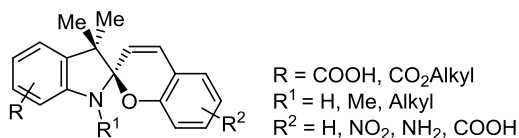


Изомеризация и изменение свойств спиропиранов под механическим воздействием: достижения и перспективы

Артём Д. Пугачев¹, Евгений Л. Муханов¹, Илья В. Ожогин¹,
Анастасия С. Козленко¹, Анатолий В. Метелица¹, Борис С. Лукьянов^{1*}

¹ НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия; e-mail: bluk@ipoc.sfedu.ru

Поступило 13.07.2020
Принято 31.08.2020



Обзор посвящен чувствительным к механическим воздействиям индолиновым спиропиранам и их структурным особенностям. Рассмотрены последние достижения в изучении процессов их изомеризации, особое внимание уделяется влиянию давления на поведение спиропиранов в составе различных фотохромных соединений и пигментов, а также в процессе формирования J-агрегатов в пленках Ленгмюра–Блоджетт.

Ключевые слова: индолины, спиропираны, 2*H*-хромены, барохромизм, изомеризация, механохромизм, пьезохромизм, флуоресценция.

Бистабильные соединения, способные к обратимым молекулярным перегруппировкам между двумя неэквивалентными состояниями, представляют большой интерес для создания новых материалов и изучения многих химических и биологических процессов, находящихся применение в современных технологиях. Одним из наиболее изучаемых механизмов функционирования таких бистабильных систем является фотохромизм – изменение структуры и спектральных свойств соединений под действием активирующего излучения. Среди наиболее изученных классов органических фотохромных структур находятся спироциклические соединения, такие как спиропираны, способные переключаться между обычно бесцветной циклической и окрашенной мероцианиновой формами при воздействии излучения.^{1–3}

Спироциклические бистабильные соединения являются представителями хромогенных систем и характеризуются способностью переключаться между изомерными состояниями, имеющими разные спектры поглощения при различных внешних воздействиях, а также без активирующего излучения. Для таких соединений хорошо изучено влияние на спектральные свойства изменений температуры (термохромизм),^{1,4} pH (ацидохромизм),^{5–10} полярности растворителя (сольватохромизм),^{11,12} окислительно-восстановительного потенциала (электрохромизм),^{13,14} взаимодействия с ионами металлов (ионохромизм)¹⁵ и механического напряжения

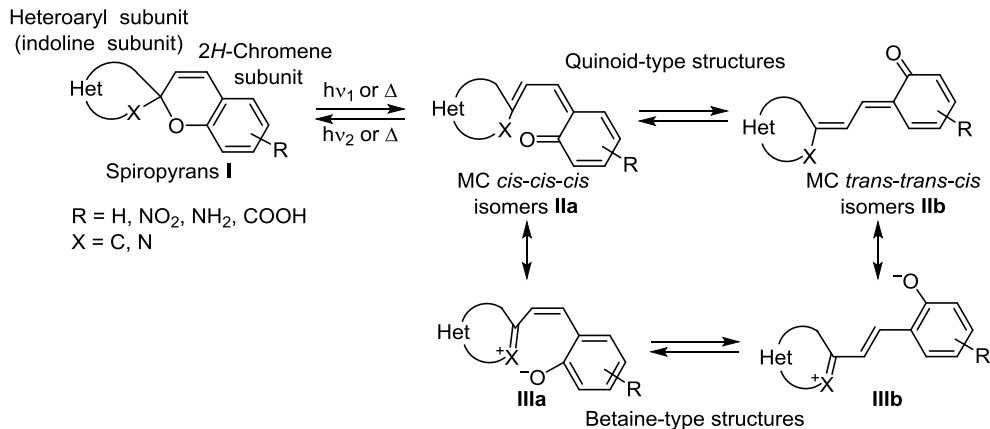
(механохромизм).^{16–19} Однако в научной литературе мало данных о влиянии давления (барохромизм) на относительную стабильность различно окрашенных изомерных форм и кинетику внутримолекулярной изомеризации.

Изомеризация спиропиранов

Спиропираны **I** – класс органических соединений, содержащих в своей структуре пирановый (2*H*-хромоновый) фрагмент, имеющий с гетероарильной частью молекулы общий *sp*³-гибридизованный спироуглеродный атом. Под внешним воздействием такие соединения, как правило, претерпевают изомеризацию, в результате которой спироциклическая (spirocyclic, SP) форма трансформируется в мероцианиновый (merocyanine, MC) изомер (схема 1).

Для MC формы характерно наличие ряда структурных изомеров хиноидного (соединения **IIa,b**) и бетаинового типа (соединения **IIIa,b**). Многие исследования спиропиранов направлены на изучение процессов изомеризации спироциклических соединений и структурных закономерностей, влияющих на спектрально-кинетические характеристики. Возможность изменения структуры спиропиранов (введение заместителей в разные положения, использование различных гетероциклов и т. д.) и их уникальные свойства обуславливают непрерывно растущий интерес к синтезу и исследованию свойств этого класса соединений.

Схема 1. Спиропиран I и его изомерные формы IIa,b и IIIa,b



Фотодинамические свойства спиросоединений в газовой фазе изучались в нескольких работах на примере узкого круга соединений.^{20,21} Изучению процессов фотоизомеризации спиropyранов в газовой фазе методами теории функционала плотности (DFT) посвящено множество работ.^{22–24}

Повышенный интерес в последние годы наблюдается к теоретическому и экспериментальному исследованию изомеризационных процессов органических фотохромов в твердой фазе,^{25–28} мезофазе (в том числе в жидких кристаллах),^{29,30} а также в растворах.^{25,31,32} Безусловно, окружение молекулы значительно влияет на изомеризацию фотохромов и может стабилизировать одну из изомерных форм. Так, было обнаружено, что взаимодействия только с одной или двумя молекулами H₂O достаточно для стабилизации MC формы спиropyрана.³³ Показано, что согласованность между энергиями, полученными с использованием неявной и явной моделей растворителей, зависит от структуры системы и возможных специфических взаимодействий (водородных связей). Однако квантово-химические расчеты с учетом окружения (особенно для твердой фазы) требуют огромных вычислительных мощностей, и их результаты не всегда согласуются с полученными экспериментальными данными, хотя и способны почти безошибочно предсказать преобладающий в заданных термодинамических условиях изомер.²⁵

В работе,³⁴ посвященной комбинированию методов спектроскопии электронного поглощения и масс-спектрометрии, впервые было продемонстрировано косвенное влияние давления в газовой фазе на протекание внутримолекулярной изомеризации через влияние отдельных межмолекулярных столкновений на процессы перехода спиropyранов из MC формы в SP форму. Однако это явление рассматривалось как побочный эффект, затрудняющий исследование фотохимического поведения спиropyранов, и детально не изучалось.

