

**ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ**

УДК (535.21 + 541.14 + 541.61) : 556.33

**МЕХНИЗМ ЛАЗЕРНОГО ФЛЕШФОТОЛИЗА РИДИМЕРНЫХ
e-ТАУТОМЕРОВ 4-N,N-ДИЭТИЛАМИНОАЗОБЕНЗОЛА
В СРЕДЕ ПРОПАН-2-ОЛА**

© 2020 г. Ю. А. Михеев^{a,*}, Ю. А. Ершов^b^aРоссийская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва, Россия^bМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 12.03.2019 г.

После доработки 12.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Проведен анализ разностных транзитных абсорбционных спектров (TAS), полученных при флешфотоллизе изопропанольных растворов 4-N,N-диэтиламиноазобензола (DEAB) пучками лазерного излучения длительностью 15 нс с длинами волн $\lambda_{ex} = 265$ и 353 нм. Показана несостоятельность построения механизма *транс* (*t*) \rightarrow *цис* (*c*)-фотоизомеризации DEAB на основе идеи о мономерном строении этого красителя. На основе ридимерной концепции аминоказобензольных красителей, к каковым относятся ридимеры DEAB₂, дано адекватное объяснение природы сигналов TAS, структура которых кардинально изменяется при изменении длины волны λ_{ex} . При этом использован метод сопоставления TAS-сигналов DEAB₂ с ультравысокоскоростными (субпико- и пикосекундными) сигналами TAS ридимеров референтного красителя аминоказобензола (AAB₂). Установлено, что кардинальное различие структуры TAS-сигналов DEAB₂, генерируемых импульсами с указанными длинами волн λ_{ex} , связано с возбуждением разных ридимерных e-таутомеров. При этом малоустойчивый в основном состоянии ридимерный e-таутомер приобретает повышенную устойчивость в пропаноле и, поглощая радиацию с $\lambda_{ex} = 353$ нм, изменяет строение одного из своих мономеров на хиноидное, оставаясь ридимером. Показано, что более устойчивый в основном состоянии ридимерный e-таутомер диссоциирует при возбуждении импульсами радиации с $\lambda_{ex} = 265$ нм на индивидуальные мономеры, один из которых изомеризуется с образованием молекул *цис*-DEAB.

Ключевые слова: ридимеры диэтиламиноазобензола, лазерный флешфотоллиз, лазерная VIS-спектроскопия, фотоника ридимеров, *транс*–*цис*-изомеризация

DOI: 10.31857/S0044453720010227

В работах [1–9] показано, что простые красители на основе аминоказобензола в своем основном состоянии являются ридберговскими димерами (ридимерами). Межмономерная ковалентная связь нового типа в ридимерах образуется в результате спаривания электронов, промотированных с sp^2 -орбиталей атомов N азогрупп на ридберговские 3s-орбитали азогрупп. При этом хромогенами, определяющими цветность аминоказобензольных красителей, служат принадлежащие ридимерам катионы фениламинильного типа (CPhAT). Эти катионы и поглощающие УФ-излучение фенильные группы ридимеров, способны в результате фотовозбуждения индуцировать фотохимические превращения. Например, на основе анализа спектров резонансной рамановской спектроскопии установлен факт значительного усиления кислотности у дипротониро-

ванных ридимеров AABH₂⁺⁺ при фотовозбуждении их катионов CPhAT и фенильных групп [6]. В работах [7–9] впервые объяснена природа спектров транзитных состояний AAB₂ и метилоранжа (MOD₂), полученных методами ультравысокоскоростной лазерной транзитной абсорбционной спектроскопии (TAS) и ультравысокоскоростных транзитных линз (UTL). При этом были раскрыты особенности *t* \rightarrow *c*-фотоизомеризации AAB₂ [7, 8] и причины ее отсутствия у растворенного в воде MOD₂ [9].

Новые сведения о ридимерном строении [1–6] аминоказобензольных красителей и их фотовозбужденных состояний [7–9], установленные путем анализа результатов ультравысокоскоростных методик исследования, позволяют улучшить понимание также и результатов менее скоростных (наносекундных) методов. В настоящей ра-

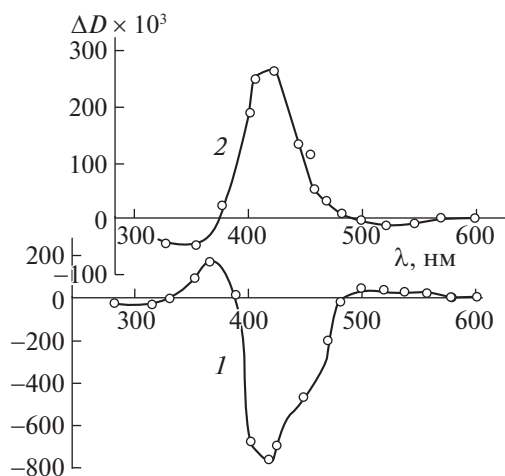
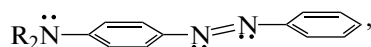


Рис. 1. Разностные спектры диэтиламиноазобензола (раствор в изопропанол), полученные в конце импульсов лазерного излучения с длинами волн $\lambda_{\text{ex}} = 265$ (1) и 353 нм (2). Данные [10].

боте с целью детализации фотохимических свойств ридимеров и в развитие ридимерной концепции аминоазобензольных красителей используются опубликованные в литературе данные по лазерному флешфотолизу 4-N,N-диэтиламиноазобензола. UV–VIS-спектры продуктов фотолиза этого красителя наблюдали в работе [10], но не получили адекватного объяснения в силу сложившегося представления о мономерном строении фотовозбуждаемых аминоазобензольных красителей. В [10] основному состоянию этого красителя традиционно (и неверно) приписывали форму мономера DEAB



где $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2$, тогда как в действительности это – ридимер DEAB₂ [5].

