

Spiroindolinonaphthoxazine 색소의 합성과 광물리적 성질에 관한 연구

이태진[†] · 최종언 · 김장희 · 김기석 · 김재창* · 김동현*

영남대학교 화학공학과

*경북대학교 화학공학과

(1995년 1월 13일 접수, 1995년 3월 6일 채택)

A Study on Syntheses and Photophysical Properties of Spiroindolinonaphthoxazine Dye

Tae Jin Lee[†], Jong Eon Choi, Jang Hee Kim, Ki Seok Kim,
Jae Chang Kim* and Dong Hyun Kim*

Department of Chemical Engineering, Yeungnam University

**Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University*

(Received 13 January 1995; accepted 6 March 1995)

요 약

광변색성 spiroindolinonaphthoxazine 색소를 1,3,3-trimethyl-2-methylene indoline과 1-nitroso-2-naphthol의 축합반응으로 합성하였다. 합성한 생성물을 TLC, 융점측정, UV, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 및 원소분석으로 확인하였다. Spiroindolinonaphthoxazine의 광물리적 성질을 자외선-가시광선 분광계로 조사하였다. 에탄올 용액에서 소색체와 발색체는 각각 고유의 특성밴드들을 보였다. 소색체와 발색체 사이에 열적 평형이 존재하며, 다른 온도들에서의 발색체의 흡수스펙트럼으로부터 열적 평형반응의 표준엔탈피를 구하였다. Spiroindolinonaphthoxazine 수율의 향상을 위하여 여러 촉매를 사용하여 접촉축합반응을 시도하였다. 5 wt% Pd/C 촉매에서 무촉매 축합반응보다 약 2배의 수율을 얻었는데, 이 결과는 촉매공정에 의하여 spiroindolinonaphthoxazine 수율을 증대시킬 수 있음을 시사한다.

Abstract—Photochromic spiroindolinonaphthoxazine dye was synthesized via condensation of 1,3,3-trimethyl-2-methylene indoline with 1-nitroso-2-naphthol. Spiroindolinonaphthoxazine prepared was characterized by means of TLC, melting point measurement, UV, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and elemental analysis. Photophysical properties of spiroindolinonaphthoxazine were investigated using UV-visible spectrophotometer. The colorless form and the colored metastable form in ethanol solution exhibited unique characteristic bands respectively. A thermal equilibrium existed between the colorless and colored forms, and the standard enthalpy of equilibrium could be obtained from the measurement of absorbance of the colored form at different temperatures. Catalytic condensation reactions were conducted on various catalysts in order to improve the yield of spiroindolinonaphthoxazine. 5 wt% Pd/C catalyst resulted in the yield about two times higher than that for noncatalytic condensation, which suggests the possibility of improvement in spiroindolinonaphthoxazine yield by the catalytic process.

1. 서 론

염료나 안료에 요구되는 공통적인 특성으로 열 또는 빛 등에 대한 안정성(견뢰성)이 매우 중요하지만, 최근에 이러한 색소의 변색을 역으로 이용하여 새로운 제품의 개발에 연결시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 같은 관점에서 기존의 염료나 안료의 개념을 초월한 기능을 지닌 일련의 화합물을 기능성 색소라 부르며 그의 응용분야 및 분류가 잘 요약되어 있다[1].

열변색성 색소는 감열지 등으로 실용화되어 있는데 반하여 광변색성 색소는 연구단계로 실용화를 위한 노력이 금후의 큰 연구과제이다. 특히 광변색성 색소는 스크린 인쇄와 같은 인사용 재료, 렌즈나 액정고분자와 같은 광학기기용 재료, 광디스크와 같은 기록용 재료, 셔츠와 같은 의료용 재료, 선글라스나 장난감과 같은 장식품용 재료 등으로 응용분야가 매우 크므로 많은 연구가 요구되고 있는 실정이다[2].