Газовая фаза идеально подходит для теоретических и теоретико-экспериментальных исследований процессов фотоизомеризации. Квантово-химические расчеты в газовой фазе более доступны, а на полученные результаты можно уверенно опираться при плани-

ровании реального эксперимента. Так, для индолиновых спиropyранов 1a–c в газовой фазе методом DFT-B3LYP был предложен механизм фотораскрытия цикла.³⁴ Предполагается, что сначала формируется MC *цис-цис-транс* или *цис-цис-цис* изомер, который затем переходит в более устойчивую *транс-транс-цис* или *цис-транс-цис* форму. Обратная реакция циклизации также протекает через образование промежуточных MC *цис-цис-транс* или *цис-цис-цис* изомеров (схема 2). В этой же работе выдвинутая гипотеза была подтверждена эмпирически с использованием масс-спектропии ионной подвижности. Авторы исследования утверждают, что состояние фотохромных молекул временно "замораживается" при переходе из раствора (термодинамически контролируемого) в газовую фазу

Схема 2. Фотоизомеризации индолиновых спиropyранов 1a–c

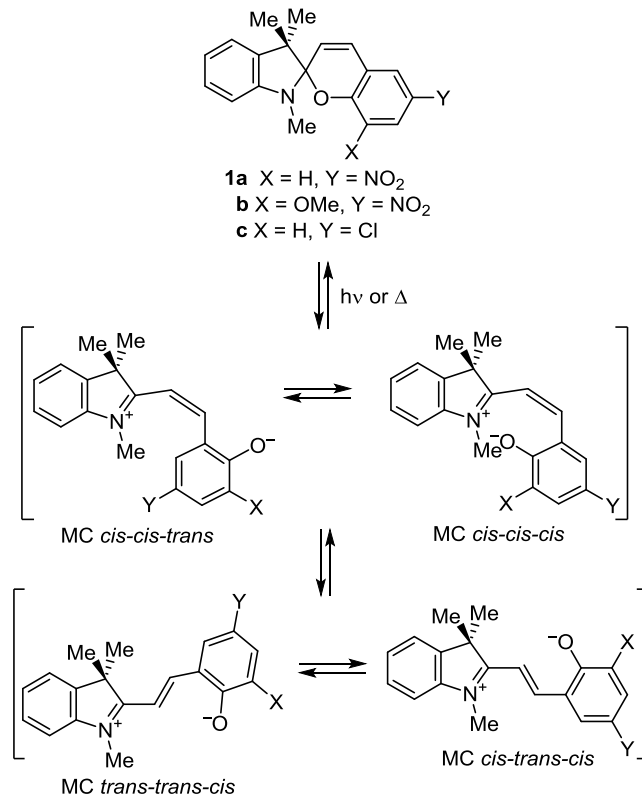
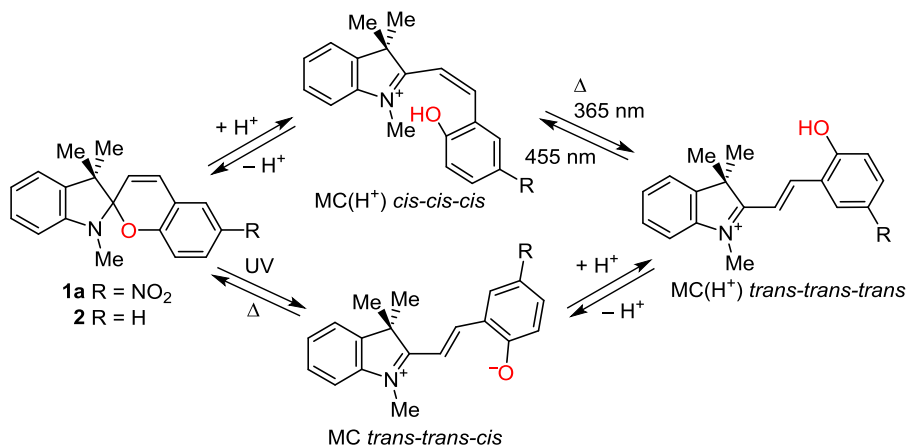


Схема 3. Изомеризации индолиновых спиропиранов **1a** и **2**

(кинетически контролируемую). Последнее лишь подтверждает перспективность исследования бистабильных спироциклических соединений в газовой фазе.

Для незамещенного индолинового спиропирана методом квазиклассического моделирования молекулярной динамики предложен схожий механизм раскрытия.³⁵

Изомеризационные процессы при ацидохромном поведении (pH-управляемый фотохромизм) могут немного отличаться от приведенной выше модели. Так, в результате спектроскопических исследований и квантово-химических вычислений было обнаружено, что в присутствии сильных кислот (например, трифторметансульфокислоты или H_3PO_4) конечным и наиболее устойчивым является протонированный $\text{MC}(\text{H}^+)$ транс-транс-транс изомер (схема 3).¹⁰ Однако получить его можно либо после облучения протонированного $\text{MC}(\text{H}^+)$ *цис-цис-цис* изомера светом с длиной волны 365 нм, либо в результате протонирования фотоиндуцированного MC транс-транс-цис изомера.

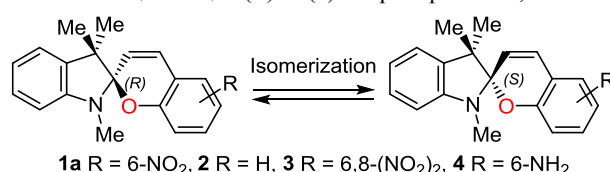
При проведении эксперимента с добавлением стехиометрического количества H_3PO_4 наблюдалась направленная последовательность превращений от SP формы к протонированной $\text{MC}(\text{H}^+)$ *цис-цис-цис* форме.

Авторами работы¹⁰ было показано, что ацидохромное поведение индолиновых спиропиранов в значительной степени зависит от силы кислоты, но при этом теоретически доказано, что протонирование атома N не происходит независимо от силы кислоты. Это объясняется тем, что в данных структурах реализуется безбарьерный перенос протона к атому O.

С помощью фемтосекундного лазера и современных методов моделирования удалось показать, что процесс фотоциклизации на примере 6',8'-динитрозамещенного спиропирана **3**, обладающего негативным фотохромизмом, может протекать для MC транс-транс-цис и транс-транс-транс изомеров. Значения квантовых выходов при этом составили 40 и 35 % соответственно.³⁶

Благодаря наличию индолинового атома N для спиропиранов характерна рацемизация (схема 4).^{36,37} Однако для этого класса соединений известно не так много работ, посвященных изучению данного феномена.

Наиболее детальное исследование проводилось в работе³⁷ на примере соединений **1a**, **2** и **4** при помощи

Схема 4. Рацемизация (*R*)- и (*S*)-спиропиранов **1a**, **2–4**

квантово-химических вычислений. Были предложены следующие пути термической рацемизации для незамещенного (*R*)-спиропирана **2**: 1) разрыв связи $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$, образование MC *цис* изомера, *цис-цис* изомеризация, закрытие цикла с образованием (*S*)-спиропирана; 2) разрыв связи $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$, образование MC *транс* изомера, *цис-транс* изомеризация, закрытие цикла с образованием (*S*)-спиропирана. Также было показано влияние заместителей на энергию активации каждой стадии процесса рацемизации. Так, электронодонорные заместители (соединения **2**, **4**) увеличивают энергию активации разрыва связи $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$, но снижают ее для *цис-транс* изомеризации. В случае электроноакцепторных заместителей (соединение **1a**) отмечена обратная зависимость для этих стадий изомеризации. Степень влияния растворителя на процесс рацемизации также зависит от природы заместителя, и в случае электроноакцепторных заместителей это влияние более ярко выражено.

