

ФОТОХИМИЯ  
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК (535.21 + 541.14 + 541.61) : 556.33

ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ОТСУТСТВИЯ *транс–цис*-ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ  
РИДИМЕРОВ МЕТИЛОРАНЖА В ВОДНОЙ СРЕДЕ  
И В КОМПЛЕКСАХ ВКЛЮЧЕНИЯ

© 2019 г. Ю. А. Михеев<sup>а,\*</sup>, Ю. А. Ершов<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва, Россия

<sup>б</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

\*e-mail: mik@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 17.12.2018 г.

После доработки 17.12.2018 г.

Принята к публикации 15.01.2019 г.

Проведен анализ данных по лазерному ультравысокоскоростному зондированию фотоиндуцированных состояний метилоранжа в водной среде и в комплексах с циклодекстринами, а также *транс*-аминоазобензола в этаноле, полученных методами ультрабыстрых транзитных линз (UTL) и транзитной абсорбционной спектроскопии (TAS). В основу анализа положена концепция ридимерного строения азокрасителей в их основном состоянии, причем аминоазобензол рассматривается как референтное соединение. Показано, что несоответствие, существующее между UTL-, TAS-сигналами ридимеров метилоранжа и UTL-, TAS-сигналами ридимеров аминоазобензола, обусловлено неспособностью ридимеров метилоранжа к *транс–цис*-фотоизомеризации в водной среде и в комплексах включения, протекающей вследствие диссоциации ридимеров аминоазобензола в этаноле на мономеры. Один из мономеров, обладающий двумя катионами фениламинильного типа и VIS-поглощением в интервале длин волн 500–750 нм, превращается в *цис*-изомер. В отличие от этого фотодиссоциация ридимеров метилоранжа на мономеры не приводит к образованию *цис*-изомеров. Причины такого различия – иммобилизация и ограниченная подвижность ридимеров метилоранжа в аквакапсулах и нанополостях циклодекстринов.

**Ключевые слова:** метилоранж, аминоазобензол, ридимеры, фотодиссоциация ридимеров, *транс–цис*-изомеризация, UTL- и TA-спектроскопия, циклодекстрины, соединения включения, гидрофобная гидратация, аквакапсулы

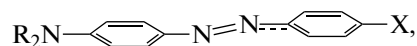
DOI: 10.1134/S0044453719090152

В работах [1–5] установлено, что простые красители на основе аминоазобензола в основном состоянии являются ридберговскими димерами (ридимерами). Межмономерная связь в ридимерах – ковалентная связь нового типа – образуется в результате спаривания электронов, промотированных с *sp*<sup>2</sup>-орбиталей атомов N азогрупп на ридберговские 3s-орбитали азогрупп. При этом характерная для азокрасителей цветность связана не с их хиноидными мономерами, как полагали до этого более 100 лет, а с принадлежащими ридимерам катионами фениламинильного типа (CPhAT).

На основе работ [1–5] дана новая трактовка экспериментальных данных по фотохимии аминоазобензольных красителей. Так, в [6] объяснены резонансные рамановские спектры ридимеров аминоазобензола (AAB<sub>2</sub>), а в [7, 8] раскрыта природа транзитных состояний AAB<sub>2</sub>, установ-

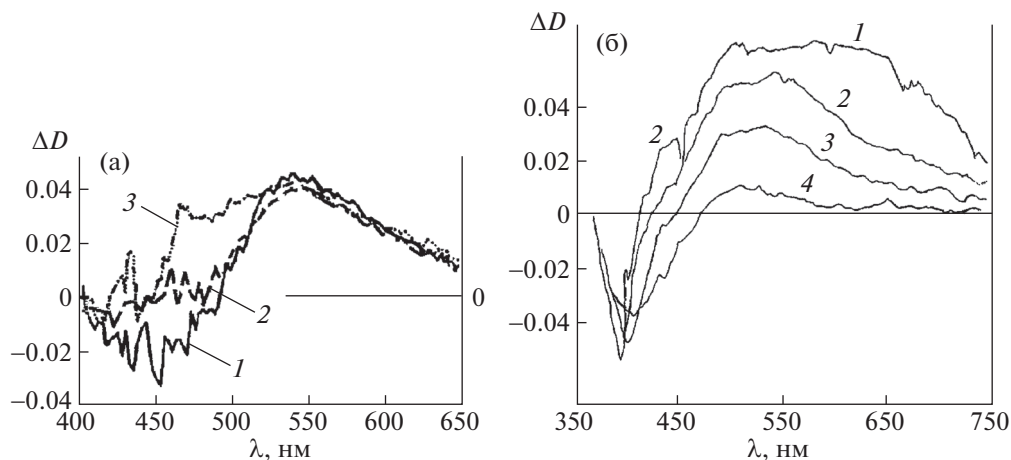
ленных в [9, 10] методами UTL и TAS, и раскрыт механизм *транс–цис*-фотоизомеризации.

В настоящей работе новая трактовка UTL- и TAS-сигналов AAB<sub>2</sub> [7, 8] положена в основу анализа UTL- и TAS-сигналов метилоранжа (MOD), приведенных в работе [11]. Показано, что эти сигналы тоже обусловлены ридимерами MOD<sub>2</sub>, но не традиционно постулируемыми мономерами строения



где R = CH<sub>3</sub>, X = SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Результаты проведенного анализа позволяют также сделать заключение о неспособности находящихся в воде ридимеров MOD<sub>2</sub> вступать в *транс–цис*-изомеризацию, в отличие от AAB<sub>2</sub> в этаноле.



**Рис. 1.** Сигналы TAS метилового оранжевого красителя в воде (а) и аминоктобензола в этаноле (б) при концентрациях 0.3 ммоль/л в присутствии  $\gamma$ -CD концентрацией: 1 – 0, 2 – 0.3, 3 – 1.0 ммоль/л (а), и без  $\gamma$ -CD (б). Время задержки зондового пучка, пс: 1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 1.0, 4 – 5.0 (б). По данным [9–11].

### УЛЬТРАБЫСТРЫЕ UTL- И TAS-МЕТОДЫ

Авторы [9–11] использовали ультрабыстрые UTL- и TAS-методы с целью уточнения механизма фотопроецессов *транс–цис*-изомеризации *t*-AAB (в этаноле и гептанолe) и MOD (в водной среде и в комплексах с циклодекстринами). При этом они традиционно исходили из представления о мономерном строении аминоктобензолевых красителей. Между тем, транзитные VIS-спектры и UTL-сигналы от MOD и AAB имеют отличия, объяснимые только в рамках ридимерной концепции.

