

УДК 544.164.032.6

ФОТОХРОМИЗМ 6'-ЦИАНОЗАМЕЩЕННЫХ СПИРООКСАЗИНОВ В ЗАМОРОЖЕННЫХ СПИРТОВЫХ МАТРИЦАХ

© 2011 г. М. И. Николаева¹, В. В. Королев^{2,3}, Е. А. Притчина^{2,3}, Е. М. Глебов^{2,3}, В. Ф. Плюснин^{2,3}, А. В. Метелица⁴, Н. А. Волошин⁴, В. И. Минкин⁴

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

²Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

³Новосибирский государственный университет

⁴Институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

E-mail: glebov@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 05.04.2010 г.

Для трех 6'-цианозамещенных спироафтооксазинов определены спектральные характеристики открытой формы и квантовые выходы фотоизомеризации при комнатной температуре и в замороженных спиртовых матрицах. Спироафтооксазины демонстрируют достаточно высокий (0.01–0.02) квантовый выход образования открытой формы при температуре 77 К. Обнаружены особенности спектров поглощения открытой формы при низкой температуре, объясненные температурной зависимостью распределения изомеров открытой формы. Обнаружена частичная стабилизация неравновесных изомеров открытой формы спироафтооксазинов в низкотемпературной матрице.

Спирооксазины представляют собой один из важных классов органических фотохромных соединений [1, 2]. Интерес к спирооксазинам обусловлен двумя факторами. Во-первых, они обладают высокой интенсивностью окраски окрашенной формы (в англоязычной литературе используется термин “colorability”, обозначающий произведение квантового выхода реакции образования окрашенной формы и ее коэффициента экстинкции $\phi_{\text{col}}\epsilon_{\text{B}}$ [3]). Во-вторых, по сравнению со структурно близкими спиропиранами спирооксазины более устойчивы к процессам фотохимической деградации [2].

Фотохромные свойства спирооксазинов обусловлены взаимными переходами между бесцветной закрытой спиро-формой А и окрашенной открытой мероцианиновой формой В (схема 1). В закрытой форме индолиновая и оксазиновая части молекулы почти перпендикулярны друг другу и не образуют сопряженных связей. Молекула в открытой форме имеет практически плоскую геометрию и единую сопряженную π -электронную систему. В соответствии со строением закрытая форма имеет поглощение только в УФ-области спектра, а открытая форма имеет очень интенсивное (коэффициент экстинкции превышает $50000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) поглощение в видимой области спектра.

Закрытая спиро-форма А и открытая мероцианиновая форма В 6'-цианозамещенных спирооксазинов

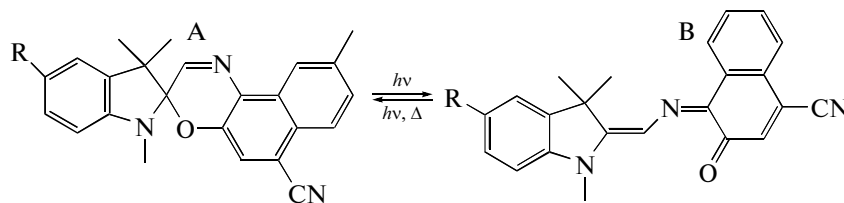


Схема 1.

Как правило, облучение спирооксазинов в УФ-области спектра приводит к синему окрашиванию образцов вследствие фотохимической реакции $A \rightarrow B$. Обратная реакция $B \rightarrow A$ происходит как термически, так и фотохимически.

Механизм фотохромных реакций в спирооксазинах исследовали в жидких растворах методами стационарного [4–6] и лазерного импульсного фотолиза с нано- [7–9], пико- [10–12] и фемтосекундным [13–15] временным разрешением. Счи-

тается [16], что после поглощения светового кванта А-формой спирооксазина (или спиропирана) происходит разрыв связи между спиро-атомом углерода и атомом кислорода. В результате образуется интермедиат, названный Фишером с сотрудниками X-изомером [17, 18]. В X-изомере спиро-связь С–О разорвана, однако плоскости двух частей молекулы еще остаются взаимно перпендикулярными. После поворота индолиновой и оксазиновой частей молекулы друг относительно друга образуется плоская структура В-формы. Как правило, X-изомеру приписывается промежуточное поглощение в области 400–500 нм, возникающее при фотовозбуждении А-формы спиропиранов [19] и спирооксазинов [20]. Время жизни этого интермедиата в маловязком растворителе при комнатной температуре составляет 1–30 пс, что совпадает с характерным временем образования В-формы.

Из экспериментов по фемтосекундному лазерному фотолизу следует, что механизм реакции зависит от структуры соединений. Помимо образования открытой формы через X-изомер $A \rightarrow X \rightarrow B$ в литературе обсуждаются также следующие пути фотореакции:

1) $A \rightarrow X^* \rightarrow B$, в котором X-изомер существует только в возбужденном состоянии X^* [13],

2) $A(S_0) \rightarrow A(S_1) \rightarrow B$, когда изомеры В-формы образуются непосредственно из синглетного возбужденного состояния А-формы, минуя стадию X-изомера [21],

3) различные варианты механизмов с участием триплетного состояния А-формы [16, 22–24].

