

ФРАГМЕНТАЦИЯ ПРОТОНИРОВАННОГО ДИМЕТИЛАМИНОАЗОБЕНЗОЛА ПРИ ЛАЗЕРНОМ ИМПУЛЬСНОМ ФОТОЛИЗЕ В КРИОГЕННОЙ АТМОСФЕРЕ РАЗРЕЖЕННОГО ГЕЛИЯ

© 2020 г. Ю. А. Михеев^{a,*}, Ю. А. Ершов^b

^a Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва, Россия

^b Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 09.01.2020 г.

После доработки 09.01.2020 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

Проведен анализ данных по составу катионных фрагментов, образующихся при импульсном фотолизе протонированного красителя диметиламиноазобензола в разреженной атмосфере гелия при $T \approx 40$ К. Показана несостоятельность трактовки механизма фотолиза на основе традиционного представления этого красителя как мономерного катиона азония. Адекватный механизм процесса получен в рамках новой концепции, согласно которой, основное состояние протонированного диметиламиноазобензола и его замещенных производных – ридимеры с двумя протонированными аминогруппами. Установлено, что фотовозбуждение этих ридимеров в разреженной атмосфере гелия приводит к их депротонированию с образованием электронейтральных мономеров и мономеров с положительными зарядами на sp^2 -орбиталях; оба типа мономеров реагируют в атмосфере гелия с освободившимися протонами, расщепляясь на разнообразные катионные фрагменты. Приведены формулы строения фрагментов и схемы фрагментации мономеров.

Ключевые слова: протонированный диметиламиноазобензол, ридимеры, газофазная фотофрагментация, катионные фрагменты

DOI: 10.31857/S0044453720110254

В недавно опубликованных работах [1–5] осуществлен анализ результатов экспериментальных исследований UV-VIS-спектроскопических и структурно-химических свойств аминоазобензольных красителей, накопленных за ≈ 100 лет. В них показана неадекватность представления, сформулированного на этапе становления органической химии и существующего до сих пор, согласно которым, простые красители на основе аминоазобензола в своем основном состоянии являются мономерами. В реальности их основное состояние – ридберговские димеры (ридимеры). 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 (PhAT).

Результаты работ [1–5] создали условия для реновации накопленных в литературе трактовок экспериментальных данных по фотохимии аминоазобензольных красителей в аспекте их ридимерного строения. В настоящее время установлен факт усиления кислотности протонированных ридимеров аминоазобензола при их фотовозбуж-

дении [6], раскрыты детали фотоники ридимеров 4-аминоазобензола в спиртовой среде [7, 8], метилоранжа в водной среде [9], 4-N,N-диэтиламиноазобензола в изопропанолe [10], а также мономеров протонированного азобензола в криогенной атмосфере гелия [11].

В настоящей работе проанализированы данные [12] о фотофрагментации ридимеров протонированного 4-N,N-диметиламиноазобензола $((\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2, \text{R} = \text{CH}_3)$ в криогенной атмосфере гелия. Свои результаты авторы [12] рассматривают как подтверждение ключевой роли катионов азония в предложенном ими механизме фотофрагментации протонированного *транс*-азобензола (*t*-ABN⁺). По мнению авторов [12], молекулярное строение обоих исходных соединений в виде катионов азония подтверждается их *ab initio* расчетами по современным компьютерным программам. Между тем, из [1–11] следует, что осуществленные в [12] расчеты не позволили раскрыть реального наличия и ключевой роли катионов PhAT в превращениях *t*-ABN⁺.

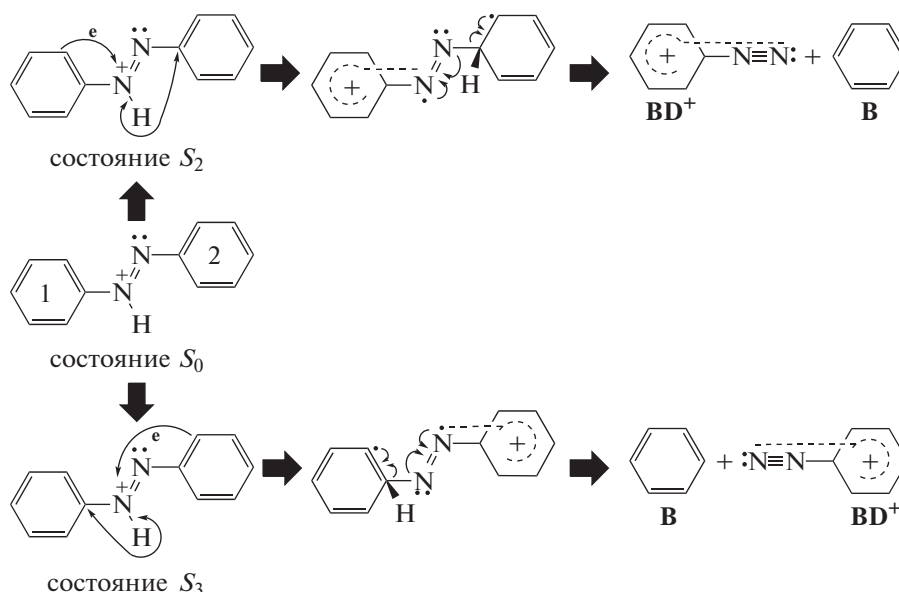


Схема 1

Ключевая роль катионов PhAT в газофазной фотофрагментации t -ABH⁺ получила объяснение в [11]. Цель настоящей работы – раскрыть механизм фотофрагментации протонированного 4-N,N-диметиламиноазобензола на основании данных [12] с учетом его ридимерного строения (ABN⁺R₂H)₂ и ключевой роли в нем катионов PhAT.