유기계 광변색성 색소는 무기계에 비하여 가볍고, 색 농도가 크며, 색채가 선명한 장점을 가지는 반면에 일반적으로 광에 대해 불안정한 단점을 가진다. 많은 유기계 광변색성 색소 중에서도 내구성이 있는 화합물로 spiroindolinobenzopyran(이하: spiropyran)이 알려져 있으나 이 역시 내광성과 반복성에 대한 안정성이 크게 좋지 않음이 밝혀져 있다[3]. Spiropyran 유도체는 합성은 용이한 반면에 광에 의한 발색과 소색에 있어서 불안정한 결점이 있다. 즉, 용매 또는 매트릭스폴리머 중에 용해 혹은 첨가된 것은 폐도메타 따위의 자외광으로 장시간 쬔어준 것에 의하여 이미 광변색성 특성을 나타내지 않는 치명적인 실용상의 결점을 가지고 있다. 이러한 spiropyran 광변색성 색소의 스피로탄소에 이중결합으로 연결된 탄소원자의 하나를 질소원자로 치환시킨 것이 spiroindolinonaphthoxazine(이하: spiroxazine)이며 내광성 및 반복사용성이 spiropyran 보다 매우 우수한 성질을 나타내는 것으로 알려져 있다[3].

Spiroxazine은 1,3,3-trimethyl-2-methylene indoline(이하: indoline)과 1-nitroso-2-naphthol(이하: naphthol)의 축합반응(Fig. 1)으로 합성되는데 수율이 20% 이하로 매우 낮다. 합성에 관해서는 대학이나 연구기관보다는 기업에서 실용화를 목표로 해서 연구가 활발하기 때문에 연구논문보다는 특허들이 많다. 합성된 spiroxazine은 용매에 녹여서 자외광이나 햇빛에 노출시키면 푸른색을 나타내며 자외광을 차단하면 무색으로 되돌아오는 전형적인 광변색성 색소로 알려져 있다[4]. 조사된 바에 의하면 합성에서 축매공정은 전혀 없으며, 수율이 아주 낮으며, 수율을 높이려는 노력으로 분리가 어려운 인돌레니움할라이드를 출발물질로 합성[5]하는

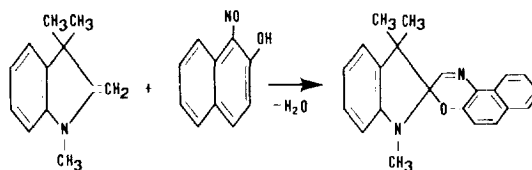


Fig. 1. Reaction scheme.

것도 있다.

본 연구에서는 광변색성 spiroxazine 색소의 실용적 응용연구의 일환으로 indoline과 naphthol로 spiroxazine 색소를 합성하고, 발색체와 소색체에 따른 광물리적 성질들을 다양한 방법으로 조사하며, 축매공정을 시도하여 수율 증대방안의 가능성을 찾아보고자 하였다.

2. 실험

통상의 유기화합물 합성에 사용되는 교반과 가열을 동시에 할 수 있고 응축기가 설치된 환류장치로 spiroxazine을 합성하였다. 간략한 무촉매 합성방법은 다음과 같다. Naphthol(TCI) 11.5 g을 메탄올 또는 에틸아세테이트 용매 125 ml에 넣어 질소를 흘리면서 가열하여 충분히 용해시킨다. Indoline(TCI) 11.5 g을 같은 용매 30 ml에 녹여 dropping funnel에 담아 반응기에 설치한 후, 용매의 환류온도에서 indoline을 30분 정도에 걸쳐서 소량씩 첨가하고 4시간 동안 반응을 지속시킨다. 용매가 메탄올일 경우는 상온으로 서서히 식힌 후, -20°C 로 밤새 방치한 뒤에 메탄올로 충분히 세척하며 여과장치로 여과를 반복한다. 용매가 에틸아세테이트일 경우는 반응 후 4/5 정도의 용매를 제거하고 다시 메탄올 100 ml를 부어 완전히 교반하여 위의 냉각, 세척, 여과과정을 거친다. 진공오븐에서 80°C 2시간 동안 미정제된 생성물(짙은 갈색)을 건조시킨다. 미정제된 생성물을 아세톤에 녹여 0°C 를 유지시키면서 활성탄과 혼합하여 6시간 동안 탈색시킨다. 탈색된 용액을 여과하고 진공오븐에서 용매를 증발시켜 재결정화한다. 필요에 따라 탈색 및 재결정화를 여러번 반복시켜 무색 또는 연노랑의 고체 생성물을 얻는다.