Феноменология спектральных трансформаций диэтиламиноазобензола DEAB₂ в интерпретации [10]

Авторы [10] проводили флешфотолиз изопропанольных растворов DEAB₂ с применением неодимового лазера в режиме генерации импульсов излучения с длинами волн $\lambda_{\text{ex}} = 265$ и $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм длительностью 15 нс и с энергией ≈ 100 мДж (соответственно 1.33×10^{16} и 1.78×10^{16} фотон/импульс). В работе [10] даны разностные транзитные спектры, зафиксированные в конце импульсов возбуждения. Эти спектры, полученные с раствором DEAB₂ в насыщенном азотом изопропанол и приведенные в [10] на разных рисунках, сопоставлены на рис. 1. Авторы [10] отмечают ин-

тенсивную полосу отбеливания в разностном спектре 1 в интервале 380–480 нм и две полосы поглощения при 360 и 510 нм. Этот спектр практически не изменяется в течение 10 мкс после импульса, и замена азота на воздух в растворе практически не отражается на интенсивности и времени жизни наблюдаемого спектра. Природа положительных полос 360 и 510 нм на разностном спектре не обсуждается (ниже показано, что они принадлежат *c*-DEAB). Полоса отбеливания (рис. 1, $\lambda_{\text{ex}} = 265$ нм) приписывается расходу молекул *t*-DEAB в результате фотохимического разрыва связей C–NEt₂. При этом не исключается возможность образования незначительного количества *c*-DEAB.

Кроме отмеченных результатов, авторы [10] сообщают о наличии двух видов флуоресценции растворов DEAB₂, насыщенных азотом. В частности, излучение с $\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм приводит к эмиссии с $\lambda_{\text{em}} = 320$ нм, которую связывают с флуоресценцией неизвестной примеси. Другой вид флуоресценции наблюдается при коротком времени задержки после импульса с $\lambda_{\text{ex}} = 265$. В этом случае флуоресцентная эмиссия охватывает область $\lambda_{\text{em}} = 360\text{--}440$ нм и имеет время полураспада $t_{0.5} = 20$ нс (время жизни $\tau = 3 \times 10^{-8}$ с). Характерно, что эта эмиссия вновь появляется после затухания при быстром повторном облучении с $\lambda_{\text{ex}} = 265$, хотя и не достигает начальной интенсивности. Этот вид флуоресценции авторы [10] приписывают неизвестному продукту фотоизомеризации молекул DEAB.

В итоге авторы [10] ограничиваются предположением, что разностный спектр 1 (рис. 1) является суммарным спектром, по крайней мере, двух компонентов, из которых один, возможно, соответствует *c*-DEAB, а другой неизвестному соединению. При этом подчеркивается, что в соответствии со спектром 1, реакция фотоизомеризации под действием импульса с $\lambda_{\text{ex}} = 265$ нм значительно менее важна, чем под действием импульса с $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм. (Ниже показано, что имеет место обратная ситуация.)

Авторы [10] отмечают, что транзитная полоса поглощения с $\lambda_{\text{m}} = 410$ нм в разностном спектре 2 (рис. 1, $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм) по своему положению практически соответствует полосе исходного красителя. Однако, опираясь на неверно трактуемые данные работ [11, 12], эту полосу неадекватно относят к *цис*-форме DEAB, образующейся путем фотоизомеризации мнимых молекул *t*-DEAB. О наличии флуоресценции от излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм не сообщается. Следует отметить, что работы [11, 12], на которые ссылаются авторы [10], посвящены оптическим свойствам *транс*- и *цис*-форм азобензола (AB), которые не имеют аминогрупп в качестве заместителей и поэтому не являются ре-

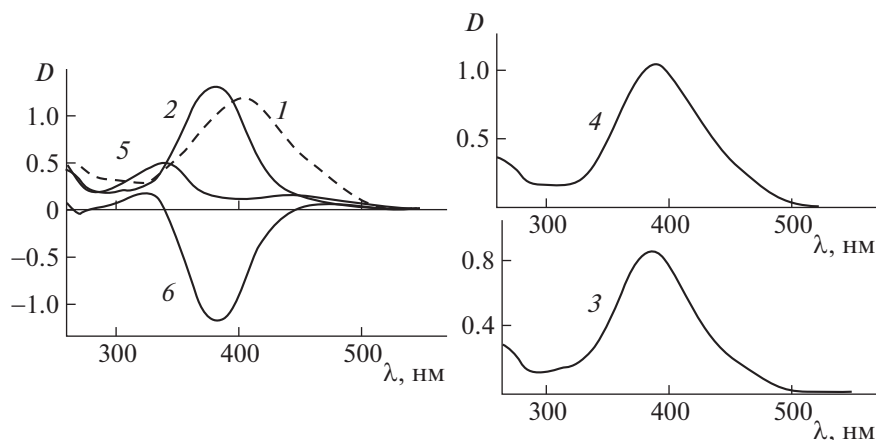


Рис. 2. Спектры растворов красителей: 1 – DEAB₂ в изопропаноле (данные [10]); 2, 3 и 4 – AAB₂ в диэтиловом эфире, метаноле и этиленгликоле, соответственно, 5 – фотостационарного состояния AAB₂ в диэтиловом эфире; 6 – разность спектров 5 и 2 (данные [13]).

ферентными при обсуждении фотоиндуцированных реакций аминоктобензольных ридимеров, включая DEAB₂ и AAB₂. В действительности спектры молекул *c*-DEAB и *c*-AAB имеют при $\lambda = 400\text{--}410$ нм минимумы поглощения (см. ниже). Это исключает связь полосы поглощения на разностном спектре 2 (рис. 1) с молекулами *c*-DEAB. Таким образом, трактовки спектров 1 и 2 (рис. 1) нельзя признать обоснованными.

Цель настоящего анализа – обсуждение представленных на рис. 1 данных [10] на основе ридимерного строения DEAB₂. Основанием для этого служит механизм фотоизомеризации ридимерного “родительского” красителя – аминоктобензола (AAB₂) [7, 8], рассматриваемого нами в качестве референтного соединения.

