

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК: 547.556.3+535.343+541.14

МЕХАНИЗМ ИЗОМЕРИЗАЦИИ *транс*-АЗОБЕНЗОЛА. РОЛЬ
РИДБЕРГОВСКОЙ 3s-ОРБИТАЛИ АЗОГРУППЫ И КАТИОНОВ
ФЕНИЛАМИНИЛЬНОГО ТИПА

© 2021 г. Ю. А. Михеев^{а,*}

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

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

Поступила в редакцию 24.04.2021 г.

После доработки 24.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Проведен анализ данных по $t \rightarrow c$ -фотоизомеризации азобензола (t -AB) с учетом того, что ридберговская 3s-орбиталь (R_{3s}) азогруппы индуцирует дополнительно к его электронейтральному таутомеру (Z) образование электронно (e -) поляризованных таутомеров (Z^+). Таутомеры Z^+ обладают хромогенным центром в виде катиона фениламинильного типа (PhAT) с Vis-полосой возбуждения при $\lambda_m = 445\text{--}450$ нм. Установлено, что изомеризация t -AB под действием Vis-света и UV-излучения реализуется через фотовозбужденный поляризованный e -таутомер Z^{+*} , претерпевающий адиабатические изменения своих e -конфигураций под влиянием R_{3s} -орбитали. При этом состояние Z^{+*} (с одним катионом PhAT) переходит в состояние Z^{++*} (с двумя катионами PhAT), участвующее в конкурентных превращениях: изомеризации в c -AB и возврата к Z^{+*} , релаксирующего в Z^+ . Показано, что в отсутствие стерических препятствий, блокирующих ротацию вокруг связи N–N, возможен ротационный путь изомеризации. При наличии таких препятствий изомеризация идет путем адиабатического перемещения ph -колец в интермедиате Z^{++*} сначала в его прямолинейную конформацию, а затем навстречу друг другу через стадию промежуточно образующегося e -поляризованного возбужденного состояния c -AB*, обладающего дополнительной к σ -связи азогруппы трех-электронной связью между соседними sp^2 -орбиталями.

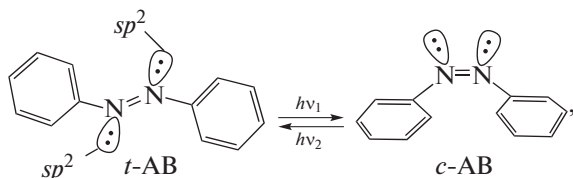
Ключевые слова: t -изомер азобензола, ридберговская 3s-орбиталь азогруппы, природа Vis-полосы, катионы фениламинильного типа, механизм $t \rightarrow c$ -фотоизомеризации

DOI: 10.31857/S0044453721110157

Азобензол (AB) в своей молекулярной форме существует в виде *транс* (t -) и *цис* (c -) изомеров, из которых термодинамически устойчивый t -AB служит основой для промышленного производства красителей с разнообразной цветовой гаммой [1, 2]. Сам t -AB обладает слабой оранжевой окраской и не соответствует технологическим красителям, однако он и его производные обратимо изомеризуются в c -продукты под действием UV- и Vis-излучения, претерпевая значительные изменения в молекулярных размерах и спектрах e -возбуждения. Поэтому t -AB и его производные рассматриваются как перспективные соединения для разработки устройств с оптической памятью, молекулярных переключателей, молекулярных моторов, искусственных мускулов и других оптомеханических устройств, конвертирующих энергию света в макроскопическое движение (соответствующую библиографию см. в [3–6]).

Спектроскопическое изучение фотоизомеризации AB началось с учетом результатов рентгенографического исследования структуры t -AB (c -AB) [7, 8] и $t \rightarrow c$ -фотоизомеризации стильбена, принятого в качестве референтного соединения. Согласно [7], у практически плоских молекул t -AB двойная N=N-связь имеет обычную длину 1.23 Å, но C–N-связи между фенильными кольцами и азогруппой сжаты до 1.41 Å вместо обычной величины 1.47 Å. Факт сжатия C–N-связей объяснили присутствием в t -AB хиноидных e -таутомеров, с которыми соотнесли оранжевый цвет t -AB [2]. Развитие квантовой химии ароматических соединений [9–11] дало начало теоретическому исследованию фотоизомеризации AB и его производных в работах [12, 13], в которых Vis-полосы, ответственные за оранжевый цвет изомеров AB, приписали $S_0 \rightarrow S_1$ -переходам электронов с sp^2 -несвязывающих (n) орбиталей атомов азота на нижние незанятые и делокализованные по моле-

кулам π^* -орбитали (переход $n \rightarrow \pi^*$). В соответствии с этим, схема $t \leftrightarrow c$ -фотоизомеризации получила вид:



а отмеченные в ней на атомах азота sp^2 -орбитали с неподеленными парами электронов стали важными деталями для спектроскопии и фотохимии азобензола (и его производных [1–6, 14, 15]). Между тем, остались непонятными [12] причины характерных для изомеров АВ спектроскопических отличий. Так, ближняя UV-полоса c -АВ ($\nu_m = 35640 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_m = 280 \text{ нм}$, $\epsilon_m = 5260 \text{ л}/(\text{моль см})$, раствор в осушенном этаноле) смещена гипсохромно на $\approx 4400 \text{ см}^{-1}$ от ближней UV-полосы t -АВ ($\nu_m = 31290 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_m = 319 \text{ нм}$, $\epsilon_m = 21300 \text{ л}/(\text{моль см})$) и имеет более низкую интенсивность. Vis-полоса c -АВ ($\lambda_m = 433 \text{ нм}$,) тоже слабо смещена в коротковолновую сторону (на $\approx 540 \text{ см}^{-1}$) относительно Vis-полосы t -АВ ($\lambda_m \approx 443.0 \text{ нм}$), а ее интенсивность ($\epsilon_m = 1518 \text{ л}/(\text{моль см})$) в ~ 3 раза больше интенсивности Vis-полосы t -АВ ($\epsilon_m = 510 \text{ л}/(\text{моль см})$). В [12] предположено, что увеличение интенсивности Vis-полосы у c -АВ может быть связано с отталкиванием близко расположенных фенильных колец и, как следствие, со смещением их электронной плотности на связь $\text{N}=\text{N}$, ведущим к росту интенсивности $n \rightarrow \pi^*$ -полосы.

Между тем, согласно [16], для связей $\text{N}=\text{N}$ обоих изомеров АВ характерен электронный дефицит. И, несмотря на то, что отнесение Vis-полос t -АВ и c -АВ к $n \rightarrow \pi^*$ -переходам [12] стало основой всех экспериментальных и теоретических исследований АВ и его производных [1–6, 14, 15], недавно установлено [16, 17], что $n \rightarrow \pi^*$ -переходы у азобензола и красителей на его основе находятся в UV-области 300–320 нм, тогда как их Vis-полосы при 440 нм принадлежат хромогенным центрам со строением катионов фениламинильного типа (PhAT). Было также показано, что катионы PhAT являются ключевыми хромогенами всех производных АВ [18]. В работе [18] обобщены результаты исследований структурно-спектроскопических свойств простых аминокрасителей, служивших 100 лет в качестве модельных соединений в науке о природе цветности органических соединений.