#### Метод ультрабыстрой транзитной абсорбционной спектроскопии (TAS)

Для регистрации TAS-спектров MOD<sub>2</sub> и AAB<sub>2</sub> использовали импульсную лазерную установку, генерирующую излучение с длиной волны  $\lambda = 800$  нм и частотой повторения импульсов 1000 Гц [9–11]. Это излучение расщепляли на два пучка, один из которых после преобразования с удвоением частоты в видимый (VIS) свет ( $\lambda_{\text{ex}} = 400$  нм) использовали в качестве пучка фотовозбуждения (pump beam) ридимеров (мощность этого пучка составляла менее 200 мкДж). Другой пучок после преобразования в континуум белого света использовали в качестве зондового (probe) пучка, ориентированного под малым углом к пучку возбуждения и фокусированного в ту же точку в кювете с образцом, что и пучок возбуждения. Импульсы зондового пучка генерировали через определенное время задержки, причем малую его часть отделяли в канал сравнения. Облучаемые растворы красителей (концентрация 0.3 ммоль/л) пропускали через проточную кварцевую кювету с оптическим путем 0.5 мм.

Авторы [11] предполагали, что в воде фотовозбужденные молекулы MOD претерпевают *транс–цис*-изомеризацию, наличие которой установили для AAB<sub>2</sub> [9, 10] (механизм фотоизомеризации AAB<sub>2</sub> дан в [7, 8]). В этой связи они поставили задачу исследовать характер изменения транзитных сигналов комплексов предполагаемых молекул MOD с циклодекстринами (CD) в стерических затрудненных условиях для *транс–цис*-изомеризации.

#### TAS-сигналы MOD<sub>2</sub> в воде и комплексах включения

Для получения комплексов включения использовали  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстрины, молекулы которых построены из шести, семи и восьми глюкопиранозных единиц соответственно [11, 12]. Эти молекулы имеют форму усеченных конусов высотой 7.8 Å с внешней гидрофильной поверхностью и отличаются размерами внутримолекулярных полостей, имеющих гидрофобную поверхность и диаметры у основания соответственно 5.7, 7.8 и 9.5 Å [12]. Желая получить комплексы в соотношении CD/MOD-молекулы = 1 : 1 и 2 : 1, авторы [11] использовали CD-концентрации 0.3 и 1.0 ммоль/л соответственно. По их мнению, высокая концентрация CD обеспечивает образование преимущественно комплексов 2 : 1, в которых молекулы MOD будут закапсулированы с обоих концов и получат наиболее сильное стеснение. В [11] не сообщено о спектрах TAS для комплексов с  $\alpha$ - и  $\beta$ -CD. В то же время было обнаружено изменение TAS-спектров у комплексов MOD<sub>2</sub> с  $\gamma$ -CD относительно спектров MOD<sub>2</sub> в водном растворе без  $\gamma$ -CD. Наблюдавшиеся в [11] для нулевого времени задержки спектры TAS приведены на рис. 1а.

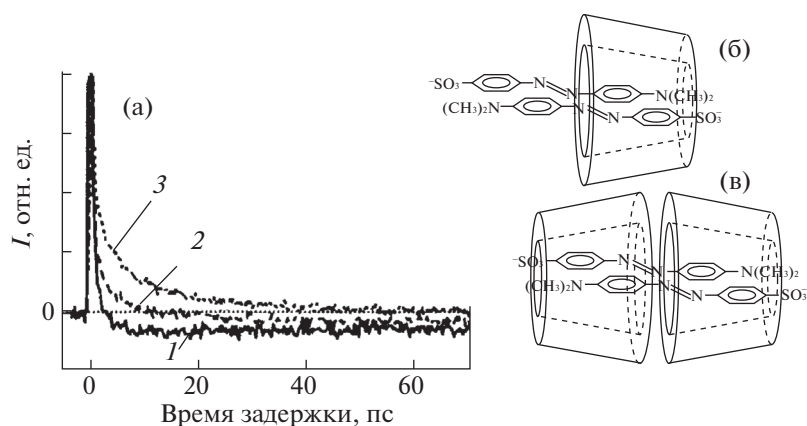


Рис. 2. Сигналы UTL метилоранжа (а) в водной среде при концентрации 0.3 ммоль/л и различной концентрации  $\gamma$ -CD: 1 – 0, 2 – 0.3, 3 – 10 ммоль/л; б и в – модели комплексов включения в работе [11].

На рис. 1а кривая 1 характеризует TAS-спектр  $\text{MOD}_2$  в воде без  $\gamma$ -CD, кривая 2 – спектр совместного раствора  $\text{MOD}_2$  с  $\gamma$ -CD при концентрациях 0.3 ммоль/л, кривая 3 – спектр раствора с содержанием 0.3 ммоль/л  $\text{MOD}_2$  и 10 ммоль/л  $\gamma$ -CD. Авторы [11] ограничились данными рис. 1а, уделив основное внимание UTL-исследованиям (данные UTL рассмотрены ниже).

При описании TAS-спектров комплексов включения (рис. 1а, спектры 2, 3) принято [11], что в относительно крупные полости  $\gamma$ -CD инклюдируются две молекулы MOD, претерпевающая агрегацию с параллельной укладкой. При этом в комплексах “1 : 2” димеры MOD-молекул фиксируются с одного конца (рис. 2б). Этим комплексам приписаны транзитный спектр 2 (рис. 1а) и низкая скорость *транс-цис*-изомеризации [11]. В комплексах “2 : 2” (рис. 2в), согласно [11], димеры MOD капсулируются с двух концов. Этим комплексам приписаны спектр 3 (рис. 1а) и практическое отсутствие *транс-цис*-изомеризации.

Следует отметить, что, в соответствии с новыми фактами [1–8], основным состоянием метилоранжа, как и других производных аминоазобензола, являются ридимеры. Далее будет показано, что спектры 2 и 3 на рис. 1а соответствуют транзитным фотовозбужденным состояниям, возникающим при наличии двух ридимеров  $\text{MOD}_2$ , включенных в полость  $\gamma$ -CD.

Что касается ридимеров  $\text{AAB}_2$ , то их TAS-сигналы, полученные для этанольного раствора в кинетическом (time-resolved) варианте в работах [9, 10], приведены на рис. 1б. Они получили свое объяснение в рамках ридимерной концепции в [7, 8] и будут использованы как референтные спектры при обсуждении данных по  $\text{MOD}_2$ .

