ВЕСТНИК ЮЖНОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА Том 10, № 2, 2014, стр. 28–33

ХИМИЯ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 547.816.8

ПОЛУЧЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ НОВЫХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ БИС-СПИРОПИРАНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ОДНОМЕРНОЙ И ДВУМЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^{1}Н

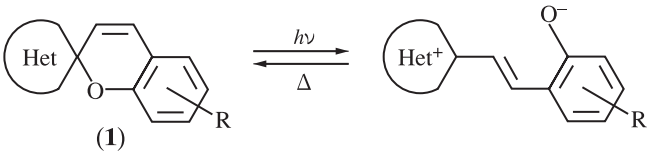
© 2014 г. И.В. Ожогин[1], Е.Л. Муханов[1], Р.В. Тюрин[1], О.Н. Буров[2], М.Б. Лукьянова[1], О.А. Комиссарова[1], Л.В. Чепелева[3], Б.С. Лукьянов[1]

Поступила 25.12.2013

Синтезированы три новых индолино-бензоксазиновых бис-спиропирана на основе 2,4-дигидрокси-*изо*-фталевого альдегида. С целью потенциального улучшения фотохромных свойств полученных соединений бензоксазиновая часть спироциклических молекул была модифицирована донорными заместителями. Конечные продукты идентифицированы с помощью ИК- и ЯМР ^{1}Н-анализа, с привлечением методик двумерной ЯМР-спектроскопии для однозначного отнесения сигналов ароматических протонов.

Ключевые слова: спиропиран, бис-спиропиран, фотохромизм, двумерная ЯМР-спектроскопия.

В последние годы все большее внимание ученых, занимающихся исследованиями на стыке химии, физики и биологии, привлекают сложные органические, металлорганические и другие гибридные системы, способные к переключению между двумя и более стабильными формами, значительно отличающимися по своим физико-химическим свойствам. Спиропираны (**1**) являются одним из наиболее интересных классов фотохромных соединений, которые под действием активирующего излучения способны переходить из спироциклической формы в окрашенную мероцианиновую форму [1].



(**1**)

На этом явлении основана возможность применения спиропиранов как хемосесоров на ионы металлов, элементов устройств нелинейной оптики, реверсивной записи информации, модификаторов поверхностных свойств различных материалов, ДНК-маркеров, доставщиков лекарственных препаратов и т.д. [2]. Бис-фотохромные соединения благодаря наличию двух фотоактивных центров потенциально могут существовать в виде трех и более изомеров. При наличии возможности селективного переключения между этими формами бис-фотохромы являются перспективными прототипами молекулярных переключателей для целей молекулярной электроники, на основе которых смогут функционировать устройства с более сложной логикой, чем использующаяся сейчас бинарная.

