

**ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 547.556.3 + 535.343 + 541.14

**МЕХАНИЗМ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ *цис*-АЗОБЕНЗОЛА. РОЛЬ
РИДБЕРГОВСКОЙ 3s-ОРБИТАЛИ АЗОГРУППЫ**

© 2022 г. Ю. А. Михеев^{a,*}^a Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 17.09.2021 г.

После доработки 17.09.2021 г.

Принята к публикации 20.09.2021 г.

Проведен анализ данных по фемтосекундной фотоизомеризации *цис*-азобензола (*c*-АВ) при действии лазерного Vis-излучения с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 435$ нм. Учтено, что ридберговская 3s-орбиталь (R_{3s}) азогруппы *c*-АВ индуцирует обратимую электронно- (*e*-) волновую таутомеризацию между *e*-нейтральной формой *c*-АВ (E, R_{3s}^0) и *e*-поляризованной формой E^+, R_{3s}^{1-} , подобно *e*-таутомеризации между нейтральной формой *Z, R_{3s}^0* и поляризованной формой Z^+, R_{3s}^{1-} *транс* (*t*-) АВ. Оранжевый цвет *c*-АВ объяснен тем, что его *e*-таутомеры E^+, R_{3s}^{1-} обладают хромогенными катионами фениламинильного типа (PhAT), как Z^+, R_{3s}^{1-} в *t*-АВ; более сильная окраска *c*-АВ относительно *t*-АВ отражает более высокую равновесную долю *e*-таутомеров E^+, R_{3s}^{1-} в *c*-АВ относительно доли Z^+, R_{3s}^{1-} в *t*-АВ. Представлен механизм фотоизомеризации *c*-АВ, согласно которому, возбужденные импульсами с $\lambda_{\text{ex}} = 435$ нм *e*-таутомеры E^+, R_{3s}^{1-} превращаются в состояние E^{++*}, R_{3s}^{2-} с двумя катионами PhAT. Показано, что действующее в E^{++*}, R_{3s}^{2-} между катионами PhAT кулоновское отталкивание раздвигает их с константой $\tau = 47$ фс в промежуточное планарное *цис*-состояние ($E_{\text{ims}}^{++*}, R_{3s}^{2-}$), и при этом запасенная в *c*-АВ энергия суммируется с энергией фотовозбуждения; затем состояние $E_{\text{ims}}^{++*}, R_{3s}^{2-}$ изомеризуется с константой $\tau = 170$ фс в планарный *транс*-интермедиат (Z^{++*}, R_{3s}^{2-}), релаксирующий преимущественно в *t*-АВ. Даны схемы каналов релаксации и объяснены причины изменения квантовых выходов $c \leftrightarrow t$ -изомеризации АВ при замене растворителя – *n*-гептана – на водно-спиртовую смесь.

Ключевые слова: *c*-изомер азобензола, функции R_{3s} -орбитали азогруппы, природа абсорбционной Vis-полосы, катионы фениламинильного типа, механизм $c \rightarrow t$ -фотоизомеризации

DOI: 10.31857/S0044453722030177

Цель настоящей работы – корректное описание механизма $c \rightarrow t$ -фотоизомеризации *цис*-азобензола (*c*-АВ) на основе накопленных в литературе экспериментальных данных по структурным и спектроскопическим свойствам *c*-АВ. Требование реновации механизма фотоизомеризации *c*-АВ обусловлено необходимостью учета реальных свойств участников изомеризации $c \leftrightarrow t$ -АВ, а также необходимостью отказа от трактовки природы цветности изомеров азобензола по Википедии [1].

Согласно [1], в *транс*-изомере АВ, в отличие от *цис*-изомера, существует единая система из семи сопряженных π -связей. “*цис*-Изомер АВ бесцветен и менее устойчив, а *транс*-изомер окрашен (имеет полосу поглощения в синей части

спектра). Облучение ультрафиолетом приводит к образованию *цис*-изомера и обесцвечиванию вещества; облучение синим светом или нагревание приводят к получению *транс*-изомера и появлению окраски”. Данная цитата из [1] искажает реальные свойства изомеров АВ. Во-первых, она фиксирует неверное представление о семи сопряженных π -связях в *t*-АВ (об этом см. ниже, это представление использовали в ранних работах по описанию спектроскопии и $t \leftrightarrow c$ -фотоизомеризации в рамках метода молекулярных орбиталей Хюккеля [2, 3], оно сохранилось и в работах с более продвинутыми квантово-механическими моделями [4–10]). Во-вторых, утверждение о бесцветности *c*-АВ [1] несостоятельно. Об этом свидетельствует давно установленный факт более

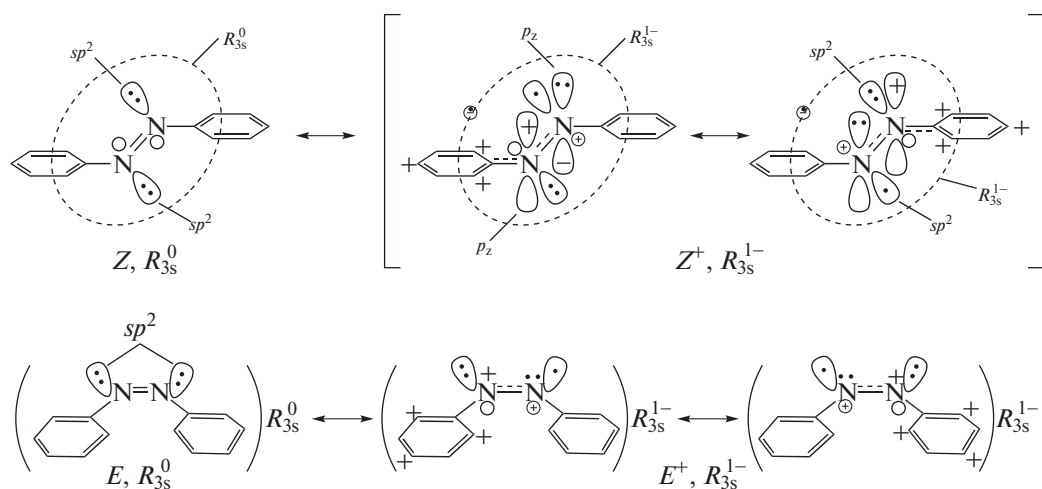


Схема 1

сильной окраски *c*-АВ [2, 3]. В работах [2, 3] Vis-полосы изомеров АВ, ответственные за их оранжевый цвет, были отнесены к $S_0 \rightarrow S_1$ -переходам электронов с sp^2 -несвязывающих (n) орбиталей атомов азота на нижние незанятые и делокализованные по молекулам π^* -орбитали изомеров АВ ($n \rightarrow \pi^*$ -переход). Это отнесение Vis-полос *t*-АВ и *c*-АВ к $n \rightarrow \pi^*$ -переходам [2, 3] стало традиционным в последующих исследованиях [4–10]. В [2, 3] было четко установлено, что в спиртовой среде у Vis-полосы *c*-АВ (ее максимум при $\lambda_m = 433$ нм) коэффициент экстинкции $\epsilon_m = 1518$ л/(моль см) в ~ 3 раза больше, чем у Vis-полосы *t*-АВ ($\epsilon_m = 510$ л/(моль см), $\lambda_m \approx 443.0$ нм), и что первая слабо смещена в коротковолновую сторону (на ≈ 540 см $^{-1}$) относительно второй. Согласно авторам [2], усиление интенсивности Vis-полосы *c*-АВ может быть связано с характерным для *c*-АВ отталкиванием электронных оболочек фенильных колец и, как следствие, со смещением их электронной плотности на связь N=N, ведущим к росту интенсивности $n \rightarrow \pi^*$ -полосы. Ниже будет показано, что азогруппы изомеров АВ, наоборот, имеют электронный дефицит.