В дополнение к времяразрешенным методикам информация о механизме фотохромных превращений в спиросоединениях может быть получена из экспериментов при пониженной температуре в замороженных растворах [17, 18, 25–27] и полимерных пленках [28, 29], поскольку в этом случае можно ожидать увеличения времени жизни интермедиатов. В работе [27] при лазерном импульсном фотолизе фенантролинсодержащих спирооксазинов в метанольных стеклах было зарегистрировано образование промежуточного продукта, переходящего в открытую форму с характерным временем несколько микросекунд при температуре 77 К. Этот промежуточный продукт был интерпретирован как X-изомер. Для одного из изученных спирооксазинов было сделано предположение о частичной стабилизации X-изомеров при температуре 77 К.

В данной работе исследуется фотохимия синтезированных ранее [30, 31] 6'-цианозамещенных спирооксазинов (SNO) в этанольной матрице при температуре 77 К. Целью исследования является получение количественной информации о спектрах поглощения и квантовых выходах фотолиза в низкотемпературном стекле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучена фотохимия трех 6'-цианозамещенных спироафтооксазинов (SNO1, SNO2 и SNO3, схема 2) с заместителями различной длины в положении 5 индолиновой части молекулы. Синтез SNO описан в [30].



Схема 2.

Для приготовления растворов и низкотемпературных матриц использовали этанол, очищенный фракционной перегонкой. Стационарный фотолиз проводили при помощи ртутной лампы высокого давления с набором стеклянных фильтров для выделения излучения на различных длинах волн. УФ-спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453 (Agilent Technologies).

Низкотемпературные фотохимические эксперименты проводили по методике, описанной в [32]. Растворы замораживали в кварцевых оптических кюветах толщиной 1–2 мм. При вычислении концентрации SNO в твердой фазе учитывали коэффициент объемного сжатия жидкости при замораживании (0.82 для этанола). Эксперименты по термическому отжигу образцов в интервале $T = 100–130$ К проводили в струе газообразного азота. Точность установки и стабилизации температуры составляла ± 1 град. Образец после фотолиза при 77 К отжигали при требуемой температуре, затем снова охлаждали до 77 К и записывали его УФ-спектр. Для измерения интенсивности света при определении квантовых выходов фотолиза использовали актинометр на основе ферриоксалата калия [33].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фотохромные свойства растворов SNO при 300 К

Как правило, спирооксазины в растворах существуют в виде равновесной смеси закрытой и открытой форм. Для случая SNO доля открытой формы в равновесном состоянии не превышает 0.3%, о чем свидетельствует практическое отсутствие поглощения в видимой области спектра (кривая 1 на рис. 1). Облучение SNO1, SNO2 и SNO3 УФ-светом в растворах при комнатной температуре приводит к иницированию как прямой ($A \rightarrow B$), так и обратной ($B \rightarrow A$) фотохимических реакций. Спектральные изменения, проис-

ходящие при облучении (365 нм) SNO1 в этанольном растворе при температуре 300 К, приведены на рис. 1. Интенсивный рост поглощения в области 500–700 нм характерен для образования В-формы [1]. Длительное облучение приводит к достижению фотостационарного состояния. После прекращения облучения термическое равновесие между А- и В-формами восстанавливается за времени порядка нескольких десятков минут. Кинетические кривые термического обесцвечивания мероцианиновой формы удовлетворительно описываются моноэкспоненциальной зависимостью.

Спектральные, фотохимические и кинетические параметры SNO при комнатной температуре приведены в табл. 1. Видно, что размер алифатического заместителя в индолиновой части закрытой формы SNO не оказывает существенного влияния на спектры поглощения закрытых и открытых форм и эффективность как фотохимических, так и термических процессов.

Температурная зависимость электронных спектров поглощения SNO

Для понимания результатов по фотохимии SNO в замороженной матрице необходимо обсудить температурные зависимости электронных спектров поглощения (ЭСП) закрытой и открытой форм. При замораживании этанольных растворов закрытой формы SNO до температуры 77 К наблюдаются небольшие изменения ЭСП. Происходит некоторое сужение полос и возрастание их интенсивности на 15–20% по сравнению с жидкими растворами. Положения максимумов полос поглощения и значения коэффициентов экстинкции А-формы SNO приведены в табл. 2.

Известно, что ЭСП открытой формы спиросоединений могут сильно зависеть от температуры