Механизм фотофрагментации в трактовке авторов [12]

Авторы [12] демонстрируют актуальность методики криогенной газофазной фотофрагментации ароматических соединений на примерах протонированных *транс*-азобензола t -ABH⁺ и 4-N,N-диметиламиноазобензола (“DAB-Az⁺”), традиционно характеризуя их в виде катионов азония. В качестве газовой среды используют разреженный гелий, охлажденный до $T \approx 40$ К. Установлено [12], что фотовозбуждение t -ABH⁺ в криогенной атмосфере гелия приводит к образованию катионов фенила (Ph⁺) и фенилдиазония (C₆H₅N⁺≡N, benzenediazonium, BD⁺). Эти катионы, вместе с диметиламинофенилкатионами, указаны [12] в качестве главных продуктов криогенной фотофрагментации мнимых мономерных

катионов “DAB-Az⁺”. Полученные результаты авторы [12] рассматривают как свидетельство одинаковых механизмов фотофрагментации мономеров t -ABH⁺ и “DAB-Az⁺” с разрывами C–N-связей по обе стороны азогрупп катионов азония по схеме 1.

Согласно схеме 1, фотовозбуждение катиона азония в t -ABH⁺ вызывает перенос электрона с π -орбиталей колец 1, 2 на протонированный атом азота азогруппы. По мнению авторов [12], эти переходы, осуществляемые то с одного, то с другого кольца, приводят к нейтрализации положительного заряда на группе HN⁺ с последующим гомолитическим разрывом связи H–N, а образующиеся при этом радикалы Н[•] мигрируют к кольцам, вызывая распад мономера на молекулы бензола (B) и катионы фенилдиазония (BD⁺), частично диссоциирующие на азот и катионы фенила. Считается, что в ходе молекулярных осцилляций фотовозбужденного катиона азония происходят акты переноса π -электронов с колец на пустую π -орбиталь атома N⁺, созданную присоединенным протоном.

Такие же акты переноса электронов с фенильного и фениленового колец вызывают, по мнению авторов [12], фрагментацию мнимых мономеров “DAB-Az⁺”, строение которых они представляют в виде катиона азония (схема 2).

Между тем, электронные (e⁻) формулы t -ABH⁺ и ридимеров (ABN⁺R₂H)₂ включают в себя катионы PhAT. Именно катионы PhAT, а не азония (схема 2), являются хромогенами протонированных молекул AB и ридимеров аминоазобензольных красителей [1–11]. Например, катион PhAT в

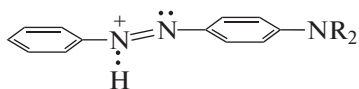


Схема 2

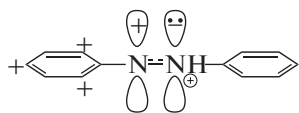


Схема 3

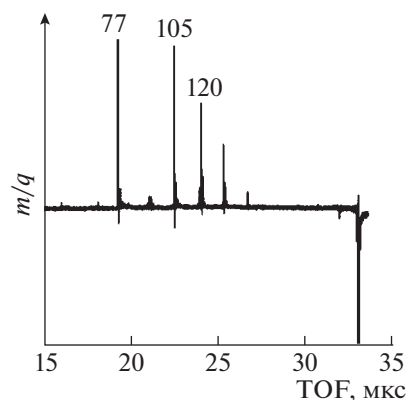


Рис. 1. Дифференциальный TOF-масс-спектр фотолизированных ридимеров протонированного диметиламиноазобензола ($m/q = 226$, отрицательный пик). Данные [12]. Пояснения в тексте.

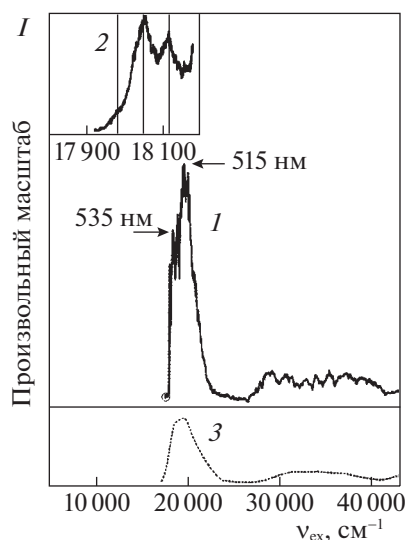


Рис. 2. Спектры: 1, 2 – возбуждения фотофрагментации ридимеров $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$ в криогенной атмосфере гелия (данные [12]), 3 – раствора $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$ в среде ацетонитрила с небольшой примесью HCl (данные [15]). Пояснения в тексте.

$t\text{-ABN}^+$ имеет е-формулу (схема 3), исключаящую актуальность схемы 1. Так, согласно схеме 1, фрагментация должна идти вслед за актами переноса электрона с того или иного фенильного кольца на p_z -орбиталь азота, присоединившего протон (NH^+). Однако данная p_z -орбиталь в ос-

новном состоянии $t\text{-ABN}^+$ занята двумя электронами (схема 3), и на ней нет места для третьего электрона. Образование p_z^2 связано с тем, что присоединившийся к азоту протон поляризует π -связь азогруппы так, что оба ее π -электрона проводят время преимущественно на p_z -орбитали азота группы NH^+ . Данная особенность катиона PhAT аннулирует акты фотопереноса электронов, указанные на схеме 1 стрелками, и обеспечивает в $t\text{-ABN}^+$ акты фотопереноса с участием катионов PhAT [11].