Недавно установлено, что Vis-полосы *t*-АВ принадлежат хромогенным центрам со строением катионов фениламинильного типа (PhAT) [11–19], а местоположение реальных полос $n \rightarrow \pi^*$ -перехода находится в UV-области 300–320 нм [11, 12]. Было также показано, что катионы PhAT являются ключевыми хромогенами аминазобензольных красителей [13]. Обобщение результатов исследований структурно-спектроскопических свойств аминазобензольных красителей в работе [13] стало началом этапа реновации научных представлений о природе цветности и фотохимии соединений азобензола [14–18]. Необходимость этой реновации обусловлена тем,

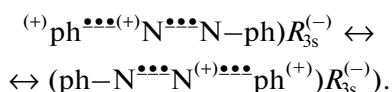
что азогруппа указанных соединений служит локальным хромофором, а ее ридберговская $3s$ -орбиталь (R_{3s}) обеспечивает генерацию и характер функционирования катионов PhAT, особенности спектроскопических и физико-химических свойств *t*-АВ (и его замещенных производных), в том числе возможность образования таких супермолекул, как ридимеры [12–16, 18]. Учет роли R_{3s} -орбитали в качестве генератора и диспетчера e -конфигураций катионов PhAT позволил раскрыть адекватный механизм $t \rightarrow c$ -фотоизомеризации *t*-АВ в недавно опубликованной работе [20]. Теперь роль R_{3s} -орбитали демонстрируется с использованием литературных экспериментальных данных, необходимых и достаточных для качественно нового понимания механизма фотоизомеризации *c*-АВ \rightarrow *t*-АВ.

e -ТАУТОМЕРЫ И UV-, Vis-СПЕКТРЫ АЗОБЕНЗОЛЬНЫХ ИЗОМЕРОВ

Согласно работам [11, 13, 17, 19, 20], перекрытие sp^2 - и R_{3s} -орбиталей в азогруппах в *t*-АВ и *c*-АВ обеспечивает обратимое промотирование одного из sp^2 -электронов на орбиталь R_{3s} по схеме 1. Здесь и далее используются символы Z и E , приближенно отражающие форму молекул *t*-АВ и *c*-АВ. Сочетания Z, R_{3s}^0 и E, R_{3s}^0 обозначают преобладающие по содержанию неполяризованные молекулы *t*-АВ и *c*-АВ с вакантными орбиталями R_{3s}^0 , а Z^+, R_{3s}^{1-} и E^+, R_{3s}^{1-} – e -таутомеры, возникающие вследствие обратимого переноса электрона с несвязывающей sp^2 -орбитали одного из азотов азогруппы на орбиталь R_{3s} азогруппы N=N (в кратком виде это соответствует уравнению $(:sp^2) + R_{3s}^0 \leftrightarrow (\cdot sp^2)^+ + R_{3s}^{1-}$). По схеме 1, $:sp^2$ -орбиталь в структурах Z и E , отдавая электрон на R_{3s}^0 и по-

лучая положительный заряд ($\cdot sp^2$)⁺, поляризует π -связь азогруппы, локализуя оба π -электрона на p_z -орбитали своего атома N. При этом другие половинки молекул *t*-AB, *c*-AB становятся катионами PhAT (ph^+N^+), в которых заряды делокализуются в *ortho*- и *para*-положениях колец [11, 17, 19, 20]. Катионы PhAT имеют не только связывающие и разрыхляющие молекулярные π -орбитали (МО), но и вакантные несвязывающие МО (НС-МО) с нулевой энергией. В них переход электронов с высших занятых π -орбиталей (ВЗМО) происходит на НСМО под действием света в VIS-полосе ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переход) при ≈ 440 нм. В результате этого изомеры AB получают оранжевый цвет, причем именно фотовозбуждение катиона ph^+N^+ в Z^+ (схема 1) объясняет тот установленный для *t*-AB факт [21], что переходный момент Vis-полосы расположен в плоскости молекулы примерно вдоль ее длинной оси, а не перпендикулярно, как должно быть при $n \rightarrow \pi^*$ -переходе.

Орбиталь R_{3s} , акцептируя sp^2 -электрон того или иного атома азота, генерирует в катионах Z^+ и E^+ обратимый e -обмен с чередованием катионов PhAT на противоположных половинках молекул (например, в *t*-AB:



Такой e -обмен создает характерное для катионов PhAT π -сопряжение между заряженными атомами азота и бензольными кольцами, повышая термическую и фотохимическую устойчивость изомеров AB к распаду на свободные радикалы по сравнению с азоалканами. В связи с этим в *t*-AB происходит уменьшение длины C–N-связей до 1.41 Å (вместо обычной 1.46 Å) [6]. В *c*-AB длина C–N-связей почти обычная 1.45 Å [22, 23] из-за их растяжения, обусловленного взаимным отталкиванием бензольных колец, а *ph*-кольца ориентированы друг относительно друга так, что их *ortho*-углероды фиксируются рядом друг с другом, отделяясь очень узким зазором (clearance) в 3.34 Å [23]). Имеются и другие отличия в свойствах изомеров AB, связанные с их конформациями.

Характерные свойства *t*-AB

До сих пор оранжевую окраску молекул *t*-AB приписывают либо $n \rightarrow \pi^*$ -переходу в структуре Z (схема 1), либо π -сопряжению фенильных колец через азогруппу [1]. Такое сопряжение семи π -связей отмечали авторы [24], установившие факт плоского строения молекулы *t*-AB методом газовой электронной дифракции. Но в [21] показано, что в структуре Z группа N=N является локальным хромофором, не имеющим π -сопряжения с

фенильными кольцами. (Подобные несопряженные (“фиксированные”) локальные π -связи достаточно распространены в полициклических ароматических углеводородах [25]).

В [21] *ph*-группы *t*-AB рассматриваются как квантово-волновые резонаторы с вырожденными π^* -уровнями. Возбуждение такого единичного резонатора происходит в UV-полосе при 40000 cm^{-1} (250 нм). Однако их бинарная связь в *t*-AB снимает вырождение, расщепляя их π^* -уровни (± 8500 cm^{-1}) и обеспечивая энергетический резонанс с делокализацией энергии фотовозбуждения [21]. Иначе говоря, в *t*-AB есть возможность для $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода электрона с ВЗМО какого-либо из бинарно связанных *ph*-резонаторов на нижний из расщепленных π^* -уровней. Данной ситуации соответствует появление отсутствующей у алкилбензолов, но характеристической для Z, R_{3s}^0 (схема 1) UV-полосы $S_0 \rightarrow S_1$ с $\nu_m = 31500$ cm^{-1} , $\lambda_m \approx 320$ нм. Сходные бинарные *ph*-резонаторы, ответственные за UV-полосы поглощения при $\lambda_m \approx 320$ нм, существуют и в аминоктобензольных красителях, а принадлежащие этим красителям бинарные катионы PhAT определяют их цветность [13–16, 18].

К характерным свойствам *t*-AB следует отнести отсутствие дипольного e -момента (μ_e), установленное в [26] на его растворах в неполярном бензоле. Использованный в [26] прибор работал на переменном e -поле с частотой 1200 кГц. Судя по результату, это поле не искажало существенно формы e -облака, генерируемого чрезвычайно высокочастотным обменом электронов между sp^2 -орбиталями то одного, то другого азота и R_{3s} -орбиталью азогруппы *t*-AB (схема 1, таутомеры Z^+, R_{3s}^{1-}). Иначе говоря, в опытах с *t*-AB [26] имела место компенсация осциллирующих дипольных моментов для внешнего переменного поля [26]. Между тем, в среде полярных жидкостей форма облака R_{3s} -орбитали азогруппы *t*-AB может изменяться вследствие образования комплексов с молекулами растворителя (ридиклексами) [11, 20]. Образование ридикомплексов вызывает рост интенсивности Vis-полосы ($\lambda_m \approx 440$ нм) *t*-AB при переходе от *n*-гептана к этанолу [11], причем не за счет водородных связей (по данным ИК-спектроскопии, принадлежащие *t*-AB группы N=N не образуют водородных связей с этанолом [27]). Vis-полоса *t*-AB в безводном этаноле ($\lambda_m \approx 443.0$ нм) имеет повышенное значение $\epsilon_m = 510$ л/(моль см) [2] вместо $\epsilon_m \approx 430$ л/(моль см) (при $\lambda_m = 440$ нм) у *t*-AB в безводном гептане [11]. Интенсивность Vis-полосы еще выше у *t*-AB в смеси “этанол (15%)/(вода 85%)”: $\epsilon_m = 760$ л/(моль см) ($\lambda_m = 420$ нм) [28], а в 12%-ном водном этаноле $\epsilon_m = 900$ л/(моль см) [11]. Насыщение гептана водой

