

На правах рукописи



Чернышев Анатолий Викторович

## ИОНОХРОМИЗМ СПИРОПИРАНОВ ИНДОЛИНОВОГО РЯДА

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону  
2008



Работа выполнена в НИИ физической и органической химии Южного федерального университета

Научный руководитель: кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Метелица Анатолий Викторович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Папошкин Виктор Терентьевич

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Стариков Андрей Георгиевич

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений имени  
А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва

Защита состоится 26 декабря 2008 г. в 14.00 часов  
на заседании диссертационного совета Д 212.208.14 при Южном федеральном  
университете по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ физической и  
органической химии ЮФУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Южного федерального  
университета (ул. Пушкинская, 148).

Автореферат разослан «21» ноября 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.х.н.



Морковник А.С.

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Обратимые изменения физико-химических свойств органических молекул, вызываемые внешним воздействием (электромагнитное излучение, тепловая, механическая энергия и т.п.), представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Среди них особое место занимают фотохромные процессы - трансформации молекулярных систем между двумя формами, осуществляющиеся хотя бы в одном направлении под действием света и сопровождающиеся изменением спектров поглощения. Одними из наиболее известных и эффективных фотохромных систем являются спироциклические соединения, образованные двумя гетероциклическими фрагментами, связанными  $sp^3$ -гибридным атомом углерода - спиропираны (СПП), спирооксазины. Бесцветная циклическая форма спиропиранов и спирооксазинов в основном или возбужденном электронном состоянии способна обратимо трансформироваться в окрашенную хиноидно-цикиттер-ионную форму. С другой стороны, смещение равновесия между двумя изомерными формами спиропиранов может индуцироваться также определенными химическими агентами, в частности, ионами металлов, за счет стабилизации одной из форм в виде комплексного соединения. Наблюдаемое при этом изменение окраски реакционной смеси по формальным признакам можно отнести к ионохромному эффекту. Однако ионохромизм спиропиранов существенно отличается от ионохромного эффекта в других классах органических соединений. В типичных ионохромах связывание металла в комплекс приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле лиганда и, как следствие, изменению его спектральных свойств. В случае спиропиранов связывание иона металла индуцирует изменение структуры исходного лиганда. Образующийся при этом комплекс по спектральным свойствам отличается как от исходной молекулы, так и от ее изомера. Другой ключевой особенностью ионохромных превращений спиропиранов является возможность управления комплексобразованием с помощью внешних воздействий, в частности света, что невозможно в случае обычных ионохромов. С помощью света можно генерировать координационно-активную форму соединения или наоборот вызывать декомплексобразование. Это является весьма перспективным шагом в направлении конструирования фотоуправляемых сенсоров на ионы металлов с оптическим откликом.

Большинство работ в данном направлении посвящено изучению соединений, имеющих в качестве координирующего фрагмента различные циклические эфиры и проявляющие ионохромный эффект, как правило, под действием катионов щелочных и щелочно-земельных металлов. Менее изучены спиропираны, на изомеризацию которых влияют ионы переходных металлов.

**Цель работы.** Цель настоящего исследования – систематическое количественное исследование процессов комплексообразования новых координационно-активных спиропиранов индолинового ряда с катионами переходных металлов для фотодинамических хемосенсоров.

**Научная новизна и практическая ценность работы.** Исследованы спектрально-абсорбционные и спектрально-люминесцентные свойства новых спиропиранов индолинового ряда, содержащих в *орто*-положении к пирановому атому кислорода дополнительные координационно-активные группы. Показано, что введение дифенилксазольного заместителя в *5'*-положение нафтопиранового фрагмента приводит к появлению флуоресценции и фосфоресценции циклических изомеров.

Установлено, что в присутствии катионов  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  исследованные спиропираны демонстрируют ионохромный эффект за счет образования комплексных соединений с мероцианиновой формой. Во всех случаях образование комплексов сопровождается гипсохромным сдвигом максимумов полос поглощения относительно поглощения мероцианиновых изомеров. В случае комплексов  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  наблюдается флуоресценция с квантовыми выходами, превышающими в 5-50 раз эффективность флуоресценции мероцианиновых форм.

Впервые зафиксировано образование комплексов состава 1:2 (металл-мероцианин). Предложен подход к оценке констант комплексообразования, учитывающий существование трех типов частиц спиропирана – спироциклической, мероцианиновой, а также комплексных форм. Определены эффективные константы устойчивости исследуемых спиропиранов с катионами  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , а также спектральные свойства *моно*- и *бис*-комплексов. Показано, что устойчивость комплексных соединений определяется природой координационного центра, а в ряду соединений с одинаковым координационным центром – положением таутомерного равновесия спиропиран-мероцианин. Комплексы катионов цинка и кадмия демонстрируют негативный фотохромизм, связанный с термически обратимой фотодиссоциацией.

Впервые определены квантовые выходы фотодиссоциации комплексов. Хинолишпиропиранидолины и дифениллоксазол содержащие спироафтопираны могут быть использованы для формирования чувствительных поверхностей фотоуправляемых хемосенсоров с оптическим откликом.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-2000”, секция Химия, Москва, 12-15 апреля 2000 г.; XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Ростов-на-Дону, 25-29 июля 2001 г.; XX International Conference on Photochemistry, Moscow July 30 - August 4, 2001; European Conference on Analytical Chemistry “Euroanalysis - 12”, Dortmund, Germany, 8-13 September 2002; XXII International Conference on Photochemistry, Cairns, Australia, 24-29 July, 2005; 9th International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry (Solar '06), Cairo, Egypt, 23-29 January, 2006; International Conference on Molecular/Nano-Photochemistry, Photocatalysis and Solar Energy (Solar'08), Cairo, Egypt, 24-28 February, 2008.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 17 печатных работ: 6 статей и 11 тезисов докладов конференций.

**Объем и структура работы.** Диссертация общим объемом 152 страницы машинописного текста состоит из введения, пяти глав, экспериментальной части, выводов и списка литературы; включает 19 таблиц и 50 рисунков. Библиографический список содержит 173 наименования. Порядок и содержание глав в работе соответствует автореферату.

## **Основное содержание работы**

Во введении обосновывается актуальность темы и формулируется цель работы.

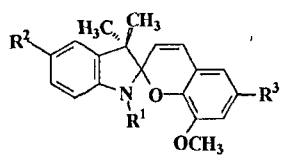
### **1. Литературный обзор**

Первая глава посвящена обзору литературных данных, которые связаны с комплексобразованием спиропиранов и их структурных аналогов (спирооксазинов и хроменов) с ионами металлов, а также с рядом органических субстратов. На основе расположения координационно-активных групп в молекуле фотохромного соединения предложена классификация комплексов. Базируясь на приведенных в литературе данных, определяются конкретные задачи настоящей работы.