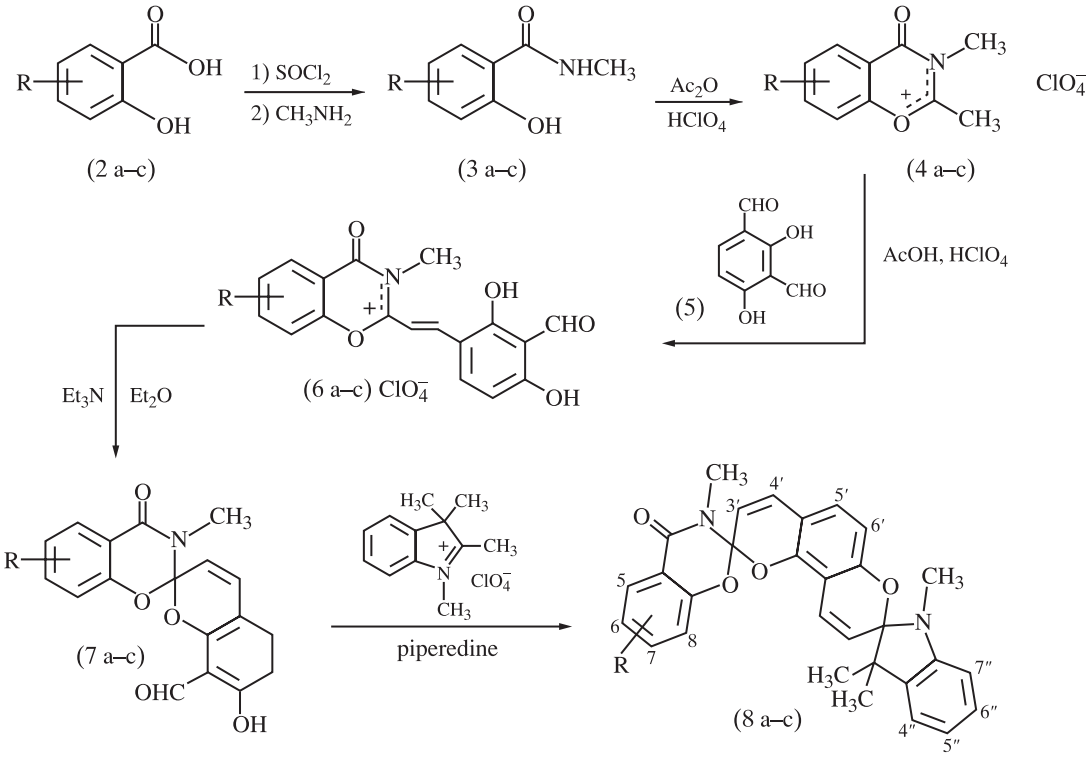
Ранее нами были синтезированы и исследованы некоторые несимметричные индолино-бензоксазиновые бис-спиропираны [3–5], в ходе этих исследований было впервые показано и обосновано, что в данных системах возможно фотоактивированное открытие обоих пирановых циклов [6; 7]. Введение донорных заместителей в оксазиновую часть подобных бис-спиросоединений, по нашим соображениям, должно стабилизировать дважды открытый изомер в результате уменьшения положительного заряда, образующегося в данном фрагменте молекулы при открытии пиранового цикла.

В рамках данного исследования нами синтезированы три новых несимметричных бис-спиропирана (**8**), в которых фотоактивные спиро-центры сопряжены через общую бензобипирановую часть.

[1] НИИ физической и органической химии Южного федерального университета (Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University), 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2; e-mail: lab811@ipoc.sfedu.ru

[2] Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences), 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41; e-mail: wingerover@yandex.ru

[3] НИИ химии Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина (Institute for Chemistry at Vasyl Karazin Kharkov National University), пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина, e-mail: Lyudmila.V.Chepeleva@univer.kharkov.ua



R = : a) 7-CH_3; b) 8-CH_3; c) 8-OCH_3

Для получения целевых продуктов (**8a–c**) был проведен пятистадийный синтез. Метиламиды (**3a–c**) получали из хлорангидридов соответствующих салициловых кислот при обработке последних газообразным метиламином. Синтез циклических перхлоратов бензоксазин-4-ония (**4a–c**) на основе метиламидов (**3a–c)** проводили в уксусном ангидриде под действием хлорной кислоты, после чего вводили их в реакцию конденсации с 2,4-дигидрокси-*изо*-фталевым альдегидом (**5**) с выделением яркоокрашенных стирильных солей (**6a–c**). Спиропираны (**7a–c**) в виде оснований были получены под действием на соли (**6a–c**) триэтиламина в диэтиловом эфире. Обладая *орто*-расположенными формильной и гидроксильной функциями, соединения (**7a–c)** являются производными салицилового альдегида – потенциальными предшественниками бис-спиросоединений. Реакция циклоконденсации этих соединений с перхлоратом 1,2,3,3-тетраметилиндоленилия в присутствии пиперидина позволила получить конечные бис-спиропираны (**8a–c**).

Строение синтезированных моно- и бис-спиросоединений было доказано методами ИК- и ЯМР ^{1}H-спектроскопии. В ИК-спектрах бис-спиропиранов (**8a–c**) присутствуют характерные полосы поглощения карбонильных групп бензоксазиноновой части (1677–1684 см$^{-1}$), а также сигналы, соответствующие валентным колебаниям связи $C_{спиро}$–O (918–955 см$^{-1}$).