Данные [12] по мнимым мономерным катионам “DAB-Az⁺”

Авторы [12] использовали установку с наносекундным оптическим параметрическим генератором (ОРО) с частотой повторения импульсов 10 Гц (спектральное разрешение 8 см^{-1} , шаг сканирования 0.02 нм , энергия в импульсе $\approx 0.5\text{ мДж}$). Пучки излучения фокусировали в ловушку с мнимыми катионами “DAB-Az⁺”, находящимися в разреженной атмосфере охлажденного гелия при низкой температуре $\approx 40\text{ К}$. Образование продуктов фотолиза регистрировали с помощью времяпролетного (TOF) масс-спектрометра (спектроскопия фотофрагментационного действия, PFA), представляя их в виде разностного спектра PFA (рис. 1). Кроме того, на основании данных спектроскопии PFA строили UV-VIS-спектры возбуждения фрагментации (PFS) по зависимости суммарного выхода продуктов фрагментации от волнового числа ν_{ex} , см^{-1} (рис. 2, спектры 1, 2).

Катионы мнимых мономеров “DAB-Az⁺” продуцировали в электрораспылительном источнике (electrospray ion source) из раствора с концентрацией 0.1 мМ в смеси вода/метанол = 1 : 1 при небольшом количестве уксусной кислоты. Методика с распылением включает в себя впрыскивание порций раствора через нагретый капилляр в условиях значительного перепада давления в объем с низким давлением $\approx 1\text{ мБар}$ (100 Па , 0.75 Торр), в котором происходит удаление растворителя. При движении в нагретом капилляре раствор находится под действием высоковольтного напряжения (несколько киловольт), в результате чего образуются сильно заряженные капли [13, 14], распыляющиеся в объеме и теряющие растворитель. В условиях высокого напряжения образующаяся соль (ацетат $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$) теряет анионы ацетата.

Созданные катионы $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$ инжигировали в ловушку, охлаждаемую импульсом криогенного гелия. Для создания температуры $\approx 40\text{ К}$ использовали холодный гелий с давлением $0.1\text{--}1.0\text{ мТорр}$ [14]. На охлаждение катионов в ловушке уходило несколько десятков миллисекунд, по-

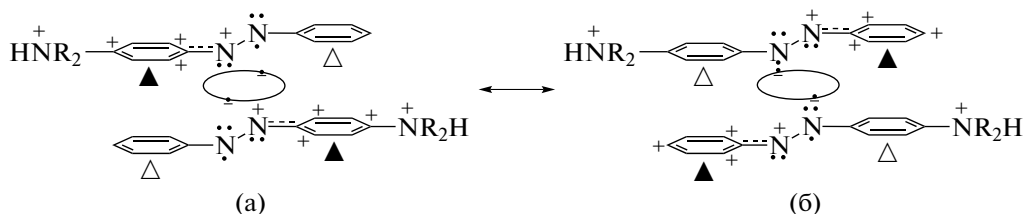


Схема 4

сле чего подавался лазерный импульс для фотофрагментации мнимых катионов “DAB-Az⁺”. Устройство экспериментальной установки позволяло экстрагировать ионные фрагменты и остатки “DAB-Az⁺” из ловушки в TOF масс-спектрометр. Разностные спектры PFA представляют собой результаты вычитания спектра исходных “DAB-Az⁺” (laser off) из спектров катионных продуктов фрагментации (laser on). В качестве примера в [12] приведен разностный спектр PFA, полученный под действием излучения с $\lambda = 275$ нм. Этот спектр (рис. 1), позволил авторам [12] заключить, что главными продуктами фотофрагментации мнимых катионов “DAB-Az⁺” (отношение масса/заряд – $m/q = 226$) являются фенильные катионы (Ph^+ , $m/q = 77$), катионы фенилдиазония ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$, benzenediazonium, BD^+ с $m/q = 105$) и диметиламинофенил-катионы ($m/q = 120$).

Следует отметить, что на спектре PFA (рис. 1) имеются еще несколько сигналов: два достаточно интенсивных пика при m/q между 77 и 105 и m/q между 120 и 226, а также три слабых пика (два при низких и один при высоком m/q). О присутствии этих пиков на спектре PFA (рис. 1) и соответствующих им катионов авторы не упоминают, вероятно, считая достаточным отметить единство механизмов фотофрагментации мнимых “DAB-Az⁺” и $t\text{-ABN}^+$ с разрывом C–N-связей. Между тем, ниже показано, что происхождение этих, “забытых” авторами [12] катионов, получает объяснение в рамках ридимерной концепции. К тому же показатель $m/q = 226$, приписанный мнимому мономерному катиону “DAB-Az⁺”, характеризует ридимерный дикатион $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$ в силу характерного для него соотношения $2m/2q = 226$.

На рис. 2 приведены спектры 1, 2 возбуждения фотофрагментации (PFS) мнимого “DAB-Az⁺”, полученные в [12] на основе спектров PFA в виде зависимости суммы выходов главных продуктов фрагментации ($m/q = 77, 105, 120$) от волнового числа (ν_{ex} , см^{-1}). Основанием для использования суммы их выходов стало то, что соотношение интенсивностей сигналов отмеченных фотопродуктов в спектрах PFA является инвариантной функ-

цией от частоты возбуждения ν_{ex} . Особенность спектра 2 заключается в том, что он характеризует начальный участок спектра 1 (отмечен кружком), перестроенный с высокой степенью усиления. Рассматривая спектры 1, 2 (рис. 2), авторы [12] ограничились замечанием, что их сочетание не соответствует ожидаемой ситуации с 0–0-переходом, а наблюдаемые в VIS-области ($\nu = 17000\text{--}25000$ см^{-1}) и UV-области ($\nu = 27000\text{--}41700$ см^{-1}) две полосы выглядят широкими и не позволяют оценить число электронных состояний в спектре.