## 2. Объекты исследования

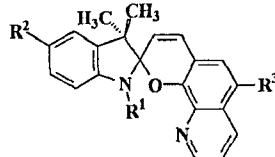
Объектами настоящего исследования были спиропираны индолинового ряда, содержащие в *орто*-положении к пирановому атому кислорода дополнительные координационно-активные группы:

1-5: 8-метокси-3',3'-диметилспиро[2*H*-1-бензопиран-2,2'-индолины]:



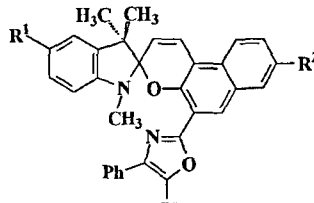
№	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
1	CH <sub>3</sub>	H	H
2	CH <sub>3</sub>	H	CHO
3	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CHO
4	CH <sub>2</sub> Ph	H	Br
5	CH <sub>2</sub> Ph	H	NO <sub>2</sub>

6-18: 6'-галоген-3,3-диметилспиро[индолин-2,2'-2*H*-пирано[3,2-*h*]хинолины]:



№	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
6	CH <sub>3</sub>	H	Cl
7	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl
8	CH <sub>3</sub>	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	Cl
9	CH <sub>2</sub> Ph	H	Cl
10	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	Cl
11	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	H	Cl
12	CH <sub>3</sub>	COOH	Cl
13	CH <sub>3</sub>	H	Br
14	CH <sub>3</sub>	Cl	Br
15	CH <sub>3</sub>	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	Br
16	CH <sub>2</sub> Ph	H	Br
17	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	H	Br
18	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	H	Br

19-24: 1,3,3-триметил-5'-(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил)спиро[индолин-2,3'-[3*H*]нафто[2,1-*b*]пираны:



№	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
19	H	H
20	Cl	H
21	CH <sub>3</sub>	H
22	OCH <sub>3</sub>	H
23	OC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	H
24	H	OCH <sub>3</sub>

25: 1,3,3-триметилспиро[индолин-2,3'-[3*H*]нафто[2,1-*b*]пиран.

### 3. Спектральные и кинетические свойства спиропиранов

Согласно литературным данным, длинноволновая полоса поглощения большинства спиропиранов обусловлена переходом, локализованным на бензопирановом фрагменте. Spirocyclic forms of compounds 1-5 are characterized by long-wavelength absorption in the 297–320 nm range with extinction coefficients in maxima 4800–5700  $\text{л моль}^{-1} \text{см}^{-1}$ . Annularization of the pyridine ring to the benzopyran fragment leads to a bathochromic shift of the long-wavelength absorption band of the cyclic form by approximately 30 nm – spirocyclic isomers of spiropyrans 6-18 are characterized by absorption bands of long-wavelength absorption with maxima in the 341–343 nm range and values of molar extinction coefficients in them 4490–4930  $\text{л моль}^{-1} \text{см}^{-1}$  (Fig. 1), the position and intensity of which practically do not depend on substituents  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , and also on the nature of the solvent. Exceptions are compounds 10, 17, the absorption bands of which are located at 336 nm with molar extinction coefficients 6370 and 7060  $\text{л моль}^{-1} \text{см}^{-1}$  for SPI 10 and 17 respectively, and practically do not depend on the nature of the solvent. Cyclic forms of spiropyrans 1-18 do not exhibit luminescent properties.

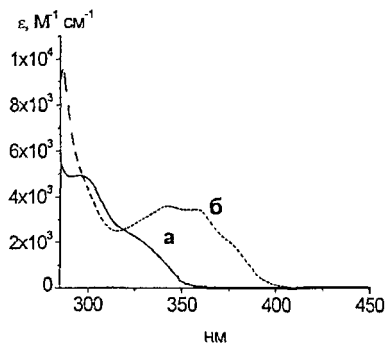


Рис. 1. Спектры поглощения циклических форм СПИ 1 (а) и СПИ 8 (б) в толуоле.

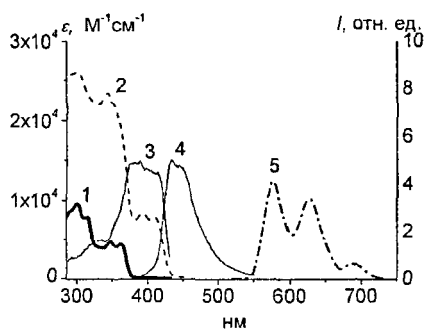


Рис. 2. Спектры поглощения СПИ 25 (1) и 24 (2), спектры возбуждения (3) и испускания (4) флуоресценции СПИ 24 в толуоле при 293 К. Спектр фосфоресценции СПИ 24 (5) (стекляющая смесь: толуол – этанол – диэтиловый эфир, 77 К).

Введение в положение 5' нафтопирановой части молекулы дифениллоксального заместителя существенно модифицирует ее спектральные свойства. В электронных спектрах поглощения СПИ 19-24 по сравнению с СПИ 25 присутствует дополнительная

менее интенсивная длинноволновая полоса поглощения с двумя слабозапрещенными максимумами в области 380-392 и 395-410 нм, природа которой, по-видимому, связана с переносом заряда между нафтопирановым и дифениллоксазольным фрагментами (рис. 2). В отличие от СПП 25, не проявляющего люминесцентных свойств, СПП 19-24 при 293 К обладают слабой флуоресценцией, характеризуемой структурированной полосой с максимумами в области 420 и 446 нм. Спектры возбуждения данной флуоресценции хорошо совпадают со спектрами поглощения (рис. 2). При 77 К интенсивность флуоресценции существенно возрастает, а также возникает фосфоресценция, характеризующаяся структурированными полосами с максимумами в области 574-576 и 625-626 нм (рис. 2).

Растворы СПП в полярных растворителях, в отличие от неполярных, приобретают заметную окраску, вызванную появлением мероцианиновых изомеров **B**, находящихся в равновесии с циклическими изомерами **A** (схема 1).

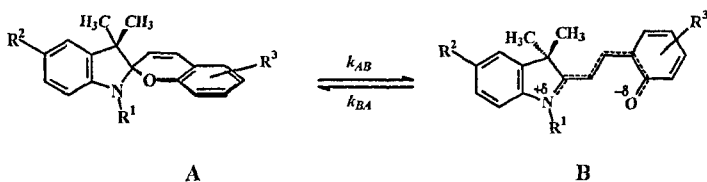


Схема 1

Спектры поглощения мероцианиновых форм СПП 2-5 характеризуются максимумами в области 550-600 нм и демонстрируют гипсохромный сдвиг с ростом полярности растворителя. Мероцианиновые формы соединений 6-18 характеризуются структурированными длинноволновыми полосами поглощения с максимумами в области 560-610 нм (рис. 3). Положение максимумов полос слабо зависит от природы растворителя. Растворы СПП 19-25 в полярных растворителях слабо окрашены даже при высоких концентрациях, что говорит о крайне низком равновесном содержании мероцианинов, длинноволновые полосы поглощения которых лежат в области 560-605 нм. Окрашенные формы соединений СПП 1-25 обладают характерной для мероцианиновых форм спиропиранов очень слабой флуоресценцией ( $\varphi^{flu} < 0.01$ ) с максимумами в области 600-690 нм (рис. 4).



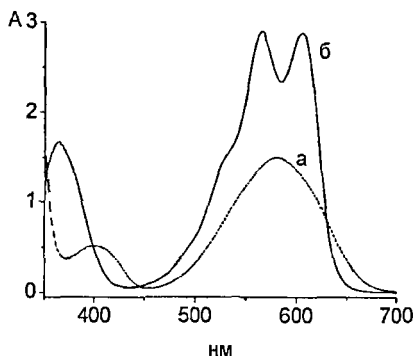


Рис. 3. Спектры поглощения СПП 3 (а) и СПП 6 (б) в этаноле.