Относительно недавно особенности рацемизации спиропиранов и спирооксазинов были изучены экспериментально с помощью методов циркулярного дихроизма, высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также рентгеноструктурного анализа.³⁸ Более того, предложены методики дерацемизации для исследуемых соединений.

Процессы механоизомеризации³⁹ на данный момент плохо изучены. Вероятнее всего, они схожи с фотоизомеризационными превращениями.

Механохромизм

Первое сообщение об изменении оптических свойств материала под механической нагрузкой появилось в 1816 г. в работе Д. Брюстера.⁴⁰ Речь шла о явлении фотоупругости, которое заключается в возникновении оптической анизотропии в первоначально

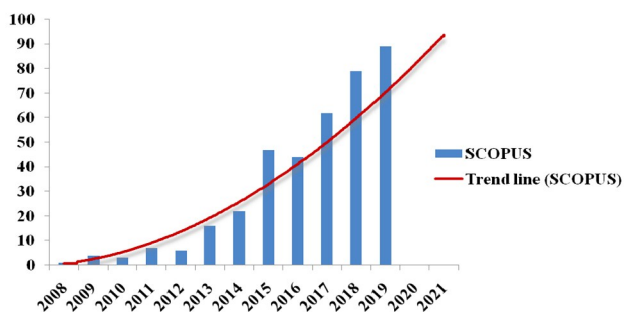


Рисунок 1. Количество публикаций в базе данных SCOPUS по ключевому слову *mechanochromism*.

изотропных твердых телах под действием механических напряжений.

Механохромизм^{41–48} – это общий термин, который объединяет изменения цвета вещества при его дроблении, измельчении, помоле, трении (трибохромизм), приложении высокого давления (пьезохромизм) или при обработке ультразвуком как в твердом состоянии, так и в растворах. Стоит отметить, что в научной литературе этот термин появился несколько позже (в 1995 г.),⁴⁹ чем его частный случай – пьезохромизм (в 1946 г. в общем виде⁵⁰ и в 1952 г. для спиропиранов⁵¹ в частности). Интерес к изучению этого явления возник около 10 лет назад и сохраняется по сегодняшний день (рис. 1).^{52–54} Исследования проводились не только для тонких пленок механохромов, но также для их полимеров,^{55,56} матричных композитов⁵⁷ и монокристаллов.⁵⁸ Стоит отметить, что часть работ посвящена спироциклическим соединениям и материалам на их основе.^{16–19,55,56,58}

В отличие от других способов воздействия на хромофор, при механическом воздействии возможно контролируемое постепенное изменение спектральных характеристик (рис. 2).¹⁷ Благодаря наноразмерной структуре и полярности Нафiona его гибридные пленки на основе катионного *N*-метилпиродоспиропирана **5** обладают не только фотохромными и термохромными, но и пьезохромными свойствами.¹⁷ Это связано с тем, что в среде Нафiona для МС изомера значительно снижается уровень потенциальной энергии, что свидетельствует о его стабилизации и делает материал чувствительным к изменению давления (рис. 2).¹⁷

Впервые супрамолекулярные механохромы были получены взаимодействием β -циклодекстрина с производным родамина **6**, а также γ -циклодекстрина с гидрокси-

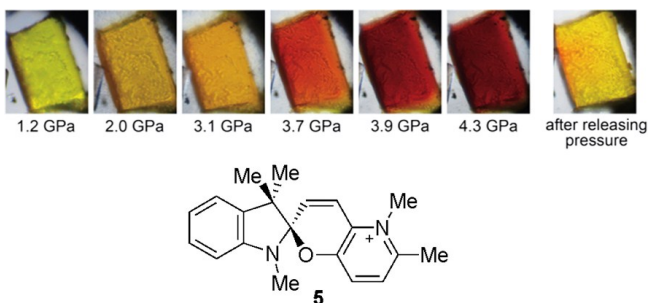


Рисунок 2. Изменение цвета гибридной спиропиран-нафоновой пленки на основе *N*-метилпиродоспиропирана **5** при приложении различного давления.

спироафтопираном **7**, содержащим группы COOH в положении С-5 индолинового цикла и в составе заместителя при атоме N индолина (рис. 3).¹⁸ Выбор γ -циклодекстрина для получения супрамолекулярного комплекса объясняется тем, что в случае с β -циклодекстрином лишь малая часть молекул спиропирана, ввиду их большого объема, была заключена в полость макроцикла. Интересно, что соединение **7** без γ -циклодекстрина не демонстрировало изменений в спектрах поглощения ни при помоле под нагрузкой, ни в ячейке с алмазными наковальнями, а интенсивность его флуоресценции и вовсе снижалась под нагрузкой. Благодаря водородным связям агрегация супрамолекулярных частиц носит упорядоченный характер, что усиливает взаимодействие между ними. Это приводит к тому, что слабые химические связи легче растягиваются и лучше фокусируют действие внешних механических сил. Все вышеупомянутое способствовало проявлению механохромных свойств соединения **7** в составе супрамолекулярных частиц при помоле под нагрузкой и увеличению интенсивности флуоресцентного излучения в алмазной наковальне. Проведенное исследование, безусловно, является инновационным и имеет большое значение при разработке материалов, перспективных для создания механозондов, датчиков давления и защитных чернил.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к исследованию механохромных и пьезохромных люминесцентных материалов, а также к флуорофорам, характеристики излучения которых изменяются при механическом воздействии или повышенном давлении.⁵⁹ Среди них выделяют материалы на основе производных тетрафенилэтена, трифениламина, антрацена, спиропиранов и борсодержащих органических соединений. Например, индолиновый спиропиран **8** с пиреновым заместителем в положении С-7' 2*H*-хроменового фрагмента имеет характерное "трехцветное переключение" флуоресценции при перетирании (триболюминесценция, рис. 4).¹⁹ Сначала происходит небольшой красный сдвиг пика (на ~75 нм) испускаемого излучения ввиду супрамолекулярных структурных изменений и перехода в аморфную фазу из кристаллической. При этом цвет спиропирана **8** изменяется с темно-синего на ярко-голубой. Далее происходят структурные изменения в молекуле, в результате чего появляется еще один пик в районе 650 нм, и цвет флуоресцентного излучения изменяется на красный. В ячейке с алмазной наковальней при постепенном увеличении давления наблюдается пла-

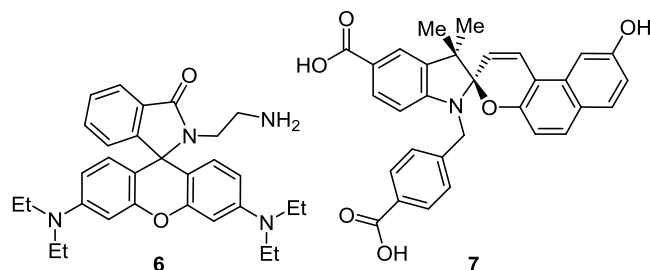


Рисунок 3. Структуры используемых для получения супрамолекулярных механохромов соединений **6**, **7**.