Можно считать, что с работы [18] наступил этап реновации трактовки свойств аминокрасителей, коснувшийся, в частности, фотохимии соединений азобензола [19–23]. Необходимость такой реновации вызвана пониманием важных свойств азогруппы, выступающей в

качестве локального (не сопряженного с ph -кольцами) хромофора и ее ридберговской $3s$ -орбитали (R_{3s}). Орбиталь R_{3s} азогруппы обеспечивает генерацию катионов PhAT, предопределяя характер их функционирования и особенности спектроскопических и физико-химических свойств t -АВ (и его замещенных производных), а также возможность образования ридберговских межмономерных связей ($R_{3s}-R_{3s}$), стабилизирующих такие супермолекулы, как ридимеры [16–23].

В настоящей работе показано, что учет роли R_{3s} в генерации катионов PhAT позволяет использовать экспериментальные литературные данные, необходимые и достаточные для качественного нового понимания механизма $t \rightarrow c$ -изомеризации АВ.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ФОРМУЛЫ СТРОЕНИЯ ИЗОМЕРОВ АВ

R_{3s} орбиталь и катионы PhAT в e -таутомерах t -АВ

В [16] установлено, что Vis-полоса t -АВ не соответствует $n \rightarrow \pi^*$ -переходу, обладающему характерным сильным гипсохромным смещением в полярных средах и комплексах с водородными связями, исчезающему в кислых средах [9, 11, 24]. Например, $n \rightarrow \pi^*$ -полоса пиридазина (ароматический шестичленный цикл с группой $\text{N}=\text{N}$), наблюдаемая при 29450 см^{-1} (раствор в гексане), смещается гипсохромно на 4000 см^{-1} в воде и на 2550 см^{-1} в этаноле вследствие образования водородных связей между растворителем и группой $\text{N}=\text{N}$, а $n \rightarrow \pi^*$ -полоса несвязанных молекул исчезает [11, 25]. В то же время, согласно ИК-спектроскопии, азогруппы t -АВ не образуют водородных связей с этанолом [11], и в безводном этаноле диэлектрическая константа $\epsilon_d = 24.3$) Vis-полоса t -АВ имеет $\lambda_m \approx 443.0 \text{ нм}$ и $\epsilon_m = 510 \text{ л}/(\text{моль см})$ [12]. В безводном гептане (диэлектрическая константа $\epsilon_d = 1.9$) $\lambda_m = 440 \text{ нм}$ и $\epsilon_m \approx 430 \text{ л}/(\text{моль см})$, а насыщение гептана водой увеличивает ϵ_m до $570 \pm 30 \text{ л}/(\text{моль см})$ [16]. Интенсивность Vis-полосы еще выше у t -АВ в смеси “этанол (15%) : вода (85%)”: $\epsilon_m = 760 \text{ л}/(\text{моль см})$ ($\lambda_m = 420 \text{ нм}$) [15], а в 12%-ном водном этаноле $\epsilon_m = 900 \text{ л}/(\text{моль см})$ [16]. Молекулы t -АВ не протонируются в 15%-ном водном этаноле вплоть до концентрации серной кислоты 2.7 моль/л (из-за слабой основности t -АВ [16]). В таких условиях положение Vis-полосы остается при $\lambda_m = 416 \text{ нм}$, как в чистой воде, но получает значительно более высокий коэффициент $\epsilon_m = 1700 \text{ л}/(\text{моль см})$. Все это находится в противоречии с традиционным отнесением Vis-полосы t -АВ к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу.

Характерно, что Vis-полоса непротонированного t -АВ в водно-сернокислом растворе при $[\text{H}_2$

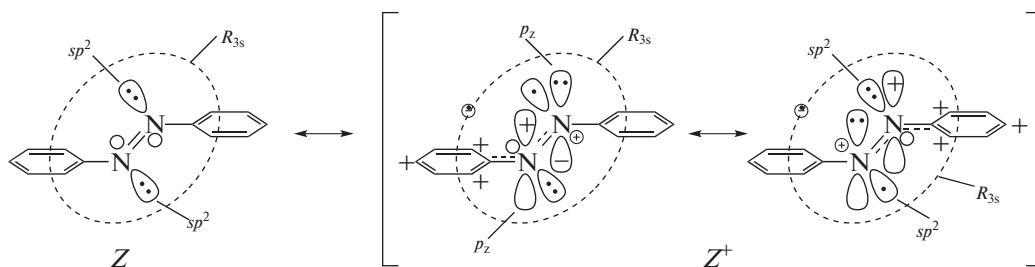
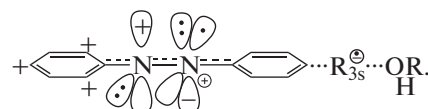


Схема 1

$SO_4] \leq 2.8$ моль/л полностью совпадает с Vis-полосой протонированного азобензола $t\text{-ABH}^+$, принадлежащей $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу в катионах PhAT, и растущей при увеличении $[H_2SO_4] > 2.8$ моль/л [16, 26]. Это позволило сделать заключение [16], что молекулы $t\text{-AB}$ существуют в состоянии квантово-волновой e -таутомеризации и что основная их доля соответствует нейтральной форме (Z), тогда как малая доля соответствует e -таутомерам с такими же катионами PhAT, как у ABH^+ [26]. e -Таутомеры $t\text{-AB}$ образуются вследствие обратимого промотирования электрона с несвязывающей sp^2 -орбитали одного из азотов азогруппы на ее несвязывающую ридберговскую $3s$ -орбиталь (R_{3s}). В этом случае азогруппа служит квантово-волновым посредником, обеспечивающим перекрывание своих sp^2 - и R_{3s} -орбиталей и промотирование одного из sp^2 -электронов на R_{3s} . Орбиталь R_{3s} , акцептируя с некоторой вероятностью sp^2 -электрон того или иного атома азота, генерирует в группе $N=N$ обратимые электронные e -переходы $(\bullet:sp^2) + R_{3s}^0 \leftrightarrow (\bullet sp^2)^+ + R_{3s}^+$, как показано на схеме 1:

Здесь Z – преобладающая по содержанию структура $phN=Nph$ с вакантной R_{3s} -орбиталью, Z^+ – структуры с электроном на R_{3s} -орбитали в состоянии обратимого e -обмена: $(^+)ph\text{---}(^+)N\text{---}N\text{---}ph)R_{3s}^{(-)} \leftrightarrow (ph\text{---}N\text{---}N\text{---}ph)(^+)R_{3s}^{(-)}$. Этот обмен усиливает сопряжение фенильных колец и атомов азота, увеличивая прочность $C\text{---}N$ -связей и раскрывая причину установленного в [7] сжатия $C\text{---}N$ -связей в $t\text{-AB}$, а также усиления термической и фотохимической устойчивости $t\text{-AB}$ к распаду на свободные радикалы по сравнению с азоалканами. При этом осцилляция положительного заряда на группе $\text{---}NN\text{---}$ объясняет ее слабую основность. В водной среде равенство концентраций $[t\text{-ABH}^+] = [t\text{-AB}]$ наступает при относительно высокой концентрации $[H_2SO_4] = 5.5$ моль/л [26], так как заряд группы $N=N$ достаточно сильно отталкивает катионы H_3O^+ , а отрицательное облако $3s$ -орбитали служит барьером для подступа H_3O^+ к азогруппе за счет кулоновского притяжения.