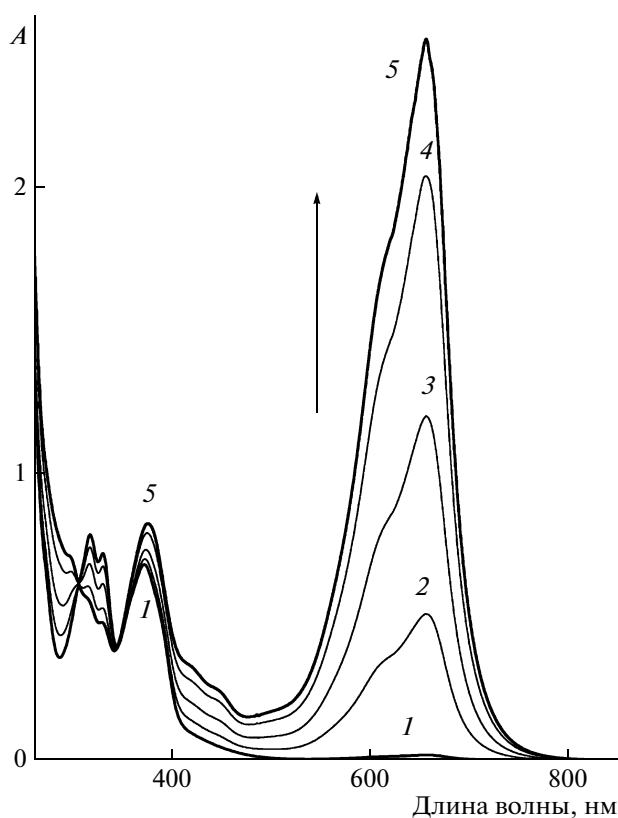


Рис. 1. Изменения ЭСП при фотолизе (366 нм) раствора SNO1 (1.08×10^{-4} М в кювете 1 см) в этаноле (300 К). Спектры 1–5 соответствуют 0, 5, 15, 66 и 110 с облучения.

[17]. Такая зависимость наблюдается для растворов SNO. На рис. 2а показаны результаты эксперимента по охлаждению В-формы SNO1 в этанольном растворе. Открытую форму получали фотолизом закрытой формы при температуре 270 К.

Таблица 1. Спектральные (положения максимумов и коэффициенты экстинкции полос поглощения закрытой и открытой форм), кинетические (константа скорости реакции $B \rightarrow A$) и фотохимические (квантовый выход реакции $A \xrightarrow{h\nu} B$) характеристики SNO при 300 К в этаноле

Соединение	λ_{\max}^A , нм	$\epsilon_{\max}^A \times 10^{-3}$, л моль ⁻¹ см ⁻¹	λ_{\max}^B , нм	$^*\epsilon_{\max}^B \times 10^{-4}$, л моль ⁻¹ см ⁻¹	$k_{BA} \times 10^4$, с ⁻¹	Φ_{AB}
SNO1	316	7.0	656	6.3	5.1	0.053 ± 0.003
	327	6.6				
	370	6.3				
SNO2	316	7.7	656	6.3	4.9	0.056 ± 0.003
	327	7.2				
	370	6.9				
SNO3	316	8.1	656	6.1	5.6	0.043 ± 0.002
	329	7.4				
	370	7.1				

* По данным [31].

Таблица 2. Спектральные и кинетические характеристики SNO в замороженных матрицах этилового спирта при 77 К

Соединение	λ_{\max}^A , нм	$\epsilon_{\max}^A \times 10^{-3}$, л моль ⁻¹ см ⁻¹	λ_{\max}^B , нм	$\epsilon_{\max}^B \times 10^{-4}$, л моль ⁻¹ см ⁻¹	Φ_{AB}
SNO1	316	8.8	622	4.8	0.017 ± 0.004
	327	7.2			
	370	9.7			
SNO2	316	8.5	622	5.6	0.019 ± 0.005
	327	7.4			
	370	8.7			
SNO3	316	8.8	622	6.0	0.011 ± 0.003
	329	7.9			
	370	8.0			

Затем раствор охлаждали в криостате термостатированной струей газообразного азота до требуемой температуры (вплоть до точки стеклования этанола 116 К [34]) и регистрировали спектры поглощения. Как видно на рис. 2а, наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения В-формы в синюю область на величину 33 нм (с 657 на 624 нм) с сохранением изобестической точки в области 641 нм. Наличие изобестической точки свидетельствует о том, что спектральные изменения

обусловлены переходами между двумя формами спирооксазина.

Еще более разительными являются температурные изменения ЭСП SNO в неполярных растворителях. На рис. 2б приведена картина спектральных изменений в 3-метилпентане. В этом случае уменьшение температуры на 75 К приводит к тому, что полоса поглощения с максимумом на 643 нм и плечом в области 602 нм переходит в полосу с максимумом на 542 нм. При этом сохраняется изобестическая точка в области 577 нм.

Транс-изомеры открытой формы SNO

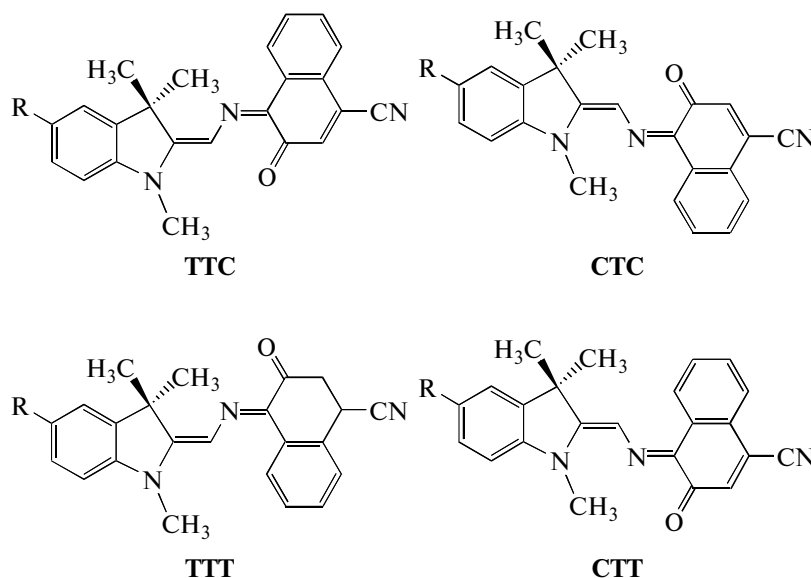


Схема 3.