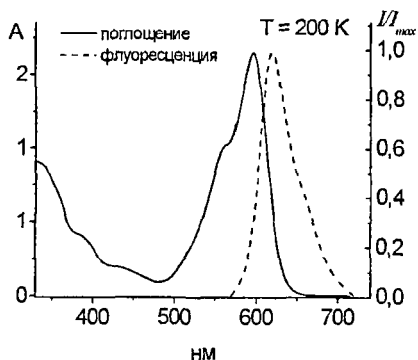


Рис. 4. Спектр поглощения (а) и флуоресценции (б) мероцианиновой формы СПП 19 в ацетоне.

Таутомерное равновесие спиропиран – мероцианин ( $A \rightleftharpoons B$ ) было изучено совокупностью методов электроно-абсорбционной и  $^1H$  ЯМР спектроскопии. В случае присутствия в растворе вследствие термического равновесия заметного количества мероцианиновой формы СПП, при помощи данных  $^1H$  ЯМР спектроскопии можно установить ее равновесное содержание, так как сигналы таких характеристических групп, как *gem*-диметильной группы, *N*-алкильного заместителя, протонов двойной связи  $C^3=C^4$  обычно легко определяются и имеют различные химические сдвиги для закрытой (А) и открытой (В) форм. Значения констант равновесия ( $K_T$ ) для некоторых СПП, а также термодинамические параметры равновесия, оцененные с помощью уравнения Вант-Гоффа (рис. 5), приведены в таблице 1. Разница между уровнями основных состояний циклических и мероцианиновых изомеров, оцененная по значениям стандартной энтальпии  $\Delta H^\circ$ , составляет в зависимости от структуры спиропирана 1.1-7.7 кДжмоль $^{-1}$  (таблица 1). Введение электроноакцепторного атома хлора в положение 5 индолинового фрагмента приводит к понижению относительной устойчивости окрашенного изомера, в то время как для 5'-алкокси замещенного СПП наблюдается сближение уровней энергии основного состояния взаимопревращающихся изомеров. Наблюдаемое во всех случаях отрицательное значение энтропии равновесия, по-видимому, обусловлено упорядочением молекул растворителя вокруг полярной молекулы мероцианина.

Таблица 1. Термодинамические параметры кольчато-цепного таутомерного равновесия некоторых спиропиранов в ацетоне при 293 К.

СПП	$K_T \cdot 10^3$	$\Delta G^\circ$ , кДж· моль <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ , кДж· моль <sup>-1</sup>	$-\Delta S^\circ$ , Дж· моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
2	2.33	14	7.7	24.1
6	30.1	8.5	3.1	18.7
7	9.16	11	6.1	18.1
8	141	4.8	1.1	12.8
11	21.8	9.3	3.5	20.3
12	4.74	13	11	4.8

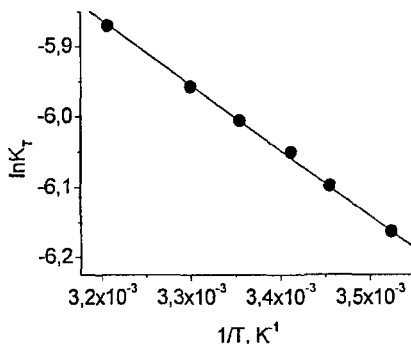


Рис. 5. Зависимость  $\ln K_T$  от обратной температуры для СПП 2 в ацетоне.

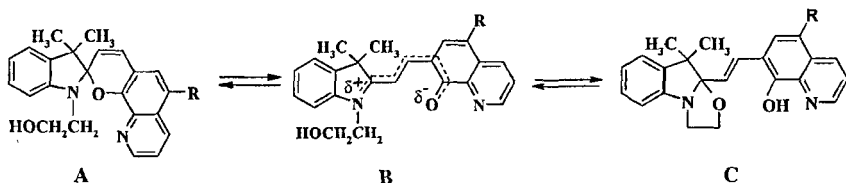


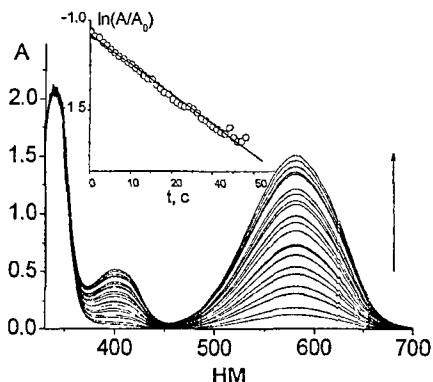
Схема 2

В отличие от большинства исследованных СПП, растворы соединений 10, 17 по данным  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии представляют собой смесь изомерных (гидроксистрил)оксазолидиноиндолинов, находящихся в *транс*-форме (С) и спироциклической форме (А), а форма В присутствует лишь в незначительном количестве (схема 2).

При облучении растворов СПП в длинноволновую полосу поглощения циклической формы наблюдается фотореакция, приводящая к смещению равновесия  $A \rightleftharpoons B$  за счет увеличения содержания мероцианинового изомера до достижения фотостационарного состояния (рис. 6). После прекращения облучения наблюдается термическое обесцвечивание, приводящее к восстановлению исходного равновесия. Темновые релаксационные процессы удовлетворительно описываются моноэкспоненциальной функцией (рис. 6). Кинетические и активационные параметры процессов изомеризации приведены в таблице 2. Видно, что в случае спиропиранохинолинов значения энергии активации ниже, чем для спиробензопиранов и спироафтопиранов.

**Таблица 2.** Константы скоростей и активационные параметры прямой и обратной термических реакций изомеризации для некоторых СПП в ацетоне.

СПП	$k_{AB}, 10^3 \text{ с}^{-1}$	$E_a^{AB}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_{BA}, \text{ с}^{-1}$	$E_a^{BA}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
2	0.035	99.97	0,0147	92.26
7	9.01	74.29	0.9581	68.23
8	18.69	71.27	0.1316	70.22
11	14.97	60.92	0.7123	57.49
12	0.783	93.62	0,1653	81.92
19	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	11.14 <sup>b</sup>	87.51
20	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	8.147 <sup>b</sup>	69.34
21	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	9.223 <sup>b</sup>	98.56
22	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	4.143 <sup>b</sup>	103.86
23	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	2.180 <sup>b</sup>	87.08



**Рис. 6.** Фотоиндуцированные изменения спектра поглощения СПП 2 в ацетоне.  $\lambda_{обл} = 365 \text{ нм}$ .  $T = 293 \text{ К}$ . (На вставке - линейная анаморфоза кинетической кривой термической релаксации; точки - эксперимент, сплошная линия - аппроксимация в соответствии с уравнением первого порядка).

#### 4. Нопохромизм спироспиранов

Добавление к практически бесцветным ацетоновым растворам СПП растворов солей  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  приводит к существенным изменениям в спектрах поглощения, обусловленным образованием комплексных соединений ионов металлов с мероцианиновой формой (схема 3). Так, в ближней УФ-области спектра наблюдается незначительное возрастание интенсивности поглощения, а в видимой части спектра – возникновение новых интенсивных полос поглощения (рис. 7), положение максимумов которых зависит от типа добавленных ионов. Максимумы полос поглощения комплексов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  сдвинуты гипсохромно по отношению к полосе соответствующего мероцианинового изомера. Наибольший сдвиг наблюдается для растворов, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . В случае комплексов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  наблюдается флуоресценция с квантовыми выходами, в 5-50 раз превышающими эффективность флуоресценции мероцианиновых форм (рис. 8).