В спектрах ЯМР ^{1}H целевых продуктов присутствуют характеристические сигналы всех протонсодержащих групп, которые по величинам интегральных интенсивностей поглощения, химическим сдвигам и константам спин-спинового взаимодействия полностью соответствуют предложенным структурам. В “сильном” поле спектров бис-спиропиранов (**8a–c**) в области 1,0–1,2 м.д. присутствуют характерные сигналы *гем*-диметильных групп индолиновой части, проявляющиеся в виде двух трехпротонных синглетов, что подтверждает соседство с асимметрическим спиро-атомом углерода. Около 2,6 и 3,1 м.д. проявляются сигналы протонов метильных групп, связанных с атомами азота индолиновой и оксазиновой части соответственно. Характерные сигналы 3′ и 9′ протонов бензопиранового фрагмента проявляются в виде дублетов около 5,8 и 5,5 м.д. и образуют AB-систему с протонами 4′ (6,9–7,0 м.д.) и 10′ (6,6–6,7 м.д.), чем подтверждают цис-конфигурации винильных фрагментов, примыкающих к спиро-центрам молекул бис-спиропиранов.

Для корректного отнесения сигналов ароматических протонов, проявляющихся в виде довольно сложной мультиплетной картины, соединение (**8c**) исследовано с помощью двумерных методик ЯМР, а именно корреляционной спектроскопии COSY ^{1}H–^{1}H (область ароматических протонов спектра представлена на рис. 1) и спектроскопии ядерного

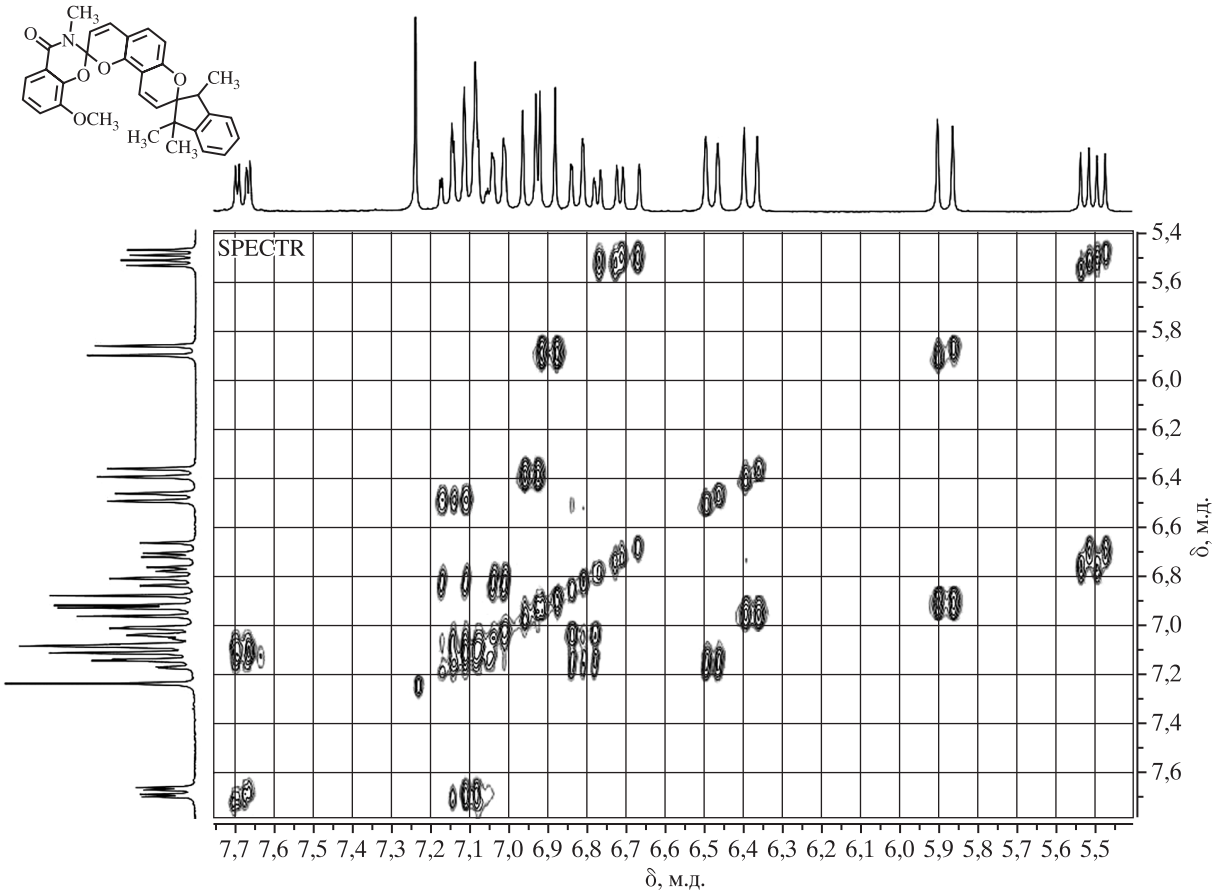


Рис. 1. Корреляционный спектр ЯМР COSY ^{1}H–^{1}H соединения **8c**, область ароматических протонов. На осях координат указаны числовые значения химических сдвигов δ в миллионных долях (м.д.)