### Метод ультрабыстрых транзитных линз (UTL)

Метод UTL служит для определения динамики молекул растворителя и растворенного соединения по транзитному неоднородному изменению показателя преломления ( $n$ ) среды. Такое транзитное изменение  $n$  относительно  $n_0$  возникает в условиях фотовозбуждения растворенных молекул сфокусированным пучком света в результате безызлучательной конверсии энергии возбуждения. В [10, 11] использовали лазерную установку, генерирующую импульсы возбуждения и импульсы зондирования с одинаковой поляризацией электрического вектора. Импульсы зондирования (probe), имеющие  $\lambda_p = 800$  нм и частоту повторения 76 МГц, направляли через линию оптической задержки коллинеарно с импульсами возбуждения ( $\lambda_{ex} = 400$  нм, частота повторения 1.1 МГц, мощность менее 200 пДж/импульс) и фокусировали оба пучка излучения на ячейку с образцом выпуклой линзой с  $f = 50$  мм. Определяли изменение интенсивности излучения в центральном сечении зондового луча. Центральное сечение выделяли, пропуская зондовый луч через расположенный на удалении от образца фильтр, снабженный “булавочным отверстием” (pinhole).

### UTL-сигналы от ридимеров $\text{MOD}_2$

Импульсное возбуждение  $\text{MOD}_2$  [11] и  $\text{AAB}_2$  [10] вызывает мгновенный рост интенсивности зондового излучения вследствие мгновенного роста показателя преломления, связанного с оптическим эффектом Керра (ОКЕ,  $n_{\text{ОКЕ}} - n_0 > 0$ ). Эффект ОКЕ имеет место и в чистых растворителях вследствие мгновенного отклика электронов среды на световое воздействие и появления транзитной линзы с положительным фокусом. Спад интенсивности ОКЕ-сигнала наступает практически при нулевом времени задержки зондового

пучка. На его спадающую ветвь налагается индуцированное фотовозбуждением ослабление интенсивности зондового импульса за счет появления дефокусирующей транзитной UTL-линзы с отрицательным фокусом. Появление такой линзы связывают с безызлучательной конверсией энергии возбуждения в колебательно возбужденное основное электронное состояние с последующей передачей конвертированной энергии молекулам среды, в результате чего происходит снижение показателя преломления ( $n_0 - n > 0$ ).

На рис. 2а приведены транзитные UTL-сигналы [11] для водных растворов MOD<sub>2</sub> (кривая 1), а также для комплексов включения MOD<sub>2</sub> в  $\gamma$ -CD при концентрациях 0.3 ммоль/л обоих компонентов (кривая 2) и при концентрациях 0.3 ммоль/л у MOD<sub>2</sub> и 10 ммоль/л у  $\gamma$ -CD (кривая 3). Расчетный анализ кривой 2, проведенный с разделением сигналов ОКЕ и UTL [11], показал, что наблюдаемый вслед за ОКЕ спад сигнала UTL соответствует сумме двух экспоненциальных кривых [10, табл. 1]. Одна из этих кривых имеет характеристическое время  $\tau_1 = 0.6-0.9$  пс, другая  $-\tau_2 = 8-13$  пс. Время  $\tau_1$  приписали конверсии энергии исходного возбужденного состояния (трактуемого как  $S_2$ ) молекулы *t*-MOD в энергию колебательно-возбужденного состояния ( $S_2 \rightsquigarrow S_0^v$ ), а  $\tau_2$  — колебательной релаксации  $S_0^v \rightsquigarrow S_0$ .

Сходные компоненты UTL-сигналов с такими же значениями констант  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  были установлены для комплексов включения в растворах с концентрацией 0.3 ммоль/л *t*-MOD (в расчете на молекулы), содержащих 0.3 ммоль/л  $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD и 10 ммоль/л  $\beta$ -CD. Всем этим комплексам был приписан состав 1 : 1.

Для UTL-сигналов от комплексов предполагаемых молекул *t*-MOD с  $\gamma$ -CD при концентрациях 0.3 ммоль/л *t*-MOD и 0.3 ммоль/л  $\gamma$ -CD авторы получили примерно такие же кинетические константы ( $\tau_1 = 0.6-1.2$  пс,  $\tau_2 = 6-12$  пс). Однако, учитывая, что при указанных молярных концентрациях константа комплексообразования в равновесии "*t*-MOD +  $\gamma$ -CD  $\leftrightarrow$  (*t*-MOD,  $\gamma$ -CD)" на четыре порядка больше, чем при таких же концентрациях *t*-MOD с  $\alpha$ - и  $\beta$ -CD, авторы [11] приняли, что комплексы с  $\gamma$ -CD включают две молекулы *t*-MOD в виде димеров (1 : 2), капсулируемых с одного конца (рис. 2б). Для концентраций 0.3 ммоль/л *t*-MOD и 10 ммоль/л  $\gamma$ -CD спад UTL-сигналов был более длительным, с  $\tau_1 = 1.1-2.1$  пс,  $\tau_2 = 13-17$  пс. Это было объяснено капсулированием димеров *t*-MOD с двух концов (2 : 2) (рис. 2в).

Следует отметить, что UTL-сигнал находящихся в воде предполагаемых свободных молекул MOD снижается в область отрицательных значений при  $\sim 2.5$  пс (рис. 2, кривая 1), после чего

очень медленно возвращается к нулю. Это свойство характерно также для комплексов с  $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD (1 : 1), и авторы связали его с образованием *цис*-формы MOD, предположив для нее более низкий показатель преломления относительно *транс*-формы MOD.

#### Транзитные UTL- и TAS-сигналы ридимеров AAB<sub>2</sub>

Ридимеры AAB<sub>2</sub> в среде этанола и гептанола исследовали с помощью описанных выше установок [9, 10]. При этом оказалось, что полученная для AAB<sub>2</sub> картина отличается от картины с MOD<sub>2</sub> числом экспоненциальных компонент в UTL-, TAS-сигналах и значениями кинетических констант.

Расчетное разделение наблюдавшихся ОКЕ- и UTL-сигналов показало [10], что для спиртовых растворов AAB<sub>2</sub> характерно наличие трех кинетических компонент в UTL-сигнале. Соответствующие им константы 0.3, 0.7 и 2 пс были вычислены с учетом эффекта снижения интенсивности сигнала UTL в области отрицательных значений на длительное время. Такое снижение, как и в случае с MOD<sub>2</sub>, было приписано образованию *цис*-формы молекул AAB.