Согласно схеме 1, sp^2 -орбиталь, отдавая электрон на R_{3s} -орбиталь, переводит свой атом N в катион N^+ , который поляризует π -связь азогруппы, локализуя оба ее π -электрона на своей p_z -орбитали. При этом другая половина $t\text{-AB}$ становится катионом PhAT (ph^+N^+), в котором заряд делокализуется в *ortho*- и *para*-положениях кольца, как в бензильных и фениламинильных катионах [16, 26]. Последние имеют не только связывающие и разрыхляющие молекулярные π -орбитали (МО), но и вакантные несвязывающие МО (НСМО) с нулевой энергией. В них электроны переходят с высших занятых π -орбиталей (ВЗМО) на НСМО под действием света в VIS-полосе ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переход) при 445 нм [16, 26]. В результате $t\text{-AB}$ получает оранжевый цвет. Именно фотовозбуждение катиона ph^+N^+ (схема 1) объясняет тот установленный в [27] факт, что переходный момент Vis-полосы расположен в плоскости молекулы $t\text{-AB}$ и направлен примерно вдоль ее длинной оси [16, 22, 23], но не перпендикулярно, как должно быть при реальном $n \rightarrow \pi^*$ -переходе. Учитывая, что цветность $t\text{-AB}$ связана с индуцированным R_{3s} -орбиталью катионом PhAT, отмеченный выше рост интенсивности Vis-полосы в спирте (и его смесях с водой), можно соотнести с образованием комплекса (ридиклекса) с участием электронов R_{3s} -орбитали и кислорода спирта (воды):



Обычно оранжевую окраску молекул $t\text{-AB}$ приписывают $n \rightarrow \pi^*$ -переходу в $t\text{-AB}$, постулируя π -сопряжение фенильных колец через посредство азогруппы с участием семи π -связей. Однако в [27] показано, что такое сопряжение не имеет места и что группа $N=N$ в $t\text{-AB}$ является локальным хромофором, без π -сопряжения с фенильными кольцами [27], а радикалы “ph” в молекуле $t\text{-AB}$ представляют собой квантово-волновые резонаторы с вырожденными π^* -уровнями. Возбуждение такого единичного резонатора происходит в UV-полосе при 40000 см^{-1} (250 нм). Но их бинарная связь в $t\text{-AB}$ снимает вырождение, расщепляя

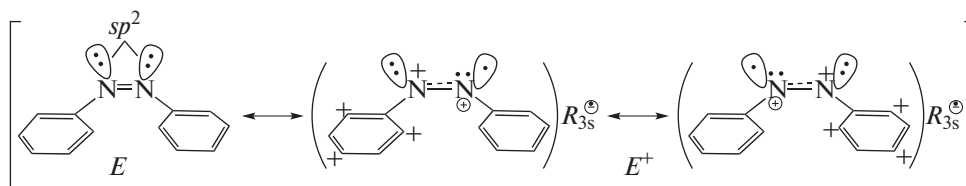


Схема 2

их π^* -уровни (на $\pm 8500 \text{ см}^{-1}$) и обеспечивая резонансную делокализацию энергии фотовозбуждения между рн-резонаторами [27]. При этом возбуждение какого-либо из бинарных рн-резонаторов переводит его π -электрон на нижний из расщепленных π^* -уровней, и возникает отсутствующая у алкилбензолов, но характерная для Z (схема 1) полоса $S_0 \rightarrow S_1$ с $\nu_m \approx 31\,500 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_m \approx 320 \text{ нм}$.

R_{3s} -орбиталь и катионы PhAT в e -таутомерах c -AB

R_{3s} -Орбиталь в c -AB генерирует, как и в t -AB (схема 2), обратимые e -переходы ($(\bullet sp^2) + R_{3s}^0 \leftrightarrow (\bullet sp^2)^+ + R_{3s}^+$) и e -обмен между нейтральным (E) и поляризованным (E^+) таутомером:

sp^2 -Орбитали в E (схема 2) образуют локальные молекулярные орбитали (mo): связывающую (mo_s) и разрыхляющую (mo_a) [16], как в пиридазине [25] (схема 3):

Наличие e -пар на (mo_s)^{••} и (mo_a)^{••} не дает энергетической выгоды для молекулы c -AB. Но то, что энергия (mo_a)^{••} выше энергии sp^2 -орбиталей в t -AB,

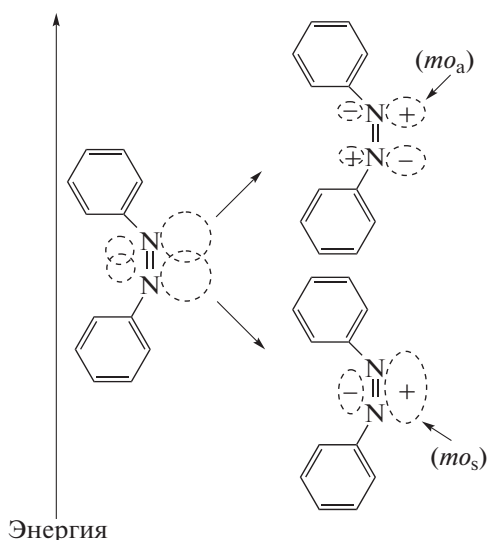


Схема 3

увеличивает вероятность e -перехода на R_{3s} -орбиталь и, соответственно, долю катиона PhAT в молекуле c -AB. Этим можно объяснить отмеченное выше усиление интенсивности Vis-полосы при ее заметном гипсохромном смещении благодаря усилению кулоновского взаимодействия между e -зарядом R_{3s} -орбитали и катионом PhAT (это затрудняет фотоперенос электрона в плоскости катиона PhAT). Важно также, что уход одного электрона по схеме: “(mo_a)^{••} + $R_{3s} \rightarrow (mo_a)^{•+} + R_{3s}^+$ ” вызывает появление трехэлектронной связи в азогруппе [28, с. 173] (дополнительной к σ -связи N-N) и, соответственно, стабилизирует c -AB. Кроме того, увеличение e -плотности на орбитали R_{3s}^+ должно повысить вероятность стабилизации ридиплексов между c -AB и молекулами среды, повышая интенсивность Vis-полосы. Действительно, у c -AB в безводном этаноле ($\lambda_m = 433 \text{ нм}$) $\epsilon_m = 1518 \text{ л/(моль см)}$ [12], а в 95%-ном этаноле с примесью воды $\epsilon_m = 2000 \text{ л/(моль см)}$ ($\lambda_m = 440 \text{ нм}$) [29].