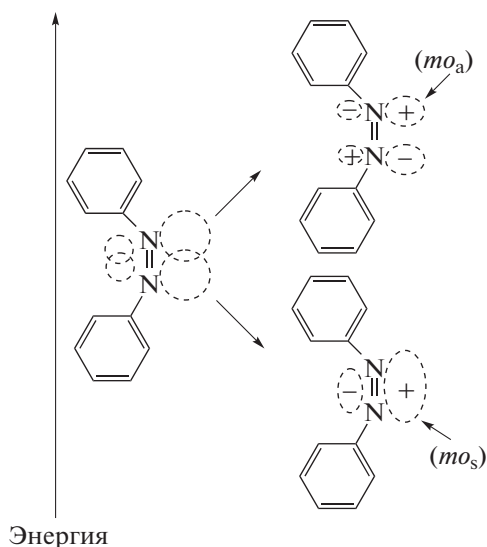


Схема 2

тоже приводит к более высокому значению $\epsilon_m = 570 \pm 30$ л/(моль см) относительно $\epsilon_m \approx 430$ л/(моль см) у раствора *t*-AB в “сухом” гептане [11]. Молекулы *t*-AB не протонируются в 15%-ном водном этаноле вплоть до концентрации серной кислоты 2.7 моль/л [11]. При этом Vis-полоса сохраняет значение $\lambda_m = 416$ нм (как в чистой воде), но получает значительно более высокий коэффициент $\epsilon_m = 1700$ л/(моль см). Отсюда следует, что ридиплексы в водном спирте не только увеличивают интенсивность Vis-полосы *t*-AB, но и затрудняют реакцию протонирования при невысокой концентрации H_2SO_4 . В этой связи предположено [20], что ридиплексы образуются за счет не водородной связи, а связи электронов R_{3s}^{1-} -орбитали с кислородом спирта или воды.

Характерные свойства *c*-AB

В изомере *c*-AB, с его квантово-волновой *e*-таутомеризацией $E, R_{3s}^0 \leftrightarrow E^{1+}, R_{3s}^{1-}$ (схема 1), ρ -кольца не образуют бинарно связанных (по Симпсону) резонаторов. Об этом свидетельствует значительное отличие характеристик ближних UV-полос *c*-AB и *t*-AB (растворы в этаноле). Так, форма E, R_{3s}^0 имеет показатели $\lambda_m = 280$, $\epsilon_m = 5260$ л/(моль см) [2] ($\lambda_m = 281$ нм, $\epsilon_m = 4990$ л/(моль см) [29]), а форма Z, R_{3s}^0 : $\lambda_m = 319$ нм, $\epsilon_m = 21300$ л/(моль см) [2] ($\lambda_m = 316$, $\epsilon_m = 22300$ л/(моль см) [29]). Зато в E, R_{3s}^0 sp^2 -орбитали образуют локальные молекулярные орбитали (mo): связывающую mo_s и антисвязывающую mo_a , как в пиридазине [30]:

Наличие по *e*-паре на $(mo_s)^{**}$ и $(mo_a)^{**}$ не дает энергетической выгоды для E в силу равенства энергий связывания и разрыхления. Но энергия орбитали $(mo_a)^{**}$ в E превышает энергию sp^2 -орбиталей в Z , увеличивая вероятность *e*-перехода на R_{3s} -орбиталь и долю катиона PhAT. Это ведет к усилению интенсивности Vis-полосы *c*-AB и ее заметное гипсохромное смещение относительно Vis-полосы *t*-AB. Последнее можно связать с усилением кулоновского взаимодействия между *e*-облаком R_{3s} -орбитали и катионом PhAT в *c*-AB и повышением энергии фотопереноса электрона в плоскости катиона PhAT. Важно также, что перемещение электрона по схеме $(mo_a)^{**} + R_{3s} \rightarrow (mo_a)^{*+}, R_{3s}^{1-}$ удаляет один разрыхляющий электрон и создает в азогруппе трехэлектронную связь между атомами N, увеличивая энергию связи между атомами азота [31, с. 173] и соответственно стабилизацию *c*-AB.

Ближняя UV-полоса изомера E (схема 2) с $\lambda_m \approx 280$ нм практически повторяет положение ближней UV-полосы анилина: в водной среде у этой полосы $\lambda_m = 280$ нм ($\epsilon_{max} = 1430$ л/(моль см)) [32, с. 210], а в изооктане $\lambda_m = 287$ нм [32, с. 403]. Считается, что это связано с частичным смещением несвязанной *e*-пары азота аминогруппы анилина в фенильное кольцо и появлением на NH_2 -группе положительного заряда, делающего анилин более слабым основанием, чем аммиак [31, с. 281; 33, с. 85, с. 100]. Не исключено, что в E -изомере полоса с $\lambda_m = 280$ нм тоже появляется из-за частичного смещения в кольцо *e*-пары с орбитали $(mo_a)^{**}$. Между тем, акты такого смещения должны чередоваться с актами обратимого промотирования электронов по схеме: $(mo_a)^{**} + R_{3s} \leftrightarrow (mo_a)^{*+}, R_{3s}^{1-}$. Последние приводят к появлению состояний E^+, R_{3s}^{1-} , возникающих поочередно на фенильных кольцах и создающих некоторую степень смещения *e*-облака орбитали R_{3s}^{1-} от азогруппы в направлении катионов PhAT. Такой *e*-поляризацией можно объяснить наличие у *c*-AB дипольного *e*-момента $\mu = 3.0$ D [26], в противоположность $\mu = 0.0$ у *t*-AB.

Акты *e*-промотирования по схеме $(mo_a)^{**} + R_{3s} \leftrightarrow (mo_a)^{*+}, R_{3s}^{1-}$ создают в *c*-AB более высокий положительный заряд на азогруппе (схема 2), чем в *t*-AB, и это способствует понижению основности *c*-AB в реакции протонирования относительно основности *t*-AB. Но это понижение сочетается с более низкой кислотностью сопряженной кислоты $c\text{-AB}^+H$ относительно кислоты $t\text{-AB}^+H$. Дело в том, что $c\text{-AB}^+H$ отдает свой протон рас-

творителю труднее, чем t -AB⁺N вследствие образования системы локальных орбиталей (mo_s)^{**} и (mo_a)^{**} без энергетического выигрыша. В то же время кислота t -AB⁺N отдает протон легче благодаря относительно высокому энергетическому выигрышу от восстановления π -связи N=N с транс-ориентацией sp^2 орбиталей. Это обеспечивает более низкую кислотность у c -AB⁺N ($pK_a = -2.25$), чем у t -AB⁺N ($pK_a = -2.95$) [29].

Еще важное отличие c -AB от t -AB, связанное с более высокой e -плотностью на R_{3s}^{1-} орбитали c -AB, – повышение интенсивности Vis-полосы ридиплексов c -AB с молекулами этанола. Так, Vis-полоса c -AB в неполярном циклогексане ($\lambda_m = 439$ нм) имеет коэффициент экстинкции $\epsilon_m = 1260$ л/(моль см), в безводном этаноле ($\lambda_m = 433$ нм) $\epsilon_m = 1480$ л/(моль см) [29], а в 95%-ном этаноле ее интенсивность еще выше: $\epsilon_m = 2000$ л/(моль см) ($\lambda_m = 440$ нм) [28]. Последнее может быть связано с наличием 5% воды, образующей более прочные ридиплексы с c -AB.

Относительно высокая прочность ридиплексов c -AB с кислородом HO-групп позволяет использовать оксид алюминия (γ -Al₂O₃ с 3% воды, активность II по Брокману [34]) для разделения смесей c -AB и t -AB, полученных путем фотоизомеризации. Растворы смесей c -AB и t -AB в петролейном эфире (пентане) разделяли в колонках, заполненных порошком указанного γ -Al₂O₃ [2, 29]. При этом c -AB прочно сорбировался в верхней части колонки в виде оранжево-красного кольца, а t -AB элюировался вместе с углеводородом. Выделение более прочно сорбированного c -AB в [2] вели этиловым эфиром, а в [29] – смесью пентан/метанол с объемным соотношением 19/1. Для частиц γ -Al₂O₃ указанной формы характерна значительная дефектность кристаллической решетки [35, с. 94], и их поверхность покрыта преимущественно гидроксильными группами HO, которые образуют с c -AB более прочные ридиплексы, чем с t -AB, как в ситуации с этанолом.