고체축매의 경우에는 에틸아세테이트 용매를 사용하여 indoline을 첨가하기 전에 수분이 제거된 고체축매를 반응기에 넣고 반응시킨 후에 바로 여과하여 축매를 분리하고 이후과정을 반복한다. 균일축매의 경우에는 메탄올 용매에 강제적으로 녹여서 무촉매 반응과 동일하게 수행한다. 수율은 탈색과 재결정화의 횟수에 따라 차이가 있으므로 편의상 한번씩의 탈색과 재결정화를

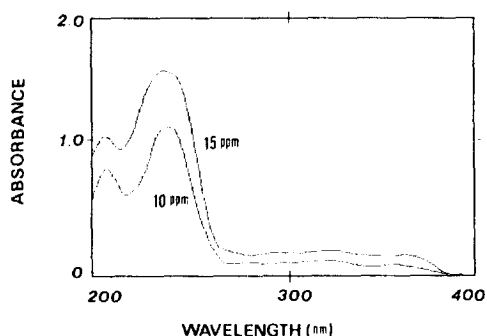


Fig. 2. The absorption spectra of the authentic(10 ppm) and synthetic(15 ppm) products in ethanol.

거친 후의 수율을 비교하였다. 시약들은 특급이상의 것으로 더이상의 정제없이 사용하였다.

생성물을 확인하기 위하여 메틸렌 클로라이드를 용매로 한 TLC 측정, 융점 측정(Capillary Melting Point Apparatus; Laboratory Devices, Inc.), UV-visible Spectrophotometer(Shimadzu, UV-160A), FTIR(Jasco FT-IR-5300), NMR(Bruker, ARX-300) 등을 사용하였다. 발색체와 소색체 각각의 UV 흡수특성과 광변색성 측정도 아울러 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 생성물 확인

기능성 색소들은 부가가치가 매우 높으므로 합성한 생성물의 확인이 아주 중요하다. 여러번의 탈색과 재결정화를 거쳐 제조된 고체생성물과 구입한 생성물을 다양한 방법으로 비교하여 같은 것을 입증하고자 하였다. 합성된 생성물과 구입한 생성물은 TLC에서 같은 높이에 위치하였고, 융점측정기에서 각각 같은 온도(137-143°C)에서 녹았다. 문헌들에 spiroxazine의 융점은 122-125°C[6], 134-135°C[7], 167-170°C[8]로 상당히

Table 2. ¹H-NMR spectral data of spiroxazine

Region	Position	No. of protons	Chemical shift(ppm)	Literature value
Naphthoxazine	10'-H	1	8.60 8.57	8.56(d)
	2'-H	1	7.83	7.75(s)
	7'-H	1	7.84 7.82	7.75(d)
	6'-H	1	7.79 7.76	7.67(d)
	9'-H	1	7.61 7.58 7.56	7.58(t)
	8'-H	1	7.44 7.41 7.39	7.40(t)
	5'-H	1	7.06 7.03	7.00(d)
	6-H	1	7.21 7.19 7.16	7.22(t)
	4-H	1	7.15 7.13	7.09(d)
	5-H	1	6.89 6.86 6.84	6.90(t)
Spiroindole	7-H	1	6.66 6.63	6.58(d)
	8-H	3	2.76	2.77(s)
	9-H	3	1.36	1.37(s)
	10-H	3	1.33	1.35(s)
Solvent			acetone	deuteriochloroform

차이하게 보고되어 있는데, 본 실험에서는 123-128°C에서 연노랑색에서 연보라색으로 변색 후 137-143°C에서 완전히 녹는 것으로 관찰되었다.