В изомере E (схема 2) фенильные кольца не образуют бинарно связанных (по Симпсону) резонаторов. Характеристики его ближней UV-полосы ($\lambda_m = 280 \text{ нм}$, $\epsilon_m = 5260 \text{ л/(моль см)}$) [12]) значительно отличаются от характеристик изомера Z ($\lambda_m = 319 \text{ нм}$, $\epsilon_m = 21300 \text{ л/(моль см)}$) [12]. При этом полоса изомера E с $\lambda_m = 280 \text{ нм}$ практически повторяет положение ближней UV-полосы анилина: у анилина в водной среде $\lambda_m = 280 \text{ нм}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 1430 \text{ л/(моль см)}$) [30, с. 210], в изооктане $\lambda_m = 287 \text{ нм}$ [30, с. 403]. Это объясняется частичным смещением несвязанной e -пары азота аминогруппы в фенильное кольцо, а возникающий на NH_2 -группе положительный заряд делает анилин более слабым основанием, чем аммиак [28, с. 281; 31, с. 85, 100]. Возможно, что в изомере E (схема 2) несвязанная e -пара орбитали (mo_a)^{••} тоже частично смещена в фенильное кольцо с появлением полосы с $\lambda_m = 280 \text{ нм}$.

МЕХАНИЗМ $t \rightarrow c$ -ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ

Применение компьютерной вычислительной техники до сих пор не изменило идейной установки работ [12, 13]: все компьютерные програм-

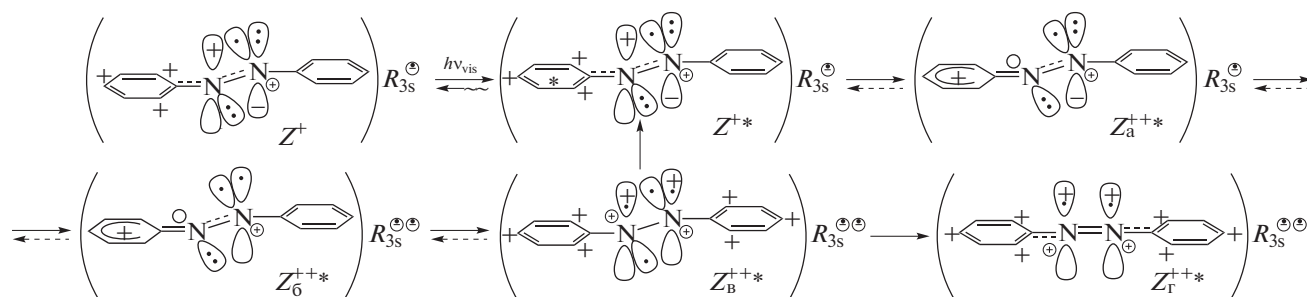


Схема 4

мы нацелены на моделирование свойств исключительно изомеров Z и E , без учета их e -таутомеров и R_{3s} -орбитали в роли диспетчера e -таутомеризации. При этом теоретическое моделирование $t \rightarrow c$ -изомеризации долго шло в рамках дискуссии, возникшей в связи с идеей инверсионного пути фотоизомеризации $Z \rightarrow E$, предложенной в [32–35]. Считалось, что инверсионная изомеризация Z возбуждается Vis-излучением и идет в состоянии S_1 с перемещением фенильного кольца при одном из атомов N в плоскости угла $N=N-C$ молекулы Z , тогда как UV-возбуждение (при $\lambda_m \approx 320$ нм) переводит Z в состояние S_2 , в котором изомеризация идет путем ротации вокруг связи $N-N$. Эти пути изомеризации сначала получили подтверждение в ранней работе [36] с применением упрощенного “ab initio” подхода и в [37] с более продвинутой расчетной программой. Между тем, большое число более поздних теоретических работ свидетельствуют против $t \rightarrow c$ -инверсии АВ в пользу моделей с движением возбужденных транзитных состояний по потенциальной поверхности мнимого $n, \pi^*(S_1)$ -уровня и ротации в зоне пересечения поверхностей S_1 и S_0 . Согласно поздним теоретическим моделям, фенильные кольца должны двигаться вслед за мелкомасштабными поворотами групп $-N=N-$ по типу педального вращения [3–6], возникающего из-за передачи колебательной энергии химических связей на центральное звено $C=N=N-C$ молекулы. Педальный механизм $Z \leftrightarrow E$ -фотоизомеризации АВ можно рассматривать как продолжение многолетней дискуссии. Между тем, с учетом функционирования R_{3s} -орбитали азогруппы в роли диспетчера e -поляризации изомеров АВ [16–23], необходимо включить в моделирование изомеризации не только формы Z и E , но и их e -поляризованные таутомеры.

Фотоизомеризация t -АВ в неполярной среде

С помощью фемтосекундной транзитной абсорбционной спектроскопии установлено [38, 39], что при возбуждении t -АВ в n -гексане импульсами излучения с $\lambda_{ex} = 390$ и 420 нм возника-

ют транзитные Vis-сигналы при 360–420 нм (сильный) и 500–700 нм (более слабый). Затухание того и другого сигнала во времени соответствует суммам двух экспоненциальных кривых с временами жизни $\tau_1 \approx 0.6$ и $\tau_2 \approx 2.5$ пс при соотношении их амплитуд $\approx 3 : 1$. Положение максимумов транзитных полос установили путем импульсного возбуждения с использованием $\lambda_{ex} = 445$ нм: у сильной полосы $\lambda_{max} \approx 400$ нм, у более слабой $\lambda_m \approx 550$ нм (время жизни обеих полос $\tau = 2.3 \pm 0.5$ пс). Импульсы с $\lambda_{ex} = 445$ нм возбуждали именно катион PhAT ($\lambda_m = 445$ нм), но при этом не было обнаружено транзитной полосы ($S_1 \rightarrow S_2$) самого возбужденного катиона PhAT. Полоса возбужденного катиона PhAT тоже имеет $\lambda_m = 445$ нм из-за расположения НСМО (S_1) посередине между ВЗМО (S_0) и нижней разрыхляющей МО (S_2) [30, с. 127; 37, с. 212, 339]. Ее отсутствие в [38, 39] означает, что первично возбужденный катион PhAT очень быстро переходит в франк-кондоновское (FC) состояние с $\lambda_m \approx 400$ нм, в соответствии со схемой 4:

Здесь Z^{++*} – молекула t -АВ с возбужденным катионом PhAT (S_1), получившим электрон на НСМО. Этот электрон быстро переходит на пустую p_z -орбиталь смежного атома N, а возникшая на этом N орбиталь p_z^1 взаимодействует с появившейся p_z^1 -орбиталью атома C возбужденного ph-кольца, образуя Z_a^{++*} с двойной связью $C=N$. На образование $C=N$ -связи ph-кольцо отдает из своего e -секстета два π -электрона и преобразуется в катион типа бензония, имеющего $\lambda_m \approx 400$ нм [40]. Далее один из p_z^2 -электронов интермедиата Z_a^{++*} переходит на R_{3s}^* -орбиталь, создавая Z_6^{++*} с R_{3s}^{**} -орбиталью. Затем R_{3s}^{**} в Z_6^{++*} отдает электрон на нейтрализацию бензония, при этом в кольце восстанавливается поляризованный e -секстет и освобождается p_z -электрон на соседнем N, но возникающая орбиталь R_{3s}^* вновь захватывает электрон с sp^2 -орбитали того же N, возвращаясь к

R_{3s}^{**} с образованием Z_B^{+++} . Одиночные электроны на sp^2 -орбиталях в Z_B^{+++} создают на атомах N некомпенсированные заряды, поляризующие π -связь N=N с образованием бинарных катионов PhAT. Этим катионам (резонаторам по Симпсону) принадлежит транзитный Vis-сигнал в области 500–700 нм ($\lambda_m \approx 550$ нм) [16, 20, 26].