Особенности температурного поведения спектров поглощения В-формы SNO связаны с изменением распределения по изомерам открытой формы. Цис-транс-изомеризация относительно трех связей, соединяющих два фрагмента молекулы спиро соединений, приводит к возможности

существования 8 изомеров открытой формы [12]. Для их классификации обычно используются обозначения с указанием положения связи, начиная с индолиновой части молекулы. Среди 8 конфигураций цис-изомеры относительно центральной связи (ТСТ, ТСС, ССТ и ССС) нестабильны из-за

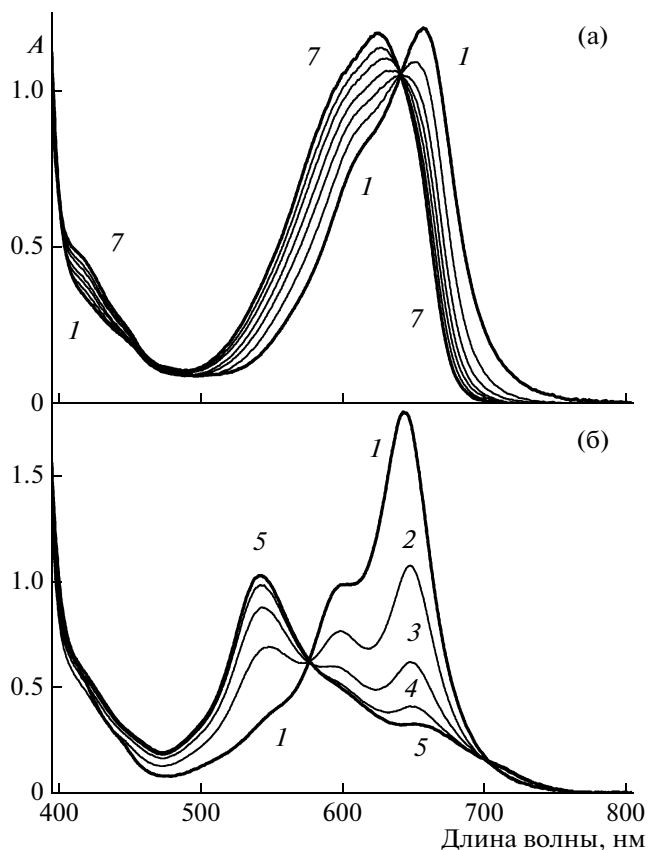


Рис. 2. Изменения ЭСП В-формы SNO1 в этаноле и 3-метилпентане. Фотолиз закрытой формы при температуре 270 К с последующим охлаждением, а – Раствор в этаноле (концентрация SNO 2.1×10^{-3} М в кювете 1.15 мм). Спектры 1–7 соответствуют температурам 270, 220, 190, 160, 140, 120 и 115 К. б – Раствор в 3-метилпентане (концентрация SNO 2.3×10^{-4} М в кювете 1 см). Спектры 1–5 соответствуют температурам 270, 240, 210, 205 и 195 К.

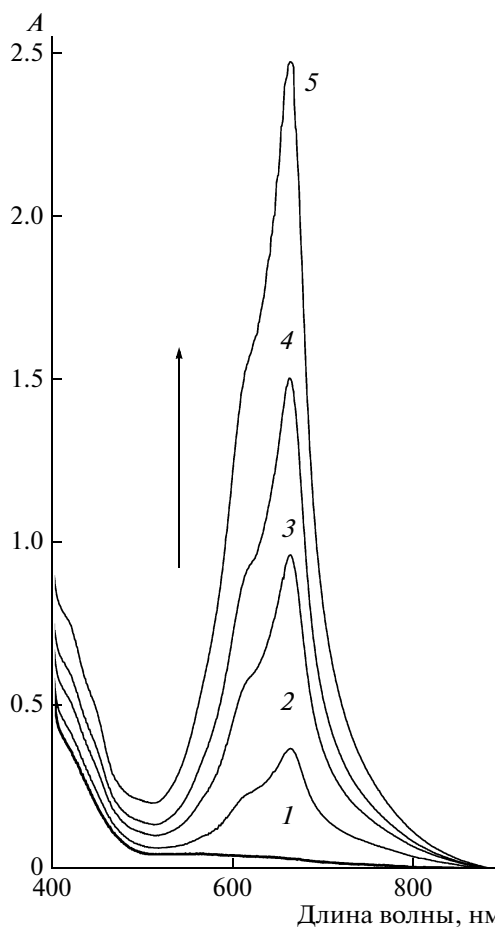


Рис. 3. Изменения ЭСП при фотолизе (366 нм) раствора SNO1 (2.4×10^{-3} М в кювете 1 мм) в замороженной этанольной матрице (77 К). Спектры 1–5 соответствуют 0, 5, 20, 40 и 110 с облучения.