эффекта Оверхаузера NOESY ^{1}H–^{1}H (рис. 2), помогающей увидеть взаимодействие спинов протонов через пространство (при этом сами протоны могут быть разделены более чем тремя химическими связями).

Совокупность данных двумерных методов ЯМР позволила однозначно вычленить сигнал каждого ароматического протона из общей картины спектра. В частности, дублетный сигнал при 6,48 м.д. был отнесен к протону 7″, т.к., исходя из NOESY ^{1}H–^{1}H спектра, он коррелирует с сигналом протонов метильной группы при индолиновом атоме азота. Парный данному атому водорода 6″ протон был идентифицирован в виде триплетного сигнала при 7,1 м.д. благодаря корреляционному спектру COSY ^{1}H–^{1}H. Помимо данного сигнала в области 7,0–7,2 м.д. были идентифицированы триплетный сигнал протона 6 и дублетные сигналы протонов 7 и 4″. Последние два кореллируют через пространство с атомами водорода метокси-группы бензоксазиновой части и метильной группы в положении 3″ индолинового фрагмента соответственно, что видно из NOESY-спектра соединения. Сигналы протонов 5′ и 6′ проявляются в виде двух дублетов при 6,38 и 6,95 м.д. с *J*-константами, равными 8,35 Гц. Дублетный сигнал при 7,68 м.д. соответствует протону 5 и сдвинут в область слабого поля за счет соседства с карбонильной группой оксазинонового цикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры поглощения регистрировали на инфракрасном фурье-спектрометре (Excalibur HE 3100, PC). Съемку ИК-спектров осуществляли с помощью метода нарушенного внутреннего полного отражения. Съемку спектров ЯМР ^{1}H проводили на радиоспектрометре Bruker 250 (250 МГц) в импульсном фурье-режиме в дейтерохлороформе. Положение сигналов исследуемого вещества определено по δ-шкале, отнесение сигналов проведено относительно остаточных сигналов протонов дейтерорастворителя – дейтерохлороформа (синглетный сигнал при 7,25 м.д.), константа спин-спинового взаимодействия *J* дана в герцах.