Что касается TAS-сигналов AAB<sub>2</sub> в работах [9, 10], то они практически одинаковы для обоих спиртов. На рис. 1б приведены транзитные TAS-спектры для растворов в этаноле, полученные в [9] при временах задержки импульсов зондирующих лучей 0.1, 0.5, 1.0 и 5.0 пс. Здесь спектр 1 имеет широкую полосу TAS в области 410–750 нм и относительно долгоживущую полосу отбеливания (bleach) в области поглощения AAB<sub>2</sub> при 370–410 нм (ее возвратная эволюция соответствует моноэкспоненциальной функции с характеристическим временем  $\tau = 15$  пс).

Спад интенсивности TAS в интервале  $\lambda = 600-725$  нм описывается тремя экспонентами [9]. Наиболее быстрая компонента TAS с  $\lambda_{\max} = 625$  нм [9, рис. 4] и  $\tau_1 = 0.2$  пс фактически соответствует компоненте UTL с  $\tau_1 = 0.3$  пс [10]. Эта компонента в области 500–600 нм практически не определяется. Она отсутствует и в TAS-спектрах MOD<sub>2</sub> работы [11] (рис. 1а, кривые 1–3). Относящиеся к AAB<sub>2</sub> две другие TAS-компоненты охватывают одну и ту же спектральную область 410–750 нм и имеют один общий максимум 525 нм [9, рис. 4] (рис. 1б). Они спадают медленнее, характеризуются константами  $\tau_2 = 0.6$  пс и  $\tau_3 = 1.9$  пс и, несмотря на почти трехкратное различие констант, их спектры TAS имеют одинаковую форму, не меняющуюся в ходе их исчезновения. В конце TAS-эволюции наблюдается спектр раствора, обедненного AAB<sub>2</sub> и обогащенного *цис*-

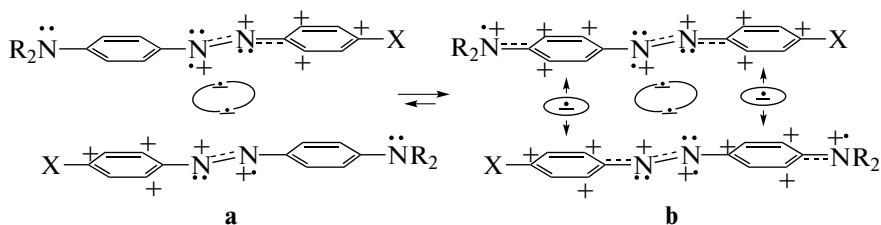


Схема 1

формой ААВ. Регенерация *t*-ААВ достигает ~75%, тогда как ~25% превращается в *c*-ААВ [9].

Что касается быстрой транзитной ТАС-компоненты ААВ<sub>2</sub> (0.2 пс в области спектра 600–750 нм), то авторы [9] приписывают ее процессу конверсии энергии возбужденных молекул с  $S_2$ -уровня ( $\pi, \pi^*$ -состояние) на  $S_1$ -уровень (“ $n, \pi^*$ -состояние”). Наличие двух компонент спада, идущих в спектральной области 410–750 нм с  $\tau_2 = 0.6$  пс и  $\tau_3 = 1.9$  пс и имеющих одинаковую форму спектров, они связывают с существованием двух разных путей спада “ $n, \pi^*$ -состояния” в основном  $S_0$ -состояние молекул *t*-ААВ.

Очевидно, что описание механизма конверсии энергии возбуждения с  $S_2$ -уровня, данное в [9] для мнимых молекул *t*-ААВ (а реально ридимеров ААВ<sub>2</sub> [1–8]), не согласуется с числом компонент в UTL-сигналах [11] предполагаемых молекул MOD (а реально ридимеров MOD<sub>2</sub> [2]) и способом объяснения их природы.

#### Фотопревращения ридимеров ААВ<sub>2</sub> и MOD<sub>2</sub>

Процессу фотоизомеризации ААВ предшествует диссоциация ААВ<sub>2</sub> на мономеры [7, 8]. Этому следует ожидать и для MOD<sub>2</sub> как естественного свойства фотовозбужденных ридимеров. Рассмотрим в краткой форме механизм фотолиза ААВ<sub>2</sub> [7, 8], принимаемый в качестве референтного образца.

#### Фотоизомеризация ридимеров ААВ<sub>2</sub>

Для фотопревращения аминокрасителей наиболее значимы *e*-конфигурации [7, 8]:

В схеме 1 символы R, X обозначают Н в ААВ<sub>2</sub>, точки под атомами N обозначают электроны на  $sp^2$ -орбиталях, а точки над N – электроны на  $p_z$ -орбиталях. Между азогруппами мономеров показаны ридберговские ковалентные связи из двух электронов, промотированных с  $sp^2$ -орбиталей азогрупп на  $R_{3s}$ -орбитали ( $R_{3s}$ – $R_{3s}$ -связи). В каждом мономере  $sp^2$ -орбиталь, потерявшая электрон, наделяет свой атом N положительным зарядом. На  $p_z$ -орбиталь этого атома N стягивается

электрон с  $p_z$ -орбитали соседнего атома N. Данная ситуация имеет место в каждом мономере ридимера. Потерявшие  $sp^2$ -электроны атомы N мономеров индуцируют положительные заряды на  $p_z$ -орбиталях соседних атомов N, которые поляризуют электронные  $p_z$ -системы в сопряженных кольцах с образованием катионов фениламинильного типа (CphAT).

Ридимеры (1b) в схеме 1 образуются вследствие того, что атомы азота аминных групп отдадут по электрону в соседние фениленовые кольца, которые становятся донорами электронов для CPhAT ( $\text{Ph}^+\text{N}^+$ ) в противоположащих мономерах. В итоге связь между мономерами в ридимере усиливается, и возникают наиболее устойчивые *e*-таутомеры (1b). В них между противоположающимися катионами обоих мономеров существуют одноэлектронные связи [3–8], фиксирующие четыре катиона фениламинильного типа с интенсивной полосой поглощения. В ААВ<sub>2</sub> такая полоса захватывает область 330–420 нм ( $\lambda_{\text{max}} \sim 382$  нм, растворитель ацетонитрил [6]). У растворенных в воде ридимеров MOD<sub>2</sub>, содержащих группы  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и  $\text{SO}_3^-$  в фенильных кольцах, такая полоса смещена в область 360–525 нм,  $\lambda_{\text{max}} \sim 463$  нм [2].