<sup>a</sup>  $k_{obs} = k_{BA}$ ,  $k_{AB} \ll k_{BA}$ ,  $K_T \ll 1$

<sup>b</sup> значения  $k_{BA}$  рассчитаны по уравнению Аррениуса

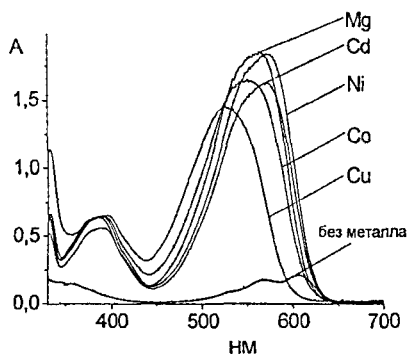


Рис. 7. Спектры поглощения раствора СПП 8 в ацетоне до и после добавки солей металлов.  $C_{СПП} = 3.5 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_M = 4.0 \cdot 10^{-5}$  М.  $T = 293$  К.

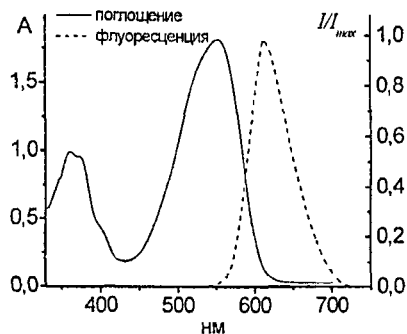


Рис. 8. Спектры раствора СПП 8 в ацетоне в присутствии ионов цинка.  $C_{СПП} = 3.5 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{Zn} = 4.0 \cdot 10^{-5}$  М.  $T = 293$  К.

Стехиометрия образующихся комплексов изучена совокупностью электронно-абсорбционной спектроскопии и масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI). Установлено, что спиропираны 2 и 5 с катионами  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  в широком диапазоне концентраций образуют комплексы состава 1:1 (металл-мероцианин). При переходе к 5'-метокси замещенному спиропирану 3 для ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  помимо моно-комплексов наблюдается образование комплексов состава 1:2 (металл-мероцианин). Похожая ситуация отмечается и для 5'-дифенилоксазол замещенных спироафтопиранов – соединения 19, 20, 24 с катионами  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  образуют только моно-комплексы, а с ионами  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  также бис-комплексы. Введение электроноакцепторного заместителя в положение 5 индолинового фрагмента (СПП 21, 22, 23) приводит к тому, что помимо ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  образование бис-комплексов наблюдаются также и для ионов  $Zn^{2+}$ . Соединения 6 – 12 с катионами  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , а также  $Mg^{2+}$  образуют бис-комплексы (рис. 9, 10).

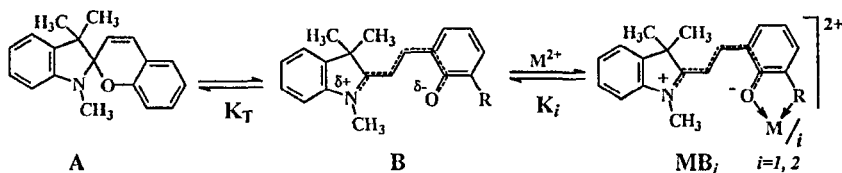


Схема 3

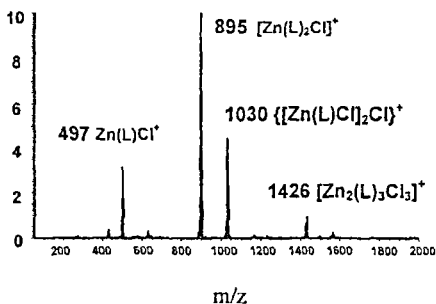
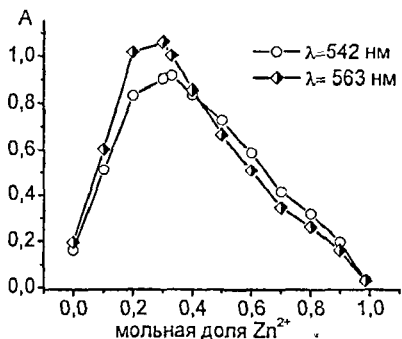
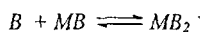
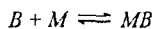
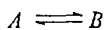


Рис. 9. Изомольярная диаграмма для системы СПП 7 - Zn в ацетоне.  $C = 3 \cdot 10^{-5}$  М. Рис. 10. Масс-спектр раствора СПП 7 в ацетоне в присутствии ионов цинка.

Подход к оценке констант комплексообразования зависит от структуры образующихся комплексов. Для случая участия фенолятного атома кислорода окрашенной формы СПП в координации иона (схема 3) очевидно, что мероцианиновый изомер вовлечен в связанные равновесия – таутомерное равновесие, характеризующееся константой равновесия  $K_T$  и равновесия комплексообразования с константами  $K_1$  и  $K_2$  соответственно.



Константы равновесий имеют вид:

$$K_T = \frac{[B]}{[A]} \quad (1)$$

$$K_1 = \frac{[MB_1]}{[MB_{-1}][B]} \quad (2)$$

Для расчета величин  $K_1$  необходимо знать равновесную концентрацию мероцианинового изомера, что не всегда возможно. Удобнее использовать для расчета общую концентрацию спиропирана, а в выражении для константы комплексообразования учитывать концентрацию не связанных в комплексе форм

спиронафтопирана как сумму равновесных концентраций спироформы и мероцианина. Полученные таким способом значения констант комплексообразования будут являться эффективными:

$$K_i^{eff} = \frac{[MB_i]}{[MB_{i-1}][L]} \quad (3)$$

где  $[L] = [B] + [A] = C_L - \sum_i [MB_i]$  – равновесная концентрация не связанных в комплекс форм СПП,  $C_L$  – общая концентрация СПП. Значения  $K_i^{eff}$  необходимы для практических расчетов степени комплексообразования и прогнозирования глубины связывания иона металла в комплекс в реальных условиях, что важно в случае применения данных соединений в аналитической практике. Исходя из уравнения материального баланса для СПП нетрудно вывести соотношение между  $K_i$  и  $K_i^{eff}$ :

$$K_i^{eff} = \frac{K_i K_T}{(1 + K_T)} \quad (4)$$

Значения  $K_i^{eff}$  определялись спектрофотометрически из спектров поглощения растворов, содержащих фиксированное количество СПП и различные количества соли металла.

В случае образования только *моно*-комплексов в широком диапазоне концентрации металла (от 10 кратного недостатка до 50 кратного избытка) в спектрах поглощения наблюдается одна и та же полоса комплекса состава 1:1 (рис. 11). Зависимость оптической плотности в максимуме поглощения комплекса от общей концентрации металла можно выразить в аналитическом виде:

$$A = A_0 + \frac{A_{max} - A_0}{2C_L} \left[ C_L + C_M + 1/K_i^{eff} - \left[ (C_L + C_M + 1/K_i^{eff})^2 - 4C_L C_M \right]^{1/2} \right] \quad (5)$$

где  $A_0$ ,  $A_{max}$ ,  $A$  – минимальное, максимальное и текущее значения оптической плотности в данной спектральной серии,  $C_L$ ,  $C_M$  – общие концентрации СПП и металла.