отталкивания двух фрагментов молекулы [12]. Транс-изомеры относительно центральной связи С–N (схема 3) относительно стабильны. В равновесном состоянии при комнатной температуре открытая форма спирооксазинов обычно представляет собой смесь наиболее стабильного изомера ТТС и близкого по энергии изомера СТС [35, 36]. Квантовохимические расчеты показали [36, 37], что для различных спирооксазинов разница стандартных энтальпий образования ТТС и СТС изомеров составляет 1.5–2 ккал моль⁻¹. Для изомеров СТТ и ГТТ стандартные энтальпии образования примерно на 8 ккал моль⁻¹ выше, чем для изомера ТТС, поэтому их равновесные концентрации при комнатной температуре пренебрежимо малы [36, 37].

Наиболее интенсивная полоса в видимой области ЭСП открытой формы спирооксазинов соответствует электронному переходу $S_0 \rightarrow S_2$ [38]. Возбужденное состояние S_2 является сильнопо-

лярным, что приводит к его существенной стабилизации в полярном растворителе. Этим объясняются большие батохромные сдвиги максимума основной полосы поглощения открытой формы при переходе от газовой фазы или от неполярного растворителя к полярному [38]. Яркий пример такого сдвига демонстрируют ЭСП SNO1 в 3-метилпентане (рис. 2б) и этаноле (рис. 2а).

Температурные изменения ЭСП открытой формы (рис. 2) могут быть объяснены переходами между изомерами ТТС и СТС. При самых низких температурах наблюдается почти чистое ТТС состояние с небольшой примесью СТС (фактически при 77 К, по-видимому, наблюдается распределение изомеров, которое является равновесным для температуры стеклования этанола). При температурах, близких к комнатной, доля состояния СТС составляет не менее 50%. При этом оценка, проведенная по соотношению интенсивностей полос при разных температурах, показывает, что разница стандартных энтальпий образования изомеров ТТС и СТС должна быть меньше 0.5 ккал моль⁻¹.

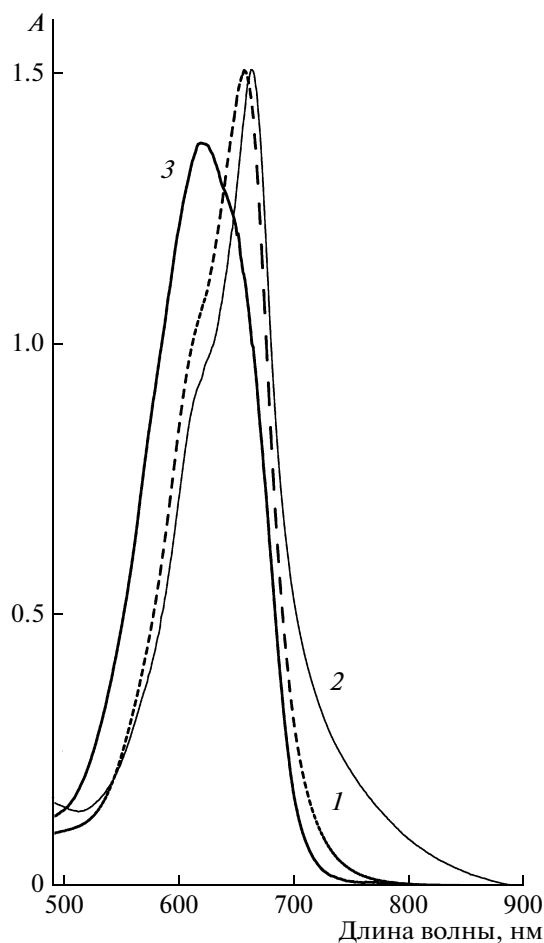


Рис. 4. ЭСП В-формы SNO1 в этаноле (начальная концентрация В-формы 2.4×10^{-4} М, кювета 1 мм). 1 – Спектр при 300 К, 2 – спектр образца, облученного при 77 К, 3 – спектр образца, облученного при 300 К и быстро замороженного.

Это значение заметно отличается от величины в $1.5\text{--}2$ ккал моль $^{-1}$, полученной в квантовохимических расчетах спирооксазинов [36, 37].

Фотохимия SNO при 77 К

Спектральные изменения при фотолизе SNO1 в замороженной этанольной матрице (77 К) показаны на рис. 3. Аналогичные спектральные изменения, соответствующие образованию открытой формы, наблюдаются и для других SNO.