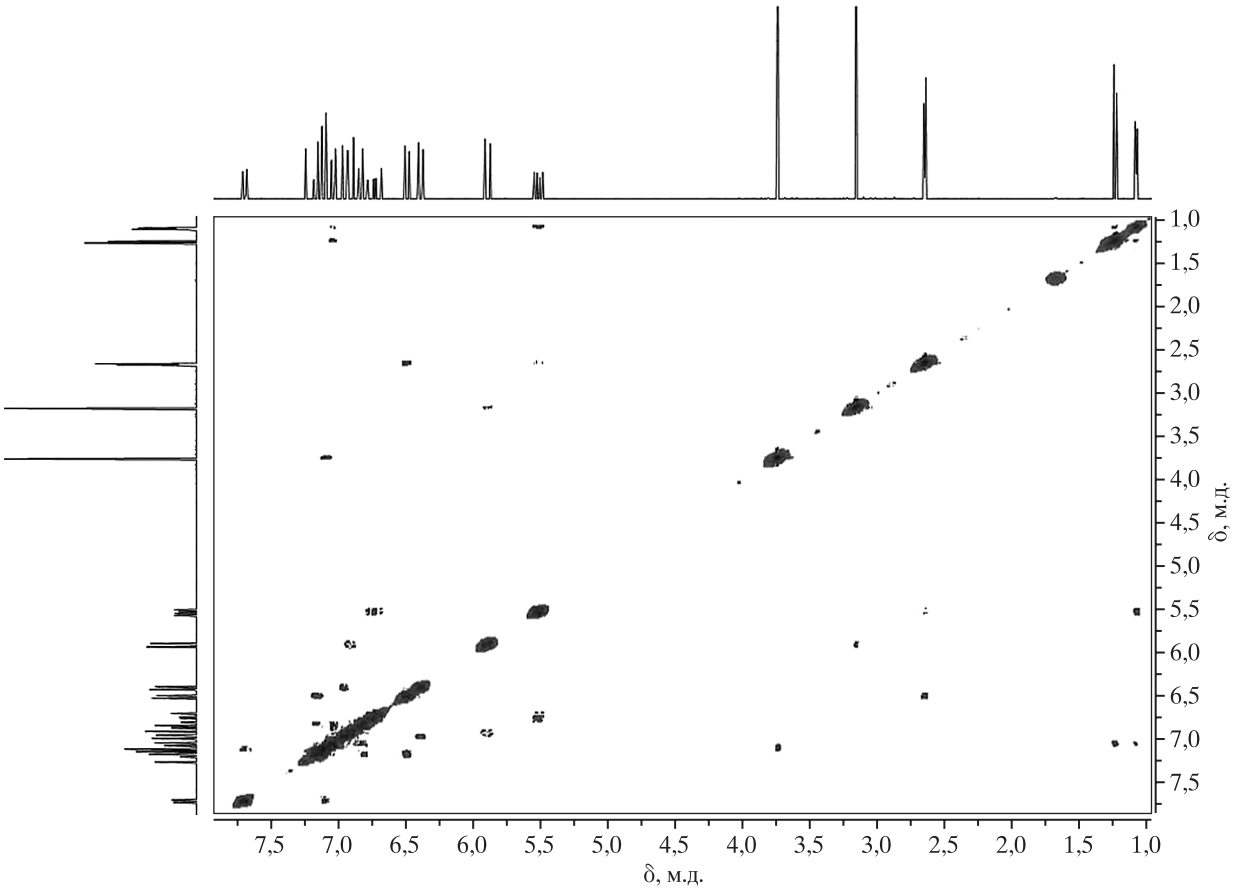


Рис. 2. ЯМР-спектр NOESY ^{1}H–^{1}H соединения **8c**. На осях координат указаны числовые значения химических сдвигов δ в м.д.

7′-гидрокси-8′-формил-3,7-диметил-4-оксоспиро(1,3-бензоксазин-2-2′-[2H]-хромен) (7a)

1. В круглодонную колбу поместили 15,2 г 4-метилсалициловой кислоты (**2a**), 200 мл бензола и 14,6 мл тионилхлорида и кипятили реакционную смесь около 5 ч. Далее отогнали примерно треть растворителя, раствор перенесли в плоскодонную колбу и пропускали через него ток сухого метиламина. Полученную суспензию отфильтровали, собрали маточный раствор и сушили несколько часов над безводным сульфатом натрия. Отогнали большую часть бензола, оставшийся концентрат охладили, отфильтровали выпавший продукт и перекристаллизовали из этилового спирта. Выход 55%.

2. К 1,65 г N-метиламида 3-метилсалициловой кислоты (**3a**) прилили 6 мл уксусного ангидрида, затем при охлаждении добавили 1 мл хлорной кислоты. Через 24 ч отфильтровали выпавший осадок, промыли диэтиловым эфиром. Выход 95%.

3. К горячему раствору 1,66 г (0,01 М) 2,4-дигидрокси-*изо*-фталевого альдегида (**5**) в 10 мл уксусной кислоты прибавили 2,9 г (0,01 М) перхлората 2,3,7-триметил-1,3-бензоксазин-4-ония (**4a**). Реакционную смесь кипятили около 7 мин, затем герметично закрыли и оставили на ночь. Выпавший ярко-оранжевый осадок стирильной соли (**6a**) отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром (3×15 мл). Поместили соль в абсолютный диэтиловый эфир (50 мл) и по каплям добавили эквимолярное количество триэтиламина. Через сутки эфир декантировали, растворитель отогнали, остаток хроматографировали на силикагеле, элюент – хлороформ. Выход 30%. $T_{пл}$ = 177 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 1683 (C=O); 1636, 1608 (C=C); 949, 929 ($C_{спиро}$–O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д. (*J*, Гц): 2,32 (3H, с, 7-CH_3), 3,15 (3H, с, N–CH_3), 5,95 (1H, д, *J* = 9,8, 3′-H), 6,60 (1H, д, *J* = 8,6, 6′-H), 6,67 (1H, с, 8-H), 6,9 (1H, д, *J* = 9,8, 4′-H), 6,98 (1H, д, *J* = 7,9, 6-H), 7,36 (1H, д, *J* = 8,6, 5′-H), 7,91 (1H, д, *J* = 7,9, 5-H), 9,84 (1H, с, 8′-CHO), 11,69 (1H, с, 7′-OH).