Для СПП, образующих как *моно*- так и *бис*-комплексы, зависимость оптической плотности от концентрации (рис. 12) представляется системой уравнений:

$$A_{calc} = \varepsilon_{ML} [ML] + \varepsilon_{ML_2} [ML_2] + \varepsilon_L^* [L] + \varepsilon_M [M]$$

$$[ML] = \frac{C_M K_1^{eff} [L]}{1 + K_1^{eff} [L] + K_1^{eff} K_2^{eff} [L]^2}$$

$$[ML_2] = \frac{C_M K_1^{eff} K_2^{eff} [L]^2}{1 + K_1^{eff} [L] + K_1^{eff} K_2^{eff} [L]^2} \quad (6)$$

$$C_L = [ML] + 2[ML_2] + [L]$$

Для решения данной системы уравнений использовался численный метод последовательных итераций. Зависимость поглощения от концентрации металла определяли на различных характеристических длинах волн. Параметры модели уточнялись путем минимизации функции:

$$F = \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_2} (A_{obs} - A_{calc})^2 \rightarrow \min$$

где  $i$  - число растворов, а  $j$  - число длин волн наблюдения.

Полученные значения эффективных констант устойчивости представлены в таблице 3.

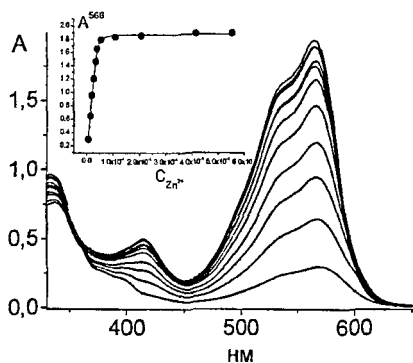


Рис. 11. Спектры поглощения раствора СПП 19 после добавления различных количеств  $Zn(ClO_4)_2$ .  $C_{СПП} = 4 \cdot 10^{-5}$  М.  $T = 293$  К. На вставке - зависимость оптической плотности в максимуме поглощения комплекса при  $\lambda = 566$  нм от концентрации  $Zn(ClO_4)_2$ ; точки - эксперимент, сплошная линия - результат аппроксимации функцией (5).

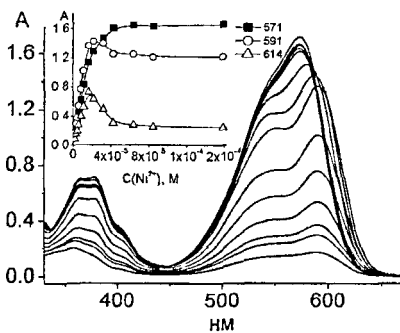


Рис. 12. Спектры поглощения СПП 7 после добавления различных количеств  $Ni(ClO_4)_2$ .  $C_{СПП} = 4.2 \cdot 10^{-5}$  М.  $T = 293$  К. На вставке - зависимость оптической плотности на 571, 591 и 614 нм от концентрации  $Ni(ClO_4)_2$ ; точки - экспериментальные данные, сплошные линии - результат расчета по уравнениям (6).

Таблица 3. Логарифмы эффективных констант устойчивости комплексных соединений спиропиранов с ионами металлов. Растворитель – ацетон. Т = 293 К. I = 0.01 М *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>.

СПП	$K_i^{eff}$	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
2	K <sub>1</sub>	-	3.29±0.04	3.74±0.02	4.40±0.02	4.21±0.03	3.16±0.03	4.82±0.04
	K <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-
3	K <sub>1</sub>	-	4.34±0.07	-	4.46±0.14	4.64±0.11	4.35±0.05	5.19±0.41
	K <sub>2</sub>	-	-	-	4.36±0.04	5.11±0.08	-	4.95±0.07
5	K <sub>1</sub>	-	2.78±0.02	3.23±0.01	3.90±0.02	3.67±0.02	2.57±0.03	3.86±0.02
	K <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-
6	K <sub>1</sub>	6.19±0.12	6.63±0.12	6.37±0.05	7.06±0.11	7.74±0.02	6.36±0.11	8.09±0.06
	K <sub>2</sub>	5.31±0.07	5.49±0.05	5.12±0.03	5.69±0.07	5.59±0.01	5.08±0.07	5.18±0.04
7	K <sub>1</sub>	5.44±0.16	7.23±0.05	6.68±0.22	6.89±0.13	6.62±0.12	6.36±0.15	8.78±0.25
	K <sub>2</sub>	4.78±0.13	4.14±0.08	5.53±0.13	5.49±0.09	5.69±0.11	5.41±0.07	5.85±0.08
8	K <sub>1</sub>	5.88±0.13	5.27±0.09	6.24±0.09	6.44±0.08	6.98±0.13	6.03±0.04	7.63±0.17
	K <sub>2</sub>	5.43±0.19	4.68±0.02	5.11±0.21	5.64±0.14	5.90±0.15	5.21±0.01	5.93±0.20
10	K <sub>1</sub>	5.69±0.08	6.09±0.03	6.61±0.17	6.68±0.05	6.40±0.13	6.67±0.18	9.01±0.23
	K <sub>2</sub>	4.94±0.01	4.12±0.05	5.59±0.26	5.57±0.07	5.45±0.11	5.59±0.10	6.00±0.02



Таблица 3 (продолжение).

СПП	$K_r^{eff}$	$Mg^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Cu^{2+}$
11	$K_1$	6.17±0.16	6.33±0.02	7.45±0.08	7.39±0.03	7.97±0.04	5.83±0.09	8.02±0.08
	$K_2$	5.01±0.03	5.03±0.03	6.45±0.09	5.73±0.04	5.68±0.02	4.84±0.03	6.42±0.11
19	$K_1$	-	4.47±0.04	6.85±0.40	6.81±0.20	6.17±0.08	3.97±0.02	8.75±0.17
	$K_2$	-	-	4.66±0.70	5.18±0.50	-	-	5.21±0.20
20	$K_1$	-	3.29±0.04	6.07±0.54	6.54±0.13	5.69±0.07	2.90±0.03	7.94±0.21
	$K_2$	-	-	5.25±0.11	6.22±0.14	-	-	5.71±0.24
21	$K_1$	-	5.08±0.05	7.53±0.09	6.71±0.10	6.20±0.20	3.79±0.02	8.63±0.66
	$K_2$	-	-	5.84±0.11	5.97±0.10	5.42±0.12	-	5.26±0.07
22	$K_1$	-	5.37±0.13	6.79±0.05	6.58±0.09	7.26±0.40	4.42±0.03	7.90±0.55
	$K_2$	-	-	5.29±0.10	5.81±0.12	5.68±0.10	-	5.31±0.11
23	$K_1$	-	4.95±0.04	7.07±0.04	7.05±0.27	7.46±0.25	4.30±0.32	8.79±0.19
	$K_2$	-	-	5.42±0.05	6.23±0.33	5.77±0.15	-	6.03±0.26
24	$K_1$	-	4.29±0.03	6.79±0.06	6.54±0.10	5.90±0.16	3.65±0.02	7.24±0.09
	$K_2$	-	-	4.51±0.07	5.16±0.09	-	-	5.16±0.07

Из данных таблицы 3 следует, что наиболее устойчивые комплексы состава 1:1 образуются с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . Для комплексов состава 1:2 константа устойчивости на 1-3 порядка меньше независимо от природы металла.