МЕХАНИЗМ $c \rightarrow t$ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ

Теоретические работы до сих пор ограничиваются анализом модельной изомеризации $Z \leftrightarrow E$ с ошибочным отнесением их Vis-полос с $\lambda_m \approx 440$ нм к $n \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_1$)-переходам [7–10, 36, 37] и без учета индуцируемых R_{3s} -орбиталью e -таутомеров Z^+ , R_{3s}^{-1} и E^+ , R_{3s}^{-1} (схема 1). С этим связана начатая в [38–40] длительная дискуссия о способности Vis-излучения ($\lambda_m \approx 440$ нм) индуцировать в Z инверсное смещение фенильного кольца в плоскости угла N=N–C молекулы, а в E – ротацию группы pHN – вокруг связи N–N. Делаются попытки

выявить компьютерными расчетами способы перемещения фотовозбужденных состояний Z^* и E^* по их поверхностям потенциальной энергии S_1 (n, π^*) к зонам пересечения с поверхностями S_0 и способы реализации актов изомеризации. Одна из наиболее продвинутых компьютерных методик моделирования (неадиабатическое квантовое-химическое – молекулярно-динамическое) позволила [8] осуществить статистический анализ большого числа расчетных траекторий движения возбужденных состояний в обоих направлениях изомеризации Z и E . Для E была показана реализация только ротационного пути с неодинаковой вероятностью поворотов фенильных колец в направлении и против направления движения часовой стрелки [8]. Возможно, эти детали представляют интерес в плане для дискуссии, однако они относятся к мнимой модели изомеризации $E \rightarrow Z$, без учета роли e -таутомеров E^+ , R_{3s}^{-1} (схема 1). Теперь эту роль можно осветить на основании экспериментальных данных [6].

Экспериментальные данные [6] и их авторская трактовка

В опытах [6] использовали импульсную лазерную установку с длиной волны возбуждающего света $\lambda_{ex} = 435$ нм (длительность импульсов 100 фс), позволяющую регистрировать разностные транзитные сигналы. Облучали циркулирующие в замкнутой системе этанольные растворы фотостационарной смеси в балансе фотодинамического равновесия 75% c -AB/25% t -AB. Состояние баланса поддерживали воздействием на проточный раствор t -AB непрерывного UV-излучения ($\lambda_m = 366$ нм) на этапе, предшествующем введению раствора в импульсное устройство. По оценке [6] действие на эти смеси импульсов с $\lambda_{ex} = 435$ нм увеличивает концентрацию c -AB* до $\approx 90\%$. Ответные сигналы от возбужденных состояний определяли в виде разностной оптической плотности с использованием зондирующих импульсов с заданной длиной волны (λ_{pr}).

На рис. 1 кривые 1, 2 характеризуют транзитный (tr-) спектр фотостационарной смеси. Он получен при том, что после актов возбуждения с $\lambda_{ex} = 435$ нм все зондирующие импульсы имели время задержки $t_d = 100$ фс и покрывали интервал 350–750 нм. Этот tr-спектр представлен в виде зависимости разностной оптической плотности в единицах милли- ΔD ($m\Delta D$) от λ_{pr} . Он содержит интенсивную Vis-полосу ($\lambda_m = 550$ нм), на спаде которой наблюдается слабая полоса с $\lambda_m = 650$ нм (кривая 1), и интенсивную UV-полосу с $\lambda_m = 360$ нм (кривая 2). (На рис. 1 приведены также tr-спектры 3–6, полученные при фотовозбуждении аминоазобензола [41], объясненные в [42] и исполь-

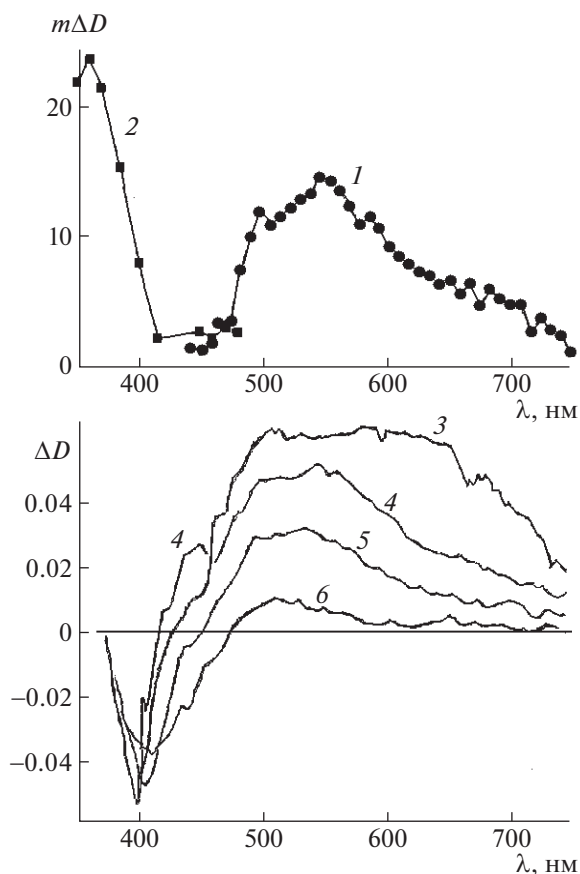


Рис. 1. Транзитные разностные спектры этанольных растворов смеси t -АВ/ c -АВ = 75%/25% (1, 2) и t -ААВ₂ (3–6), полученные при возбуждении импульсами света с $\lambda_{\text{ex}} = 435$ (1, 2) и 400 нм (3–6) с временами задержки зондирующих импульсов: 1, 2 – 0.1, 3 – 0.1, 4 – 0.5, 5 – 1.0, 6 – 5.0 пс. Пояснения в тексте.

зубые ниже как референтные для полос с $\lambda_m = 550$ и 650 нм (рис. 1, кривая 1). Кроме UV-Vis полос 1, 2 (рис. 1), авторы [6] зарегистрировали кинетические кривые транзитных сигналов (зависимость $m\Delta D$ от t_d) для 49 длин волн λ_{pr} в интервале 360–750 нм. Из них привели графики с $\lambda_{\text{pr}} = 360, 415, 467$ и 563 нм, не обсуждая конкретную природу сигналов (рис. 2, соответственно, кривые 1–4 с линейной шкалой t_d в интервале “–1, 1 фс” и логарифмической шкалой для $t_d > 1$ фс). На этих графиках сигналы быстро достигают максимумов $m\Delta D_m$ (наиболее высоких при $\lambda_{\text{pr}} = 360$ и 563 нм), вслед за которыми идут быстрые спады, отнесенные в [6] непосредственно к $c \rightarrow t$ -изомеризации c -АВ* в n, π^* -состоянии. Кинетику этих спадов аппроксимировали моноэкспоненциальной зависимостью $m\Delta D$ от времени t_d с характеристической константой $\tau = 180$ фс. На кривой 4 ($\lambda_{\text{pr}} = 563$ нм) эта зависимость с константой $\tau = 180$ фс описывает более 80% от начального значения $m\Delta D_0$, затем идет долгое медленное затуха-

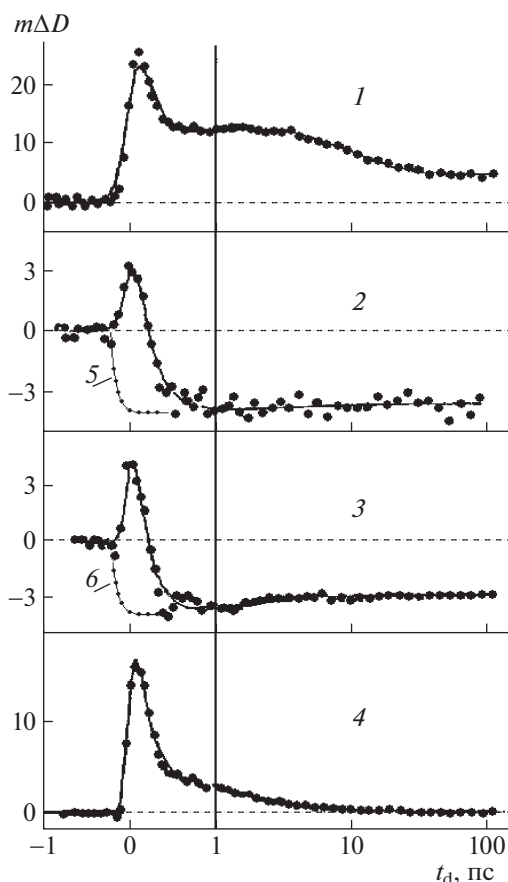


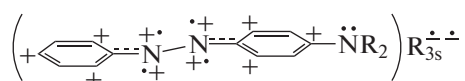
Рис. 2. Изменения транзитной разностной оптической плотности этанольных растворов смеси t -АВ/ c -АВ = 75%/25% под действием импульсов света с $\lambda_{\text{ex}} = 435$ нм на длинах волн λ_{pr} : 1 – 360; 2, 5 – 415; 3, 6 – 467, 4 – 563 нм. Пояснения в тексте.

