С., Дороган И.В., Безуглый С.О.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 44. № 3. С. 248.
21. *Lee S., Ji S., Kang Y.* // Bull. Korean. Chem. Sos. 2012. V. 33. № 11. P. 3740.
22. *Li Y, Zhou J., Wang Y., Zhang F., Song X.* // J. Photochemistry and Photobiology A. 1998. V. 113. С. 65.
23. *Dzharidze K.G., Gachechiladze G.G., Pavlenishvili Ya.I., Gugava M.T., Maisuradze D.P., Mamistvalova N.* // Soobshch Akad.Nauk. Gruz SSR. 1973. V. 69. P. 329.
24. *Kundu P.K., Lerner A., Kucanda K., Leitius G., Klajn R.* // J.A.C.S. 2014. V. 136. С. 11270.
25. *Samsoniya Sh.A., Trapaidze M.V., Nikoleishvili N.N., Japaridze K.G., Maisuradze J.P.* // Bul. of the Georgian nat. acad. of sci. 2013. V. 7 №. 3 P. 51.