Для соединений, образующих малоустойчивые комплексы состава 1:1, были определены истинные константы устойчивости мероцианиновой формы с использованием предложенного ранее кинетического метода. При облучении равновесной смеси, содержащей СПП и избыток соли металла УФ-светом, генерируемая мероцианиновая форма спиropирана немедленно вступает во взаимодействие с ионами металла с образованием дополнительного количества комплекса. После прекращения облучения происходит распад избытка комплекса на исходные компоненты до первоначального равновесного состояния. При этом наблюдаемая константа скорости релаксации зависит от концентрации соли металла в растворе:

$$k_{obs} = \frac{k_{BA}}{K_1[M]} + k_1, \quad (7)$$

где  $k_{obs}$  - наблюдаемая константа скорости темнового обесцвечивания в присутствии ионов металла, а  $K_1$  - истинная константа комплексообразования мероцианиновой формы.

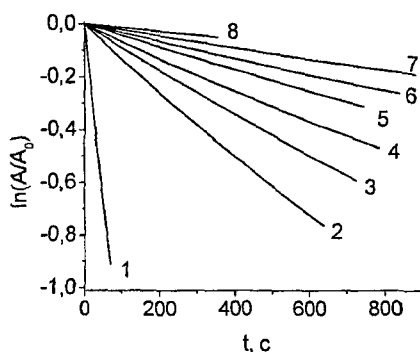


Рис. 13. Линейные анаморфозы кинетических кривых термического обесцвечивания СПП 5 в присутствии различных количеств соли марганца: 1 - без металла, 2 -  $2,25 \cdot 10^{-4}$  М, 3 -  $3,00 \cdot 10^{-4}$  М, 4 -  $4,50 \cdot 10^{-4}$  М, 5 -  $6,00 \cdot 10^{-4}$  М, 6 -  $9,00 \cdot 10^{-4}$  М, 7 -  $1,50 \cdot 10^{-3}$  М, 8 -  $2,40 \cdot 10^{-4}$  М.  $T = 293$  К.

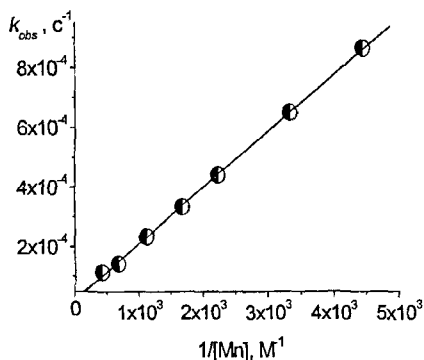


Рис. 14. Зависимость наблюдаемой константы термического обесцвечивания СПП 5 от обратной концентрации ионов марганца. Точки - эксперимент, линия - результат линейной аппроксимации данных уравнением (7).  $T = 293$  К.

Таким образом, построив зависимость  $k_{obs}$  от обратной концентрации ионов металла и зная  $k_{BA}$ , можно с помощью линейного метода наименьших квадратов оценить значения величин  $K_1$  и  $k_1$  (рис.13, 14)

**Таблица 4.** Результаты расчета в соответствии с кинетической моделью.

СПП	$k_{BA}, c^{-1}$	катион	$lgK^{eff}$	$lgK$	$K_T, 10^3$
5	0.0189	Mn	2.78	5.01	5.827
		Zn	3.67	5.80	7.450
		Cd	2.57	4.79	6.016
19	8.1472	Mn	3.29	6.72	0.371
		Cd	2.89	6.25	0.432
20	9.2230	Mn	5.08	-	-
		Cd	3.79	6.76	1.072
23	2.1808	Mn	4.95	-	-
		Cd	4.30	6.57	5.345

Нетрудно заметить, что значения эффективных констант комплексообразования на 1-2 порядка ниже истинных констант комплексообразования мероцианиновой формы, что обусловлено участием последней в кольчато-цепном таутомерном равновесии. Разница между двумя этими константами позволяет оценить константу таутомерного равновесия спиропирана  $K_T$ . Исходя из уравнения (4) можно получить соотношение (8) для расчета  $K_T$ :

$$K_T = \frac{K_1^{eff}}{K_1 - K_1^{eff}} \quad (8)$$

Таким образом, с использованием несложного эксперимента становится возможным рассчитать один из основных параметров фотохромной термически обратимой системы – константу таутомерного равновесия – в тех случаях, когда другие методики расчета  $K_T$  по тем или иным объективным причинам неприменимы.

#### **Факторы, определяющие устойчивость комплексов.**

Устойчивость комплексного соединения и, следовательно, избирательность реакции комплексообразования определяются природой центрального иона и особенностями строения лиганда. Применительно к комплексообразованию спиропиранов под особенностями строения лиганда надо учитывать не только природу донорных атомов

и возможные стерические эффекты, но и влияние равновесия циклическая форма – мероцианин на результирующую стабильность комплексов, т.к. реакционно-активный мероцианиновый изомер вовлечен в два конкурирующих процесса – кольчато-цепное равновесие и равновесие комплексообразования. Зависимость эффективных констант устойчивости комплексов отдельно взятого катиона с серией спиропиранов, содержащих один и тот же координационный узел, от константы равновесия спиропиран-мероцианин, как суперпозиция конкурирующих процессов, носит нелинейный характер в ряде случаев с выраженным максимумом (рис. 15, 16).

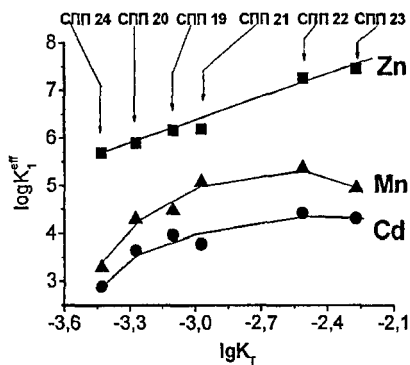
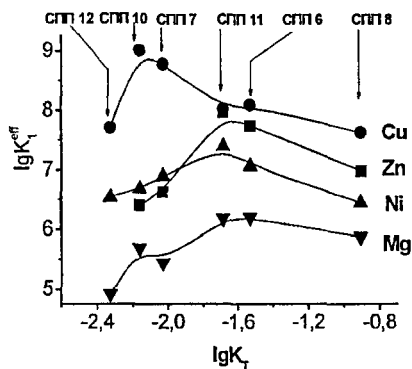


Рис. 15. Зависимость  $\lg K_1^{eff}$  СПП 6, 7, 8, 10, 11, 12 с некоторыми катионами металлов от  $\lg K_T$ .

Рис. 16. Зависимость  $\lg K_1^{eff}$  СПП 19-24 с некоторыми катионами металлов от  $\lg K_T$ .

Таким образом, в случае СПП варьирование природы заместителей в молекуле, не затрагивающих координационный центр, но приводящих к изменению положения кольчато-цепного равновесия, является эффективным способом регулирования устойчивости комплексных соединений.

## 5. Фотохромизм комплексов мероцианиновых форм спиропиранов с ионами металлов

Комплексы спиропиранов с ионами металлов обладают уникальным свойством. При облучении таких растворов светом видимого диапазона происходит фотодиссоциация комплекса на свободный ион металла и циклическую форму спиропирана, что позволяет с помощью света управлять процессом комплексообразования (рис.17). Фундаментальной характеристикой этого процесса является квантовый выход фотореакции.