Заряды на азотах в Z_B^{+++} (схема 4) и катионах PhAT вызывают сильное отталкивание заряженных половинок молекулы t -AB друг от друга, способствуя удлинению связи N–N и облегчая плоскостные и торсионные колебания. Это приводит к нескольким направлениям релаксации энергии возбуждения. В одном из них молекулы Z_B^{+++} переходят из FC-состояния в состояние Z_T^{+++} . При этом тригональная sp^2 -гибридизация орбиталей атомов N изменяется на диагональную (sp -) гибридизацию [31, с. 231, с. 249] (о последствиях такого изменения см. ниже).

Другое направление релаксации обусловлено тем, что интермедиат Z_B^{+++} (схема 4) является не только точкой поворота для FC-осцилляций e -конфигураций в сторону Z^{+*} , но обладает еще и практически одиночной N–N-связью, способствующей более или менее интенсивным торсионным колебаниям. Об этом свидетельствуют кинетические (time resolved) данные по фемтосекундной флуоресценции t -AB (раствор в n -гексане), возбуждаемой светом в Vis-полосе катиона PhAT с заданной параллельной и перпендикулярной поляризацией эмиссионного излучения [41]. Сама флуоресценция имеет очень низкий квантовый выход и затухает биэкспоненциально с временами жизни $\tau_1 = 0.12$ – 0.33 пс и $\tau_2 = 0.6$ – 2.0 пс. Флуоресценция с τ_1 идет из FC-состояния, при сохранении исходной анизотропии поляризации, однако более медленная (с $\tau_2 = 0.6$ – 2.0 пс) сопровождается исчезновением этой анизотропии тоже с $\tau_2 = 0.6$ – 2.0 пс из-за торсионных колебаний. Это, в соответствии с [41], однозначно доказывает наличие ротационной изомеризации в невязком растворителе, связанной с торсионными вибрациями. Последние, согласно схеме 4, обусловлены переходом электрона в Z_B^{+++} с R_{3s}^{**} -орбитали на sp^2 -орбиталь одного из заряженных атомов N. В результате появляется путь $Z_B^{+++} \rightarrow Z^{+*} \leftrightarrow Z_A^{+++}$ (отмечен вертикальной стрелкой в схеме 4) с обратимым образованием катиона бензония (и двойной C=N-связи). У Z_A^{+++} нет основного состояния, потому релаксация его энергии возбуждения осуществляется через интермедиат Z^{+*} . Флуоресценция Z^{+*} (при наличии зеркальной симметрии между флуорес-

центной полосой и полосой Vis-поглощения t -AB [41, 42]) имеет крайне низкую эффективность вследствие высокой эффективности внутренней конверсии энергии в колебательно возбужденное основное состояние ($S_1 \sim \rightarrow S_0$) [41, 42]. Из этого следует, что принадлежащий состоянию Z^{+*} катион PhAT является не только центром возбуждения t -AB в Vis-полосе, но и центром стока энергии возбуждения.

Согласно изложенному выше, установленное в [38, 39] быстрое затухание Vis-полосы при 400 нм ($\tau_1 \approx 0.6$) соответствует релаксации энергии возбуждения бензоидного интермедиата Z_A^{+++} из FC-состояния через интермедиат Z^{+*} (штриховые стрелки в схеме 4). Затухание той же полосы при 400 нм с $\tau_2 \approx 2.5$ пс [38, 39] следует отнести к торсионным колебаниями Z_B^{+++} , вызывающим движение по пути $Z_B^{+++} \rightarrow Z^{+*} \leftrightarrow Z_A^{+++}$ (с вертикальной стрелкой в схеме 4). И при достаточно активных торсионных колебаниях на этом пути реализуется изомеризация с ротацией вокруг связи N–N. Следует отметить, что, согласно [39], образование Z^{+*} под действием импульсов с $\lambda_{ex} = 503$ нм (в области 0–0-перехода в катионе PhAT) создает только транзитный сигнал с $\lambda_m = 400$ нм без сопутствующего сигнала с $\lambda_m \approx 550$ нм. По-видимому, получаемая при этом энергия недостаточна для перевода атомов N из sp^2 - в sp -гибридизацию в интермедиате Z_B^{+++} (схема 4). Но при достаточно высокой энергии возбуждения реализуются акты $Z_B^{+++} \rightarrow Z_T^{+++}$ (схема 4), открывающие путь $t \rightarrow c$ -изомеризации, который становится главным для производных t -AB с механически заблокированной ротацией.

Механизм $t \rightarrow c$ -изомеризации при блокировке ротационного пути

Примеры блокировки ротационной изомеризации [33, 34, 43] представлены на схеме 5:

В схеме 5 соединение t -A – производное t -AB с химически привитым “капканом” (capped by a crown ether t -AB), Б – азобензофан из двух молекул t -AB, соединенных химическими мостиками. Согласно [33, 34, 43], оба способа блокировки не препятствуют фотоизомеризации азобензольных сегментов. Например, квантовый выход изомеризации Б ($t, t \rightarrow c, t$) при возбуждении в мнимое n, π^* -состояние (0.24) практически соответствует таковому (0.23) при $t \rightarrow c$ -изомеризации t -AB [33]. Это можно связать с тем, что в структуре Б энергия фотовозбуждения перенаправляется с пути $Z_B^{+++} \rightarrow Z^{+*} \leftrightarrow Z_A^{+++}$ (схема 4) на путь