Представляет интерес сравнить спектры поглощения В-формы SNO, возникающей при фотолизе в растворе при комнатной температуре и в этанольной матрице при 77 К (спектры 1 и 2 на рис. 4 соответственно; максимальная оптическая плотность спектра 2 нормирована на максимальную оптическую плотность спектра 1). Спектры В-формы, полученные при фотолизе в жидком растворе и в замороженной матрице, имеют близ-

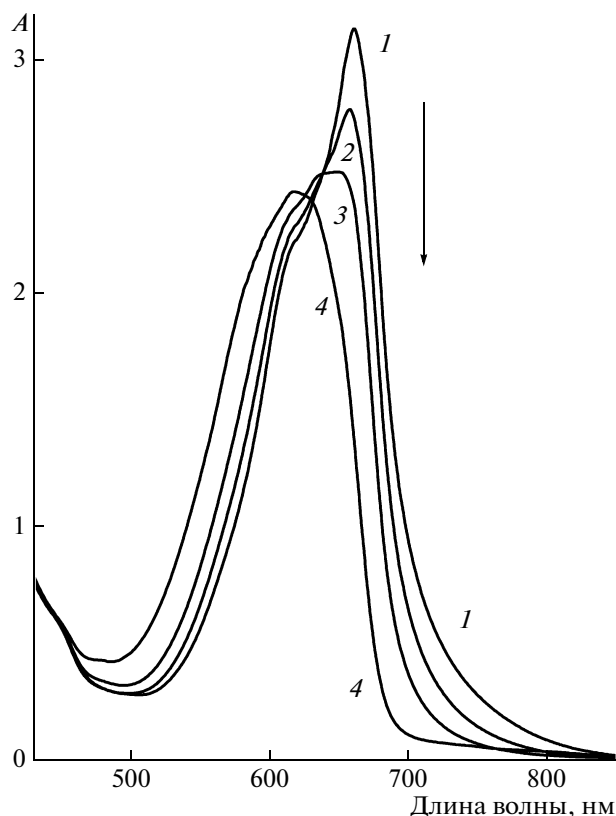


Рис. 5. Изменение ЭСП В-формы SNO1, полученной при фотолизе в этанольной матрице (77 К), в результате отжига. 1 – Спектр после фотолиза при 77 К, 2–4 – спектры после отжига при температурах 99 К (3 и 30 мин) и 118 К (5 мин) соответственно. Спектры сняты при температуре 77 К.

кие значения максимумов длинноволновых полос поглощения (разница составляет 7 нм). Основной особенностью спектра в замороженной матрице является наличие у полосы поглощения длинноволнового крыла в области 750–850 нм.

В то же время спектр 2 (рис. 4) сильно отличается от равновесного спектра В-формы в замороженной матрице (спектр 3 на рис. 4). Как указывалось выше (рис. 2а), положение максимума полосы поглощения В-формы при замораживании сдвигается более чем на 30 нм в синюю область. При термическом отжиге образца, облученного при 77 К, происходит постепенная трансформация исходного асимметричного спектра, содержащего полосу с максимумом в области 650 нм, в более симметричный спектр с $\lambda_{\text{max}} = 620$ нм, соответствующий равновесному для температуры стеклования этанола (рис. 5). Спектральные изменения при отжиге (вплоть до точки стеклования этанола) происходят с достаточно точным сохранением изобестической точки в области 640 нм.

Близость распределений изомеров открытой формы, полученных при температурах 77 и 300 К,

может быть обусловлена локальным разогревом матрицы вблизи возбужденных молекул (внутренняя температура возбужденного спиропирана в ходе фотолиза была оценена величиной 900 К [21]). Локальный разогрев обеспечивает возможность поворота индолиновой и оксазиновой частей молекулы SNO друг относительно друга. В результате локального разогрева условия образования В-формы при 300 и 77 К оказываются достаточно близкими. Вследствие быстрого охлаждения колебательно-возбужденных молекул В-формы в матрице возникает распределение по изомерам ТТС и СТС, близкое к стационарному при комнатной температуре (спектры 1 и 2 на рис. 4). Это распределение не совпадает с равновесным распределением при температуре стеклования этанола, которое наблюдается при температуре 77 К. Отжиг образцов, облученных при 77 К, приводит к установлению распределения, близкого к равновесному для области стеклования (рис. 5). В этом распределении преобладает изомер ТТС.

Альтернативный механизм фотохимической реакции в замороженной матрице не требует локального разогрева. Реакция может протекать из высоковозбужденных колебательных (“горячих”) состояний без передачи колебательного возбуждения на молекулу растворителя. Например, в работе [38] показано, что реакция изомеризации нитренов, возникающих при фотолизе фенилазида и его замещенных, в азепины протекает за время колебательной релаксации (около 10 пс). В [39] рассматривается механизм реакции изомеризации синглетных нитренов в кетенимин в аргонной матрице (12 К). Показано, что реакция может протекать только из “горячего” состояния.

В нашем случае для протекания реакции изомеризации цисоидного изомера SNO в трансоидный необходимо наличие свободного объема. Он может обеспечиваться дефектами структуры замороженной матрицы. Таким образом, оба механизма – локального разогрева матрицы и протекания реакции из горячего состояния – в принципе могут обеспечить протекание фотохимической реакции $A \rightarrow B$ в низкотемпературной матрице.