Совокупность термических и фотохимических процессов в изучаемой системе может быть представлена схемой 4:

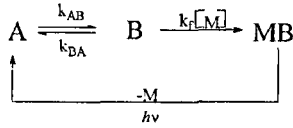


Схема 4

Удобно рассматривать систему в условиях избытка соли металла ( $C_M \gg C_L$ ), при котором спириран полностью присутствует в растворе в виде комплекса. Уравнение процесса фотообесцвечивания раствора комплекса является типичным для простой термически обратимой системы:

$$-\frac{d[MB]}{dt} = I_{MB}\Phi - k_A[A], \quad (9)$$

где  $I_{MB}$  – интенсивность поглощенного света,  $k_A$  – наблюдаемая константа скорости термического образования комплекса псевдопервого порядка,  $\Phi$  – квантовый выход фотопроецса.

С учетом того, что на длине волны возбуждения комплекс поглощает селективно,

$I_{MB} = I_0(1 - e^{-2.303A'})$  и уравнение (9) преобразуется к виду (10):

$$-\frac{d[MB]}{dt} = I_0(1 - e^{-2.303A'})\Phi - k_A[A], \quad (10)$$

где  $A'$  – оптическая плотность на длине волны облучения,  $I_0$  – интенсивность инициирующего излучения. В выражении (10) удобно перейти от концентрации комплекса к безразмерной величине мольной доли комплекса  $\alpha$ , определяемой как  $\alpha = [MB]/C_L$ , которую можно определить из спектральных данных:  $\alpha = A/A_{\max}$ ,

где  $A_{\max} = \varepsilon_{MB}C_L l$  – значение оптической плотности в максимуме поглощения комплекса в начальный момент времени (до облучения), когда весь спириран связан в комплекс;  $A$  – текущее значение оптической плотности. С учетом этого уравнение (10) преобразуется к виду:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{I_0\Phi}{C_L}(1 - e^{-2.303A'_{\max}\alpha}) - k_A(1 - \alpha) \quad (11)$$

Наиболее простое решение уравнения (11) можно получить для случая фотостационарного состояния, когда  $-\frac{d\alpha}{dt} = 0$ . В этом случае выражение (11) можно записать в виде:

$$\frac{I_0 \Phi}{C_L} \left(1 - e^{-2.303 A_{\max} \alpha}\right) - k_{\Delta} (1 - \alpha) = 0 \quad (12)$$

Выражение для квантового выхода фотопротекса:

$$\Phi = \frac{k_{\Delta} (1 - \alpha_{st}) \cdot C_L}{\left(1 - e^{-2.303 A_{\max} \alpha_{st}}\right) \cdot I_0} \quad (13)$$

где  $\alpha_{st}$  – значение мольной доли комплекса в фотостационарном состоянии (рис. 17).

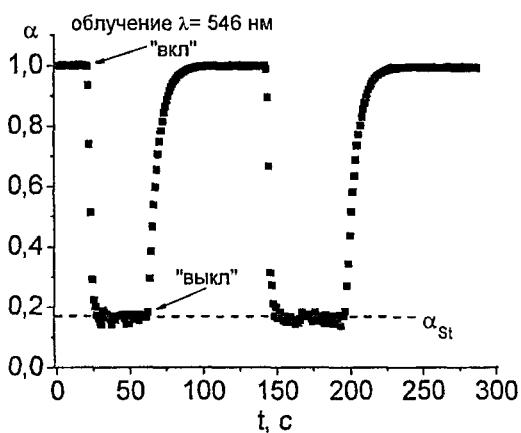


Рис. 17. Изменение мольной доли комплекса спиронафтопирана 20 с  $Cd^{2+}$  в циклах «фотообесцвечивание – термическое окрашивание».  $T = 293\text{ K}$ , растворитель – ацетон.

Таблица 5. Значения квантовых выходов фотодиссоциации комплексов спиронафтопиранов 19-22.

Спиронафтопиран	$\Phi$ ( $\lambda=546\text{ нм}$ )	$\Phi$ ( $\lambda=578\text{ нм}$ )
19	0.036	0.051
20	0.038	0.034
21	0.127	0.115
22	0.098	0.076

Полученные величины квантовых выходов характеризуют комплексы спиронафтопиранов с ионами металлов как эффективные фотохромные соединения.

Значения квантовых выходов фотообесцвечивания комплексов исследуемых спиранафтопиранов на порядок превосходят соответствующие литературные значения для типичных мероцианиновых изомеров.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено спектрально-кинетическое исследование новых спиропиранов индолинового ряда, содержащих в *орто*-положении к пирановому атому кислорода метокси группу, а также пиридиновый и дифениллоксазольный фрагменты. Показано, что в растворах изученные спиропираны существуют в виде равновесия двух форм – спироциклической и мероцианиновой. Определены термодинамические параметры равновесия. Установлено, что исследованные соединения проявляют фотохромные свойства в растворах при температуре 200 - 310 К.
2. В присутствии катионов  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  исследованные спиропираны демонстрируют фотохромный эффект за счет образования комплексных соединений с мероцианиновой формой. Во всех случаях образование комплексов сопровождается гипсохромным сдвигом максимумов полос поглощения относительно поглощения мероцианиновых изомеров. В случае комплексов  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  наблюдается флуоресценция с квантовыми выходами, превышающими в 5-50 раз эффективность флуоресценции мероцианиновых форм.
3. Стехиометрия образующихся комплексов изучена совокупностью молекулярно-абсорбционной спектроскопии и масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением. Впервые установлено образование помимо комплексов состава 1:1 также комплексов состава 1:2 (металл-мероцианин). Показано, что для хинолинспиропираниндолинов в независимости от заместителей характерно образование *бис*-комплексов. В то же время, в случае 8-метокси замещенных спиروبензопиранов и дифениллоксазол содержащих спиранафтопиранов наличие *бис*-комплексов фиксируется для производных, содержащих электронодонорные заместители в положении 5 индолинового фрагмента.
4. Предложен новый подход к оценке устойчивости комплексов спиропиранов с ионами металлов, учитывающий три типа частиц в растворе – спироциклическую форму, а также свободную и связанную в комплекс с ионом металла мероцианиновую форму. С использованием предложенного подхода методом молекулярно-абсорбционной

спектроскопии определены эффективные константы устойчивости моно- и бис-комплексов мероцианиновых форм спиропиранов с ионами  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Наиболее устойчивы комплексы, образуемые ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . Независимо от природы металла константа комплексообразования по второй ступени на 1-3 порядка меньше константы устойчивости комплекса 1:1.