ние сигнала. На кривой 1 (рис. 2, 360 нм) за быстрым спадом идет стадия, которую связали [6] с выделением имеющейся в c -АВ избыточной над t -АВ энергии, ведущей к длительно релаксирующему “горячему” колебательно (ν) возбужденному S_0 -состоянию t -АВ^V с измененным спектром поглощения. Полагая, что полученное для фото-стационарного раствора значение $\tau = 180$ фс не соответствует реальному значению, авторы [6] осуществили дополнительные опыты по транзитной спектроскопии t -АВ с $\lambda_{\text{ex}} = 435$ нм и с их учетом уточнили значение константы до величины $\tau = 170$ фс.

Завершая описание результатов эксперимента [6], истолкованных с традиционным отнесением Vis-полос изомеров АВ к $n \rightarrow \pi^*$ -переходам, следует отметить, что выводы [6] неадекватны реальной модели фотоизомеризации c -АВ. Между тем, такую можно построить на основе экспериментальных данных [6] с учетом раскрытой в [20] роли e -поляризованных таутомеров (схема 1) в фотохимии t -АВ.

Природа Vis-поглощения *c*-AB
в интервале 450–750 нм

Представленная на рис. 1 кривая 1 характеризует Vis-поглощение с $\lambda_m = 550$ и 650 нм. Для выяснения его природы на рис. 1 приведены спектры 3–6, полученные для красителя *t*-аминоазобензола [41] методом пикосекундной спектроскопии и объясненные в [42]. Согласно [42], основным состоянием красителя являются ридимеры *t*-AAB₂, чье Vis-поглощение обеспечивают катионы PhAT. Возбуждение принадлежащих *t*-AAB₂ катионов PhAT ведет к расщеплению *t*-AAB₂ и образованию плоских поляризованных мономеров *t*-AAB с бинарными катионами PhAT, заряды которых уравниваются отрицательными зарядами R_{3s}^{2-} [42]:



Плоские *t*-мономеры $\text{Ph}^+ \text{N}_{\bullet}^+ \text{---} \text{N}_{\bullet}^+ \text{Ph}^+ \text{N}^{\bullet\bullet} \text{R}_2$ с бинарными катионами PhAT имеют полосу Vis-поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 625\text{--}650$ нм (рис. 1, кривая 3), связанную с механизмом *e*-резонанса по Симпсону [13, 15, 21]. (Сходные Vis-полосы имеют дикатионы $\text{Ph}^+ \text{HN}^+ \text{---} \text{N}^+ \text{HPh}^+$ дипротонированного азобензола [19].) Сильное кулоновское отталкивание заряженных частей дикатионов $\text{Ph}^+ \text{N}_{\bullet}^+ \text{---} \text{N}_{\bullet}^+ \text{Ph}^+ \text{N}^{\bullet\bullet} \text{R}_2$ и наличие в них торсионных колебаний вокруг связи N–N приводят к быстрой потере (с $\tau = 0.2$ пс) плоской структуры и замене полосы с $\lambda_{\text{max}} = 625\text{--}650$ нм на полосу с $\lambda_{\text{max}} = 550$ нм [42]. При этом на некоторое время появляется промежуточное планарное состояние (intermediate state, *c*-AAB_{ims}^{*}), предшествующее устойчивой форме *c*-AAB [42]. Реализация кратковременной планарности у *c*-AAB_{ims}^{*} сочетается с появлением Vis-полосы при $\lambda_{\text{max}} = 520\text{--}550$ нм по механизму Симпсона [15, 21] (рис. 1, спектры 4, 5), тогда как спектр 6 (рис. 1) в основном принадлежит молекулам *c*-AAB.

На рис. 1 полоса 1 с $\lambda_m = 550$ и 650 нм по своей форме схожа с транзитным спектром мономерно-го дикатиона $\text{Ph}^+ \text{N}_{\bullet}^+ \text{---} \text{N}_{\bullet}^+ \text{Ph}^+ \text{N}^{\bullet\bullet} \text{R}_2$ (рис. 1, кривая 4), в котором нет π -сопряжения между аминогруппой $\text{---} \text{N}^{\bullet\bullet} \text{R}_2$ и соседним фениленовым кольцом катиона PhAT. Это сходство позволяет заключить, что полоса 1 (рис. 1) принадлежит не расходуемому в *c* → *t*-изомеризации “*n,π*”-состоянию молекул *c*-AB, а суперпозиции сигналов от возникших из *c*-AB^{*} *e*-возбужденных дикатионов в планарной конформации *c*-AB_{ims}^{*} (подобной *c*-AAB_{ims}^{*} с раздвинутыми ph-кольцами) и планарной конформации *t*-AB₁^{*} ($\text{Ph}^+ \text{N}_{\bullet}^+ \text{---}$

$\text{N}_{\bullet}^+ \text{Ph}^+$). Можно заметить, что максимальная оптическая плотность $m\Delta D_m = 15$ на спектральной полосе 1 (рис. 1, $\lambda_m = 550$ нм $t_d = 100$ фс) весьма близка к $m\Delta D_m = 16$ на кривой 4 (рис. 2, $\lambda_{\text{pr}} = 563$ нм). В то же время нулевая точка $m\Delta D_0$ моноэкспоненциального участка кривой 4 (с константой $\tau = 170$ фс) находится практически на максимуме $m\Delta D_m = 16$. Отсюда возникает мысль, что быстрый (с $\tau = 170$ фс) спад сигнала с $\lambda_{\text{pr}} = 563$ нм от начальной точки ($m\Delta D_0 \approx m\Delta D_m$) характеризует не изомеризацию *c*-AB в “*n,π*”-состоянии, как полагают в [6], а релаксацию образовавшегося из *c*-AB_{ims}^{*} возбужденного состояния *t*-AB₁^{*}. Важно, что максимумы всех кинетических кривых 1–4 (рис. 2) достигаются одновременно, а начальные стадии спадов от точек $m\Delta D_0 \approx m\Delta D_m$ подчиняются, согласно [6], моноэкспоненциальной кинетике ($\tau = 170$ фс) с максимальной начальной скоростью. По этой причине все моноэкспоненциальные стадии кривых на рис. 2, скорее всего, отражают не изомеризацию молекул *c*-AB, а релаксацию *транс*-дикатиона *t*-AB₁^{*} ($\text{Ph}^+ \text{N}_{\bullet}^+ \text{---} \text{N}_{\bullet}^+ \text{Ph}^+$), на котором сложились энергия возбуждения с $\lambda_{\text{ex}} = 435$ нм и энергия, запасенная в *c*-AB.

Кинетика спада фотовозбужденных молекул *c*-AB

Возникшая для трактовки [6] альтернатива с интермедиатами *c*-AB_{ims}^{*} и *t*-AB₁^{*} ставит вопрос о реальной кинетике *c* → *t*-изомеризации. В этой связи следует обратить внимание на то, что на кривых 1–4 (рис. 2) даны последовательности импульсов с λ_{pr} в зонах отрицательных значений t_d , осуществленные без импульсов возбуждения ($\lambda_{\text{ex}} = 435$ нм) для обозначения осей абсцисс. Они заканчиваются в моменты включения импульсов с $\lambda_{\text{ex}} = 435$ нм, значительно опережая “нулевые” моменты ($m\Delta D_0 \approx m\Delta D_m$) кривых спада с $\tau = 170$ фс. Более того, на кривых 2, 3 (рис. 2, $\lambda_{\text{pr}} = 415$ и 467 нм) имеются слабые отрицательные сигналы ($-m\Delta D$), опережающие моменты подъема сигналов еще в области отрицательных значений t_d . Этим слабым сигналам в [6] не придали значения, но они обозначают начало расходования молекул *c*-AB (по разности $mD_{\text{td},c-AB} - mD_{0,c-AB} < 0$). Начальные участки расходования *c*-AB быстро маскируются растущими сигналами промежуточных продуктов релаксации от молекул *c*-AB_{ims}^{*} и *t*-AB₁^{*}. Разностную кинетическую кривую спада молекул *c*-AB можно рассчитать с учетом величины интервала значений Δt_d на кривых 2, 3 (рис. 2) от момента включения импульсов (t_{d0}) с $\lambda_{\text{ex}} = 435$ нм до максимальных значений сигналов $m\Delta D_0 \approx m\Delta D_m$ (с t_{dm}), при которых рост сигналов