ФОТОНИКА DEAB₂ И AAB₂

Сопоставление спектров растворов DEAB₂ и AAB₂

Авторы [10] приводят спектр DEAB₂, растворенного в изопропаноле (рис. 2, кривая 1), вместе с разностными спектрами (рис. 1), не сопровождая их спектрами фотостационарных состояний фотохимических превращений. Учитывая общий характер электронных (ϵ) таутомерных равновесий аминоктобензольных красителей [1–9], мы используем приведенные в [13] спектры референтного красителя AAB₂. К последним относятся спектры 2, 3 и 4 (рис. 2) растворов AAB₂ в диэтиловом эфире (DEE), метаноле и этиленгликоле (EG) соответственно. Авторы [13] накапливали *c*-AAB, реализуя фотостационарное состояние (за время ~ 10 с) с помощью излучения непрерывного лазера мощностью ~ 200 мДж/с, $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм.

На рис. 2 дан спектр 5, характеризующий фотостационарное состояние для AAB₂ в DEE, и разностный спектр 6, полученный вычитанием спектра 5 из спектра 2.

Из сопоставления спектров DEAB₂ (рис. 2, кривая 1, раствор в изопропанол) и AAB₂ (рис. 2, кривая 2, раствор в DEE) следует, что максимум более широкой абсорбционной полосы DEAB₂ ($\lambda_m = 410$ нм) батохромно смещен относительно максимума полосы AAB₂ ($\lambda_m = 380$ нм) и, что немаловажно, интенсивность на длинноволновом спаде полосы поглощения у DEAB₂ в изопропаноле значительно выше чем у AAB₂ в среде DEE.

Авторы [13], отмечая наличие относительно продолжительного спада (“хвоста”) в спектре AAB₂ в среде DEE (до $\lambda > 500$ нм) (рис. 2, кривая 2), дают для него традиционное объяснение как проявление слабой полосы $n \rightarrow \pi^*$ -перехода. То же объяснение сохраняется и в отношении более выраженных по интенсивности “хвостов” в спектрах AAB₂ в среде метанола (рис. 2, кривая 3) и EG (рис. 2, кривая 4). Между тем, показано, что реально полосы, обусловленные $n \rightarrow \pi^*$ -переходами в азобензоле (AB) и диметиламиноазобензольных ридимерах, находятся в UV-области спектра при 300–330 нм [4] (что естественно относится и к DEAB₂ в изопропанол). В этой связи наличие указанных “хвостов” и увеличение их оптических плотностей в спиртах нельзя связывать с влиянием полярности среды на интенсивность $n \rightarrow \pi^*$ -полос, которых нет в данной области спектра. Объяснение данного эффекта следует искать с учетом влияния среды на равновесие в основном состоянии ридимеров между их электронными (e^-) таутомерными формами.

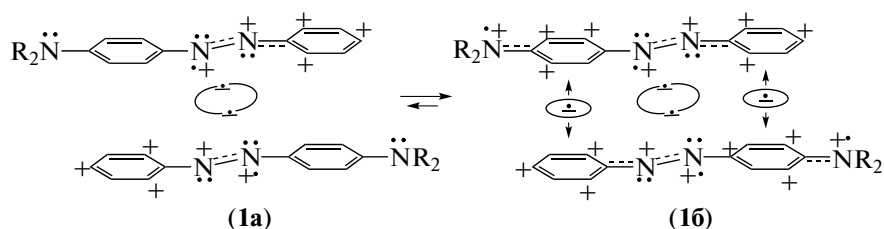


Схема 1

e-Таутомерные формы основного состояния ридимеров

Согласно [7–9], для фотопревращений аминокрасителей наиболее значимы равновесные е-конфигурации:

В схеме 1: R = H в AAB₂ и R = C₂H₅ в DEAB₂, точки под атомами N – электроны на sp²-орбиталях, точки над N – электроны на p_z-орбиталях. Между азогруппами мономеров показаны ридберговские ковалентные связи из двух электронов. В каждом мономере sp²-орбиталь, потерявшая электрон, наделяет свой атом N положительным зарядом. На p_z-орбиталь этого атома N переходит электрон с p_z-орбитали соседнего атома N. В свою очередь, возникшие на p_z-орбиталях соседних атомов N положительные заряды поляризуют электронные p_z-системы в сопряженных кольцах с образованием катионов фениламинильного типа (CPhAT).

Ридимеры (1б) в схеме 1 образуются вследствие того, что атомы азота аминных групп в (1а) отдают по электрону в соседние фениленовые кольца, которые становятся донорами электронов для CPhAT (Ph⁺N⁺) в противоположащих мономерах. В итоге, связь между мономерами в ридимере усиливается, и возникают наиболее устойчивые е-таутомеры (1б), в которых одноэлектронные связи между противоположащими катионами мономеров фиксируют четыре катиона фениламинильного типа [3–9] с положительными зарядами, делокализованными в *орто*- и *пара*-положениях фенильных и фениленовых колец. Катионы подобного типа имеют не только связывающие и разрыхляющие молекулярные π-орбитали (МО), но и вакантные несвязывающие МО (НСМО) с нулевой энергией. В таких катионах переход электронов с высших занятых π-орбиталей (ВЗМО) происходит на НСМО под действием VIS-света (π → π*-переход). В результате этого в спектрах красителей AAB₂ и DEAB₂ появляются полосы поглощения, распространяющие-

ся в VIS-область. В AAB₂ такая полоса имеет λ_м = 380 нм (рис. 2, спектр 2), в DEAB₂ – λ_м = 410 нм (рис. 2, спектр 1).

Появление в указанных полосах длинноволновых “хвостов”, интенсивность которых несколько увеличивается в спиртовой среде, можно связать со смещением е-таутомерного равновесия в сторону ридимерной формы (1а), обладающей в случае AAB₂ UV-полосой при 320 нм и VIS-полосой при 500 нм [7–9]. Не исключено, что форма (1а) становится более устойчивой в полярной спиртовой среде вследствие изменения в ней характера межмономерных связей и появления у аминогрупп R₂N^{••} определенной степени свободы для образования водородных связей с молекулами спиртов.