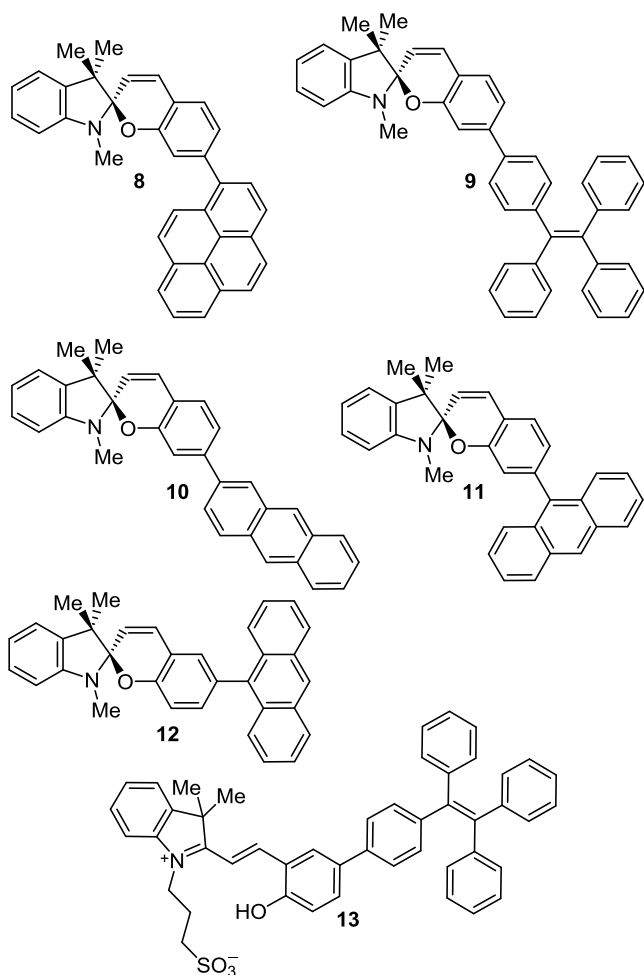
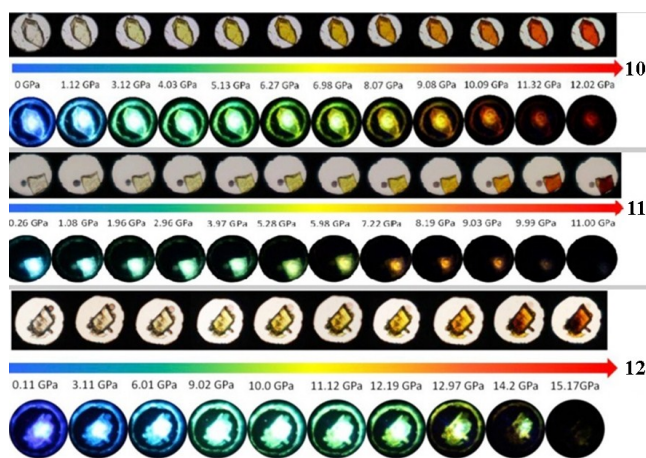


Рисунок 4. Структуры индолиновых спиропиранов 8–13.

ное и обратимое смещение пика флуоресцентного излучения на те же 75 нм при 8.3 ГПа. Однако при дальнейшем увеличении давления интенсивность испускаемого излучения снижается, а при 15 ГПа практически исчезает. Аналогичные процессы наблюдаются и для индолинового спиропирана **9** с тетрафенилэтиленовым заместителем.¹⁶ Отличие заключается в том, что пик флуоресцентного излучения смещается почти на 100 нм при увеличении давления до 10 ГПа, а исчезновение флуоресценции происходит при 14 ГПа.

Механохромные и механолюминесцентные монокристаллы соединений **10–12**⁵⁸ и **13**⁶⁰ были исследованы под воздействием гидростатического сжатия и перетирания (рис. 4, 5). Отмечается, что из серии спироциклических соединений с антраценовым фрагментом, спиропиран **10** характеризуется наиболее высококонтрастными и многоцветными изменениями флуоресценции и полос поглощения. Гашение флуоресценции при приложении высокого гидростатического давления объясняется усилением π – π взаимодействий между молекулами. Однако в некоторых случаях⁶⁰ (например, в случае спиропирана **13**) по мере увеличения давления сначала может наблюдаться увеличение интенсивности механолюминесцентного излучения за счет супрамолекулярных взаимодействий, а при дальнейшем сжатии начинается его затухание.

Рисунок 5. Изменение цвета и люминесценции спиропиранов 10–12 под приложенной нагрузкой.⁵⁸

Спиропираны **14**,⁵⁶ **15**,⁶¹ **16**,⁶² и **17**⁶³ (рис. 6) используются при создании механохромных полимеров и, в частности, эластомеров на основе полиметил-акрилата,⁶¹ полидиметилсилоксана,^{56,62,64} полиуретана⁶³ и других полимеров.⁶⁵

Очевидно, что положения, которыми спиропиран связывается с основной цепью полимера, оказывают небольшое воздействие на восприимчивость и оптические свойства механохромного эластомера. Так, в работе⁵⁶ было показано, что спиропиран **16**, по сравнению со спиропираном **14**, демонстрирует более высокую интенсивность поглощения при сжатии, а также синий сдвиг под нагрузкой и после разгрузки. Авторами отмечается, что в большей степени влияние на механохромные свойства оказывает геометрический фактор, чем электронный.

На сегодняшний день активно продолжают поиски новых подходов к созданию механофоров и их практического применения. Например, недавно было

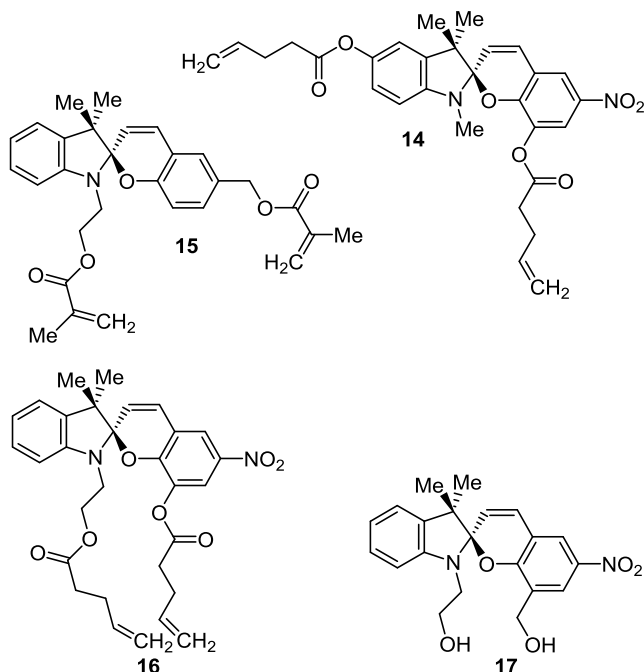


Рисунок 6. Структуры индолиновых спиропиранов 14–17.