Из изложенного выше следует, что импульсное лазерное излучение с  $\lambda_{\text{ex}} = 400$  нм [9–11] должно взаимодействовать преимущественно с *e*-таутомером (1b), создавая франк-кондоновские (ФК) состояния (полное описание в [7, 8]):

здесь R = Н. Схема 2 отражает процесс расщепления ридимера (2b) с образованием неординаковых ФК-пар мономеров ( $2c_{\text{ФК}}$ ) и ( $2d_{\text{ФК}}$ ) примерно в равных количествах. При этом гомогенная пара ( $2c_{\text{ФК}}$ ) является результатом того, что разрыв  $R_{3s}$ – $R_{3s}$ -связи фотовозбужденного ридимера (2b) приводит к возвращению освободившихся электронов на  $sp^2$ -орбитали атомов N обоих мономеров. Эта пара является промежуточным ФК-состоянием, ее последующее превращение рассмотрено ниже.

Образование гетерогенной пары (2d) связано с тем, что только одна  $R_{3s}^*$ -орбиталь разорванной при фотолизе  $R_{3s}$ – $R_{3s}$ -связи возвращает электрон

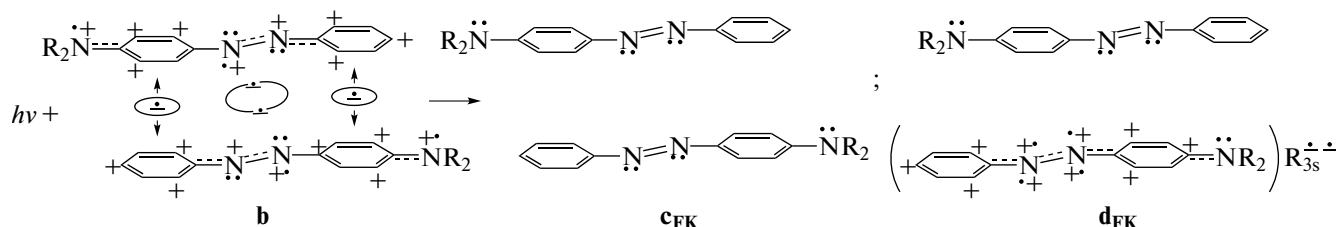


Схема 2

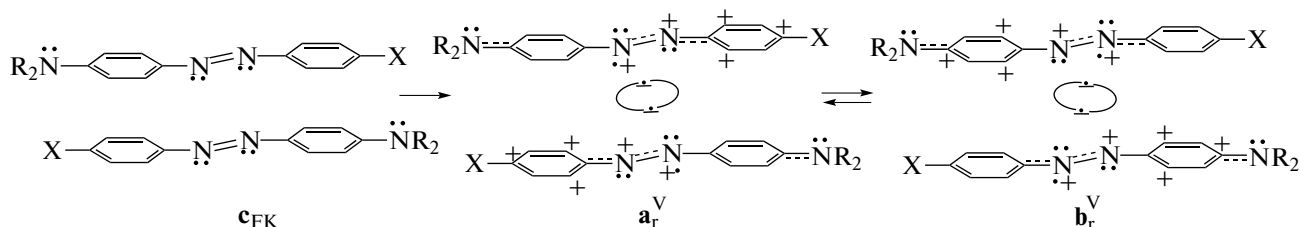


Схема 3

на  $sp^2$ -орбиталь атома N. Вторая одноэлектронная  $R_{3s}^{\bullet}$ -орбиталь захватывает электрон из одноэлектронной связи ридимера (2b). В итоге появляется пара ( $2d_{FK}$ ), состоящая из мономера *t*-AAB и поляризованного мономера с двумя катионами фениламинильного типа и с сильно ослабленной связью  $N_{\bullet+}^+ - N_{\bullet+}^+$  в азогруппе. Заряды поляризованного мономера уравниваются двумя отрицательными зарядами электронов, находящимися на ридберговской орбитали  $R_{3s}^{\bullet}$ .

Вступать в *транс-цис*-изомеризацию способны только поляризованные мономеры из пары ( $2d_{FK}$ ), но не электронейтральные мономеры *t*-AAB (в парах  $2c_{FK}$  и  $2d_{FK}$ ) с прочной двойной связью N=N. Поляризованные мономеры содержат группу  $N_{\bullet+}^+ - N_{\bullet+}^+$  и ослабленную азосвязь в сочетании с сильным кулоновским отталкиванием положительно заряженных атомов азота. Именно их изомеризацией объясняют наличие субпикосекундных сигналов TAS (с  $\tau_1 = 0.2$  пс [7]) и UTL (с  $\tau_1 = 0.3$  пс [8]) и тот факт [7, 8], что доля образующихся молекул *цис*-изомеров (*c*-AAB) составляет, согласно [9, 10], всего ~25% от числа всех мономеров, входящих в AAB<sub>2</sub>. Остальные 75% мономеров рекомбинируют в AAB<sub>2</sub> [7, 8].

*Превращение FK-гомогенных пар AAB<sub>2</sub>*

FK-пары из неполяризованных мономеров ( $2c_{FK}$ ) превращаются в FK-ридимеры с транзитной полосой при  $\lambda_{max} = 525$  нм по схеме [7, 8]:

(X, R = H у AAB<sub>2</sub>). В схеме 3 каждый мономер в  $c_{FK}$ -паре отдает на создание межмономерной связи по электрону, промотированному на ридберговскую орбиталь. Образующиеся при этом FK-ридимеры  $a_r^V$  и  $b_r^V$  несут на себе бинарные резонаторы из катионов  $XP\hbar^+N_{\bullet\bullet}^+$  ( $3a_r^V$ ) и  $R_2N^{\bullet\bullet}P\hbar^+N_{\bullet\bullet}^+$  ( $3b_r^V$ ).

В каждой паре таких резонаторов происходит расщепление  $\pi^*$ -уровней одиночных резонаторов (механизм Симпсона), и это приводит к появлению суммарной широкой транзитной полосы VIS-поглощения в области 500–750 нм с  $\lambda_{max} \sim 525$  нм (рис. 1б, кривые 2, 3) [7, 8]. В момент своего образования ридимеры ( $3a_r^V$ )  $\leftrightarrow$  ( $3b_r^V$ ) имеют некоторый избыток колебательной энергии. Сначала этот избыток достаточно высок (“горячее колебательное состояние”), и стадию исчезновения TAS-сигнала с константой  $\tau_2 = 0.6$  пс “горячих” структур ( $3a_r^V$ )  $\leftrightarrow$  ( $3b_r^V$ ) связывают [7, 8] с их переходом в основное электронное, но термически неравновесное ( $1a_T$ ) состояние 1a в схеме 1. Такому переходу соответствует UTL-сигнал с  $\tau_2 = 0.7$  пс [10].