Смещение равновесия (1б) в сторону (1а) важно тем, что оно не только приводит к наблюдаемому уширению спектров AAB₂ и DEAB₂ в спиртовой среде, но и создает запас е-таутомеров (1а), обладающих крайне слабым поглощением света в VIS-полосе е-таутомеров (1б). Повышение в спиртовой среде запаса таутомеров (1а), не абсорбирующей излучения, которое поглощается е-таутомерами (1б), следует учитывать при объяснении результатов флешфотолиза DEAB₂. Дело в том, что каждый акт фотопревращения е-таутомера (1б) вызывает акт перехода (1а) → (1б) из наличного запаса е-таутомеров (1а). Сходным образом, расходование таутомера (1а) может стимулировать акт перехода (1б) → (1а). Такое пополнение фотолизирующихся ридимеров за счет ридимеров, поглощающих радиацию в другой области спектра, может отразиться на форме разностных транзитных спектров.

Фотодиссоциация и транс → цис-изомеризация ридимеров

Механизм фотопревращения референтного ридимерного красителя AAB₂ – химической основы простых аминокрасителей – был установлен в работах [7–9]. В [7–9] показано, что импульсное ультравысокоскоростное лазерное излучение с λ_{ex} = 400 нм индуцирует изомеризацию AAB₂ в *цис*-аминоазобензол (*c*-AAB) в резуль-

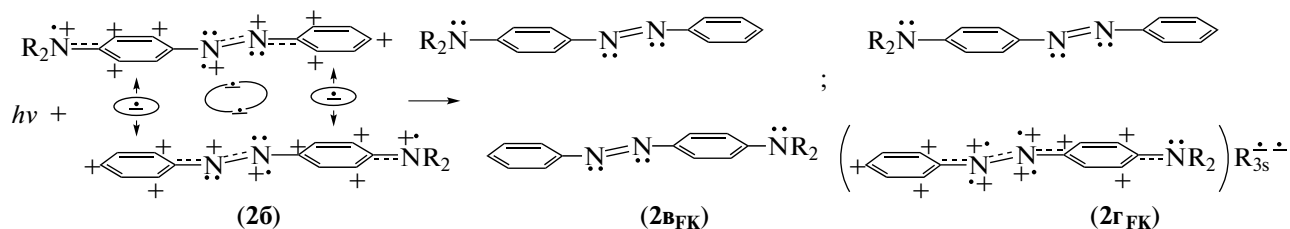


Схема 2

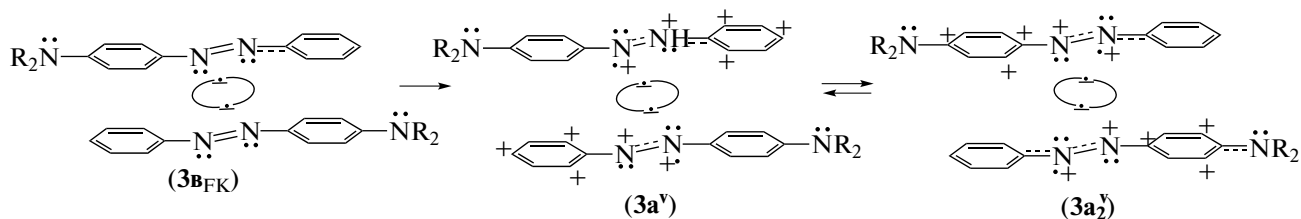


Схема 3

тате диссоциации ридимера AAB₂ на мономеры. Это излучение поглощается преимущественно е-таутомером (16), диссоциация которого создает две неодинаковые франк-кондоновские (FK) пары мономеров примерно в равных количествах:

Здесь R = H в AAB₂ и R = C₂H₅ в DEAB₂. При этом гомогенная пара (схема 2, (2b_{FK})) образуется в результате разрыва R_{3s}-R_{3s}-связи фотовозбужденного ридимера (26), что приводит к возвращению освобожденных электронов на sp²-орбитали атомов N обоих мономеров. Эта пара – промежуточное FK-состояние.

Образование гетерогенной пары (2g_{FK}) связано с тем, что только одна R_{3s}[•]-орбиталь из разорванной при фотолизе R_{3s}-R_{3s}-связи возвращает электрон на sp²-орбиталь атома N. Вторая одноэлектронная R_{3s}[•]-орбиталь захватывает электрон из одноэлектронной связи ридимера (26). В результате возникает пара (2g_{FK}), состоящая из мономера *t*-AAB и поляризованного мономера с двумя катионами фениламинильного типа и с сильно ослабленной связью N_{•+}⁺ = N_{•+}⁺ в азогруппе. Заряды поляризованного мономера уравновешиваются двумя отрицательными зарядами электронов, находящимися на ридберговской орбитали R_{3s}^{••}.

Поляризованные мономеры из пары (2g_{FK}) имеют преимущество вступать в *t*-*c*-изомеризацию по сравнению с электронейтральными мономерами *t*-AAB (с группой N=N в парах (2b_{FK}) и (2g_{FK})), так как их поляризованные

группы N_{•+}⁺ = N_{•+}⁺ имеют ослабленную азосвязь в сочетании с сильным кулоновским отталкиванием положительно заряженных атомов азота. Именно их изомеризация с последующей рекомбинацией зарядов объясняет наличие субпикосекундных сигналов TAS (с τ₁ = 0.2 пс [7]) и сигналов ультрабыстрых транзитных линз (с τ₁ = 0.3 пс [8]), а также около 25% образующихся молекул *c*-AAB от числа всех мономеров, входящих в AAB₂ (остальные 75% мономеров рекомбинируют в AAB₂) [7, 8].

Рекомбинация FK гомогенных пар

FK-пары из неполяризованных мономеров (2b_{FK}) превращаются в FK-ридимеры с транзитной полосой при λ_{max} = 525 нм по схеме 3 [7–9].