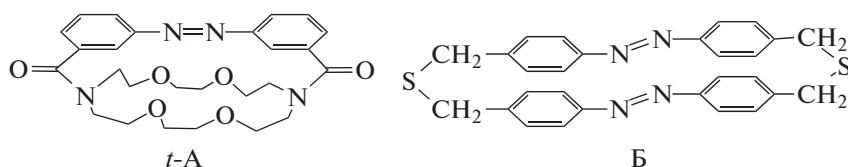


Схема 5

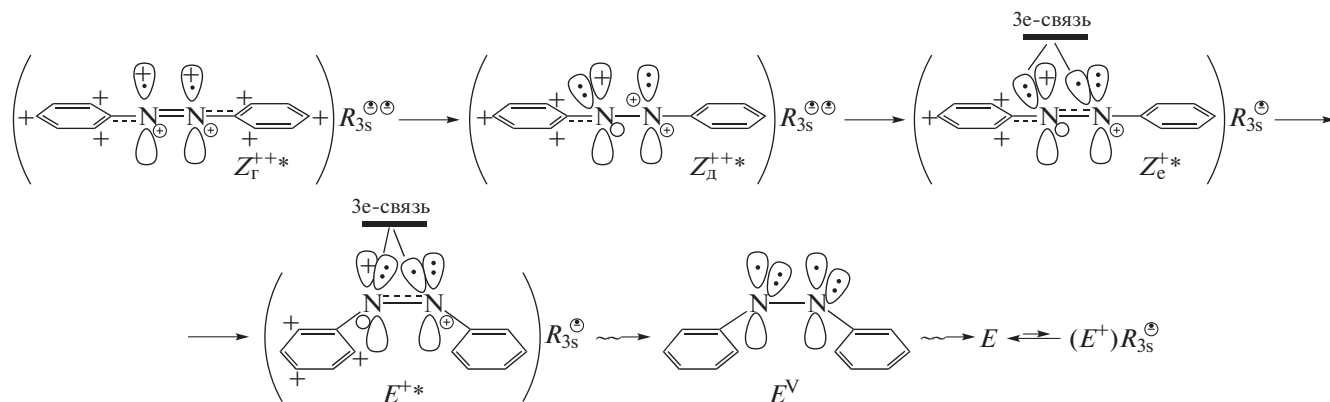


Схема 6

$Z_B^{++*} \rightarrow Z_r^{++*}$ с изменением у Z_r^{++*} sp -гибридизации атомов азота на sp^2 -гибридизацию (схема 6):

В Z_r^{++*} (схема 6) существует напряжение на двойной N=N-связи из-за кулоновского отталкивания заряженных половинок молекулы. Это способствует разрыву π -связи при переносе электрона с R_{3s}^{**} на какой-либо из заряженных атомов N с появлением sp^2 -орбитали, захватывающей не только электрон R_{3s}^{**} -орбитали, но одновременно и электрон разрываемой π -связи азогруппы. Освобожденный при этом второй электрон π -связи переносится на возникшую R_{3s}^* -орбиталь, образуя интермедиат Z_d^{++*} с орбиталью R_{3s}^{**} и двукратно заряженным атомом N_{++} . На p_z -орбиталь атома N_{++} смещается электрон с p_z -орбитали соседнего N (в Z_d^{++*} заряды на N_{++} компенсируются зарядами электронов на p_z^2 -орбитали). Далее в Z_d^{++*} идет перенос электрона с R_{3s}^{**} -орбитали на N_{++} с образованием одноэлектронной sp^2 -орбитали и, соответственно, появлением состояния Z_c^{+*} с локальной тройной связью (как у “ $mo_s^{**} + mo_a^*$ ” в схеме 3). Локальная тройная связь увеличивает время жизни состояния Z_c^{+*} и одновременно вероятность перехода атомов N в валентное sp^2 -состояние. При этом колебания рн-колец

в Z_c^{+*} направляются на движение колец друг к другу с образованием возбужденного c -интермедиата E^{+*} с орбиталью R_{3s}^* . В интермедиате E^{+*} происходит перенос электрона с R_{3s}^* на одноэлектронную sp^2 -орбиталь, и образуется состояние E^V (c -AB^V), чья колебательная (V) энергия передается молекулам среды. Таким образом, схема 6 позволяет понять причину сохранения такой же величины квантового выхода $t \rightarrow c$ -изомеризации у производных t -AB с заблокированной торсионной изомеризацией, как без блокировки.

Следует отметить, что впервые на участие поляризованного e -таутомера Z^+ в $t \rightarrow c$ -фотоизомеризации AB было указано в [16]. Теперь рассмотренные выше схемы 4 и 6 дают корректную картину этого процесса. Кроме того, в указанных схемах аннулируется вывод работы [35] о сохранении двойной связи N=N у изомеризирующейся e -нейтральной возбужденной молекулы t -AB (т.е. Z^*). В [35] использовали пикосекундную кинетическую (time-resolved) резонансную рамановскую спектроскопию (RRS) и установили, что импульсы возбуждения t -AB с $\lambda_{ex} = 273$ нм (отнесенные к переходу $S_0 \rightarrow S_2$ в молекуле Z) немедленно создают интермедиат, чьи RRS-полосы возбуждались пикосекундными импульсами с $\lambda_{ex} = 410$ нм. В RRS-спектре этого интермедиата четко регистрировалась полоса с $\nu_m = 1428$ cm^{-1} , которую связали с двойной связью N=N неполярного Z в

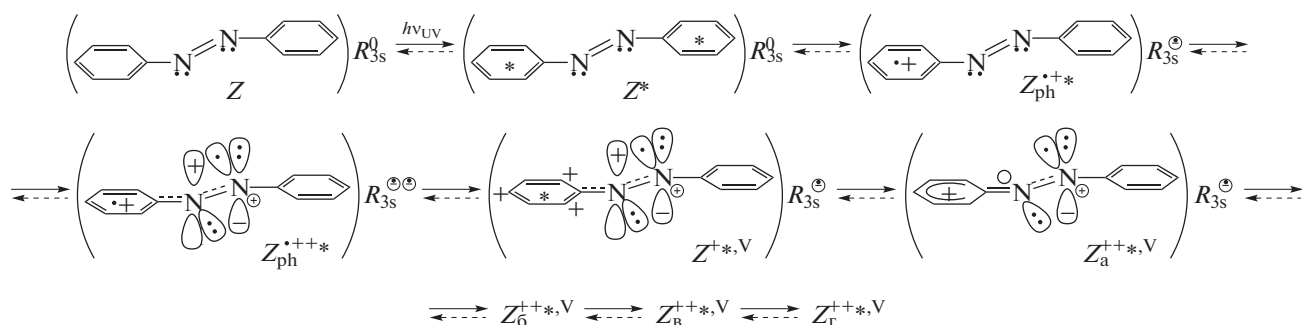


Схема 7

состоянии “ n, π^* ” (“ S_1 ”), возникающего с выходом ≈ 1.0 путем внутренней конверсии из π, π^* (“ S_2 ”). Между тем, возбуждаемая с $\lambda_{\text{ex}} = 410$ нм RRS-полоса $\nu_m = 1428 \text{ см}^{-1}$ принадлежала интермедиату, который, согласно схеме 4, является бензониумом с двойной связью $\text{C}=\text{N}$ (структуры Z_a^{+++*} и Z_6^{+++*}). И время жизни полосы $\nu_m = 1428 \text{ см}^{-1}$ ($\tau \approx 1.0$ пс, среда гексана) соответствовало времени жизни Vis-полосы с $\lambda_m = 400$ нм, наблюдавшейся в [39] при UV-возбуждении t -AB в гексана излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 280, 303$ нм. Иначе говоря, полоса $\nu_m = 1428 \text{ см}^{-1}$ должна принадлежать связи $\text{C}=\text{N}$. Подтверждение данному заключению можно найти в работе [44], в которой изучали RRS-спектры t -AB (раствор в этаноле), возбуждаемые непрерывным лазерным излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 406, 458, 488, 496$ нм. В этих случаях была четко выражена полоса, связанная с валентными колебаниями группы $\text{N}=\text{N}$ (1440), но не наблюдалась полоса с $\nu_m = 1428 \text{ см}^{-1}$. Расчетный анализ спектральных профилей возбуждения RRS-полос (в том числе и $\nu_m = 1440 \text{ см}^{-1}$), проведенный для $\lambda_{\text{ex}} = 458$, обнаружил принципиальное несоответствие расчетов с экспериментом. Этот факт авторы [44] соотнесли с наличием “деструктивной” интерференции между исследуемым рамановским рассеянием и рассеянием от другого (не установленного) возбужденного e -состояния, находящегося в тесной близости к азосвязи и имеющего не меньшую поляризуемость. На основании этого можно полагать, что RRS-полоса $\nu_m = 1428 \text{ см}^{-1}$ относится к бензонию с $\text{C}=\text{N}$ -связью (Z_a^{+++*} и Z_6^{+++*}), в соответствии со схемой 4.