предложено использовать механохромный эластомер на основе индолинового спиропирана **16** и полидиметилсилоксана в качестве датчика, помогающего оценить и/или отследить повреждение головного мозга,⁶² но, несмотря на высокую интенсивность исследований, остаются некоторые препятствия для внедрения таких материалов в широкое использование.

Барохромизм и влияние давления на свойства спиропирансодержащих материалов

Термин "барохромизм" (др.-греч. βάρος – "тяжесть", и χρώμα – цвет, краска) в современной литературе обычно используется для описания индуцированных давлением спектроскопических сдвигов, особенно в исследовании неорганических соединений и природных минералов в конденсированном состоянии.⁶⁶ В случае исследований материалов в твердой фазе термин "барохромизм" описывает частный случай механохромизма.

Механизм барохромных превращений объясняется изменением межмолекулярных взаимодействий и связанных с ними электронных эффектов при изменении межмолекулярных расстояний в растворах и параметров кристаллических ячеек или ближнего окружения атомов в твердой фазе. Одним из примеров поведения, названного "барохромным", является фазовый переход в сульфиде самария, зависящий от давления, между состояниями с различными оптическими свойствами.^{67–69} Известны исследования эффектов, наблюдаемых при высоких давлениях в растворах азуленов:⁷⁰ переход S_1-S_0 в видимой области претерпевает гипсохромный синий сдвиг с увеличением давления, в то время как переход S_2-S_0 (в области ближнего УФ) претерпевает барохромное красное смещение, и наблюдается экспоненциальное увеличение скорости безызлучательной дезактивации состояния S_2 .⁷¹ Наблюдаемый барохромизм связан с различиями в дипольных моментах и поляризуемости азулена в его основном и возбужденном состояниях. Тем не менее этой же группой исследователей подчеркивается, что такое объяснение является неполным и требует уточнений.⁷²

Другим классом соединений, исследуемых на проявление барохромизма, являются пигменты. Серия экспериментально-теоретических исследований барохромизма пигментов (в том числе порфириновых комплексов и цианиновых красителей) в жидкостях, низкотемпературных стеклах^{73,74} и полимерных матрицах⁷⁵ показала, что разница между дипольными моментами молекул красителя и растворителя/матрицы как и характер межмолекулярного взаимодействия между ними оказывает существенное влияние на сдвиг полос поглощения при приложении давления.

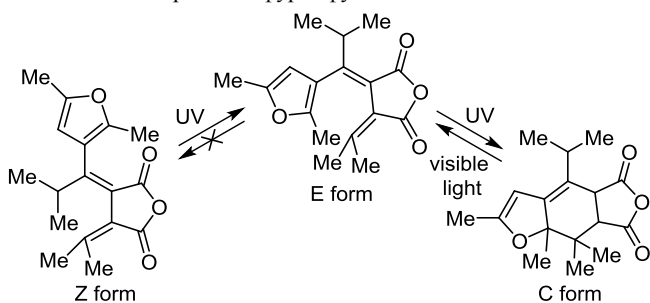
Интерес к подобным исследованиям связан с возможностью разработки чувствительных к давлению красящих веществ для определения изменения давления в нестационарных потоках (например, в аэродинамических трубах). Активно исследуются такие пигменты, как тетра(пентафторфенил)порфирин платины и октаэтилпорфирин платины, помещенные в различные матрицы.^{76,77} К барохромным эффектам также относят индуцированные давлением изменения параметров спектральных окон различных материалов.

Влияние давления на оптические и спектральные свойства материалов в растворах и твердой фазе описывается преимущественно механистически, как влияющие на взаимодействие возбужденной молекулы с окружающей средой межмолекулярные смещения.⁷⁸ Для анализа и описания барохромных эффектов часто прибегают к методам молекулярной динамики, используя простые модели парного взаимодействия молекул, которые описывают зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними.^{79,80}

Барохромизм органических соединений на текущий момент исследован несистемно, а имеющиеся данные касаются только небольших групп соединений. Исследования барохромных эффектов в бистабильных соединениях также носят несистемный характер и связаны с изучением только конденсированного состояния.

Исследовано влияние давления на фотохромные фурилфульгиды в растворах и монокристаллах. Показано, что в монокристаллах, в отличие от растворов, наблюдается индуцированный и контролируемый давлением (выше 3 ГПа) эффект изомеризации E формы в C форму (схема 5).⁸¹ Анализ влияния давления на скорость изомеризации в растворах бистабильных азобензолов был проведен с позиции исследования эффективного размера молекулы и изменения объема в ходе реакции и позволил доказать, что термическая E,Z изомеризация большинства *cis* азобензолов протекает через инверсионный механизм.^{82,83}

Схема 5. Изомеризация фурилфульгидов



Для карбоксильных производных спиропиранов **18** и **19** были исследованы кинетика и термодинамика термической изомеризации SP формы в MC изомер в различных растворителях и при различном давлении (рис. 7). Продемонстрировано умеренное (до 25%) уменьшение констант скорости термической изомеризации при повышении давления до 1200 кг/см², что объясняется изменениями внутреннего объема молекулы при изомеризации.^{84,85} Известно, что в твердой фазе динамическое поведение материалов определяется геометрическими параметрами в ячейке или ближнем

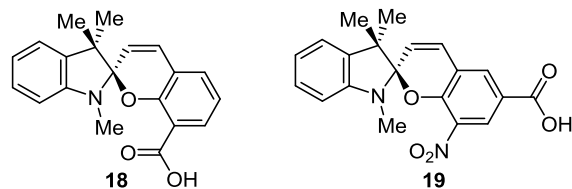


Рисунок 7. Структуры карбоксильных производных спиропиранов **18** и **19**.

окружении, в растворе во многом зависит от свойств растворителя, тогда как в газовой фазе превалирует влияние электронных факторов и структуры соединения, а влияние среды можно направленно контролировать, меняя параметры давления.