7′-гидрокси-8′-формил-3,8-диметил-4-оксоспиро(1,3-бензоксазин-2-2′-[2H]-хромен) (7b). Получили по методике, аналогичной синтезу соединения **7a**, используя в качестве исходного вещества 3-метилсалициловую кислоту (**2b**). 1) Выход 64%; 2) выход 90%; 3) выход 29%. $T_{пл}$ = 169 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 1677 (C=O); 1647, 1600 (C=C); 949, 921 ($C_{спиро}$–O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д. (*J*, Гц): 2,01 (3H, с, 8-CH_3), 3,17 (3H, с, N–CH_3), 5,98 (1H, д, *J* = 9,8, 3′-H), 6,60 (1H, д, *J* = 8,6, 6′-H), 6,92

(1H, д, J = 9,8, 4′-H), 7,07 (1H, т, 6-H), 7,30 (1H, д, 7-H), 7,37 (1H, д, J = 8,6, 5′-H), 7,88 (1H, д, 5-H), 9,78 (1H, с, 8′-CHO), 11,68 (1H, с*ш*, 7′-OH).

7′-гидрокси-8′-формил-8-метокси-3-метил-4-оксо-спиро(1,3-бензоксазин-2-2′-[2H]-хромен) (7c). Получили по методике, аналогичной синтезу соединения **7a**, используя в качестве исходного вещества 3-метоксисалициловую кислоту (**2c**). 1) Растворитель – толуол. Выход 64%; 2) выход 90%; 3) выход 22%. $T_{пл}$ = 158 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 1679 (C=O); 1641, 1594 (C=C); 946, 921 ($C_{спиро}$–O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д. (J, Гц): 3,14 (3H, с, N–CH_3), 3,74 (3H, с, 8-OCH_3), 5,97 (1H, д, J = 9,8, 3′-H), 6,59 (1H, д, J = 8,6, 6′-H), 6,94 (1H, д, J = 9,8, 4′-H), 7,03–7,13 (2H, м, 6-H, 7-H), 7,36 (1H, д, J = = 8,6, 5′-H), 7,63 (1H, д, 5-H), 9,85 (1H, с, 8′-CHO), 11,69 (1H, с, 7′-OH).

3,7-диметил-4-оксо-2H-1,3-бензоксазин-2-спиро-2′H,8′H-пирано-[2,3-f]хромен-8′-спиро-2″-1″,3″,3″-триметилиндолин (8a). 0,355 г (1 ммоль) спиропирана (**7a**) и 0,274 г (1 ммоль) перхлората индоленилия растворили в 10 мл изопропанола. К полученной смеси прилили по каплям при нагревании 0,1 мл (0,0011 М) пиперидина. Кипятили около 10 минут, оставили в темном месте на ночь. Отфильтровали выпавший осадок, промыли минимальным количеством гексана. Выход 80%. $T_{пл}$ = 230 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 1681 (C=O); 1644, 1606 (C=C); 933 ($C_{спиро}$–O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д. (J, Гц): 1,08 (3H, д, 3″-CH_3), 1,24 (3H, с, 3″-CH_3), 2,34 (3H, с, 7-CH_3), 2,65 (3H, д, 1″-CH_3), 3,14 (3H, д, 3-CH_3), 5,5 (1H, дд, J = 10,4, 9′-H), 5,84 (1H, J = 9,8, 3′-H), 6,39 (1H, д, J = 8,3, 6′-H), 6,46 (1H, д, J = 7,8, 6-H), 6,67–7,03 (7H, м, 8-H, 4′-H, 5′-H, 10′-H, 4″-H, 5″-H, 7″-H), 7.12 (1H, т, 6″-H), 7,95 (1H, д, J = 7,9, 5-H).