Изомеризация при возбуждении таутомера Z

Выше отмечено, что возникающее при UV-возбуждении таутомера Z ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм) состояние Z^* ($\tau_{\text{жизни}} \approx 110$ фс [41]) изоэнергетически конвертируется с квантовым выходом ≈ 1 в V-возбужденное мнимое “ n, π^* ”-состояние [35, 41] вместе с

появлением Vis-полосы с $\lambda_m = 475$ нм, затухающей синхронно с ростом полосы с $\lambda_m = 400$ нм [38]. Сопоставляя данные [35, 41, 38], можно представить схему 7:

Согласно схеме 7, UV-возбуждение Z ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм) создает таутомер Z^* с энергией, делокализованной между ph-группами бинарного резонатора (по Симпсону). Таутомер Z^* передает электрон с π^* -уровня одного из возбужденных колец на R_{3s} -орбиталь с образованием интермедиата Z_{ph}^{++*} (с R_{3s}^1), который содержит катион-радикал $\text{ph}^{+\bullet}$. С катион-радикалом $\text{ph}^{+\bullet}$ можно связать обнаруженную в [38] Vis-полосу с $\lambda_m = 475$ нм (сходные Vis-полосы характерны для многих молекул с $\text{ph}^{+\bullet}$ [45]). В Z_{ph}^{++*} происходит быстрая передача электрона с sp^2 -орбитали атома N, соседнего с нейтральным кольцом, на орбиталь R_{3s}^1 . При этом образуется Z_{ph}^{+++*} с R_{3s}^2 , и орбиталь R_{3s}^2 в интермедиате Z_{ph}^{+++*} передает электрон на нейтрализацию заряда $\text{ph}^{+\bullet}$. В результате возникает колебательно (V) возбужденный интермедиат Z^{*+*V} , переходящий в Z_a^{+++*V} с бензониум-катионом, Vis-полосой при $\lambda_m \approx 400$ нм и $\text{C}=\text{N}$ -связью (как в схеме 4). Далее идут акты с Z_6^{+++*V} , Z_B^{+++*V} , Z_Γ^{+++*V} , соответствующие схеме 4, и вслед за ними акты в направлении изомеризации по схеме 6. С ними конкурирует потеря энергии UV-возбуждения за счет того, что сильная торсионная вибрация интермедиата Z_B^{+++*V} вызывает V-возбуждение соседних молекул среды (M) с частичной потерей V-энергии:

$Z_B^{+++*V} + M \rightsquigarrow Z_B^{+++*} + MV$. Это создает конкурентный для изомеризации по схеме 6 путь: $Z_B^{+++*} \rightarrow Z^{*+*} \leftrightarrow Z_a^{+++*}$ (как в схеме 4) с регенерацией катиона бензониума (с сигналом при $\lambda_m \approx 400$ нм и его спадом с $\tau \approx 2.5$ пс), но уже при более сильной потере V-энергии [39]. Наличие таких конкурент-

ных направлений позволяет объяснить ранее непонятую причину более низкого квантового выхода (Φ) изомеризации при UV-возбуждении t -AB, чем при Vis-возбуждении: $\Phi_{UV} = 0.11$, $\Phi_{vis} = 0.25$ [32] (раствор в гептане) и 0.10 и 0.23, соответственно, в бензоле [33]).

Таким образом, только часть энергии UV-возбуждения ($\lambda_{ex} = 280\text{--}300$ нм) завершается изомеризацией по пути схемы 6. Другая часть ее, связанная с e -осцилляциями в FC-состояниях $Z_{ph}^{++*} \leftrightarrow Z_B^{++*V}$ (схема 7), быстро релаксирует в S_0 за счет быстрого спада доминантного сигнала с $\lambda_m = 400$ нм ($\tau \approx 0.9$ пс) [38, 39, 43] и, возможно, сопровождается небольшим вкладом ротационной $t \rightarrow c$ -изомеризации по схеме 4. Кроме того, часть V-энергии, переданная на возбуждение колебаний химических связей в соседних к t -AB*-молекулах среды (в актах: $Z_B^{++*V} + M \rightsquigarrow Z_B^{++*} + M^V$), частично возвращается с молекул M^V , некоторое время поддерживая относительно слабую вибрацию связей в t -AB* и акты: $Z_B^{++*} \rightarrow Z^{+*} \leftrightarrow Z_a^{++*}$ (как в схеме 4), приводя к появлению серии слабых, длительно затухающих моноэкспоненциально, сигналов при $\lambda_m = 400$ нм с временами жизни $\tau \approx 10\text{--}16$ пс (их отнесли в [38, 39, 43] к спаду возбуждения неуставленного состояния с “бутылочным горлом” (“bottleneck”).

Сигналы транзитного возбужденного катиона PhAT

Транзитный Vis-сигнал возбужденного катиона PhAT ($\lambda_m \approx 445$ нм) не был обнаружен в опытах [38, 39] (t -AB, среда n -гексана) с импульсным UV-возбуждением таутомера Z и с импульсным Vis-возбуждением таутомера Z^+ . Между тем, возбужденные катионы PhAT присутствуют в интермедиатах Z_d^{++*} , Z_c^{++*} , E^{+*V} (схема 6), поэтому соответствующие им Vis-сигналы могут проявиться в определенных условиях. Так, при возбуждении производного t -A (схема 5) в хлороформе UV-импульсами с $\lambda_{ex} = 303$ нм [43] наблюдались сопутствовавшие интенсивному транзитному сигналу катиона бензония ($\lambda_{pr} = 405$ нм, $\tau \approx 2.8$ пс) четкие транзитные сигналы возбужденного монокатиона PhAT (зондовая длина волны $\lambda_{pr} = 442$ нм) и интермедиата с бинарными катионами PhAT ($\lambda_{pr} = 500$ нм). Они приведены на рис. 1 (соответственно кривые 1, 2). Экспериментальные точки спада после максимумов обоих сигналов авторы [43] аппроксимировали единой экспоненциальной функцией с $\tau = 2.8$ пс (непрерывные кривые на рис. 1). Между тем, расположение точек в обоих случаях четко свидетельствует о наличии более слабых пиков, отстающих от первого пика на

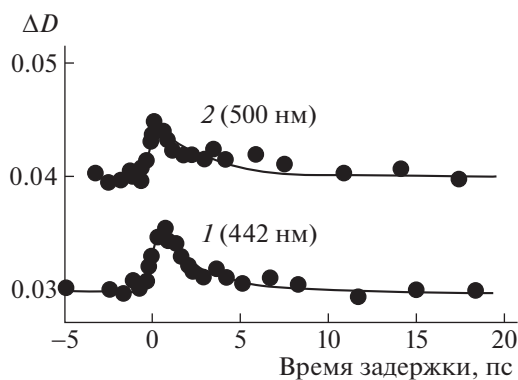


Рис. 1. Зависимости разностной оптической плотности транзитных сигналов возбужденного t -A (раствор в хлороформе) от времени задержки между импульсами (их длительность 200 фс) возбуждения с $\lambda_{ex} = 303$ нм и зондирования с $\lambda_{pr} = 442$ (1) и 500 нм (2).