Для объяснения наличия длинноволнового крыла у полосы поглощения открытой формы, полученной фотолизом при низких температурах (спектр 2 на рис. 4), обратимся к теоретическому рассмотрению механизма фотохромной реакции спирооксазинов [40]. В результате поглощения светового кванта закрытой формой происходит разрыв спиро-связи с образованием нестабильных цисоидных изомеров ССС и ТСС. Х-изомер Фишера [17, 18] фактически является цисоидным изомером открытой формы. Цисоидные изомеры имеют геометрию, близкую к геометрии закрытой формы, т.е. угол ϕ между плоскостями индолиновой и оксазиновой частями молекулы близок к 90° . Квантовохимические расчеты для 1,3,3-триметил-

спиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазина, проведенные в [40], показали, что ЭСП цисоидных изомеров содержат интенсивные полосы в области 400–500 нм и менее интенсивные в области 700–850 нм. В процессе изомеризации угол ϕ меняется от 90° до 180° , в результате чего образуются трансоидные изомеры. Расчеты [40] показали, что изомеризация сопровождается эволюцией ЭСП. При увеличении угла ϕ максимум полосы поглощения сдвигается в красную область, растет ее интенсивность и уменьшается ширина. Характерной особенностью ЭСП при $90^\circ < \phi < 180^\circ$ является наличие длинноволнового крыла полосы поглощения, которое практически исчезает при $\phi = 180^\circ$, т.е. в состоянии транс-изомера. При комнатной температуре характерное время реакции цис-транс-изомеризации составляет несколько пикосекунд. Спектральные изменения, наблюдавшиеся в работах по фотолизу спирооксазинов в фемто- и пикосекундном временных диапазонах [12, 20], как правило, соответствуют описанной теоретической картине.

При фотолизе спирооксазинов в низкотемпературной матрице временной интервал реакции изомеризации цисоидных изомеров в трансоидные ($X \rightarrow B$) сильно удлиняется по сравнению со случаем жидких растворов. В работе [27] изучался фотолиз в замороженных спиртовых матрицах спирооксазинов SPO1 (3,3-диметил-1-метил-2,2'-[2H]бипиридо-[3,2-f][2,3-h][1,4]бензоксазин) и SPO2 (3,3-диметил-1-гексадецилспиро[индолин-2,2'-[2H]бипиридо-[3,2-f][2,3-h][1,4]бензоксазин]). Было показано, что из-за стерических затруднений в стеклообразной матрице при 77 К возникает распределение по временам реакции $X \rightarrow B$ в интервале времен от нано- до миллисекунд [27]. При длительном фотолизе SPO2, имеющего заместитель большой длины в индолиновой части молекулы, было обнаружено образование полосы поглощения в области 400–520 нм, не связанной с фотодеградацией исходного соединения. Было высказано предположение, что эта полоса принадлежит цисоидным изомерам (Х-изомерам), некоторая часть которых может стабилизироваться в низкотемпературной матрице [27].

В данной работе для случая фотолиза SNO при 77 К образование аналогичной полосы поглощения не наблюдалось. Однако часть молекул открытой формы SNO может вследствие стерических затруднений не достигнуть в процессе поворота состояния трансоидного изомера и оказаться замороженными в состоянии с $\phi < 180^\circ$. Именно этими неравновесными изомерами, согласно квантовохимическим расчетам [40], может быть обусловлено наличие длинноволнового крыла полосы поглощения открытой формы. При отжиге фотолизированных образцов (рис. 5) происходит размораживание вращательной подвижности, и почти все

неравновесные изомерные формы оказываются в состоянии ТТС изомера.

Сохранение изобестической точки при отжиге образцов, содержащих В-форму SNO (рис. 5), позволяет оценить коэффициенты экстинкции открытой формы, что дает возможность в свою очередь определить квантовые выходы фотолиза в замороженной матрице. Результаты приведены в табл. 2.

Из сравнения табл. 1 и 2 видно, что при переходе от растворов к замороженной спиртовой матрице этилового спирта величины квантовых выходов для SNO падают в примерно в три раза. Это позволяет оценить значение эффективной энергии активации фотохимической реакции образования открытой формы. Она составляет величину около $0.3 \text{ ккал моль}^{-1}$. При этом длина алкильного заместителя в положении 5 индолинового кольца существенным образом не влияет на величину квантового выхода как при температуре 300 К, так и в замороженных спиртовых матрицах при 77 К, где вязкость значительно выше, чем в жидких растворах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что исследованные спирооксазины сохраняют фотохромные свойства в замороженной матрице: квантовый выход фотолиза при 77 К падает всего в три раза по сравнению с комнатной температурой. Одной из целей работы было изучение возможности стабилизации промежуточного продукта фотолиза SNO (X-изомера) при температуре жидкого азота. Ранее о такой стабилизации сообщалось в [17, 18, 27]. Для случая SNO образование полос поглощения в области 400–500 нм, соответствующих стабилизации X-изомера, не наблюдается. Возможно, что происходит частичная стабилизация неравновесных изомеров открытой формы с углом между плоскостями индолиновой и оксазиновой частей $\phi < 180^\circ$.

При длительном фотолизе спирооксазина SNO3 была обнаружена специфическая фотохимическая реакция открытой формы с растворителем. Описанию этой реакции будет посвящено отдельное сообщение.