В научной литературе имеется большое количество исследований различных динамических соединений в газовой фазе, однако примеров исследования барохромизма не встречается. Наблюдается рост числа исследований по изучению бистабильных соединений в газообразном состоянии, изучаются механизмы фотоизмеризации оснований Шиффа,⁸⁶ азобензолов⁸⁷ и стильбенов^{88,89} или особенности получения тонких твердых пленок спиропиранов методом термического вакуумного напыления^{90,91} или методом Ленгмюра–Блоджетт (формирование пленок происходит при изотермическом сжатии слоя вещества на поверхности жидкости).^{91,92} Для таких пленок характерно сохранение фотохромных свойств, что в дальнейшем может расширить область применения спироциклических соединений. Например, описано использование спиропиранов в составе полиэфирсульфон/полиамидного тонкопленочного композита для смягчения воды, что является нетипичным применением для этого класса соединений.⁹³

Интересно, что в случае⁹¹ формирования пленок при облучении УФ наблюдалось образование J-агрегатов индолиновых спиропиранов. Так, удалось получить гибридные пленки Ленгмюра–Блоджетт с использованием двух различных фотохромов – производных индолинового спиропирана и азобензола.⁹⁴ В этом случае также отмечалось фотоиндуцируемое образование J-агрегатов, максимальное образование которых наблюдалось при молярном соотношении компонентов пленки 1:1. Впервые было выделено две формы J-агрегатов: пальцеобразные структуры, зародившиеся в гранулярном домене азобензола, и существующие в многослойных доменах, расположенных непосредственно под зернистым доменом азобензола. Также упоминается, что J-агрегаты в пленках Ленгмюра–Блоджетт из амфифильного спиропирана и МС красителя формируются только после облучения УФ с последующей обработкой парами водного раствора $(Me)_2NH$.⁹⁵ В исследовании японских ученых⁹⁶ впервые сообщается о термическом гистерезисе fotocувствительности пленок Ленгмюра. Так, облучение этой пленки УФ способствует только изомеризации спиропирана (до 29°C), а светоиндуцированная J-агрегация МС изомера происходит при 30°C. С другой стороны, после нагревания пленки до 30°C индуцированная светом J-агрегация наблюдалась при температурах ниже 27°C. Возможно, термический гистерезис вызван фазовыми переходами, которые осуществляются в объеме при данных температурах. Исследователями также изучено влияние поверхностного давления и температуры (от 0 до 40°C) на фотоиндуцируемую J-агрегацию и фотохромные превращения в пленках Ленгмюра для амфифильного индолинового спиропирана **20** (рис. 8).⁹⁷ На основе экспериментальных данных составлена фазовая диаграмма спиропирановой пленки Ленгмюра, демонстрирующая, что молекулярная плотность является не единственным параметром,

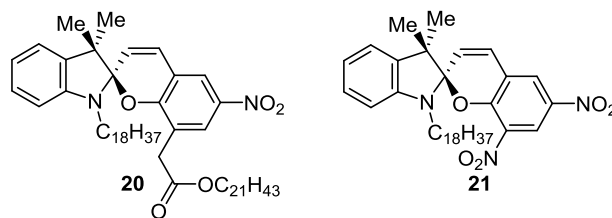


Рисунок 8. Структуры спироиранов **20** и **21**.

определяющим ее структуру. Исследование⁹⁸ показывает, что фотореакция амфифильного спироирана **20** с группой NO_2 в положении 6' 2H-хроменового фрагмента в пленках Ленгмюра и Ленгмюра–Блоджетт может контролироваться путем смешивания спироирана с *n*-алканом (рис. 8). Возникновение J-агрегации, вызванной УФ, также зависит от температуры формирования пленки, которая может находиться в диапазоне выше или ниже температуры плавления *n*-алкана/спироирана. Таким образом, алкан является ингибитором, который эффективен только при температуре ниже точки плавления *n*-алкана/спироирана. Это означает, что выбор *n*-алкана дает возможность контролировать температуру перехода SP изомера в MC изомер. Этот подход может использоваться в дальнейших исследованиях для других функциональных материалов, которые изменяют свойства под воздействием внешних факторов.

Для амфифильного индолинового спироирана **21** с двумя группами NO_2 в хроменовой части спироирана в пленках Ленгмюра–Блоджетт наблюдали и исследовали редкое для этого класса фотохромных соединений явление – негативный фотохромизм (рис. 8).⁹⁹

Интересные свойства наблюдали в пленках и других фотохромных соединений. К примеру, для пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе производного азобензола наблюдалась анизотропия электропроводности.¹⁰⁰ Для многослойных пленок значение проводимости в объеме составило 10^{-10} См/см, а для монослойных – выше на несколько порядков.

Благодаря контролируемым характеристикам, на основе спироиранов и его тонких пленок создаются молекулярные логические элементы,¹⁰¹ сенсоры и датчики (рис. 9),¹⁰² элементы оптической памяти¹⁰³

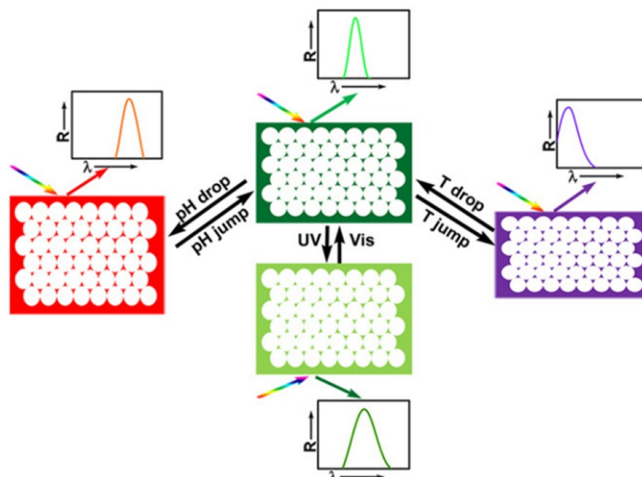


Рисунок 9. Цветовые превращения датчика на основе спироирана под воздействием pH, температуры и света.

и органические полевые транзисторы.¹⁰⁴ Активно изучаются и создаются гибридные пленки на основе биополимеров и спиропиранов,¹⁰⁵ а также способные к самоукреплению под действием деструктивной нагрузки материалы.¹⁰⁶

Анализ современной научной литературы показал, что влияние механической нагрузки и давления на свойства спиропиранов интенсивно исследуется как теоретически, так и экспериментально. Данное обстоятельство позволяет углублять знания в механохимии спиропиранов. Увеличение числа механохромных спироциклических соединений, а также понимания зависимости структура–свойства, значительно облегчает молекулярный дизайн механохромных соединений.

Подавляющее большинство исследований проводилось в растворах, монокристаллах и аморфных порошках. В газовой фазе барохромное поведение спироциклических соединений практически не исследовалось, хотя это могло бы открыть новые перспективы для применения данного класса соединений. Однако, несмотря на относительно недавно возникший повышенный интерес к этой тематике, можно выделить несколько направлений потенциального применения механохромных и механолюминесцентных материалов: создание интеллектуальных окон, устройств шифрования, датчиков повреждения, износа или повышенных напряжений в различных конструкциях. Появляются также и новые аспекты применения механохромного эластомера, например, в качестве индикатора, помогающего оценить и/или отследить повреждение головного мозга, а также ведутся разработки материалов, способных к самоукреплению под действием деструктивной нагрузки.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект 0852-2020-00-19).