В схеме 3 каждый мономер в паре (3b_{FK}) отдает на создание межмономерной связи по электрону, промотированному на ридберговскую орбиталь. Образующиеся при этом FK-ридимеры несут на себе бинарные резонаторы из катионов Ph⁺N_{••}⁺ (3a^v) и R₂N^{••}Ph⁺N_{••}⁺ (3a₂), а также бинарные резонаторы из не имеющих заряда фениленовых и фенильных колец.

В каждой паре резонаторов происходит расщепление π*-уровней одиночных резонаторов (механизм Симпсона [1, 4–8]). По этой причине пары из незаряженных колец обуславливают суммарную широкую полосу при λ_{max} ~ 320 нм, а пары из заряженных колец – суммарную широкую полосу VIS-поглощения в области 500–750 нм [7–9].

В момент своего образования ридимеры ($3a^v$) \leftrightarrow \leftrightarrow ($3a_2^v$) получают некоторый избыток колебательной (v) энергии. Избыток v -энергии релаксирует одновременно с релаксацией TAS-сигнала при $\lambda_{\max} \sim 525$ нм (за ~ 2 пс) в основное электронное, но термически неравновесное состояние ($1a$) за счет последовательных актов ($3a_2^v$) \rightarrow ($3a^v$) \rightarrow \rightarrow ($1a_T^v$) \rightarrow ($1a_T$) [7–9]. После этого происходит релаксация структур типа ($1a_T$) в состояние равновесия ($1a_T$) \rightarrow ($1a$) \leftrightarrow ($1b$) (схема 1).

Что касается одиночных неполярных мономеров t -AAB в парах ($2\Gamma_{FK}$), то их превращение в исходные ридимеры ($1b$), ($2b$) требует реализации более или менее длительной стадии самодиффузии для встречи и образования пар, соответствующих ($2v_{FK}$), ($3v_{FK}$). В то же время мономеры t -AAB обладают слабым UV–VIS-поглощением в спектральной области 375–480 нм (как и у молекул t -AB) по сравнению с исходными ридимерами ($1b$), ($2b$). Поэтому их вклад в транзитные и разностные спектры поглощения в области 375–480 нм невелик по сравнению с поглощением ридимеров ($1b$) и молекул *cis*-изомеров, образующиеся из мономеров ($2\Gamma_{FK}$).

МЕХАНИЗМЫ ФЛЕШФОТОЛИЗА DEAB₂

Изложенные выше основные моменты фотоники ридимеров, характеризующиеся схемами 2 и 3, необходимы и достаточны для адекватного обсуждения представленных в [10] разностных спектров флешфотолиза DEAB₂.

Механизм фотолиза импульсами с $\lambda_{ex} = 265$ нм

Результат импульсного фотолиза DEAB₂, зарегистрированного при действии вспышек с $\lambda_{ex} = 265$ нм на раствор красителя в изопропаноле представлен в [10] в виде разностного спектра *I* (рис. 1). Этот спектр качественно схож с разностным спектром *б* (рис. 2), который был получен в работе [13], вычитанием исходного спектра 2 (рис. 2) из фотостационарного спектра 5 (рис. 2). (Последний был зарегистрирован непосредственно под действием непрерывного излучения лазера с $\lambda_{ex} = 405$ нм на раствор референтного красителя AAB₂ в диэтиловом эфире (DEE)). Для спектров *I* (рис. 1) и *б* (рис. 2) характерно наличие интенсивных полос отбеливания, характеризующих расходование красителей. Исходные спектры обоих красителей представлены на рис. 2 (кривая 1, DEAB₂) и на рис. 2 (кривая 2, AAB₂). Согласно [13], содержание *c*-AAB под непрерывным излучением лазера (91.6%) многократно пре-

вышает фотостационарную долю исходного ридимера AAB₂. Наличие у обоих красителей одинаково высокоинтенсивных полос отбеливания позволяет заключить, что излучение с $\lambda_{ex} = 265$ нм тоже создает молекулы *c*-DEAB.

Следует отметить, что краситель DEAB₂ обладает, как и диметиламинобензол и другие алкилированные по аминному азоту производные AAB₂, характерными для диалкиланилиновых хромофоров полосами UV-поглощения при $\lambda_m = 260$ и 307 нм (из них вторая полоса менее интенсивна) [5]. В этой связи можно принять, что действие излучения с $\lambda_{ex} = 265$ нм создает S_3 (π, π^*)-состояние диалкиланилинового хромофора DEAB₂, энергия возбуждения которого конвертируется на S_1 (π, π^*)-уровень ридимера ($1b$) по правилу М. Каши, индуцируя тем самым процессы, представленные в схемах 2 и 3.

К сходству сопоставляемых разностных спектров *I* (рис. 1) и *б* (рис. 2) следует также отнести наличие в них положительных полос поглощения по обе стороны от отрицательных полос отбеливания: в случае молекул *c*-DEAB они находятся при $\lambda = 370$ и 500 нм, а в случае молекул *c*-AAB при $\lambda = 325$ и 475 нм. Единственное различие в данном случае заключается в батохромном смещении тех и других полос DEAB₂ относительно таких полос AAB₂. Сходное батохромное смещение полос имеет место и в спектрах исходных красителей, представленных на рис. 2: кривая 1 (DEAB₂) и кривая 2 (AAB₂). Оно обусловлено наличием в ридимерах DEAB₂ диалкиламинных заместителей Et₂N-, влияющих на абсорбционные полосы так же, как и заместители Me₂N – в диметиламиноазобензоле [1, 5].