물성뿐만 아니라 분광학적으로도 생성물을 확인하는 것이 바람직하다. Fig. 2에 에탄올에 녹인 생성물들의 자외선 영역에서의 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 스펙트럼의 겹침을 방지하기 위하여 농도를 달리하여 같은 그림에 표시하였다. 두가지 모두 213 nm, 233 nm의 같은 위치에서 흡수밴드가 나타났다. Table 1에 적외선 흡

Table 1. IR spectra of spiroxazine

Literature	Authentic product	Synthetic product	Literature	Authentic product	Synthetic product	Literature	Authentic product	Synthetic product
3054	3067.1	3049.4	1438	1441		1028	1032	1033.9
2961	2964.9	2966.8	1421	1423.6	1427.5	1000	1005	1020.4
1619	1620.4		1381	1385	1385	962	964.5	958.7
1605	1608.8	1606.9	1358	1359.9	1358	813	817.9	814
1589	1591.4	1593.4	1297	1302.1	1302.1	751	756.2	
1506	1508.5	1506.5	1271	1273.1	1271.2	740	742.7	746.5
1484	1485.3	1485.3	1242	1246.1	1248.1			
1452	1458.3	1458.3	1073	1078.3	1082.2			

Table 3. ^{13}C -NMR spectral data of spiroxazine

Region	Position	Chemical shift(ppm)	Literature value
Naphthoxazine	2'-C	152.4	150.8
	4'a-C	149.1	147.6
	10'b-C	145.4	144.2
	6'a-C	132.3	130.9
	6'-C	130.8	128.1
	7'-C	129.2	127.8
	9'-C	128.3	127.2
	8'-C	125.5	124.2
	10'a-C	124.4	123.0
	10'-C	122.8	121.5
	5'-C	118.0	116.8
Spiroindole	7a-C	137.3	135.9
	3a-C	131.6	129.3
	6-C	129.2	128.1
	4-C	122.8	121.5
	5-C	121.1	119.9
	7-C	108.5	107.2
	2-C	100.1	98.6
	3-C	52.9	51.8
	8-C	30.5	29.7
	9-C	26.2	25.5
	10-C	21.5	20.8
Solvent		acetone	deuteriochloroform

수피크들의 위치를 요약해 두었다. 분리가 되지 않는 몇 개의 피크를 제외하면 문헌치[6], 구입물, 생성물 공히 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. Table 2와 3에 ^1H - 및 ^{13}C -NMR의 화학적 이동을 각각 나타내었다. 사용된 용매들의 차이를 감안하고 특히 ^1H -NMR에서 문헌치[9,10]의 single, double, triple의 피크갯수와 수소수에 해당하는 면적비에서 판단하여 합성된 것이 원하는 spiroxazine임이 확인되었다.

위의 융점측정 및 분광학적인 결과를 기초로 하고 원소분석으로 화학적 조성을 알아보므로 최종적으로 생성물을 확인하였다. 원소분석결과는 C : H : N이 80.3 % : 5.9% : 8.4%로 계산치인 80.5% : 6.1% : 8.5%에 잘 일치하였다. 이상의 여러 가지 결과로 합성한 화합물이 spiroxazine이라고 판단된다.

3-2. Spiroxazine 색소의 광물리적 성질

합성된 생성물을 아세톤에 묽게 녹여 종이나 천에 염색하여 태양광이나 자외광에 노출시키면 푸른색으로 발색하였다가 광을 차단하면 무색으로 되돌아오는데 내반복성이 아주 좋고(점차 옅어지지만 시각적으로 2

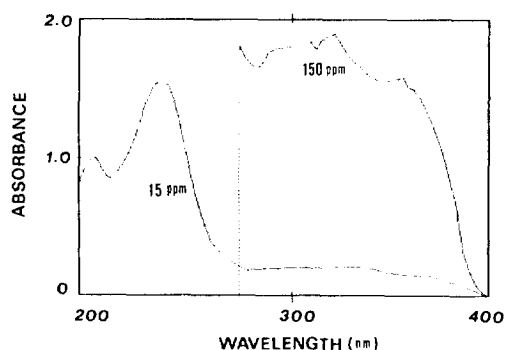


Fig. 3. The absorption spectrum of the colorless form of spiroxazine in ethanol.