Дополнительно на рис. 2 авторы [12] привели спектр 3, заимствованный из [15], для демонстрации его практического сходства со спектром 1. В [15] спектр 3 (рис. 2) традиционно приписан мнимым мономерным катионам “DAB-Az⁺”. (Между тем, согласно [6], авторы [15] имели дело с раствором ридимеров $(\text{ABNR}_2)_2$ в ацетонитриле с небольшим количеством HCl, достаточным для полного смещения равновесия протонирования к ридимерным дикатионам аммония $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$).

Обсуждение данных [12] в аспекте ридимерной концепции

Согласно данным [6], использованный в [12] спектр 3 (рис. 2) характеризует равновесие между двумя электронными таутомерами ридимерного дикатиона $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$, протонированного по обеим аминогруппам (схема 4).

На схеме 4 показано, что e -таутомерный обмен в ридимерах (4a) \leftrightarrow (4б) идет путем ультрабыстрой реполяризации мономеров с вовлечением в этот обмен R_{3s} -электронов. Именно такие e -таутомеры генерируют UV–VIS-спектры типа 3 (рис. 2) [1–6]. В частности, отмеченные на схеме 4 светлыми треугольниками смежные пары фенильных и фениленовых колец (не имеющие зарядов) ответственны за UV-полосы при $\lambda \approx 318$ нм ($\nu \approx 27000$ см^{-1}). Эти смежные кольца представляют собой бинарные квантово-волновые резонаторы и взаимодействуют друг с другом в возбужденном состоянии по механизму Симпсона [1–6], ответственному за UV-полосу при $\lambda \approx 318$ нм.

Отмеченные черными треугольниками смежные пары фенильных и фениленовых колец (схе-

ма 4) ответственны за две налагающиеся друг на друга VIS-полосы дипротонированных ридимеров (ABN^+R_2H)₂ с максимумами при 515 и 535 нм (рис. 2, спектры 1, 3). Указанные VIS-полосы тоже появляются в результате взаимодействия положительно заряженных парных фенильных и фениленовых фрагментов по механизму бинарных резонаторов Симпсона [1–6].

На рис. 2 спектр 2 дан авторами [12] с высокой степенью усиления сигнала (он характеризует начальный участок спектра 1 с $\nu_{ex} \geq 17900$ см⁻¹, отмеченный кружком). При этом преследовали цель установить спектральное единообразие со спектром возбуждения фотофрагментации (PFS) мнимого азоний-катиона $t-ABH^+$ на начальном участке. В случае мнимого азоний-катиона $t-ABH^+$ высокое усиление сигнала на начальном участке спектра UV-VIS PFS позволило установить наличие низкочастотной колебательной (ν) последовательности, которую с помощью квантовых расчетов [12] связали с торсионными движениями диэдрального угла CNNC в S_1 -состоянии. Однако, структура начального участка на рис. 2 (спектр 2) не получила соответствующего объяснения.

В [11] появление низкочастотной колебательной последовательности на начальном участке спектра PFS мнимого азоний-катиона $t-ABH^+$ связали с суперпозицией эффектов резонансного рамановского (RR) рассеяния и е-фото возбуждения, результат которой четко проявляется на самом начальном низкочастотном участке полосы е-перехода. Этого следует ожидать и в случае со спектром фотофрагментации (PFS) мнимого азоний-катиона “DAB-Az⁺”.

Природа низкоэнергетической вибронной структуры в PFS-спектре

Рамановское рассеяние и е-фото возбуждение связаны с внутримолекулярными колебательными (ν) процессами и, активируя нормальные колебания, способны индуцировать обратную связь между собой. Эта связь значительно усиливается в режиме резонансного рамановского (RR-) рассеяния, когда частота света ν_{ex} , возбуждающего рассеяние, налагается на спектральную полосу поглощения [16].

Если в молекуле связь между нормальными колебаниями невелика, и при е-переходе возбуждается лишь определенная группа атомов, то избыток ν -энергии будет сосредоточен в этой группе. При этом сама молекула может считаться простой в спектроскопическом отношении [17, 18]. С усложнением молекулы и увеличением запаса ее колебательной энергии (за счет повышения температуры, увеличения ν_{ex}) возрастает связь

нормальных колебаний между собой и с электронным состоянием. В таком случае растет вероятность внутримолекулярного перераспределения ν -энергии, и в ν -процесс вовлекается значительная часть ансамбля или весь ансамбль нормальных колебаний молекулы. В предельном случае в молекуле достигается термическое равновесие, характеризуемое колебательной температурой, и молекула считается спектроскопически сложной [17, 18].

В полусложных молекулах перераспределение энергии е-возбуждения не доходит до термического равновесия, и их е-спектры имеют явно выраженную колебательную структуру. При этом избыток ν -энергии, не успевая распределиться по всем колебательным степеням свободы, сохраняется на большей или меньшей их части до тех пор, пока не произойдет акт физической или химической трансформации запасенной е, ν -энергии, например, флуоресценция или диссоциация (фрагментация). Наличие на начальном участке спектра 2 (рис. 2) крайне слабой по интенсивности вибронной структуры позволяет отнести мнимые азоний-катионы “DAB-Az⁺” (реально, дипротонированные ридимеры (ABN^+R_2H)₂), а также $t-ABH^+$ [11], к спектроскопически полусложным объектам, для которых возможны перечисленные ниже ситуации.

С одной стороны, поглощаемое излучение вызывает, е-переход ($S_0 \rightarrow S_1$, время акта ~ 1 фс) и последующую фрагментацию ридимера (ABN^+R_2H)₂, с другой стороны, оно генерирует акты RR-рассеяния с появлением ν -возбужденных состояний S_0^v (время актов ~ 1 фс). В общем случае энергия ν -возбужденных ридимеров S_0^v , появляющихся под действием актов возбуждения за время лазерного импульса с частотой ν_{ex} , может расходоваться в параллельных процессах: 1) генерации антистоксовых полос [16], 2) перераспределения по колебательным степеням свободы ридимера, причем с преимущественной аккумуляцией на низкоэнергетических ν -уровнях, 3) в актах повторного фото возбуждения ($S_0^v \rightarrow S_1^v$) с последующей фрагментацией.