В этой связи следует обратить внимание на то, что у *c*-AAB положение максимумов полос поглощения ($\lambda_{\max} = 330$ и 455 нм на рис. 1, спектр 3) [13] соответствуют точкам пересечения спектров 5 и 2 (рис. 2), а также точкам пересечения разностных спектральных полос с осью абсцисс (при нулевой оптической плотности). С учетом этого из разностного спектра *I* (рис. 1) следует, что максимумы поглощения *c*-DEAB находятся при $\lambda_{\max} = 380$ и 480 нм. Следует отметить, что у не имеющих аминных групп молекул *c*-азобензола (*c*-AB – референтное соединение для молекул *c*-AAB и *c*-DEAB) максимумы расположены в более коротковолновой области: 275 и 435 нм [14] (в [11] – 281 и 433 нм). Следует подчеркнуть, что длинноволновые полосы всех указанных *cis*-форм, наблюдаемые в VIS-области спектра, обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронными переходами, но не традиционно постулируемыми $n \rightarrow \pi^*$ -переходами [4, 15]. Поэтому указанный выше факт одновременного ба-

тохромного смещения длинноволновых и коротковолновых полос под влиянием электронодонорных аминогрупп отражает именно то, что длинноволновые полосы *цис*-производных АВ соответствуют $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосам.

Отметим, что высокое содержание молекул *c*-ААВ (91.6%) в опытах [13] (рис. 2, спектры 5, б) было получено вследствие их крайне низкого светопоглощения в полосе возбуждающего излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм [13]. Это обеспечивало крайне низкую скорость обратной фотохимической *цис* \rightarrow *транс*-изомеризации *c*-ААВ в фотостационарном состоянии в среде ДЕЕ. Осуществленный выше анализ данных рис. 1 (спектр 1) и рис. 2 (спектры 2, 5 и б), свидетельствует в пользу столь же высокого количества *c*-ДЕАВ, получаемого в условиях флешфотолиза, и крайне низкой интенсивности поглощения молекул *c*-ДЕАВ в полосе излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 265$ нм (в силу ее удаленности от UV-полосы поглощения *c*-ДЕАВ с $\lambda_{\text{max}} = 380$ нм). Таким образом, наличие в разностном спектре 1 (рис. 1) интенсивной полосы отбеливания и прилегающих к ней полос поглощения обусловлено, вопреки представлению авторов [10], именно образованием значительного количества *c*-ДЕАВ.

Механизмы флуоресценции DEAB₂ при действии излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 270$ и 265 нм

В [10] обнаружена флуоресценция на длине волны $\lambda_{\text{em}} = 320$ нм, сопровождающая действие излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм на раствор DEAB₂ в изопропанолe, но не детектируемая после окончания облучения. Авторы [10] эту флуоресценцию соотнесли с неизвестной флуоресцирующей примесью. Флуоресценция другого вида, в области 360–440 нм, наблюдалась по окончании импульса с $\lambda_{\text{ex}} = 265$ нм. Она имела характеристическое время затухания $\tau \approx 3 \times 10^{-8}$ с (период полураспада 20 нс) и вновь появлялась при повторном воздействии излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 265$ нм, однако не достигала исходной интенсивности. Этот вид флуоресценции приписан [10] продуктам фотоизомеризации DEAB неизвестного строения.

Между тем, на основании схемы 2 можно предположить, что оба вида флуоресценции принадлежат мономерам *t*-ДЕАВ, образующимся одновременно с поляризованными мономерными предшественниками молекул *c*-ДЕАВ (пара (2Г_{FK})). В соответствии с этим, скорость образования мономеров *t*-ДЕАВ должна быть равна скорости образования изомеризующихся поляризованных мономеров и соответственно такой же высокой, как скорость образования *c*-ДЕАВ. Относительно оптического спектра *t*-ДЕАВ следует отметить, что он не должен иметь полосы UV-поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 380$ нм, характерной для *c*-ДЕАВ, в силу специфических хромофорных свойств

фенильного и фениленового колец в *t*-ДЕАВ. Так, хромофорная группа с фенильным кольцом PhN=N– в *t*-ДЕАВ имеет UV-полосу $\lambda_{\text{m}} = 259$ нм [16], а диэтиланилиновый фрагмент Et₂NPh– должен обеспечить полосы UV-поглощения, характерные для молекул бесцветных лейкокарбинолов трифенилметановых красителей и родамина В. Эти лейкокарбинолы тоже несут на себе фрагменты Et₂NPh- и Me₂NPh- и имеют интенсивную UV-полосу с $\lambda_{\text{m}} = 263$ –264 нм вместе с более слабой полосой $\lambda_{\text{m}} = 300$ –307 нм [17, 18]. По этой причине следует ожидать, что энергия излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 265$ нм (270 нм), поглощенная фенильными и фениленовыми группами, может индуцировать изомеризацию мономеров *t*-ДЕАВ, увеличивая выход *c*-ДЕАВ в дополнение к изомеризации поляризованных мономеров (2Г_{FK}). Кроме того, эта энергия может передаваться путем внутренней конверсии на хромофоры *t*-ДЕАВ с $\lambda_{\text{m}} = 300$ –307 нм, которые и будут эмиттерами флуоресценции с $\lambda_{\text{em}} = 320$ нм (правило М. Каши).

Флуоресценция в области 360–440 нм [10] с временем жизни $\tau \approx 3 \times 10^{-8}$ с соответствует излучательному переходу между π^* -уровнем возбужденного состояния S₁ и π -уровнем основного состояния S₀ [19]. Этот вид флуоресценции тоже можно приписать молекулам *t*-ДЕАВ, если учесть, что в них азогруппы N=N функционируют так же, как азогруппы N=N в *t*-АВ.

Действительно, азогруппы N=N в *t*-ДЕАВ обладают, как и в *t*-АВ [15], ридберговскими 3s-орбитальными, которые с небольшой вероятностью генерируют процесс чрезвычайно высокоскоростной е-таутомеризации с образованием катионов фениламинильного типа (CPhAT). Как отмечалось выше, для CPhAT характерна НСМО, уровень которой расположен посередине между уровнями ВЗМО и нижней разрыхляющей МО. Функционирование этих е-таутомерных МО обеспечивает появление абсорбционных полос в интервале 360–450 нм ([1–5, 14, 15]). Следует подчеркнуть, что реализация процесса е-таутомеризации с появлением указанной системы МО способна обеспечить еще один путь передачи энергии е-возбуждения от фенильных и фениленовых абсорберов, возбужденных излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 265$ –270 нм. Такие акты е-таутомеризации с образованием CPhAT реализуются с высокой эффективностью, например, в молекулах *t*-АВ, возбужденных на уровень S₂ [15]. Они же способны конкурировать с реализующимися по правилу М. Каши актами конверсии энергии возбуждения на уровне диэтиланилинового фрагмента Et₂NPh- (хромофоров *t*-ДЕАВ с $\lambda_{\text{m}} = 300$ –307 нм, эмиттеров флуоресценции с $\lambda_{\text{em}} = 320$ нм). Именно уров-