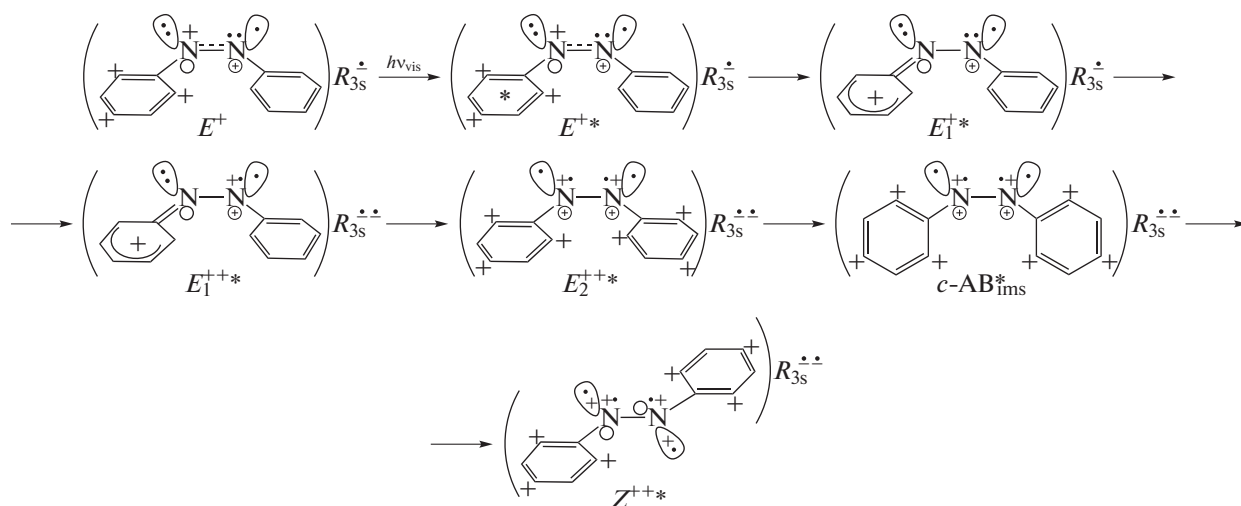


Схема 3

заканчивается вследствие практически полного исчезновения $c\text{-AB}$. Момент включения импульсов с $\lambda_{ex} = 435$ нм (это начальная точка сканирования разностных сигналов) наблюдается на кривых 2, 3 с $\lambda_{pr} = 415, 467$ нм (рис. 2) в отрицательной области t_d . Оценка интервала (t_{d0}, t_{dm}) дает $\Delta t \approx 0.33$ пс.

Для распадающегося по моноэкспоненциальному закону соединения обычно полагают, что его практически полный расход реализуется за время, равное десяти периодам полураспада, и в данном случае это $10T_{0.5} = 0.33$ пс. Отсюда следуют равенства $T_{0.5} = 0.033$ пс, $\tau_{c\text{-AB}^*} = 0.033/\ln 2 = 0.047$ пс и формула спада сигнала $c\text{-AB}$ при $c \rightarrow t$ -фотоизомеризации: $m\Delta D = (-m\Delta D_{min})(1 - \exp(-t/0.047))$.

Расчитанные по этой формуле для $\lambda_{pr} = 415$ и 467 нм ($-m\Delta D_{min} = -4$) кривые 5, 6 (рис. 2) свидетельствуют, что изомеризация $c\text{-AB}^* \rightarrow t\text{-AB}_1^*$ идет значительно быстрее ($\tau_{c\text{-AB}^*} = 47$ фс), чем последующая релаксация $c\text{-AB}^*_{ims}$ и $t\text{-AB}_1^*$ ($\tau = 170$ фс).

Механизм индуцированных с $\lambda_{ex} = 435$ нм превращений $c\text{-AB}$

Учитывая, что импульсное возбуждение с $\lambda_{ex} = 435$ нм вызывает в $c\text{-AB}$ $\pi \rightarrow \pi^*$ -перенос электрона в катионе PhAT с ВЗМО на НСМО, можно представить последующую цепочку e -конфигураций до состояния $t\text{-AB}_1^*$ в виде схемы 3:

Согласно схеме 3, возбужденный в $c\text{-AB}^*$ на НСМО катиона PhAT (E^+, R_{3s}^{\bullet} + $h\nu_{vis} \rightarrow E^{+*}, R_{3s}^{\bullet}$) электрон быстро переходит с НСМО на пустую p_z^+ -орбиталь атома N в состояние p_z^1 и затем взаимодействует с p_z -электроном углерода rh-кольца,

образуя e -конфигурацию $E_1^{+*}, R_{3s}^{\bullet}$ с двойной связью C=N. Отдав на образование C=N из своего e -секстета два π -электрона, rh-кольцо преобразуется в катион типа бензония, имеющего полосу поглощения с $\lambda_m \approx 400$ нм [20]. В бензонии заряд локализуется в кольце, не изменяя состояния орбитали R_{3s}^{\bullet} и компенсации зарядов на правом азоте N_{+}^{\bullet} e -конфигурации $E_1^{+*}, R_{3s}^{\bullet}$. Далее один из p_z^2 -электронов этого азота N_{+}^{\bullet} переходит на R_{3s}^{\bullet} -орбиталь, создавая интермедиат $E_1^{++*}, R_{3s}^{\bullet}$. В нем происходит e -обмен, в котором R_{3s}^{\bullet} -орбиталь отдает электрон (переходя в R_{3s}^{\bullet}) на аннигиляцию заряда бензония, превращая его в свободный радикал, захватывающий электрон из π -связи C=N с восстановлением rh-кольца при локализации другого π -электрона на орбиталь p_z^1 азота. Затем сама R_{3s}^{\bullet} -орбиталь захватывает электрон из e -пары ($:sp^2$) того же азота, возвращаясь в R_{3s}^{\bullet} и завершая чередование франк-кондоновских (FC) e -конфигураций состоянием $E_2^{++*}, R_{3s}^{\bullet}$. В состоянии $E_2^{++*}, R_{3s}^{\bullet}$ катионы PhAT испытывают значительное кулоновское отталкивание друг от друга при практической потере π -связи в группе $N_{+}^{\bullet}-N_{+}^{\bullet}$. В итоге оба заряженных rh-кольца раздвигаются в противоположные стороны: $E_2^{++*}, R_{3s}^{\bullet} \rightarrow c\text{-AB}^*_{ims}$, создавая неустойчивую планарную конформацию $c\text{-AB}^*_{ims}$, обладающую Vis-полосой с $\lambda_m = 550$ нм (рис. 1, спектр I).

При этом идет суммирование энергии фотовозбуждения ($\lambda_{ex} = 435$ нм, 65.75 ккал/моль) и энергетического избытка $c\text{-AB}$ над $t\text{-AB}$ (0.7 эВ, 16.14 ккал/моль

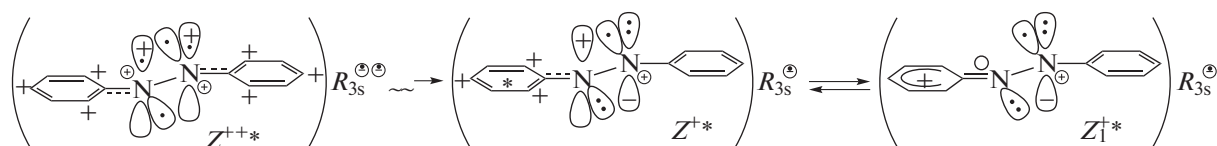


Схема 4

[8]) до величины $Q = 81.89$ ккал/моль. А оставшееся в $c\text{-AB}_{\text{ims}}^*$ взаимное отталкивание групп ph^+ и их торсионные движения вокруг связи $2\text{N}_{\text{+}}^{\bullet\bullet}-\text{N}_{\text{+}}^{\bullet\bullet}$ обеспечивают изомеризацию (с $\tau = 170$ фс) в планарную e -конфигурацию $Z^{++*}, R_{3s}^{\bullet\bullet}$ с Vis-полосой при $\lambda_m = 650$ нм (рис. 1, спектр I).