Наличие пиков на спектре 2 (рис. 2) свидетельствует о том, что фрагментационное е-энергетическое сканирование лазерными импульсами (вдоль оси ν_{ex}) позволяет обнаружить достаточное интенсивное перераспределение энергии на низкорасположенный ν -уровень. ν -Энергия этого уровня суммируется в ходе лазерного импульса с энергией повторного е-возбуждения ($S_0^v \rightarrow S_1^v$) при том, что вероятность актов фрагментации становится преобладающей над конкурентными актами потери ν -энергии. В данном случае импульсы с ν_{ex} исполняют роль сканирующего спек-

троскопического зонда в отношении тех низкоэнергетических колебаний в ридимере, которые инициируют акты фрагментации (схема “pump + probe ← puls”).

Выше отмечалось, что PFS-спектры 1, 2 (рис. 2) получены [12] по зависимости суммы выходов главных продуктов фрагментации ($m/q = 77, 105, 120$) от волнового числа ν_{ex} на основании того, что расположение сигналов этих катионов на спектрах PFA не зависит от ν_{ex} . Наличие такой инвариантности (она отсутствует у PFA-спектров $t\text{-ABN}^+$ [11]) свидетельствует, что разные по природе катионные фрагменты образуются вследствие единого для них акта фотоиницирования. Такое единство характерно уже для самого начального участка VIS-полосы (рис. 2, спектр 2), и оно отражает суперпозицию энергии, вносимой с ν_{ex} , и энергии низкоэнергетического ν -движения. Оценка энергии этого ν -движения, сделанная по разности значений максимумов ν_{ex} соседних полос на рис. 2, спектр 2 (обозначены вертикальными линиями), дает величину $\Delta\nu \approx 60 \text{ см}^{-1}$.

Следует отметить, что частота $\Delta\nu \approx 60 \text{ см}^{-1}$ находится рядом с низкочастотной полосой $\Delta\nu = 47 \pm 12 \text{ см}^{-1}$, обнаруженной методом резонансной импульсной стимулированной рамановской спектроскопии (RISRS) для растворенного в диметилсульфоксиде непротонированного 4'-нитро-4-диметиламиноазобензола, традиционно рассматриваемого как мономерное соединение [19]. Между тем, давно установлено, что данный краситель находится в виде димера в парообразном состоянии [20], а недавно показано, что по своей природе он является ридимером и существует также в жидкой среде [3]. Этот ридимер протонируется по аминогруппам и сохраняется в виде ридимера при средней кислотности раствора [3].

Что касается низкочастотной полосы ($\Delta\nu = 47 \pm 12 \text{ см}^{-1}$) 4'-нитро-4-диметиламиноазобензола, то квантовые расчеты позволили авторам [19] отнести ее к внутривибриционным (in plane) размашистым (sweeping) колебаниям фенильных колец вместе с их заместителями. Обнаруженная в той же работе [19] значительно более слабая и более низкочастотная полоса $\Delta\nu = 14 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ была отнесена к крутильным (torsional) движениям фенильных колец вокруг центральных C–N-связей. Следует отметить, что соотношение интенсивностей отмеченных полос естественным образом согласуется с ридимерным строением 4'-нитро-4-диметиламиноазобензола. Действительно, фиксированное ридберговской связью соседство двух мономеров в параллельных плоскостях оказывает значительные препятствия для крутильных движений фенильных колец, оставляя свободу для широких движений в плоскостях мономеров.

На основании изложенного, ридимер 4'-нитро-4-диметиламиноазобензола можно рассматривать как референтное соединение для ридимера $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$, чьи низкоэнергетические ν -колебания с $\Delta\nu \approx 60 \text{ см}^{-1}$ тоже должны отражать внутривибриционные колебания в состоянии S_0^v . При этом суммирование энергии таких ν -колебаний с энергией сканирующей частоты ν_{ex} , создает состояние S_1^v , которое становится причиной распада ридимера $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$ на катионные фрагменты и появления соответствующей вибронной структуры в фотофрагментационном спектре 2 (рис. 2). Таким образом, размашистые внутривибриционные колебания фенильных колец способствуют актам отщепления протонов от ридимеров $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$. Отметим, что фотодепротонирование ридимеров $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$ было установлено ранее для его растворов в ацетонитриле, содержащем HCl [3].

Фотохимические реакции ридимеров $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$

Согласно [3], действие VIS-излучения с $\lambda_{ex} = 514 \text{ нм}$ ($\nu_{ex} = 19\,455 \text{ см}^{-1}$) на $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$ в среде ацетонитрила приводит к обратимой реакции депротонирования, в которой освобожденный протон сольватируется полярными молекулами растворителя, и один из мономеров ридимера получает хиноидное строение в соответствии со схемой 5.

Появление хиноидных структур (5б) регистрируется по возникновению интенсивной RRS-полосы с $\nu = 1623 \text{ см}^{-1}$ [3]. За поглощение света с $\lambda_{ex} = 514 \text{ нм}$ ответственны бинарные хромогены из смежных катионов PhAT (отмечены черными треугольниками в схемах 4, 5). Излучение с $\lambda_{ex} = 351 \text{ нм}$ ($\nu_{ex} = 28\,490 \text{ см}^{-1}$), поглощаемое бинарными хромогенами из смежных электронейтральных фенильных и фениленовых колец (отмечены светлыми треугольниками в схемах 4, 5), вызывает разрушение ридимеров $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$, причем настолько сильное, что хиноидная RRS-полоса с $\nu = 1623 \text{ см}^{-1}$ практически аннулируется [3]. Механизм разрушения можно прояснить с учетом данных по фрагментации $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$ [12].