주일 이상은 지속관찰됨) 완전히 가역적이었다. 고체 생성물을 가열하여 완전히 녹이면 자주빛 색깔을 나타내는데 다시 냉각하여도 쉽게 고체로 되돌아가지 않고 액정상대로 존재한다. 그러나, 액정상상태의 것을 아세톤에 녹여 분광학적으로 확인한 바 다른 물질로 바뀐 것은 아니라고 여겨진다.

합성된 생성물을 15 ppm의 농도로 에탄올에 녹여 자외선 흡수스펙트럼을 상온에서 관찰한 것을 Fig. 3에 나타내었다. 근자의 영역만을 확대하기 위하여 150 ppm의 흡수스펙트럼도 아울러 도시하였다. 근자의 영역에서는 303.5 nm($\epsilon = 5.95 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 317.6 nm($\epsilon = 6.30 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 348.6 nm($\epsilon = 4.62 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)의 3개의 흡수스펙트럼을 나타내고, 원자의 영역에서는 205.6 nm($\epsilon = 3.34 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 233.2 nm($\epsilon = 5.04 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)의 2개의 흡수스펙트럼을 가진다. 이는 Chu[6]가 보고한 297, 317, 345, 203, 235 nm의 결과와 잘 일치한다.

실온에서 자외광으로 변색시켜도 소색속도(thermal decay)가 빠르기 때문에 발색체의 흡수스펙트럼을 측정하기가 어렵다. 그러나, 저온에서는 소색속도가 늦어지고 -60°C 이하에서는 소색반응이 일어나지 않는다[6]고 알려져 있으므로 Dry Ice- CH_2Cl_2 (-75°C)에서 자외광으로 변색시켜 빠른 시간 내에 발색체의 흡수스펙트럼을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 최대흡수피크는 612.5 nm($\epsilon = 4.49 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)로 Chu[11]의 612 nm와 잘 일치한다. 그러나, Chu[11]가 관찰한 기타스펙트럼 578, 410, 343, 277 nm는 본 실험에서는 비슷한 양상은 보이지만 뚜렷이 구별되지는 않았다. 본 연구에서는 자외선 흡수스펙트럼을 관찰하는 동안 샘플을 저온으로 유지시키지 못하여 발색체의 일부는 소색체로 변화하였기 때문이라 여겨진다. 실제로 -75°C 의 저온에서 처리된 샘플을 상온에서 스펙트럼을 관찰하면

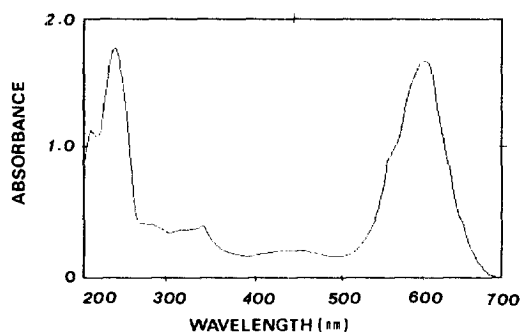


Fig. 4. The absorption spectrum of the colored form of spiroxazine in ethanol.

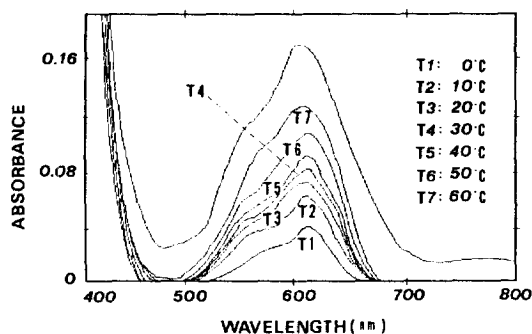


Fig. 5. The absorption spectra of the colored form of spiroxazine in ethanol at different temperatures (0 to 70°C).

시간이 지남에 따라 발색체의 특성인 612 nm 근처의 피크는 점차 사라지고 종래에는 소색체만의 흡수스펙트럼이 관찰되었다.