Список литературы

- Minkin, V. I. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2751.
- Lukyanov, B. S.; Lukyanova, M. B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, *41*, 281. [Химия гетероцикл. соединений **2005**, 323.]
- Zakhs, É. R.; Martynova, V. M.; Efros, L. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1979**, *15*, 351. [Химия гетероцикл. соединений **1979**, 435.]
- Vlasceanu, A.; Cacciarini, M.; Nielsen, M. B. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 6635.
- Raymo, F. M.; Giordani, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4651.
- Wojtyk, J. T. C.; Wasey, A.; Xiao, N.-N.; Kazmaier, P. M.; Hoz, S.; Yu, C.; Lemieux, R. P.; Buncel, E. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2511.
- Keum, S.-R.; Lee, K.-B.; Kazmaier, P. M.; Buncel, E. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1015.
- Cui, L.; Zhang, H.; Zhang, G.; Zhou, Y.; Fan, L.; Shi, L.; Zhang, C.; Shuang, S.; Dong, C. *Spectrochim. Acta, Part A* **2018**, *202*, 13.
- Remón, P.; Li, S. M.; Grötli, M.; Pischel, U.; Andréasson, J. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4659.
- Kortekaas, L.; Chen, J.; Jacquemin, D.; Browne, W. R. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 6423.
- Marini, A.; Muñoz-Losa, A.; Biancardi, A.; Mennucci, B. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 17128.
- Xu, Z.; Li, S.; Shen, Y.; Chen, M.; Shao, X. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 3829.
- Zhu, S.; Li, M.; Tang, S.; Zhang, Y.-M.; Yang, B.; Zhang, S. X.-A. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *6*, 1227.
- Ivashenko, O.; van Herpt, J. T.; Feringa, B. L.; Rudolf, P.; Browne, W. R. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18567.
- Chernyshev, A. V.; Voloshin, N. A.; Raskita, I. M.; Metelitsa, A. V.; Minkin, V. I. *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *184*, 289.
- Meng, X.; Chen, C.; Qi, G.; Li, X.; Wang, K.; Zou, B.; Ma, Y. *ChemNanoMat* **2017**, *3*, 569.
- Funasako, Y.; Takaki, A.; Inokuchi, M.; Mochida, T. *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1397.
- Wan, S.; Ma, Z.; Chen, C.; Li, F.; Wang, F.; Jia, X.; Yang, W.; Yin, M. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 353.
- Meng, X.; Qi, G.; Li, X.; Wang, Z.; Wang, K.; Zou, B.; Ma, Y. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 7584.
- Poisson, L.; Raffael, K. D.; Soep, B.; Mestdagh, J.-M.; Buntinx, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3169.
- Markworth, P. B.; Adamson, B. D.; Coughlan, N. J. A.; Goerigk, L.; Bieske, E. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 25676.
- Abdel-Mottaleb, M. S. A.; Ali, S. N. *Int. J. Photoenergy* **2016**, 6765805.
- Prager, S.; Burghardt, I.; Dreuw, A. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 1339.
- Dorogan, I. V.; Minkin V. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 730. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, 52, 730.]
- Patel, D. G.; Paquette, M. M.; Kopelman, R. A.; Kaminsky, W.; Ferguson, M. J.; Frank, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12568.
- Che, Y.; Liu, L.; Zhao, J.; Yu, Y.; Zhao, X. *Dyes Pigm.* **2019**, *169*, 105.
- Sonoda, Y.; Goto, M.; Ichimura, K. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, *17*, 271.
- Wu, L.; Chen, R.; Luo, Z.; Wang, P. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 12826.
- Mohana, K.; Umadevi, S. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 15968.
- Tan, B.-H.; Yoshio, M.; Ichikawa, T.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. *Chem. Commun.* **2006**, *45*, 4703.
- Hobley, J.; Malatesta, V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 57.
- Zanoni, M.; Coleman, S.; Fraser, K. J.; Byrne, R.; Wagner, K.; Gambhir, S.; Officer, D. L.; Wallace, G. G.; Diamond, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9112.
- Eilmes, A. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 2629.
- Rogers, R. A.; Rodier, A. R.; Stanley, J. A.; Douglas, N. A.; Li, X.; Brittain, W. J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3424.
- Zhai, G.-H.; Yang, P.; Wu, S.-M.; Lei, Y.-B.; Dou, Y.-S. *Chin. Chem. Lett.* **2014**, *25*, 727.
- Buback, J.; Nuernberger, P.; Kullmann, M.; Langhojer, F.; Schmidt, R.; Würthner, F.; Brixner, T. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 3924.
- Sheng, Y.; Leszczynski, J. *Struct. Chem.* **2014**, *25*, 667.
- Ishikawa, H.; Uemura, N.; Saito, R.; Yoshida, Y.; Mino, T.; Kasashima, Y.; Sakamoto, M. *Chem.–Eur. J.* **2019**, *25*, 9758.
- Gossweiler, G. R.; Kouznetsova, T. B.; Craig, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6148.
- Brewster, D. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1816**, *106*, 156.
- Xue, P.; Ding, J.; Wang, P.; Lu, R. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 6688.
- Wang, L.; Wang, K.; Zou, B.; Ye, K.; Zhang, H.; Wang, Y. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2918.
- Zhang, Y.; Wang, K.; Zhuang, G.; Xie, Z.; Zhang, C.; Cao, F.; Pan, G.; Chen, H.; Zou, B.; Ma, Y. *Chem.–Eur. J.* **2015**, *21*, 2474.
- Nagura, K.; Saito, S.; Yusa, H.; Yamawaki, H.; Fujihisa, H.; Sato, H.; Shimoikeda, Y.; Yamaguchi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10322.