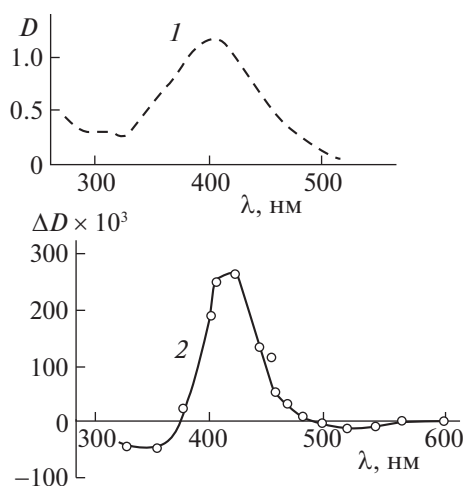


Рис. 3. Спектры красителя DEAB_2 , растворенного в изопропанол: 1 – исходный, 2 – разностный, полученный в конце импульса лазерного излучения с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм. Данные [10].

ни возбужденных состояний CPhAT , как наиболее низкие акцепторы энергии возбуждения, могут быть источником флуоресценции в области 360–440 нм.

Механизм фотолиза импульсами с $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм

Результат флешфотолиза DEAB_2 излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм представлен в [10] в виде разностного спектра 2 (рис. 1). Он принципиально отличается от разностного спектра 1 (рис. 1), который, согласно изложенному выше, свидетельствует о количественном превращении ридимеров красителя DEAB_2 в молекулы $c\text{-DEAB}$. Действительно, в разностном спектре 2 (рис. 1) присутствует интенсивная полоса поглощения при $\lambda_m = 410$ нм в той области спектра, в которой молекулы $c\text{-DEAB}$ отличаются крайне незначительным поглощением. Кроме того, в спектре 2 (рис. 1) отсутствуют явные признаки полос поглощения $c\text{-DEAB}$ в областях спектра 320–400 и 490–560 нм. Эти факты, вопреки утверждениям авторов [10], фактически аннулируют утверждение о принадлежности данного спектра молекулам $c\text{-DEAB}$.

Очевидно также, что наличие противоположно направленных главных полос в разностных спектрах 1, 2 (рис. 1) отражает принципиально неодинаковые результаты воздействия излучений с $\lambda_{\text{ex}} = 353$ и 265 нм на раствор DEAB_2 в изопропанол при равновесии ридимерных форм (1a) и (1б). Выше отмечалось, что содержание формы (1a) ридимеров AAB_2 и DEAB_2 увеличивается в спиртовой среде, и этот факт следует учитывать при обсуждении спектральных изменений, связанных с фотолизом DEAB_2 . Дело в том, что ридимеры (1a) могут расходоваться двумя путями.

Один из них – е-таутомеризация по схеме 1, направленная на восполнение убыли е-таутомеров (1б), диссоциирующих по схеме 2, другой – расходование за счет прямого их фотовозбуждения, что, в свою очередь, индуцирует также расходование и ридимеров (1б) за счет е-таутомеризации по схеме 1.

Любой из указанных выше способов воздействия на ридимеры (1a) приводит к снижению интенсивности их поглощения, отражаясь на разностных спектрах флешфотолиза в виде полос отбеливания (bleaching) в отрицательных областях соответствующих графиков. Например, в спектре 1 (рис. 1) наблюдается слабая полоса отбеливания в спектральной области 290–320 нм, которую можно связать с трансформацией ридимеров (1a) в ридимеры (1б) при фотолизе излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 265$ нм. Эта полоса отбеливания имеет слабую интенсивность вследствие наложения на нее интенсивной полосы поглощения с $\lambda_m = 380$ нм от накапливающихся в большом количестве молекул $c\text{-DEAB}$.

В то же время разностный спектр 2 (рис. 1), полученный при воздействии излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм, содержит интенсивную полосу отбеливания в интервале 300–370 нм и слабую полосу отбеливания в области 490–570 нм. Этот факт четко проявляется по той причине, что в разностном спектре 2 (рис. 1) не наблюдается явного присутствия сигналов от молекул $c\text{-DEAB}$.

Для наглядности на рис. 3, представлены в одной и той же шкале длин волн спектр 2 (из рис. 1) и спектр 1 (из рис. 2) исходной равновесной смеси ридимеров (1a) и (1б). Из рис. 3 следует, что действие импульсов с $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм создает положительную по знаку разностную транзитную полосу 2, ставшую значительно уже полосы 1, характерной для равновесной смеси е-таутомеров DEAB_2 . В данном случае появление разностных полос отбеливания в интервалах 300–370 и 490–570 нм свидетельствует о значительном снижении содержания ридимеров (1a) после импульса с $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм. Следует отметить, что длина волны радиации с $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм приходится на область максимума UV-полосы ридимеров (1a), тогда как интенсивность поглощения этой радиации ридимерами (1б), должна быть значительно ниже, чем у ридимеров (1a). Об этом свидетельствует фактор значительного сужения интенсивной транзитной полосы с максимумом $\lambda_m = 410$ нм в спектре 2 (рис. 1 и рис. 3). Эта полоса наблюдается в отсутствие явных спектральных признаков молекул $c\text{-DEAB}$, и положение ее максимума соответствует максимуму полосы катионов CPhAT , которая характерна также для ридимеров (1б) (спектр 1 на рис. 2, рис. 3).