Авторы благодарны Н.П. Грицан за полезные обсуждения.

Работа поддержана РФФИ (гранты №№ 08-03-00313, 09-03-00283 и 07-02-91016-АФ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maeda S.* Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Spirooxazines / Eds. Crano J.C., Guglielmetti R.J., 1999. N.Y.—London: Plenum Press. V. 1. P. 85.
2. *Malatesta V.* Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Photodegradation of Organic Photochromes / Eds. Crano J.C., Guglielmetti R.J., 1999. N.Y.—Boston—Dordrecht—London—Moscow: Kluwer Academic Plenum Publishers. V. 2. P. 65.
3. *Appriou P., Guglielmetti R., Garnier F.* // J. Photochem. 1978. V. 8. № 2. P. 145.
4. *Tamai N., Miyasaka H.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 5. P. 1875.
5. *Ortica F., Favaro G.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 51. P. 12179.
6. *Metelitsa A.V., Lokshin V., Micheau J.C., Samat A., Guglielmetti R., Minkin V.I.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 18. P. 4340.
7. *Kellmann A., Tfibel F., Dubest R., Levoir P., Aubard J., Pottier E., Guglielmetti R.* // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 1989. V. 49. № 1–2. P. 63.
8. *Chibisov A.K., Gorner H.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 26. P. 5211.
9. *Chibisov A.K., Marevtsev V.S., Gorner H.* // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 2003. V. 159. № 3. P. 233.
10. *Schneider S., Mindl A., Elfinger G., Melzig M.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 11. P. 1222.
11. *Aramaki S., Atkinson G.H.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 170. № 2–3. P. 181.
12. *Wilkinson F., Worrall D.R., Hobley J., Jansen L., Williams S.L., Langley A.J., Matousek P.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. № 9. P. 1331.
13. *Antipin S.A., Petrukhin A.N., Gostev F.E., Marevtsev V.S., Titov A.A., Barachevsky V.A., Strokach Yu.P., Sarkisov O.M.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 331. № 5–6. P. 378.
14. *Suzuki M., Asahi T., Masuhara H.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 2. P. 185.
15. *Buntinx G., Foley S., Lefumeux C., Lokshin V., Poizat O., Samat A.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 391. № 1–3. P. 33.
16. *Lenoble C., Becker R.S.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 1. P. 62.
17. *Heiligman-Rim R., Hirshberg Y., Fischer E.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 12. P. 2464.
18. *Heiligman-Rim R., Hirshberg Y., Fischer E.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 12. P. 2470.
19. *Dvornikov S., Malkin J., Rentzepis P.M.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 27. P. 6746.
20. *Asahi T., Suzuki M., Masuhara H.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 9. P. 2335.
21. *Ernsting N.P., Arthen-Engeland T.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 15. P. 5502.
22. *Krysanov S.A., Alfimov M.V.* // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 91. № 1. P. 77.
23. *Малкин Я.Н., Красиева Т.Б., Кузьмин В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 2. С. 236.
24. *Tamaki T., Sakuragi M., Ichimura K., Aoki K.* // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 161. № 1. P. 23.
25. *Мареццев В.С., Градюшко А.Т., Ермакова В.Д., Линский В.А., Черкашин М.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 9. С. 1249.

26. Лучина В.Г., Хамчуков Ю.Д., Маревцев В.С., Любимов А.В., Градюшко А.Т., Черкашин М.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 10. С. 2255.
27. Glebov E.M., Vorobyev D.Yu., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Metelitsa A.V., Voloshin N.A., Minkin V.I., Micheau J.C. // Chem. Phys. 2006. V. 323. № 2–3. P. 490.
28. Marevtsev V.S., Zaichenko N.L. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 1997. V. 104. № 1–3. P. 197.
29. Lee I.-J. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 1999. V. 124. № 3. P. 141.
30. Волошин Н.А., Метелица А.В., Мишо Ж.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 9. С. 1929.
31. Metelitsa A.V., Micheau J.C., Besugliy S.O., Gaeva E.B., Voloshin N.A., Voloshina E.N., Samat A., Minkin V.I. // Intern. J. Photoenergy. 2004. V. 6. № 4. P. 199.
32. Королев В.В., Плюснин В.Ф., Бажин Н.М. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 2440.
33. Kurien K.C. // J. Chem. Soc. B. 1971. P. 2081.
34. Королев В.В., Грицан Н.П., Бажин Н.М. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 6. С. 730.
35. Takahashi H., Yoda K., Isaka H., Ohzeki T., Sakaino Y. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 140. № 1. P. 90.
36. Delbaere S., Bochu C., Azaroual N., Buntinx G., Vermeersch G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1997. № 8. P. 1499.
37. Perrier A., Perpete E.A., Wathelet V., Jacquemin D. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 46. P. 13004.
38. Burdzinski G.T., Middleton C.T., Gustafson T.L., Platz M.S. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 46. P. 14804.
39. Грицан Н.П. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 12. С. 1218.
40. Maurel F., Aubard A., Millie P., Dognon J.P., Rajzman M., Guglielmetti R., Samat A. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 14. P. 4759.