3,8-диметил-4-оксо-2H-1,3-бензоксазин-2-спиро-2′H,8′H-пирано-[2,3-f]хромен-8′-спиро-2″-1″,3″,3″-триметилиндолин (8b). Получили по методике, аналогичной синтезу соединения **8a**, на основе спиропирана (**7b**). Выход 74%. $T_{пл}$ = 157 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 1675 (C=O); 1604 (C=C); 950, 925 ($C_{спиро}$–O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д. (J, Гц): 1,07 (3H, д, 3″-CH_3), 1,23 (3H, д, 3″-CH_3), 2,0 (3H, д, 8-CH_3), 2,63 (3H, д, 1″-CH_3), 3,17 (3H, с, 3-CH_3), 5,5 (1H, дд, J = 10,4, 9′-H), 5,9 (1H, J = 9,7, 3′-H), 6,39 (1H, д, J = 8,4, 6′-H), 6,48 (1H, д, J = 7,7, 7″-H), 6,6–6,7 (1H, дд, J = 10,4, 10′-H), 6,8 (1H, т, J = 7,3, J = 7,6, 6-H), 6,9 (1H, J = 9,7, 4′-H), 6,95 (1H, J = 8,4, 5′-H), 7,02–7,17 (3H, м, 4″-H, 5″-H, 6″-H), 7,31 (1H, д, J = 7,3, 7-H), 7,91 (1H, д, J = 7,6, 5-H).

8-метокси-3-метил-4-оксо-2H-1,3-бензоксазин-2-спиро-2′H,8′H-пирано-[2,3-f]хромен-8′-спиро-2″-1″,3″,3″-триметилиндолин (8c). Получили по методике, аналогичной синтезу соединения **8a**, на основе спиропирана (**7c**). Хроматографировали на силикагеле, элюент – хлороформ. Выход 36%. $T_{пл}$ = 150 °C. ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 1681 (C=O); 1605 (C=C); 941, 925 ($C_{спиро}$–O). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д. (J, Гц): 1,07 (3H, д, 3″-CH_3), 1,22 (3H, с, 3″-CH_3), 2,64 (3H, с, 1″-CH_3), 3,15 (3H, с, 3-CH_3), 3,74 (3H, с, 8-OCH_3), 5,51 (1H, дд, J = 10,45, 9′-H), 5,88 (1H, д, J = 9,8, 3′-H), 6,38 (1H, д, J = 8,4, 6′-H), 6,48 (1H, д, J = 7,7, 7″-H), 6,7 (1H, дд, J = = 10,45, 10′-H), 6,81 (1H, т, J_1 = 7,4, J_2 = 7,3, 5″-H), 6,9 (1H, J = 9,8, 4′-H), 6,95 (1H, J = 8,4, 5′-H), 7,02 (1H, д, J = 7,4, 4″-H), 7,07–7,17 (3H, м, 7-H, 6-H, 6″-H), 7,91 (1H, д, 5-H).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-90437) и ДФФД Украины (грант Ф53.3/006), а также стипендии Президента РФ СП-1766.2013.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Durr H., Bouas-Lauren T.H. 1990. *Photochromism: molecules and systems*. Amsterdam, Elsevier Science: 1218 p.
2. Feringa B.L. 2001. *Molecular Switches*. Weinheim, Wiley-VCH: 441 p.
3. Муханов Е.Л., Алексеенко Ю.С., Дороган И.В., Ткачев В.В., Лукьянов Б.С., Алдошин С.М., Безуглый С.О., Минкин В.И., Утенышев А.Н., Рящин О.Н. 2010. Фото- и термохромные спираны 33*. Синтез и исследование фотохромных свойств нового индолин-нафтоксазино-бисспиропирана. *Химия гетероциклических соединений*. 3: 357–372.
4. Алексеенко Ю.С., Ожогин И.В., Муханов Е.Л., Безуглый С.О., Рящин О.Н., Дмитриева О.И., Лукьянов Б.С. 2011. Синтез и исследование новых индолин-натфоксазино-бисспиропиранов с объемными заместителями в гетареновых фрагментах. *Вестник Южного научного центра*. 7 (1): 42–46.
5. Муханов Е.Л., Алексеенко Ю.С., Вибе В.В., Ожогин И.В., Чернышов А.В., Лукьянов Б.С. 2012. Синтез новых несимметричных бисспиропиранов с 2-карбоксиэтильным заместителем в индолиновом фрагменте. *Вестник Южного научного центра*. 8 (3): 38–41.
6. Муханов Е.Л., Алексеенко Ю.С., Лукьянов Б.С., Дороган И.В., Безуглый С.О. 2010. Новый фотохромный несимметричный биспиропиран ряда 2,3-дигидро-4-оксонафто[2,1-e][1,3]оксазина. *Химия высоких энергий*. 44 (2): 248–251.
7. Mukhanov E.L., Dorogan I.V., Chernyshev A.V., Bezuglyi S.O., Ozhogin I.V., Lukyanova M.B. and Lukyanov B.S. 2013. Theoretical and Experimental Study of New Photochromic Bis-Spiropyrans with Hydroxyethyl and Carboxyethyl Substituents. *International Journal of Photoenergy*. 2013: 1–8. Article ID 752949. doi:10.1155/2013/752949.