45. Meng, X.; Qi, G.; Zhang, C.; Wang, K.; Zou, B.; Ma, Y. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 9320.
46. Ma, Z.; Wang, Z.; Teng, M.; Xu, Z.; Jia, X. *ChemPhysChem* **2015**, 16, 1811.
47. Dong, Y.; Xu, B.; Zhang, J.; Tan, X.; Wang, L.; Chen, J.; Lv, H.; Wen, S.; Li, B.; Ye, L.; Zou, B.; Tian, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, 51, 10782.
48. Abdollahi, A.; Roghani-Mamaqani, H.; Razavi, B. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, 98, 101149.
49. Kojima, M.; Nakajima, K.; Tsuchimoto, M.; Treichel, P. M.; Kashino, S.; Yoshikawa, Y. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **1995**, 71, 175.
50. Schönberg, A.; Ismail, A. F. A.; Asker, W. *J. Chem. Soc.* **1946**, 442.
51. Schönberg, A.; Mustafa, A.; Asker, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 5640.
52. McFadden, M. E.; Robb, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 11388.
53. Sun, H.; Sun, W.-H.; Jiang, Y.; Wei, J.-H.; Zhao, Y.; Zhang, R.; Ni, Z.-H. *Dyes Pigm.* **2020**, 173, 107938.
54. Pucci, A. *Sensors* **2019**, 19, 4969.
55. Vidavsky, Y.; Yang, S. J.; Abel, B. A.; Agami, I.; Diesendruck, C. E.; Coates, G. W.; Silberstein, M. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 10060.
56. Qiu, W.; Gurr, P. A.; da Silva, G.; Qiao, G. G. *Polym. Chem.* **2019**, 10, 1650.
57. Kosuge, T.; Zhu, X.; Lau, V. M.; Aoki, D.; Martinez, T. J.; Moore, J. S.; Otsuka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 1898.
58. Ma, Z.; Meng, X.; Ji, Y.; Li, A.; Qi, G.; Xu, W.; Zou, B.; Ma, Y.; Kuang, G.-C.; Jia, X. *Dyes Pigm.* **2019**, 162, 136.
59. Fu, Z.; Wang, K.; Zou, B. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, 30, 1883.
60. Liu, L.; Su, X.; Yu, Q.; Guo, H.; Wang, K.; Yu, B.; Li, M.; Zou, B.; Liu, Y.; Zhang, S. X.-A. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 25366.
61. Li, M.; Zhang, Q.; Zhu, S. *Polymer.* **2016**, 99, 521.
62. Xia, Z.; Alphonse, V. D.; Trigg, D. B.; Harrigan, T. P.; Paulson, J. M.; Luong, Q. T.; Lloyd, E. P.; Barbee, M. H.; Craig, S. L. *Molecules* **2019**, 24, 542.
63. Zhang, H.; Chen, Y.; Lin, Y.; Fang, X.; Xu, Y.; Ruan, Y.; Weng, W. *Macromolecules* **2014**, 47, 6783.
64. Kim, T. A.; Robb, M. J.; Moore, J. S.; White, S. R.; Sottos, N. R. *Macromolecules* **2018**, 51, 9177.
65. Li, M.; Zhang, Q.; Zhou, Y.-N.; Zhu, S. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, 79, 26.
66. Taran, M. N.; Langer, K.; Koch-Müller, M. *Phys. Chem. Miner.* **2008**, 35, 175.
67. Jarrige, I.; Yamaoka, H.; Rueff, J.-P.; Lin, J.-F.; Taguchi, M.; Hiraoka, N.; Ishii, H.; Tsuei, K.D.; Imura, K.; Matsumura, T.; Ochiai, A.; Suzuki, H. S.; Kotani, A. *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 115107.
68. Sousanis, A.; Smet, P. F.; Detavernier, C.; Poelman, D. 2016 *IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC)*. DOI: 10.1109/NMDC.2016.7777086.
69. Hickey, C. F.; Gibson, U. J. *J. Appl. Phys.* **1987**, 62, 3912.
70. Mitchell, D. J.; Drickamer, H. G.; Schuster, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7489.
71. Okamoto, M.; Hirayama, S.; Steer, R. P. *Can. J. Chem.* **2007**, 85, 432.
72. Hirayama, S.; Steer, R. P. *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 317.
73. Renge, I. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 7452.
74. Renge, I. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9094.
75. Renge, I. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 3869.
76. Seltzer, R. *Chem. Eng. News* **1991**, 69, 29.
77. Kimura, F.; Rodriguez, M.; McCann, J.; Carlson, B.; Dabiri, D.; Khalil, G. E.; Callis, J.B.; Xia, Y.; Gouterman, M. *Rev. Sci. Instrum.* **2008**, 79, 074102.
78. Okamoto, B. Y.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 2870.
79. Renge, I. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 10596.
80. Zollfrank, J.; Friedrich, J. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7887.
81. Tomotsune, S.; Sekiya, T. *Eur. Phys. J. B* **2013**, 86, 218.
82. Asano, T.; Okada, T.; Shinkai, S.; Shigematsu, K.; Kusano, Y.; Manabe, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5161.
83. Asano, T.; Okada, T. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4387.
84. Sueishi, Y.; Ohcho, M.; Yamamoto, S.; Nishimura, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 3666.
85. Nishimura, N.; Miyake, J. I.; Sueishi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 1777.
86. Coughlan, N. J. A.; Wallace, C. M.; Adamson, B. D.; Bieske, E. J. *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 6557.
87. Scholz, M. S.; Bull, J. N.; Coughlan, N. J. A.; Carrascosa, E.; Adamson, B. D.; Bieske, E. J. *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121, 6413.
88. Petek, H.; Yoshihara, K.; Fujiwara, Y.; Frey, J. G. *J. Opt. Soc. Am. B* **1990**, 7, 1540.
89. Adamson, B. D.; Coughlan, N. J. A.; Continetti, R. E.; Bieske, E. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 9540.
90. Yoshida, T.; Morinaka, A.; Funakoshi, N. *Thin Solid Films* **1988**, 162, 343.
91. Matsumoto, K.; Shinohara, T.; Koshiba, Y.; Ueda, Y.; Ji, Z. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, 445, 17.
92. Ivakhnenko, D. A.; Shokurov, A. V.; Lyubimova, G. V.; Zaichenko, N. L.; Arslanov, V. V.; Raitman, O. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2018**, 67, 2266. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2018**, 2266.]
93. Das, R.; Kuehnert, M.; Kazemi, A. S.; Abdi, Y.; Schulze, A. *Polymers* **2019**, 11, 344.
94. Kawasaki, H.; Tozawa, S.; Matani, T.; Hayashi, T.; Watanabe, S.; Shibata, H.; Matsumoto, M. *J. Oleo Sci.* **2014**, 63, 691.
95. Masui, M.; Koshiba, Y.; Ueda, Y.; Ji, Z. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2007**, 472, 123.
96. Matsumoto, M.; Nakazawa, T.; Mallia, V. A.; Tamaoki, N.; Azumi, R.; Sakai, H.; Abe, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1006.
97. Nakazawa, T.; Azumi, R.; Sakai, H.; Abe, M.; Matsumoto, M. *Langmuir* **2004**, 20, 5439.
98. Nakazawa, T.; Azumi, R.; Sakai, H.; Abe, M.; Matsumoto, M. *Langmuir* **2004**, 20, 10583.
99. Yokoyama, Y.; Hara, W.; Inoue, T.; Ubukata, T.; Sakomura, M.; Tukada, H. *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1622.
100. Matisova, G.; Markava, E.; Muzikante, I.; Fonavs, E.; Gerca, M. *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1996**, 6, 279.
101. Li, L.; Yu, M.; Li, F. Y.; Yi, T.; Huang, C. H. *Colloids Surf., A* **2007**, 304, 49.
102. Zhao, W.; Quan, M.; Cao, Z.; Zhang, Y.; Wen, J.; Pan, D.; Dong, Z.; Yang, Z.; Wang, D.; Cao, H.; He, W. *Colloids Surf., A* **2018**, 554, 93.
103. Frolova, L. A.; Rezanova, A. A.; Lukyanov, B. S.; Sanina, N. A.; Troshin, P. A.; Aldoshin, S. M. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 11675.
104. Tuktarov, A. R.; Salikhov, R. B.; Khuzin, A. A.; Popod'ko, N. R.; Safargalin, I. N.; Mullagaliev, I. N.; Dzhemilev, U. M. *RSC Adv.* **2019**, 9, 7505.
105. Mecheri, B.; Baglioni, P.; Pieroni, O.; Caminati, G. *Mater. Sci. Eng., C* **2003**, 23, 893.
106. Ramirez, A. L. B.; Kean, Z. S.; Orlicki, J. A.; Champhekar, M.; Elsagr, S. M.; Krause, W. E.; Craig, S. L. *Nat. Chem.* **2013**, 5, 757.