Снижение степени колебательного возбуждения релаксирующих структур ( $3a_r^V$ )  $\leftrightarrow$  ( $3b_r^V$ ) приводит к более медленной стадии (в TAS  $\tau_3 = 1.9$  пс [7], в UTL  $\tau_3 = 2.0$  пс) их перехода в основное неравновесное электронное состояние ( $1a_T$ ). После этого происходит релаксация структур типа ( $1a_T$ ) в состояние равновесия ( $1a_T \rightarrow 1a \rightarrow 1b$ ) с восстановлением исходных ридимеров AAB<sub>2</sub> (схема 1).



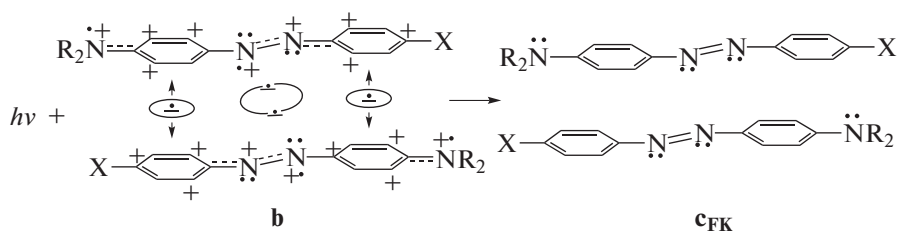


Схема 4

#### Сходные стадии фотопревращений $MOD_2$ и $AAB_2$

Из изложенного выше следует, что в актах фотовозбуждения  $MOD_2$  должны участвовать наиболее устойчивые ридимеры типа (2b), причем их возбужденные  $e$ -конфигурации должны завершиться расщеплением как в случае  $AAB_2$  [7, 8]:

В схеме 4 FK-состояние – гомогенная пара ( $4c_{FK}$ ). В ней не приведены FK-гетерогенные пары типа ( $2d_{FK}$ ), так как среди TAS-сигналов  $MOD_2$  [11] в интервале длин волн 550–650 нм нет полосы поглощения с  $\lambda_{max} = 625$  нм (рис. 1а, кривые 1–3), характерной для поляризованных мономеров с ослабленной связью  $N_{+}^{\bullet} - N_{+}^{\bullet}$  (рис. 1б, кривая 1). В суммарных UTL-сигналах  $MOD_2$  [11] тоже отсутствует высокоскоростная компонента, которая могла бы свидетельствовать в пользу *транс*–*цис*-изомеризации.

Вместе с тем, TAS-сигналы  $MOD_2$  (рис. 1а, кривые 1–3), содержат транзитную полосу с  $\lambda_{max} = 535$  нм, которая почти дублирует транзитные сигналы ридимеров  $AAB_2$  (рис. 1б, спектры 2, 3). На этом основании естественно предполагать, что транзитные ридимеры  $MOD_2$  должны появляться в соответствии со схемой 4. Следует также отметить, что TAS-сигнал 1 на рис. 1а включает в себя не только транзитную VIS-полосу с  $\lambda_{max} = 535$  нм, как у  $AAB_2$  (рис. 1б, спектры 2, 3), но одновременно и полосу отбеливания (bleaching) исходного ридимера (область 400–500 нм) в соответствии со схемой 4, общей для обоих красителей. Таким образом, имеется определенное качественное сходство превращений обоих красителей, за исключением факта отсутствия *транс*–*цис*-изомеризации у  $MOD_2$ .

#### Особенности фотопревращений $MOD_2$

Сопоставление данных [9, 10] и [11] показало, что находящийся в водной среде краситель  $MOD_2$  не обладает UTL- и TAS-сигналами поляризованных мономеров с ослабленной азогруппой  $N_{+}^{\bullet} - N_{+}^{\bullet}$ , необходимой для *транс*–*цис*-изомеризации [7, 8]. При этом практическое совпадение кинетических констант UTL-сигналов ( $\tau_1 = 0.6$ –

0.9 пс и  $\tau_2 = 8$ –13 пс) от ридимеров  $MOD_2$ , находящихся в воде без CD и в комплексах включения с  $\alpha$ -CD и  $\beta$ -CD (CD/ $MOD_2 = 1 : 1$  [11]), свидетельствует о том, что в этих системах действуют механизмы расщепления ридимеров  $MOD_2$  по схеме 4 и механизмы регенерации исходных ридимеров по схеме 3.

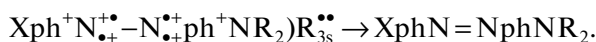
Отметим, что в экспериментах [11] соотношение исходных компонентов не соответствует молекулярным комплексам состава 1 : 1, так как ридимерная концентрация в 2 раза меньше молекулярной. В связи с этим возникает неопределенность: реально в растворе могут находиться как комплексы CD/ $MOD_2 = 1 : 1$ , так и  $MOD_2$  вне CD. Вместе с тем, отмеченный выше факт совпадения кинетических констант UTL-сигналов свидетельствует о том, что ридимеры  $MOD_2$  в воде испытывают примерно такую же стерическую стесненность, как и в комплексах с  $\alpha$ -CD и  $\beta$ -CD. В то же время установленные в [11] значительные отличия UTL- и TAS-сигналов у комплексов  $MOD_2$  с  $\gamma$ -CD свидетельствуют о наличии в этих комплексах структурных особенностей, которые были отмечены [11], но не получили адекватного объяснения.

#### Причины отсутствия *транс*–*цис*-изомеризации у $MOD_2$

Как изложено выше, степень стесненности  $MOD_2$  в водной фазе примерно соответствует таковой в нанополостях  $\alpha$ - и  $\beta$ -CD. Это можно объяснить гидрофобностью ридимеров. В противном случае не было бы движущих сил для образования комплексов включения. Определенная степень гидрофобности придает ридимерам  $MOD_2$  способность не только инклюдироваться в гидрофобные полости циклодекстринов [11], но и образовывать кластеры в нейтральной воде [2]. Дело в том, что растворение (в той или иной степени) гидрофобных молекул (в данном случае  $MOD_2$ ) в воде идет с формированием вокруг них супрамолекулярных аквакапсул, прочность которых превышает прочность сетки из водородных связей [13, 14]. При этом в  $MOD_2$  электроны азогрупп, находящиеся на 3s-ридберговских орбиталях, не

только образуют ридберговские связи  $R_{3s}-R_{3s}$ , но также имеют некоторую вероятность пребывания в зоне третьих пучностей  $3s$ -орбиталей азогрупп, выходя за пределы молекулярного каркаса. Они не только компенсируют положительные заряды ридимеров, но также способны взаимодействовать с молекулами воды, увеличивая прочность аквакапсулы. При этом действующее между аквакапсулой и иммобилизованным ридимером давление вызывает уменьшение ван-дер-ваальсовского размера и повышает его потенциал Гиббса.