Механизм фотофрагментации $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$

Облучение раствора ридимеров $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$ в ацетонитриле [15] светом с $\lambda_{ex} = 514 \text{ нм}$ обеспечивает состояние равновесия по схеме 5 вследствие наличия протонов H_{sol}^+ от диссоциированной соляной кислоты. Для жидкой среды [15] характерно не только наличие H_{sol}^+ , но и жидкофазного клеточного эффекта [21], который тоже создает

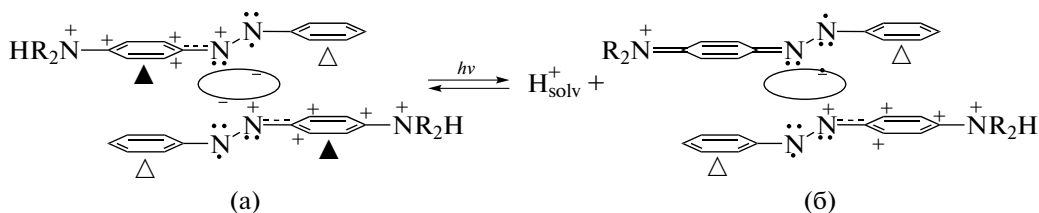


Схема 5

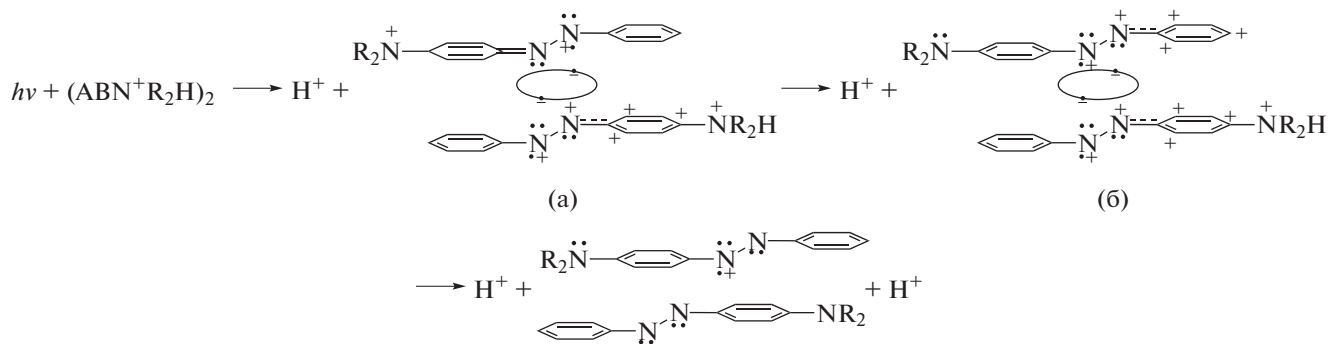


Схема 6

определенные препятствия для расщепления ридимеров (5б) на мономеры. Атмосфера разреженного гелия [12] не содержит протонов, а появляющиеся при фотодиссоциации ридимеров $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$ протоны не имеют возможности сольватироваться и способны лишь образовывать неустойчивые комплексы с атомами He, которые становятся переносчиками H^+ .

Отсутствие H_{solv}^+ и клеточного эффекта обеспечивает: 1) необратимость образования ридимеров (5б); 2) диссоциацию ридимеров (5б) на мономеры и распад мономеров на разнообразные по значению m/q катионные фрагменты. Этому способствует наличие аммониевой группы $\text{N}^+\text{R}_2\text{H}$ у второго мономера (схема 5б). В ней присоединенный протон индуцирует распределение положительного заряда по четырем связям азота аминогруппы [22], увеличивая степень делокализации заряда. Эта аммониевая группа попадает в зону перекрывания вторых сферических пучностей $3s$ -орбиталей обеих азогрупп, участвующих в формировании ридберговской межмономерной связи. Возникает возможность для рекомбинации положительного заряда группы $\text{N}^+\text{R}_2\text{H}$ и электрона ридберговской связи с отщеплением атома H.

Изложенное выше можно представить в виде схемы 6.

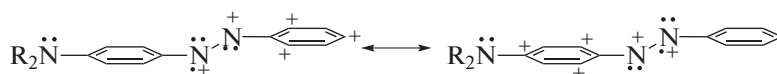
На схеме 6 показано, что после первичного акта депротонирования ридимерный таутомер (6а) переходит в (6б) путем переполяризации азогруппы в верхнем таутомере вследствие обмена электронов между sp^2 -орбиталями при участии

электронов ридберговской связи по схеме $\text{R}_{3s}^{\bullet\bullet} + \text{N}_{\bullet\bullet} - \text{N}_{\bullet\bullet}^+ \leftrightarrow \text{R}_{3s}^{\bullet+} + \text{N}_{\bullet\bullet} - \text{N}_{\bullet\bullet}^{\bullet\bullet} \leftrightarrow \text{R}_{3s}^{\bullet\bullet} + \text{N}_{\bullet\bullet}^+ - \text{N}_{\bullet\bullet}^{\bullet\bullet}$. Связанное с этим появление на мономерах одинаковых зарядов по одну сторону ридимера (6б) приводит к их отталкиванию и способствует диссоциации таким образом, что один из электронов разрывающейся межмономерной связи рекомбинирует с положительным зарядом группы $\text{N}^+\text{R}_2\text{H}$ в (6б), вызывая потерю протона. Второй электрон от разорванной ридберговской связи рекомбинирует с положительным зарядом sp^2 -орбитали того или другого мономера, реализуя итоговую картину в соответствии со схемой (6).