에탄올에 아주 묽게 녹인 spiroxazine (-10^{-6} M)은 무색이지만 용액의 농도를 증가시키면 푸른색을 나타낸다. 푸른색의 강도는 농도에 따라 증가하게 된다. 이는 상온에서도 발색체와 소색체의 열적 평형이 존재하기 때문이라 생각된다. 그리고 일반적으로 spiroxazine계 색소를 가열하여 완전히 녹이면 짙은 색(purple or red)을 나타내는 것으로 알려져 있다[11]. 따라서 고정된 농도에서 용액의 온도를 증가시키면 발색체의 흡수강도가 증가할 것으로 예상된다. 용액의 온도를 0-70°C까지 변화시키면서 발색체의 특성 스펙트럼인 612 nm의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 온도가 높을수록 색깔이 짙어지고 특성 스펙트럼의 강도가 커짐을 알 수 있다. 열적 평형반응의 엔탈피는 다음의 식으로 구해진다.

$$\ln \frac{K_{eq}(T_2)}{K_{eq}(T_1)} = -\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

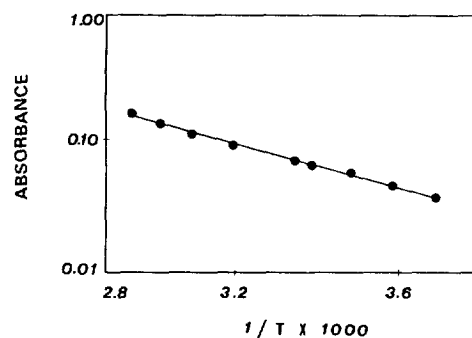


Fig. 6. Plot of the absorbance of the thermal equilibrated colored form versus $1/T$.

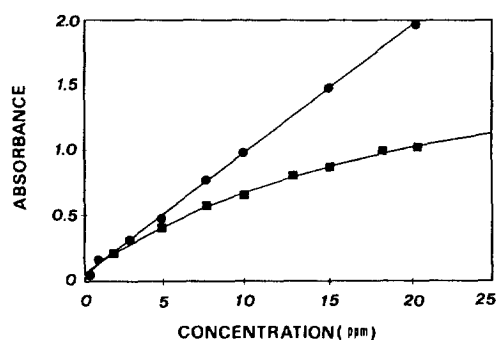


Fig. 7. Plot of the maximum absorbance of the colorless form versus concentration of spiroxazine (●: Methanol, ■: Ethylacetate).

흡수강도와 $1/T$ 의 관계를 Fig. 6에 나타내었고 기울기로부터 열적 평형반응의 엔탈피(ΔH)는 $1.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 임을 알 수 있다. 이러한 값은 Chu[6]의 $1.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 과 잘 일치하고 있다.

3-3. 수율비교

촉매를 사용하지 않았을 경우와 촉매를 사용한 경우에 얻어지는 수율을 비교하기 위하여 반응시간을 고정시킬 필요가 있다. 촉매를 사용하지 않았을 때 반응시간(8시간 동안)에 따라 소량 채취한 샘플로 TLC 분석하여 반응혼합물에서 잔류하는 미반응물질(indoline과 naphthol)의 혼적을 조사한 결과 4시간 이후에는 흐릿해지는 정도의 변화를 관찰할 수 없었다. 이러한 정성적인 결과보다는 정량적인 결과를 얻기 위하여 사용된 용매에 대하여 자외선 흡수스펙트럼의 최대 피크로 검량곡선을 만들고 반응혼합물의 농도를 측정하여 반응정도를 간접적으로 조사하고자 하였다. 사용된 용매가 메탄올일 경우는 233 nm를 기준으로 하고, 에틸아세테이트일 경

Table 4. The yields of spiroxazine on various catalysts

Catalysts	Solvent	Yield(%)
noncatalytic	MeOH	26-31
	EA	32-34
13X	EA	32
Pt-Ir/HX	EA	37
Pt-Ir/KX	EA	37
Re ₂ (CO) ₁₀	MeOH	34
Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	MeOH	38
Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	MeOH	37
H ₂ SO ₄	MeOH	-
NH ₄ OH	MeOH	-
Ru/C	EA	39
Rh/C	EA	38
Pd/C	EA	52-54

*MeOH: Methanol, *EA: Ethylacetate

우는 255 nm를 기준으로 하여 Fig. 7과 같이 검량곡선을 만들었다. 이러한 시도에 의해서 무촉매 반응일 경우에는 4시간의 반응 후에는 대체적으로 반응혼합물의 농도변화가 관찰되지 않았으므로 이 후의 수율비교에서는 반응시간을 4시간으로 고정시켰다.