В [6] быстрый подъем и последующий спад сигналов на кривых $I-4$ (рис. 2) отнесены к мнимому n, π^* -состоянию E^* , обеспечивающему $c \rightarrow t$ -изомеризацию с константой $\tau = 170$ фс. Но реально, источниками этих сигналов служат возбужденные состояния $\rightarrow c\text{-AB}_{\text{ims}}^*$ и $\rightarrow t\text{-AB}_1^*$ с энергией $Q = 81.89$ ккал/моль, которая, согласно формуле $Q = 28600/\lambda$ (нм) [43], соответствует энергии с $\lambda = 348$ нм, достаточной для образования $t\text{-AB}_1^* (Z^{++*}, R_{3s}^{\bullet\bullet})$. С структура $t\text{-AB}_1^* (Z^{++*}, R_{3s}^{\bullet\bullet})$ сохраняет планарную конформацию в течение определенного времени, и в ней наступает чередование e -конфигураций, которое должно идти с той же скоростью, что и в FC-состоянии ($\tau_i \ll \tau = 170$ фс). (Об этом свидетельствует весьма низкая интенсивность полосы с $\lambda_m = 650$ нм относительно полосы с $\lambda_m = 550$ нм (рис. 1, спектр I)). Поэтому быстрые спады сигналов (рис. 2, кривые $I-4$) от возникающих в $t\text{-AB}_1^* e$ -конфигураций лимитируются скоростью предшествующей стадии изомеризации $c\text{-AB}_{\text{ims}}^* \rightsquigarrow t\text{-AB}_1^*$ (схема 4) и регистрируются с константами $\tau = 170$ фс.

Релаксационные превращения молекул $t\text{-AB}_1^*$

Как отмечалось, спад полосы с $\lambda_{\text{pr}} = 563$ нм ($\tau = 170$ фс; рис. 1, спектр I ; рис. 2, кривая 4) до $\approx 80\%$ от начального значения $m\Delta D_0 \approx m\Delta D_m$ [6] относится к изомеризации $c\text{-AB}_{\text{ims}}^*$ в $t\text{-AB}_1^* (Z^{++*}, R_{3s}^{\bullet\bullet})$, схема 3). Последующую стадию медленного затухания сигнала с $\lambda_{\text{pr}} = 563$ нм (рис. 2, кривая 4, $t_d > 0.5$ пс) можно связать с небольшим вкладом актов релаксации ($Z^{++*}, R_{3s}^{\bullet\bullet}$) в колебательно возбужденное состояние ($Z^{++V}, R_{3s}^{\bullet\bullet}$), передающее ν -энергию молекулам среды. Спад сигнала с $\lambda_{\text{pr}} = 360$ нм ($\tau = 170$ пс) до $\approx 50\%$ от значения $m\Delta D_0$ (рис. 2, кривая 1) можно отнести к рекомбинации двух пар зарядов в $t\text{-AB}_1^*$ с образованием

нейтрального и поляризованного таутомеров с ν -возбужденными химическими связями: $Z^{++*}, R_{3s}^{\bullet\bullet} \rightarrow (Z^V) \rightarrow Z^V, R_{3s}^0 \leftrightarrow Z^{+V}, R_{3s}^{\bullet}$. Возникающие при этом ν -таутомеры в итоге приходят к равновесию по схеме 1. А быстрые спады сигналов с $\lambda_{\text{pr}} = 415$ и 467 нм (рис. 2, кривые 2, 3) можно связать с последовательностью e -конфигураций, рассмотренной в [20] (схема 4).

Согласно схеме (4), в $t\text{-AB}_1^* (Z^{++*}, R_{3s}^{\bullet\bullet})$ сначала электрон с орбитали $R_{3s}^{\bullet\bullet}$ рекомбинирует с зарядом sp^2 -орбитали атома $\text{N}_{\text{+}}$. Потеряв заряд, sp^2 -орбиталь обеспечивает перенос электрона с орбитали p_z своего азота на орбиталь p_z соседнего азота. При этом появляется e -конфигурация Z^{+*}, R_{3s}^{\bullet} с возбужденным катионом PhAT, получившим электрон на НСМО. Этот электрон быстро переходит на опустевшую p_z^+ -орбиталь атома N, а возникающая p_z^1 -орбиталь взаимодействует с p_z^1 -орбиталью атома C ph -кольца, образуя $Z_1^{+*}, R_{3s}^{\bullet}$ с двойной связью $\text{C}=\text{N}$ и катионом типа бензония с $\lambda_m \approx 400$ нм (эта трансформация соответствует переходу, указанному в схеме 3).

e -Конфигурация $Z_1^{+*}, R_{3s}^{\bullet}$ находится в обратном равновесии с Z^{+*}, R_{3s}^{\bullet} [20], но у нее нет основного состояния, и релаксация ее энергии возбуждения идет через e -конфигурацию Z^{+*}, R_{3s}^{\bullet} с катионом PhAT и Vis-полосой при $\lambda_m \approx 440$ нм [20]. Поэтому спад сигнала с $\lambda_{\text{pr}} = 415$ (рис. 2, кривая 2) идет сразу со спадом сигнала катиона PhAT. Зондирующие импульсы с $\lambda_{\text{pr}} = 467$ нм (рис. 2, кривая 3) попадали на склон Vis-полосы катиона PhAT ($\lambda_m \approx 440$ нм), однако они позволили установить спад с константой $\tau = 170$ фс.

В целом, интермедиат Z^{+*}, R_{3s}^{\bullet} с энергией фото-возбуждения от e -конфигурации $Z^{++*}, R_{3s}^{\bullet\bullet}$ релаксирует по ряду направлений. Часть его энергии расходуется на рекомбинацию зарядов с образованием колебательно возбужденной пары из нейтрального и поляризованного таутомеров: $Z^{+*}, R_{3s}^{\bullet} \rightarrow Z^V, R_{3s}^0 \leftrightarrow Z^{+V}, R_{3s}^{\bullet}$. Этот канал релаксации придает сложный вид кинетике спада сигнала с $\lambda_{\text{pr}} = 360$ нм (рис. 2, кривая 1). Сначала сигнал с

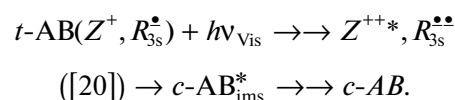
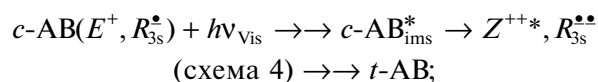
$\lambda_{\text{пр}} = 360$ нм идет от $t\text{-AB}^V$, возникающего первоначально за счет рекомбинации двух пар зарядов: $Z^{++*}, R_{3s}^{2*} \rightarrow (Z^V) \rightarrow Z^V, R_{3s}^0 \leftrightarrow Z^{+V}, R_{3s}^*$, он спадает с константой $\tau = 170$ фс до практической остановки при значении $\approx 0.5 \text{ m}\Delta D_0$. В это время и на последующем этапе медленной релаксации до $t_d = 100$ фс, импульсы с $\lambda_{\text{пр}} = 360$ нм зондируют UV-полосу S_0 -состояния таутомера Z^V, R_{3s}^0 , которая не только снижает интенсивность, но и гипсохромно смещается к $\lambda_m = 320$ нм. Наблюдаемую задержку v -релаксации (не обсужденную в [6]) можно связать с тем, что на сигнал от первоначального канала релаксации $Z^{++*}, R_{3s}^{2*} \rightarrow (Z^V) \rightarrow Z^V, R_{3s}^0 \leftrightarrow Z^{+V}, R_{3s}^*$ на некоторое время налагается сигнал от дополнительного канала $Z^{+*}, R_{3s}^* \rightarrow Z^V, R_{3s}^0 \leftrightarrow Z^{+V}, R_{3s}^*$. В конечном итоге, v -энергия релаксирует на молекулы растворителя [20] и наступает таутомерное равновесие $Z^+, R_{3s}^* \leftrightarrow Z, R_{3s}^0$ (схема 1).