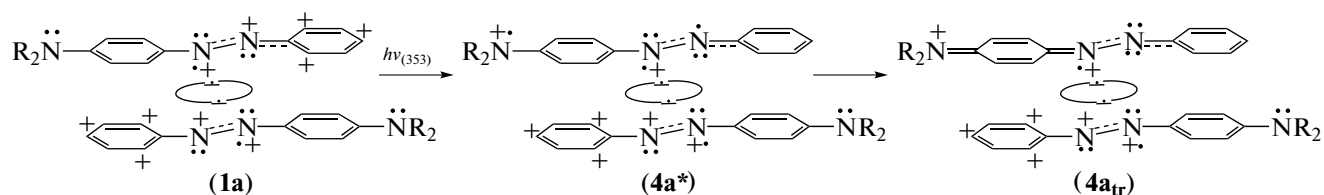


Схема 4

Отмеченный факт, а также наличие разностных отрицательных полос отбеливания в интервалах 300–370 и 490–570 нм позволяет предположить, что положительная полоса катионов СРhАТ с $\lambda_m = 410$ нм появляется в результате фотопревращения ридимеров (1a), ведущего к значительному снижению их концентрации одновременно с концентрацией ридимеров (1b). В пользу этого свидетельствует совпадение положений максимумов ($\lambda_m = 410$ нм) на положительной полосе спектра 2 (рис. 1, рис. 3) и на отрицательной полосе спектра 1 (рис. 1) ридимеров (1b), исчезнувших под действием импульсов с $\lambda_{ex} = 265$ нм. Это имеет место при том, что в области при $\lambda_m = 410$ нм ни молекулы *c*-DEAB, ни ридимеры (1a) практически не обладают поглощением.

Фотопревращение ридимеров (1a) можно представить схемой:

Согласно схеме 4, акт поглощения радиации с $\lambda_{ex} = 353$ нм происходит в системе бинарных фениленовых резонаторов $R_2N^{+}PhN^{+}$ ридимеров (1a) за счет $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода ($S_0 \rightarrow S_1$). Он ведет к образованию транзитного ридимера ($4a_{tr}$) путем последовательных актов переноса двух электронов с p_z -орбитали азота аминогруппы ридимера (1a) на заряженную p_z -орбиталь азота азогруппы. При этом сначала происходит акт переноса электрона между атомами азота в азогруппе $N^{+}-N^{+} \rightarrow N^{+}-N^{\bullet}$ (в схеме не показано), и на азоте рядом с фениленовой группой появляется заряженная p_z -орбиталь. Эта заряженная p_z -орбиталь акцептирует электрон с p_z -орбитали азота аминогруппы и в результате появляется промежуточное возбужденное состояние ($4a^*$). Далее таким же образом происходит перенос второго электрона с p_z -орбитали азота аминогруппы ридимера (1a). В конечном итоге возникает состояние ($4a_{tr}$) с положительно заряженной хиноидной структурой и катионом СРhАТ, единственным абсорбером радиации с $\lambda_m = 410$ нм. Другие фрагменты ридимера ($4a_{tr}$), а именно, фенильная и фениленовая группы, а также хиноидная структура, не имеют поглощения в области спектра с $\lambda_m = 410$ нм [1–3, 5]. Таким образом, образование ридимера ($4a_{tr}$) с одним катионом СРhАТ объясняет одновремен-

ное появление интенсивной положительной полосы и двух отрицательных полос на транзитном спектре 2 (рис. 1, рис. 3). Другими словами, радиация с $\lambda_{ex} = 353$ нм вызывает смещение равновесия (1b) \rightarrow (1a) + $h\nu_{353} \rightarrow$ ($4a^*$) \rightarrow ($4a_{tr}$). Затем термически неустойчивый ридимер (a_{tr}) релаксирует в состояние равновесия (схема 1) по мере охлаждения раствора, нагретого импульсом поглощенного излучения.

Таким образом, адекватно объяснены причины спектроскопических различий, наблюдавшихся при лазерном флешфотолизе диэтиламиноазобензола излучением с длинами волн $\lambda_{ex} = 265$ и 353 нм, благодаря, во-первых, учету ридимерного строения данного красителя и, во-вторых, учету аналогии между его транзитными электронными таутомерами и транзитными е-таутомерами референтного красителя аминазобензола. Представленный механизм флешфотолиза ридимерного DEAB₂ раскрывает несостоятельность сделанной в [10] попытки описать механизм на основе традиционной идеи о мономерной природе основного состояния аминазобензолных красителей. Следует также отметить, что экспериментальные данные метода лазерного наносекундного флешфотолиза позволяют дополнить и детализировать стадии фотопревращения DEAB₂ благодаря их комплексному анализу вместе с данными методов ультравысокоскоростной спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Еришов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 672.
2. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Еришов Ю.А. // Там же. 2017. Т. 91. № 10. С. 1683.
3. Михеев Ю.А., Еришов Ю.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 2. С. 267.
4. Михеев Ю.А., Еришов Ю.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 8. С. 1251.
5. Михеев Ю.А., Еришов Ю.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 10. С. 1552.
6. Михеев Ю.А., Еришов Ю.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 2. С. 313.
7. Михеев Ю.А., Еришов 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. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // Там же. 2019. Т. 93. № 11. С. 1746.
10. *Allen N.S., Binkley J.P., Parsons B.J. et al.* // J. Photochemistry. 1984. V. 26. № 2–3. P. 213.
11. *Gerson F., Heilbronner E., van Veen A., Wepster B.M.* // Helvetica Chim. Acta. 1960. V. 43. № 7. P. 1889.
12. *Schulze J., Gerson F., Murrel J.N., Heilbronner E.* // Ibid. 1961. V. 44. № 2. P. 428.
13. *Joshi N.K., Fuyuki M., Wada A.* // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. № 7. P. 1891.
14. *Nägele T., Hohe R., Zinth W., Wachtveitl J.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 272. № 5, 6. P. 489.
15. *Мухеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 11. С. 1773.
16. *Robin M.B., Simpson W.T.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 3. P. 580.
17. *Мухеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 9. С. 1770.
18. *Мухеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Там же. 2010. Т. 84. № 10. С. 1949.
19. *Турро Н.* Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967.