Table 4에 사용된 촉매들과 용매에 따른 수율을 나타내었다. 편의상 탈색과 재결정을 각각 한번씩 시행하여 수율을 비교하였다. 메탄올을 용매로 사용하였을 때보다 에틸아세테이트를 용매로 사용할 경우가 실험은 좀 더 번거롭지만 수율면에서는 약간의 상승을 초래하였다. 사용된 대부분의 촉매들에서는 수율의 증가를 찾아볼 수 없었지만 Pd/C 촉매에서만 50% 정도로 약 2배의 수율증대를 초래하였다. 동일한 반응물들의 합성에서 지금까지 촉매공정은 전혀 시도되지 않고 수율이 매우 낮게 보고되어 있는 시점에서 이러한 결과는 매우 고무적이다. 5 wt% Pd/C 촉매로 여러번 실험을 수행한 결과이고, 여과하여 회수한 Pd/C 촉매를 재사용해도 약간의 수율감소는 있지만 45% 정도로 무촉매 공정보다는 여전히 수율이 높으므로 촉매효과가 있음을 알 수 있다. 촉매공정을 이용한 수율 증대방안의 가능성을 확립하였고 나아가서 Pd계와 유사한 촉매들의 성능시험이 요구되므로 다음번에 자세한 결과들을 발표하려고 한다.

4. 결 론

Indoline과 naphthol로 spiroxazine을 합성하였고, 합

성된 고체생성물이 원하는 spiroxazine임을 TLC, 융점 측정, UV, IR, NMR, 원소분석으로 입증하였다.

용매에 물게 녹인 spiroxazine을 염색하여 자외광에 노출시키면 푸른색으로 발색하고 자외광을 차단하면 무색으로 되돌아오는 가역적인 광변색성 특성을 보였다.

합성한 spiroxazine의 발색제와 소색제의 흡수스펙트럼과 열적 평형반응의 엔탈피 등의 광물리적 성질들을 측정하였고 기존의 연구들과 잘 일치하였다.

5 wt% Pd/C 촉매에서 무촉매공정보다 약 2배의 수율을 얻었으므로 수율 증대방안으로 촉매공정의 시도가 가능함을 제시하였다.

감 사

본 연구에 경비를 지원해 주신 촉매기술연구센터와 연구결과를 검토해 주신 경북대학교 염색공학과 김성훈 교수께 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 홍석의: 월간 신기술, 산업기술정보원, 7(12), 17 (1993).
2. 김성훈: 한국염색가공학회지, 2(2), 119(1990).
3. 김성훈, 박이순: 화학세계, 33(8), 599(1993).
4. Brown, G. H.: "Techniques of the Chemistry Photochromism", Vol. 3, John Wiley and Sons, New York, 53(1971).
5. Hoelscher, C. H. and McBain, D. S.: U.S. Patent 4,634,767(1987).
6. Chu, N. Y. C.: *Can. J. Chem.*, 61, 300(1983).
7. Yamamoto, S. and Taniguchi, T.: Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 61 165,388(1986).
8. 박선주: 경북대학교 염색공학과 석사학위논문(1993).
9. Kakishita, T., Matsumoto, K., Kiyotsukuri, T., Matsumura, K. and Hosoda, M.: *J. Heterocyclic Chem.*, 29, 1709(1992).
10. Kakishita, T., Matsumura, K., Hosoda, M., Matsumoto, K. and Kiyotsukuri, T.: *Nippon Kagaku Kaishi*, 1131(1992).
11. Chu, N. Y. C.: "Photochromism, Molecules and Systems", Durr, H. and Bouas-Laurent, H. eds, Elsevier, Amsterdam, Chap. 10, 493(1990).