Согласно [11], кинетические константы релаксации UTL-сигналов, генерируемых ридимерами  $MOD_2$  в аквакапсулах и комплексах  $\alpha$ - и  $\beta$ -CD (1 : 1, молекулы), практически одинаковы. Они отражают условия иммобилизации и стерического стеснения, исключая динамику фенильных колец, необходимую для *транс-цис*-изомеризации. Вследствие этого FK-пара ( $2d_{FK}$ ) способна превратиться только в FK-пару ( $2c_{FK}$ ) за счет рекомбинации обоих электронов орбитали  $R_{3s}^{**}$  с положительными зарядами обеих  $sp^2$ -орбиталей азогруппы. Одновременно исчезают оба CPhAT:



Следует также отметить, что схема 4 образования фотовозбужденного FK-состояния  $MOD_2$  исключает рассмотренный ранее [4] вариант с хиноидной структурой фотовозбужденного  $MOD_2$ .

#### Структура и фотопревращения комплексов $\gamma$ -CD + $MOD_2$

Для понимания механизма фотопревращения комплексов  $\gamma$ -CD +  $MOD_2$  важно, что их сигналы TAS (рис. 1а, кривые 2, 3) не содержат полосы отбеливания (bleaching), характерной для сигнала TAS ридимеров  $MOD_2$  в воде (рис. 1а, кривая 1). Сама полоса отбеливания является результатом вычитания спектра раствора  $MOD_2$ , зафиксированного зондирующим пучком перед фотовозбуждением, из транзитного спектра, полученного после фотовозбуждения. И ее наличие у  $MOD_2$  в воде свидетельствует о том, что фотовозбуждение ридимеров  $MOD_2$  создает мономерные FK-пары, обладающие слабым поглощением VIS-света в VIS-полосе ридимеров (схемы 3, 4).

Отсутствие полосы отбеливания у комплексов  $\gamma$ -CD +  $MOD_2$  (рис. 1а, кривые 2, 3) можно объяснить взаимным наложением двух явлений, связанных с фотовозбуждением комплексов. Так, разностные спектры зондирующих пучков отражают: 1) образование FK-пар, слабо поглощающих свет в VIS-полосе ридимера b, (схемы 3, 4); 2) появление другого ридимера  $MOD_2$ , имевшего в

$\gamma$ -CD до возбуждения измененную структуру, не поглощающую свет с  $\lambda_{ex} = 400$  нм. Другими словами, следует учитывать факт образования комплексов  $\gamma$ -CD + 2 $MOD_2$  и 2  $\gamma$ -CD + 2 $MOD_2$ . Это можно ожидать в связи с тем, что константы связи для комплексов с  $\gamma$ -CD ( $\lg K = 7.26$  в расчете на молекулы) значительно превосходят таковые для  $\alpha$ -CD ( $\lg K = 3.95$ ) и  $\beta$ -CD ( $\lg K = 3.3$ ) [11].

Следует также отметить, что ван-дер-ваальсовские расстояния между соседними молекулами в кристаллах ароматических соединений равны 3.4 Å, тогда как для образования химических связей между мономерами в топохимических реакциях необходимо, чтобы расстояние ( $d$ ) между ними стало меньше 3 Å [15]. Между тем, ридимеры (1b) уже имеют  $R_{3s}-R_{3s}$ -связь между азогруппами и две одноэлектронные связи между катионами CphAT. Эти связи обеспечивают высокую стабильность ридимеров даже в парообразном состоянии [3], что свидетельствует о наличии в них  $d < 3$  Å и о возможности инклюдирования двух ридимеров в  $\gamma$ -CD.

Вместе с тем для объяснения TAS-сигналов на рис. 1а (кривые 2, 3) необходимо принять, что инклюдирование двух ридимеров  $MOD_2$  в  $\gamma$ -CD приводит к изменению  $e$ -конфигурации одного или обоих ридимеров. Так, в комплексах  $\gamma$ -CD + 2 $MOD_2$  (преобладающих при концентрации  $[\gamma$ -CD] = 0.3 ммоль/л) один из ридимеров, устойчивый в обычном равновесии (1b, схема 1), превращается в менее устойчивый ридимер (1а). Это сочетание представлено (со схематическим очерчением стенок полости) в схеме 5 структурой (5ab):

При концентрации  $[\gamma$ -CD] = 10 ммоль/л пара ридимеров капсулируется с обоих концов (комплексы 2 $\gamma$ -CD + 2 $MOD_2$ , схема 5, af). В этом случае стесненность усиливается, и к образовавшейся структуре (а) присоединяется конформация f, вызванная деформированием  $H_3C-N$ -связей группы  $N(CH_3)_2$ . Эти связи (соответствующая группа  $NR_2$  обозначена звездочкой) стремятся принять пирамидальную форму, характерную для электронной конфигурации азота  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Данная ситуация ведет к потере  $sp^2$ -гибридизации атома N и его сопряжения с фениленовым кольцом. Одновременно исчезает катион CphAT, и на аминный атом N возвращается электрон из одноэлектронной связи.

Представленные на схеме 5 сочетания ридимеров  $MOD_2$  необходимы и достаточны для объяснения происхождения TAS-сигналов на рис. 1а, спектры 2, 3. Дело в том, что ридимерная форма (а) в схеме (5) обладает VIS-поглощением при  $\lambda_{max} = 535$  нм (рис. 1а; 1б, кривые 2, 3), но практически не поглощает света в VIS-полосе ридимеров 1б и соответственно не испытывает фотовоз-



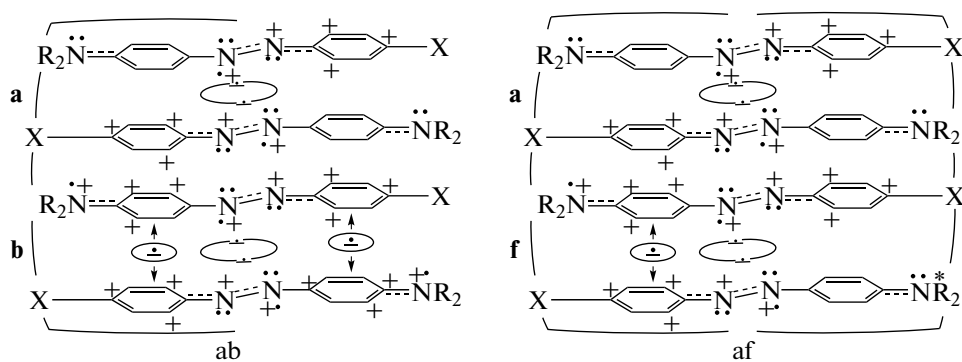


Схема 5

буждения в пучке лазерного света с  $\lambda_{\text{ex}} = 400$  нм. В акты фотовозбуждения вступают только ридимерные формы (b) и (f), несущие на себе четыре и три катиона СрhAT, соответственно.