3–3.5 пс. Это свидетельствует о том, что энергия возбуждения торсионных колебаний в возбужденных интермедиатах структуры t -A (схема 5) расходуется на $t \rightarrow c$ -изомеризацию не за одно колебание. По-видимому, изоэнергетическая конверсия возбужденного состояния Z^* на высокие V-уровни Z^{+*V} (схема 7) вызывает ряд колебательных осцилляций $Z_c^{++*} \leftrightarrow E^{+*V}$ (схема 6) с релаксацией V-энергии на молекулы среды. Поскольку такая ситуация выступает более наглядно с соединением t -A (рис. 1, кривые 1, 2), то не исключено, что она связана с действием “капкана” у t -A в роли упругой пружины, получающей энергию сжатия на стадии образования E^{+*V} и отдающей ее при распрямлении (схема 6). Интересно, что расстояние между пиками на рис. 1 (3–3.5 пс) согласуется с периодом низкоэнергетических торсионных колебаний фенильных колец. Так, например, у ридимеров 4'-нитро-4-диметиламиноазобензола торсионные движения фенильных колец вокруг центральных C–N-связей имеют частоту 14 ± 10 см^{-1} [23, 46]. Предполагая, что частота осцилляций ph-колец в обратимых актах $Z_c^{++*} \leftrightarrow E^{+*V}$ (схема 6) равна 10 см^{-1} (т.е. $f = 3 \times 10^{10}$ (см/с) $\times 10$ $\text{см}^{-1} = 3 \times 10^{11}$ с^{-1}), получаем для периода колебания $1/f = 3.3$ пс. Это соответствует запаздыванию побочных сигналов на рис. 1, кривые 1, 2.

Таким образом, накопленный за много лет важный экспериментальный материал по фотохимической $t \rightarrow c$ -изомеризации азобензола пока еще не получил законченного квантово-теоретического описания. Дело в том, что его расчетный анализ был привязан только к электронейтральному таутомеру азобензола Z . Между тем, качественная модель $t \rightarrow c$ -фотоизомеризации, представленная в настоящей работе на базе накоплен-

ного массива экспериментальных данных, указывает на необходимость учета роли e -поляризованных таутомеров Z^+ и их возбужденных состояний, функционирующих под управлением ридберговской $3s$ -орбитали азогруппы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. 616 с.
2. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987. С. 108.
3. Böckmann M., Doltsinis N.L., Dominik M. // J. Phys. Chem. A 2010. V. 114. № 2. P. 745.
4. Pedersoli M., Pittner J., Barbatti M., Lischka H. // Ibid. 2011. V. 115. № 41. P. 11136.
5. Harabuchi Yu., Ishii M., Nakayama A. et al. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. 064305 {№ 6. P. 4305}.
6. Neukirch A.J., Shamberger L.C., Abad E. et al. // J. Chem. Theory and Computation. 2014. V. 10. № 1. P. 14.
7. Robertson J.M. // J. Chem. Soc. 1939. P. 232.
8. Hampson G.C., Robertson J.M. // Ibid. 1941. P. 409.
9. Kasha M. // Disc. Faraday Soc. 1950. № 9. P. 14.
10. Halverson F., Hirt R.C. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. № 6. P. 711.
11. Brealey G.J., Kasha M. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 17. P. 4462.
12. Birnbaum P.P., Linford J.H., Style D.W.G. // Trans. Far. Soc. 1954. V. 50. P. 735.
13. Birnbaum P.P., Style D.W.G. // Ibid. 1954. V. 50. P. 1192.
14. Sidman J.W. // J. Chem. Revs. 1958. V. 58. № 4. P. 689.
15. Jaffe H.H., Yeh Si-Jung, Gardner R. // J. Mol. Spectroscopy. 1958. V. 2. № 1–6. P. 120.
16. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 11. С. 1773.
17. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 8. С. 1251.
18. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 10. С. 1552.
19. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 2. С. 313.
20. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 7. С. 1111.
21. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2020. Т. 94. № 1. С. 143.
22. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2020. Т. 94. № 8. С. 1269.
23. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2020. Т. 94. № 11. С. 1706.
24. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967. С. 57.
25. Mason S.F. // J. Chem. Soc. 1959. P. 1240.
26. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 243.
27. Robin B., Simpson W.T. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 3. P. 580.
28. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965. 426 с.
29. Beveridge D.L., Jaffe H.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 9. P. 1948.
30. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. 671 с.
31. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967. 379 с.
32. Bortolus P., Monti S. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 6. P. 648.
33. Rau H., Lüddecke E. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 6. P. 1616.
34. Rau H. // J. Photochem. 1984. V. 26. № 2–3. P. 221.
35. Fujino T., Tahara T. // J. Phys. Chem. A 2000. V. 140. № 18. P. 4203.
36. Monti S., Orlandi G., Palmieri P. // Chem. Phys. 1982. V. 71. P. 87.
37. Cattaneo P., Persiko M. // Phys. Chem. Chem. Phys. // 1999. V. 1. P. 4739.
38. Lednev I.K., Ye T.-Q., Hestler R.E., Moore J.N. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 32. P. 13338.
39. Lednev I.K., Ye N.-Q., Matousek P. et al. // Chem. Phys. Lett. 1998. № 290. P. 68.
40. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М.: Мир, 1965. С. 217.
41. Chang Ch.-W., Lu Y.-Ch., Wang Ts.-Te, Diau W.-G. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 32. P. 10109.
42. Fujino T., Arzhantzev S. Yu., Tahara T. // J. Phys. Chem. A 2001. V. 105. № 35. P. 8123.
43. Lednev I.K., Ye T.-Q., Abbot L.C. et al. // J. Phys. Chem. A 1998. V. 102. № 46. P. 9161.
44. Stuart Ch.M., Frontiera R.R., Mathies R.A. // J. Phys. Chem. A 2007. V. 111. № 48. P. 12072.
45. Мельников М.Я., Смирнов В.А. Фотохимия органических радикалов. Изд-во Московского ун.-та. 1994. С. 69.
46. Hoffman D.P., Ellis S.R., Mathies R.A. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. № 45. P. 11472.