5. Изучено влияние структуры спиропирана на устойчивость комплексных соединений. Показано, что в ряду спиропиранов с одинаковым координационным центром функциональная зависимость эффективных констант комплексообразования от константы таутомерного равновесия спиропиран-мероцианин имеет максимум, положение которого определяется протеканием двух конкурирующих процессов – связыванием мероцианиновой формы в комплексное соединение и ее термической изомеризацией в спироциклическую форму.
6. На основе анализа динамики диссоциации комплексов спиропиранов предложен простой способ оценки константы равновесия спиропиран-мероцианин.
7. Комплексы катионов цинка и кадмия демонстрируют негативный фотохромизм, связанный с термически обратимой фотодиссоциацией. Впервые определены квантовые выходы фотодиссоциации, составляющие 0.03-0.13.
8. Хинолинспиропираниндолины и дифенилноксазол содержащие спиронафтопираны могут быть использованы для количественного определения катионов цинка и никеля спектрофотометрическим и спектрофлуориметрическим методами с пределами обнаружения  $8.8 \cdot 10^{-7}$  и  $1.4 \cdot 10^{-8}$  М, соответственно.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Чернышев А.В., Черновьянц М.С., Волошита Е.Н., Волошин Н.А. К вопросу об определении  $pK_a$  спиропиранов индолинового ряда // ЖОХ. – 2002. – 72. – С. 1557-1561.
2. Voloshin N.A., Chernyshev A.V., Metelitsa A.V., Besugliy S.O., Voloshina E.N., Sadimenko L.P., Minkin V.I. Photochromic spiro[indoline-pyridobenzopyrans]: fluorescent metal-ion sensors // ARKIVOC. – 2004. – xi. – P. 16-24.
3. Волошин Н.А., Чернышев А.В., Метелица А.В., Раскита И.М., Волошина Е.А., Минкин В.И. Спиروпираны и спирооксазины. Сообщение 3. Синтез фотохромного



- 5'- (4,5- дифенил-1,3-оксазол-2-ил)-спиро[индолин-2,3'-нафто[2,3-*b*]пирана] // Изв. Акад. Наук. Сер. хим. – 2005. – № 3. – С. 693-698.
4. Chernyshev A.V., Voloshin N.A., Raskita I.M., Metelitsa A.V., Minkin V.I. Photo- and ionochromism of 5'-(4,5-diphenyl-1,3-oxazol-2-yl) substituted spiro[indoline-naphthopyrans] // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2006. – 184. – P. 289-297.
5. Chernyshev A. V., Metelitsa A. V., Gacva E. B., Voloshin N. A., Borodkin G. S., Minkin V. I. Photo- and thermochromic cation sensitive spiro[indoline-pyridobenzopyrans] // J. Phys. Org. Chem. – 2007. – 20. – P. 908-916.
6. Волошин Н.А., Чернышев А.В., Безуглый С.О., Метелица А.В., Волошина Е.Н., Минкин В.И. Спиropyраны и спирооксазины. Сообщение 4. Синтез и спектральные свойства 6'-галогензамещенных спиро[индолин-2,2'-2*H*-пирано[3,2-*h*]хинолинов] // Изв. Акад. Наук. Сер. хим. – 2008. – № 1. – С. 146-153.
7. Fomchenkov A.M., Voloshina E.N., Metelitsa A.V., Lukyanov B.S., Chernyshev A.V., Voloshin N.A., Shelepin N.E. Peculiar photochromic behavior of 8-R-substituted spirobenzopyranindolines // Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-2000”. Секция Химия. – Москва. – 12-15 апреля, 2000. – С. 140.
8. Чернышев А.В., Безуглый С.О., Метелица А.В., Волошина Е.Н., Волошин Н.А., Шелепин Н.Е., Минкин В.И. Комплексообразование спиро[индолин-пиридобензо]пиранов с ионами металлов // Тезисы докладов XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Ростов-на-Дону. – 25-29 июля, 2001. – С. 482.
9. Chernyshev A.V., Besugly S.O., Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Voloshina E.N. and Minkin V.I. Complexation of photochromic 8-methoxy substituted spiro-[benzopyranindolines] with metal ions // XX International Conference on Photochemistry. Book of Abstracts – Moscow. – July 30 - August 4, 2001. – P. 215.
10. Chernyshev A.V., Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Voloshina E.N. and Minkin V.I. Complexation of the quinoline-containing photochromic spiroopyrans with metal ions // European Conference on Analytical Chemistry “Euroanalysis- 12. Programme and Abstracts of the Scientific Contributions”. – Dortmund. – Germany. – September 8-13, 2002. – P. 245.

11. Чернышев А.В., Волошин Н.А., Волошина Е.Н., Метелица А.В., Минкин В.И. Кольчато-цепное таутомерное равновесие в ряду хиолинспиропираниндолинов // VII международный семинар по магнитному резонансу (спектроскопия, томография, экология). – Ростов-на-Дону. – 6-9 сентября, 2004. – С. 270.
12. Metelitsa A.V., Besugly S.O., Chernyshev A.V., Voloshin N.A., Lukyanov B. S., Minkin V. I. Stabilization of colored form spiroheterocyclic photochromic systems // XXII International Conference on Photochemistry. Book of Abstracts. – Cairns. – Australia. – July 24-29, 2005. – P. 59.
13. Chernyshev A.V., Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Minkin V.I. Ion-depended photochromism of 5'-(4,5-diphenyl-1,3-oxazol-2-yl) substituted spiro[indoline-naphthopyrans] // 9th International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry <Solar '06>. Book of Abstracts. – Cairo. – Egypt. – January 22-29. – P. 60.
14. Раскита И.М., Чернышев А.В., Волошин Н.А., Метелица А.В., Трофимова Н.С., Минкин В.И. Фотохромные 5'-(1,3-бензтиазол-2-ил)-замещенные спиро[индолин-нафтопираны] // VIII международный семинар по магнитному резонансу (спектроскопия, томография, экология). – Ростов-на-Дону. – 11-16 сентября, 2006. – С. 174.
15. Chernyshev A.V., Gaeva E.B., Voloshin N.A., Metelitsa A.V. New approach to estimate the constants of the tautomeric spiropyran $\leftrightarrow$ merocyanine equilibrium // International Conference on Molecular/Nano-Photochemistry, Photocatalysis and Solar Energy (Solar'08). Book of Abstracts. – Cairo. – Egypt. – February 24-28, 2008. – P. 102.
16. Gaeva E.B., Chernyshev A.V., Voloshin N.A., Sorokin V.I., Zimakov D.V., Metelitsa A.V., Minkin V.I. Photo- and ionochromic behaviour of new diphenyloxazole containing spirobenzopyrans // International Conference on Molecular/Nano-Photochemistry, Photocatalysis and Solar Energy (Solar'08). Book of Abstracts. – Cairo. – Egypt. – February 24-28, 2008. – P. 67.
17. Чернышев А.В., Бородкин Г.С., Сорокин В.И., Волошин Н.А., Метелица А.В. Комплексообразование спироиндолинпиранохинолинов // IX международный семинар по магнитному резонансу (спектроскопия, томография, экология). – Ростов-на-Дону. – 15-20 сентября, 2008. – С. 112.

Издательство «ЦВВР» Лицензия ЛР № 65-36 от 05.08.99 г.  
Сдано в набор 20.11.08 г. Подписано в печать 20.11.08 г. Формат 60\*84 1/16  
Заказ № 998 Бумага офсетная Гарнитура «Таймс».  
Оперативная печать. Тираж 100 экз. Печ. Лист 1,0. Усл. печ. л. 1,0.  
Типография: Издательско-полиграфическая лаборатория УНИИ Валеологии  
«Южный федеральный университет»  
344091, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 28/2, корп. 5 «В», тел (863) 247-80-51.  
Лицензия на полиграфическую деятельность № 65-125 от 09.02.98 г.