Согласно изложенному выше, фотопревращение пары (5ab) индуцируется возбуждением ридимера (b) (схема 4) с последующим появлением FK-состояний (схема 3), которые ответственны за широкую полосу VIS-поглощения от 470 до 650 нм с  $\lambda_{\text{max}} = 535$  нм (рис. 1а, кривая 2). При этом, несмотря на исчезновение ридимера (1b), кривая 2 (рис. 1а) не содержит полосы отбеливания. Это можно объяснить тем, что фотовозбуждение ридимера (b) в ридимерной паре (5ab) приводит к образованию колебательно возбужденных FK-состояний, передающих энергию колебаний на соседнюю форму (a) и на капсулу  $\gamma$ -CD. Как видно, получаемая парой (a) энергия достаточна для перевода ее в пару (b). Таким образом, появление новой пары (b), компенсирует исчезновение фотовозбужденной пары (b), тем самым, компенсируя и полосу отбеливания. Одновременно с этим потеря VIS-полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 535$  нм, связанная с исчезновением пары (a), компенсируется появлением такой же полосы, принадлежащей FK-состояниям  $3a_v^+ \leftrightarrow 3b_v^+$  (схема 3).

Все описанные выше трансформации ридимеров (a) повторяются и в ридимерной паре (5af) при действии света с  $\lambda_{\text{ex}} = 400$  нм. Нетрудно показать, что фотовозбуждение ридимерной пары (f), содержащей три катиона СрhAT, тоже ведет к ее расщеплению на FK-пары. При этом энергия возбуждения пары (f) достаточна для изменения электронной конфигурации атома N из состояния  $1s^2 2s^2 2p^3$  в состояние с  $sp^2$ -гибридизацией ( $N^*R_2 \rightarrow NR_2$ ), а также для восстановления его сопряжения с фениловым кольцом и, в итоге, появления фотовозбужденного ридимера (b), претерпевающего далее превращения в соответствии со схемами (3, 4). В данном случае важно, что взамен исчезающих трех катионов СрhAT в

ридимерной паре (5af) появляются четыре катиона СрhAT в результате перехода (a)  $\rightarrow$  (b). Этим можно объяснить появление относительно сильного транзитного сигнала TAS с полосой поглощения в области исходного ридимера (b) с  $\lambda_{\text{max}} \sim 460$  нм (рис. 1а, кривая 3).

В [11] отмечено, что этот транзитный сигнал релаксирует очень медленно. Данный процесс можно связать с тем, что капсулы  $2\gamma$ -CD + 2MOD<sub>2</sub> (схема 5, af), получив некоторое структурное искажение при фотовозбуждении, постепенно восстанавливают механическое давление на ридимерную пару и соответственно возвращают состояние с электронной конфигурацией азота  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Сходный, но значительно менее интенсивный сигнал TAS при  $\lambda_{\text{max}} \sim 460$  нм наблюдается и на кривой 2, рис. 1а. Отсюда можно заключить, что и при низкой концентрации  $\gamma$ -CD (3 ммоль/л) одновременно с комплексами (5ab) присутствует некоторое количество комплексов (5af).

Выше отмечалось, что наличие отрицательных значений у сигналов UTL от MOD в воде и от комплексов с  $\alpha$ - и  $\beta$ -CD авторы [11] объясняли образованием *c*-MOD. Проведенный в настоящей работе анализ показал отсутствие *транс-цис*-изомеризации MOD<sub>2</sub> в экспериментах [11]. По нашему мнению, отрицательные и медленно релаксирующие к нулевой интенсивности сигналы UTL [11] следует объяснять в соответствии с представлениями работы [16].

Согласно [16], имеются два вида сигналов UTL в водных растворах. UTL-сигналы со значениями  $\tau$  порядка нескольких пс обусловлены образованием транзитных линз с отрицательным фокусом за счет практически мгновенного повышения температуры без изменения плотности среды в зонах релаксации энергии фотовозбуждения. Затем появляются другие линзы с отрицательным фокусом, связанные с изменением плотности нагретой среды и имеющие значительно более медленную динамику релаксации,  $\sim 500$  пс.

Таким образом, в результате анализа TAS- и UTL-сигналов установлено строение комплексов включения  $\text{MOD}_2$  в  $\gamma$ -CD. Кроме того, на основании совпадения кинетических компонент UTL-сигналов от  $\text{MOD}_2$  в водной среде и в комплексах с  $\alpha$ - и  $\beta$ -CD получено подтверждение факта формирования аквакапсул вокруг гидрофобных молекул и ридимеров. В конечном итоге результаты проведенного анализа позволяют утверждать, что концепция ридимерного строения создает адекватный фундамент для объяснения не только спектроскопии аминоказобензольных красителей и закономерностей фотохимического превращения аминоказобензола, но также и фотопревращения его сульфопроизводного  $\text{MOD}_2$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мухеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 672.
2. *Мухеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Там же. 2017. Т. 91. № 10. С. 1683.
3. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // Там же. 2018. Т. 92. № 2. С. 267.
4. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // Там же. 2018. Т. 92. № 8. С. 1251.
5. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // Там же. 2018. Т. 92. № 10. С. 1552.
6. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // Там же. 2019. Т. 93. № 2. С. 369.
7. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // Там же. 2019. Т. 93. № 6. С. 946.
8. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // Там же. 2019. Т. 93. № 7. С. 1111.
9. *Hirose Ya., Yui H., Sawada Ts.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 13. P. 3067.
10. *Hirose Ya., Yui H., Fujinami M., Sawada Ts.* // Chem. Phys. Letters. 2001. № 341. № 1–2. P. 29.
11. *Takei M., Yui H., Hirose Ya., Sawada Ts.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 51. P. 11395.
12. *Szejtli J.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 5. P. 1743.
13. *Мухеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 583.
14. *Мухеев Ю.А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я., Ершов Ю.А.* // Там же. 2007. Т. 81. № 12. С. 2119.
15. *Симон Ж., Андре Ж.-Ж.* Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988. С. 275.
16. *Terazima M.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 16. P. 6587.