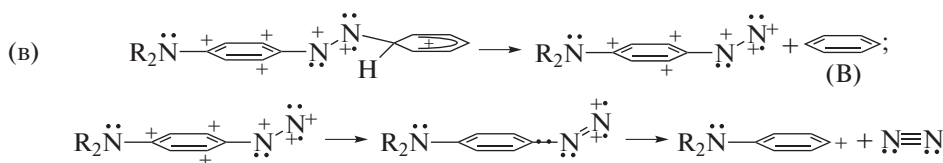
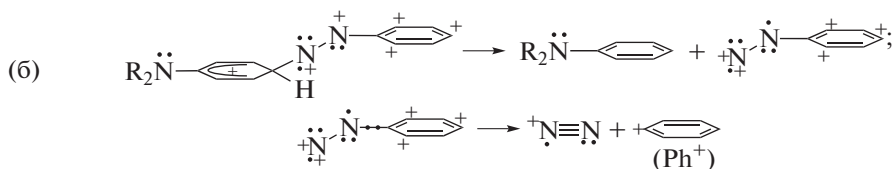
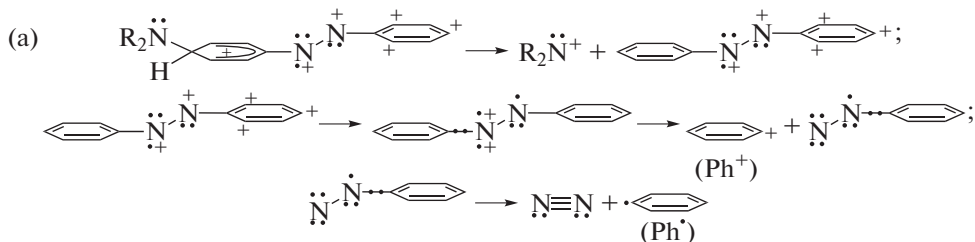
Таким образом, отличие процесса фотовозбуждения ридимеров в атмосфере гелия (схема 6) от жидкофазного процесса с $\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ нм}$ (схема 5) заключается в появлении двух протонов и мономеров, из которых один несет заряд на sp^2 -орбитали азогруппы, а другой является электронейтральным. В связи с этим необходимо рассмотреть две неодинаковые цепочки фрагментации с участием положительно заряженных и электронейтральных мономеров.

Схема фрагментации положительно заряженных мономеров

Положительно заряженному мономеру соответствует обратимое равновесие двух е-таутомеров, связанных с переходом катионов PhAT между кольцами:



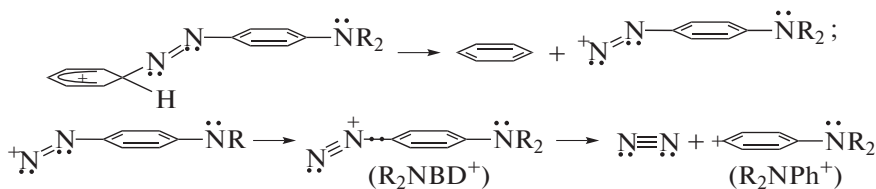
Учитывая это, естественно полагать, что протон будет атаковать незаряженные фенильное и фениленовое кольца, индуцируя приведенные ниже реакции:



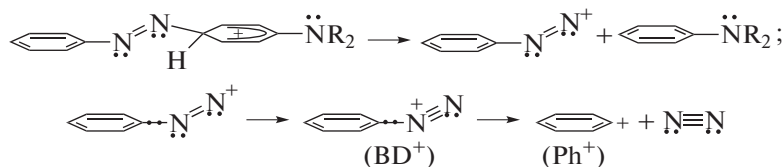
Эти реакции объясняют образование идентифицированных в [12] фенилкатионов Ph^+ ($m/q = 77$) и диметиламинофенилкатионов $R_2\text{NPh}^+$ ($m/q = 120$), а также неидентифицированных в [12] катионов азота N_2^+ ($m/q = 28$) и диметиламонийкатиона $R_2\text{N}^+$ ($m/q = 44$).

Схема фрагментации электронейтральных мономеров

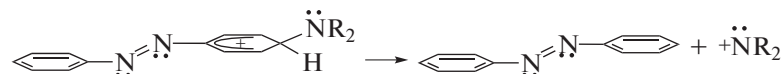
Атака протона на фенильное кольцо электронейтрального мономера приводит к неидентифицированному в [12] (диметиламино)фенилдиазониевому катиону ($R_2\text{NBD}^+$, $m/q = 148$) и идентифицированному диметиламинофенилкатиону ($R_2\text{NPh}^+$, $m/q = 120$):



При атаке протона на фениленовое кольцо возможны два варианта:



и



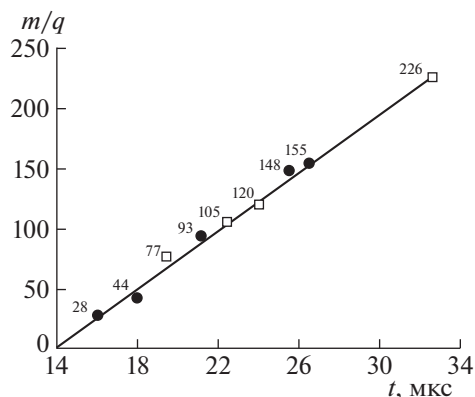


Рис. 3. Обобщенный график выхода катионных фрагментов, построенный по TOF-спектру (рис. 1). Пояснения в тексте.

ведущие к образованию BD^+ ($m/q = 105$), фенил-катиона Ph^+ ($m/q = 77$) и диметиламмонийкатиона R_2N^+ ($m/q = 44$).