SYNTHESIS AND IDENTIFICATION OF NEW NONSYMMETRIC BIS-SPIROPYRANS APPLYING ONE-DIMENSIONAL AND TWO-DIMENSIONAL NMR ^{1}H SPECTROSCOPY METHODS

I.V. Ozhogin, E.L. Mukhanov, R.V. Tyurin, O.N. Burov, M.B. Luk'yanova, O.A. Komissarova, L.V. Chepeleva, B.S. Luk'yanov

Three new indoline-benzoxazine bis-spiropyrans have been synthesized based on 2,4-dihydroxy-*iso*-phthalic aldehyde. Aiming at the potential improvement of photochromic properties of the synthesized compounds, the benzoxazine part of spirocyclic molecules was modified by the donor substituents. The final products were identified by IR and NMR ^{1}H analysis, applying the two-dimensional NMR spectroscopy methods to certainly detect and determine the signals of aromatic protons.

Key words: spiropyran, bis-spiropyran, photochromism, two-dimensional NMR spectroscopy.

REFERENCES

1. Durr H., Bouas-Lauren T.H. 1990. *Photochromism: molecules and systems*. Amsterdam, Elsevier Science: 1218 p. (In English).

2. Feringa B.L. 2001. *Molecular Switches*. Weinheim, Wiley-VCH: 441 p. (In English).

3. Mukhanov E.L., Alekseenko Yu.S., Dorogan I.V., Tkachev V.V., Lukyanov B.S., Aldoshin S.M., Bezuglyi S.O., Minkin V.I., Utenyshev A.N., Ryashchin O.N. 2010. [Photochromic and thermochromic spiranes 33. Synthesis of a new indolinonaphthoxazino-bisspiropyran and investigation of its photochromic characteristics]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* 46(3): 279–290. (In Russian).

4. Alexeenko Yu.S., Ozhogin I.V., Mukhanov E.L., Besuglyi S.O., Ryashin O.N., Dmitrieva O.I., Lukyanov B.S. 2011. [Synthesis and investigation of new indoline-naphtoxazino-bisspiropyrans with bulk substituents in hetarene fragments]. *Vestnik Yuzhnogo Nauchnogo Tsentra*. 7(1): 42–46. (In Russian).

5. Mukhanov E.L., Alexeenko Yu.S., Veibe V.V., Ozhogin I.V., Chernyshov A.V., Luk'yanov B.S. 2011. [Synthesis of new asymmetrical bisspiropyrans with 2-carboxyethyl substituent in the indoline moiety]. *Vestnik Yuzhnogo Nauchnogo Tsentra*. 8(3): 38–41. (In Russian).

6. Mukhanov E.L., Alekseenko Yu.S., Lukyanov B.S., Dorogan I.V., Besuglyi S.O. 2010. [New photochromic nonsymmetric bis-spiropyran of the 2,3-dihydro-4-oxonaphtho[2,1-e][1,3]oxazine series]. *High Energy Chemistry*. 44(3): 220–223. (In Russian).

7. Mukhanov E.L., Dorogan I.V., Chernyshev A.V., Bezuglyi S.O., Ozhogin I.V., Lukyanova M.B., and Lukyanov B.S. 2013. Theoretical and Experimental Study of New Photochromic Bis-Spiropyrans with Hydroxyethyl and Carboxyethyl Substituents. *International Journal of Photoenergy*. 2013: 1–8. Article ID 752949. doi:10.1155/2013/752949. (In English).