Рассмотренные выше превращения молекул $t\text{-AB}_1^* (Z^{++*}, R_{3s}^{2*})$ и Z^{+*}, R_{3s}^* ответственны за расход основного количества энергии возбуждения $c\text{-AB}$. Весьма незначительное расходование энергии идет путем флуоресценции катионов PhAT, спектр которой зеркально симметричен спектру Vis-поглощения катионов PhAT (ее квантовый выход $\Phi \approx 1 \times 10^{-6}$ [44]). В [44] эта флуоресценция была отнесена к эмиссии $c\text{-AB}^*$, однако, в соответствии со схемами 3 и 4, ее источником должны быть катионы PhAT* e -конфигурации Z^{+*}, R_{3s}^* , возникшей из $t\text{-AB}_1^* (Z^{++*}, R_{3s}^{2*})$. В другом второстепенном канале релаксации образуется малое количество $c\text{-AB}$ из-за выделения энергии рекомбинации зарядов в Z^{+*}, R_{3s}^* , идущей на поддержание торсионных колебаний ph-колец ($Z^{+*}, R_{3s}^* \sim \rightarrow \sim \rightarrow E^+, R_{3s}^* \leftrightarrow E, R_{3s}^0$) [20]. Об этом свидетельствует слабый подъем сигнала с $\lambda_{\text{пр}} = 467$ нм (рис. 2, кривая 3) при $t_d > 0.5$ пс. Без указанной энергетической подпитки спад разностного сигнала с $\lambda_{\text{пр}} = 467$ нм катиона PhAT шел бы до равновесных таутомеров $c\text{-AB}$ (схема 1) в соответствии с кривой б (рис. 2).

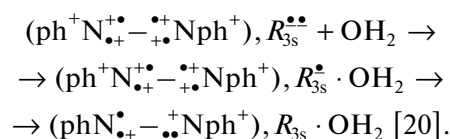
Влияние природы растворителя на квантовые выходы фотоизомеризации

Согласно работе [38], квантовые выходы (Φ) $c \leftrightarrow t$ -фотоизомеризации AB под действием Vis-света с $\lambda_{\text{ex}} = 439$ нм изменяются при замене растворителя — гептана — на смесь “80% вода/20% этанол”: происходит увеличение $\Phi_{t \rightarrow c}$ от 0.25 до 0.35 и снижение $\Phi_{c \rightarrow t}$ от 0.56 до 0.41 [38]. Это можно связать с тем, что изомеризация в том и другом

направлениях идет через один и тот же планарный интермедиат $c\text{-AB}_{\text{ims}}^*$:



Интермедиат $c\text{-AB}_{\text{ims}}^*$, образуя с водой ридиплексы, увеличивает время жизни и вероятность релаксации обратно в $c\text{-AB}$. При этом в $c\text{-AB}_{\text{ims}}^*$ один электрон орбитали R_{3s}^{2*} идет на связь с атомом O воды, а второй электрон идет на σ_{sp^2} -орбиталь азота, обеспечивая появление трехэлектронной связи между атомами N:



Далее происходит нарушение планарности и сближение ph-колец с образованием равновесного состояния $E, R_{3s}^0 \leftrightarrow E^+, R_{3s}^* \cdot \text{OH}_2$ [20]. Таким образом, участвующие в обоих направлениях фотоизомеризации AB ридиплексы интермедиата AB_{ims}^* обеспечивают релаксацию в сторону $c\text{-AB}$, увеличивая $\Phi_{t \rightarrow c}$ и уменьшая $\Phi_{c \rightarrow t}$.

Таким образом, следует отметить высокое значение экспериментальных данных [6], на основе которых теперь создана качественная модель фотоизомеризации $c\text{-AB}$. Кроме того, дополнительно к выводам работы [20] показано, что проводимые до настоящего времени теоретические вариации с молекулами $c\text{-AB}$ и $t\text{-AB}$ без учета роли $3s$ -орбиталей азогрупп и e -таутомеров с катионами PhAT ведут лишь к виртуальным моделям фотоизомеризации, не давая желательного адекватного описания соответствующих механизмов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Google. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Азобензол>. Оптические свойства.
2. Birnbaum P.P., Linford J.H., Style D.W.G. // Trans. Far. Soc. 1954. V. 50. P. 735.
3. Birnbaum P.P., Style D.W.G. // Ibid. 1954. V. 50. P. 1192.
4. Sidman J.W. // J. Chem. Revs. 1958. V. 58. № 4. P. 689.
5. Jaffe H.H., Yeh Si-Jung, Gardner R. // J. Mol. Spectroscopy, 1958. V. 2. № 1–6. P. 120.
6. Nägele T., Hoche R., Zinth W., Wachtveitl J. // Chem. Phys. Lett. 1997. V 272. № 5, 6. P. 489.
7. Böckmann M., Doltsinis N.L., Dominik M. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 2. P. 745.

8. *Pederzoli M., Pittner J., Barbatti M., Lischka H.* // *Ibid.* 2011. V. 115. № 41. P. 11136.
9. *Harabuchi Yu., Ishii M., Nakayama A., Noro T., Taketsugu T.* // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. № 6. P. 4305.
10. *Neukirch A.J., Shamberger L.C., Abad E., Haycock et al.* // *J. Chem. Theory and Computation.* 2014. V. 10. № 1. P. 14.
11. *Мухеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // *Журн. физ. химии.* 2015. Т. 89. № 11. С. 1773.
12. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // *Там же.* 2018. Т. 92. № 8. С. 1251.
13. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // *Там же.* 2018. Т. 92. № 10. С. 1552.
14. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // *Там же.* 2019. Т. 93. № 2. С. 313.
15. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // *Там же.* 2019. Т. 93. № 7. С. 1111.
16. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // *Там же.* 2020. Т. 94. № 1. С. 143.
17. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // *Там же.* 2020. Т. 94. № 8. С. 1269.
18. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // *Там же.* 2020. Т. 94. № 11. С. 1706.
19. *Мухеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // *Там же.* 2015. Т. 89. № 2. С. 243.
20. *Мухеев Ю.А.* // *Там же.* 2021. Т. 95. № 11. С. 1771.
21. *Robin B., Simpson W.T.* // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. № 3. P. 580.
22. *Robertson J.M.* // *J. Chem. Soc.* 1939. P. 232.
23. *Hampson G.C., Robertson J.M.* // *Ibid.* 1941. P. 409.
24. *Tsui T., Takashima H., Takeuchi H., Egava T., Konaka Sh.* // *J. Phys. Chem. A.* 2001. V. 105. № 41. P. 9347.
25. *Клар Э.* Полициклические углеводороды. Т. 1. М.: Химия, 1971.
26. *Hartley G.S., Le Fèvre R.J.W.* // *J. Chem. Soc.* 1939. P. 531.
27. *Brealey G.J., Kasha M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1955. V. 77. № 17. P. 4462.
28. *Beveridge D.L., Jaffe H.H.* // *Ibid.* 1966. V. 88. № 9. P. 1948.
29. *Gerson F., Heilbronner E., van Veen A., Wepster B.M.* // *Helvet. Chim. Acta.* 1960. V. 43. № 7. P. 1889.
30. *Mason S.F.* // *J. Chem. Soc.* 1959. P. 1240.
31. *Коулсон Ч.* Валентность. М.: Мир, 1965. 426 с.
32. *Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. М.: Мир, 1968. 671 с.
33. *Хигаси К., Баба Х., Рембаум А.* Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967. 379 с.
34. *Крамаренко В.Ф., Туркевич Б.М.* Анализ ядохимикатов. М.: Химия, 1978. С. 248.
35. *Чукин Г.Д.* Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО "Принта". 2010. 288 с. (chem.msu.su>rus/books/chukin – 2010/chukin – 2010.pdf).
36. *Jacquemin D., Preat J., Perpète E.A. et al.* // *Intern. J. Quantum Chem.* 2011. V. 111. № 15. P. 4224.
37. *Zapata F., Fernandez-Gonzalez M.A., Rivero D. et al.* // *J. Chem. Theory Comput.* 2014. V. 10. P. 312.
38. *Bortolus P., Monti S.* // *J. Phys. Chem.* 1979. V. 83. № 6. P. 648.
39. *Rau H., Lüddecke E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. № 6. P. 1616.
40. *Rau H.* // *J. Photochem.* 1984. V. 26. № 2–3. P. 221.
41. *Hirose Ya., Yui H., Sawada Ts.* // *J. Phys. Chem. A.* 2002. V. 106. № 13. P. 3067.
42. *Мухеев Ю.А., Ершов Ю.А.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 6. С. 946.
43. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. С. 17, 18.
44. *Stuart Ch.M., Frontiera R.R., Mathies R.A.* // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 48. P. 12072.