Предсказываемое приведенными выше схемами образование фрагментных катионов из ридимеров $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$ мы верифицировали путем построения графика зависимости соответствующих им значений m/q от моментов времени (t , мкс) их регистрации на спектрах TOF (рис. 1). Этот график приведен на рис. 3. Из рис. 3 видно, что все экспериментальные точки работы [12] вполне удовлетворительно соответствуют единой прямой $m/q = k(t + 14)$ (k – константа), как для идентифицированных в [12] катионных фрагментов (светлые квадраты), так и для идентифицированных нами катионов (черные кружки). Данный факт однозначно свидетельствует об адекватности механизма фотофрагментации именно ридимеров $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$, а не мономерных катионов азония “DAB-Az⁺”.

Следует отметить, что на рис. 3 указаны еще катионы с $m/q = 93$ и 155 , отсутствующие в приведенных выше реакционных схемах. Их наличие свидетельствует о том, что в реакционном объеме идет с невысокими выходами присоединение осколочных катионов к молекулам образующегося бензола (В). Так, сигнал $m/q = 93$, может принадлежать σ -комплексам (CH_3V^+) молекул бензола с метилкатионами, образующимся с невысоким выходом в первичных актах параллельно актам депротонирования. Сигнал $m/q = 155$ может принадлежать σ -комплексам фенилкатионов и молекул бензола – PhV^+ . Кроме того, на TOF-спектре (рис. 1) рядом с сигналом $m/q = 77$ заметен весьма слабый сигнал, соответствующий $m/q = 79$, что может указывать на образование σ -комплексов HV^+ .

Согласно данным рис. 2, установленные нами катионные фрагменты образуются не только в

VIS-интервале ($18\,000$ – $25\,000\text{ см}^{-1}$), но и в UV-интервале излучения ($25\,000$ – $40\,200\text{ см}^{-1}$). Это можно связать, во-первых, с UV-возбуждением в полосе поглощения бинарных хромофоров (состоящих из смежных электронейтральных фенильных и фениленовых колец – отмечены светлыми треугольниками в схемах 4, 5, область поглощения при $\lambda \approx 318\text{ нм}$ ($\nu \approx 27\,000\text{ см}^{-1}$)) и, во-вторых, с UV-поглощением одиночных фенильных и фениленовых групп в той спектральной области ($\lambda < 318\text{ нм}$ ($\nu > 27\,000\text{ см}^{-1}$)), где теряет силу условие квантово-волнового резонанса по механизму Симпсона. Сам факт UV-фрагментации свидетельствует о наличии внутриридимерных актов передачи энергии возбуждения на те ридимерные e-конфигурации, которые являются инициаторами фрагментации (схемы 5, 6).

Реализация таких же актов переноса энергии позволяет объяснить установленный в [6] факт преимущественного разрушения ридимеров $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$ в среде ацетонитрила при действии UV-излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 351\text{ нм}$ ($\nu_{\text{ex}} = 28\,490\text{ см}^{-1}$).

Таким образом, наш анализ данных [12] в аспекте ридимерной концепции позволяет заключить, что 1) использованная в [12] модель мономерного азоний-катиона протонированного диметиламиноазобензола несостоятельна для объяснения его фотофрагментации так же, как и использованные для него расчеты ab initio, 2) построение адекватного механизма данного процесса возможно только на основе ридимерного строения исходного красителя, 3) поглощаемое UV-VIS-излучение индуцирует расщепление ридимеров $(\text{ABN}^+\text{R}_2\text{H})_2$ на мономеры с образованием протонов, которые в реакциях с мономерами генерируют широкий набор фрагментов из катионов, свободных радикалов и валентно насыщенных молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 672.
2. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Там же. 2017. Т. 91. № 10. С. 1683.
3. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 2. С. 267.
4. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 8. С. 1251.
5. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 10. С. 1552.
6. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 2. С. 313.
7. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 6. С. 946.
8. Михеев 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. 1746–1755.
10. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // Там же. 2020. Т. 94. № 1. С. 143.
11. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // Там же. (В печати).
12. *Féraud G., Dedonder-Lardeux C., Jouvet C., Marceca E.* // *J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 120. № . P. 3897.
13. *Andersen J.U., Hvelplund P., Nielsen S.B., Tomita Sh. et al.* // *Rev. Sci. Instruments.* 2002. V. 73. № 3. P. 1284.
14. *Wang Xue-Bin, Wang Lai-Sheng* // *Rev. Sci. Instruments.* 2008. V. 79. № 7. P. 073108.
15. *Matazo D.R.C., Ando R.A., Borin A.C., Santos P.S.* // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. № 19. P. 4437.
16. *Fujino T., Tahara T.* // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104. № 18. P. 4203.
17. *Борисевич Н.А.* Внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии в возбужденном состоянии. В сб. “Элементарные фотопроеессы в молекулах”. Отв. ред. Б.С. Непорент. М.-Л.: Наука, 1966. С. 55.
18. *Непорент Б.С.* “Природа сплошных вибронных спектров сложных молекул”. В сб. “Молекулярная фотоника”. Отв. ред. А.А. Красновский, Б.С. Непорент. Л.: Наука, 1970. С. 18.
19. *Hoffman D.P., Ellis S.R., Mathies R.A.* // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. № 45. P. 11472.
20. *Green H.S., Jones F., Syz M., Zollinger Hch.* // *Helvetica Chimica Acta.* 1965. V. 48. № 45. P. 389.
21. *Колдин Е.* Быстрые реакции в растворе. М.: Мир, 1966. С. 282–284.
22. *Темникова Т.И.* Курс теоретических основ органической химии. Л.: Гос. науч.-тех. изд-во хим. лит., 1962. С. 64.