

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 535.21 + 541.14 + 541.61; 556.33

КОРРЕКЦИЯ МЕХАНИЗМА ФОТОЛИЗА АМИНОАЗОБЕНЗОЛА ПО ДАННЫМ КИНЕТИЧЕСКОЙ ПИКΟΣЕКУНДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2022 г. Ю. А. Михеев^{1*}, С. М. Ломакин¹¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 09.12.2020;
после доработки 17.05.2021;
принята в печать 20.05.2021

Исправлен механизм фотолиза красителя транс-аминоазобензола (*t*-ААВ), возбуждаемого импульсным лазерным видимым (Vis) излучением ($\lambda_{ex} = 400$ нм) и зондируемого методом пикосекундной абсорбционной спектроскопии. Учтено, что за поглощение света ответственны два типа фениламинильных катионов, принадлежащих ридимерам *t*-ААВ₂ (основное состояние красителя). Фотовозбуждение этих катионов приводит к расщеплению ридимеров *t*-ААВ₂ на мономерные франк-кондоновские (FC) пары двух видов. Один вид FC-пар состоит из нейтральных мономеров, которые релаксируют с потерей колебательного возбуждения и регенерацией *t*-ААВ₂. Другие FC-пары состоят из нейтрального и электронно-поляризованного мономера, в котором ридберговская 3s-орбиталь азогруппы занята парой электронов, возбужденных с *sp*²-орбиталей азогруппы. Нейтральные мономеры этих FC-пар регенерируют ридимеры *t*-ААВ₂, встречаясь в ходе самодиффузии, а электронно-поляризованные мономеры претерпевают изомеризацию в *cis*-ААВ.

Ключевые слова: аминоазобензол, ридимеры, катионы фениламинильного типа, транзитные пикосекундные Vis-спектры, *t*-*c*-изомеризация.

DOI: 10.31857/S0207401X22010113

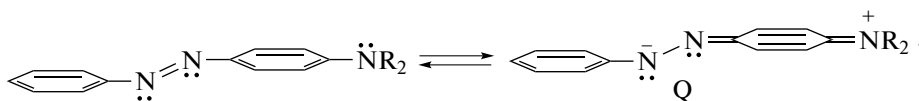
ВВЕДЕНИЕ

Строение и цветность аминоазобензольных красителей

Недавно опубликованы работы [1–7], являющиеся фактически началом реновации научных представлений о структурно-спектроскопических свойствах простых аминоазобензольных красителей, служивших в течение 100 лет модельными соединениями в науке о природе цветности органиче-

ских соединений. До сих пор большинство публикаций по красителям на основе аминоазобензола (ААВ) базируется на той идее, возникшей на этапе становления органической химии, что они в своем основном состоянии являются мономерами. Считается, например, что желто-оранжевая окраска аминоазобензола и его замещенных производных обусловлена электронным (e⁻) таутомером Q (Схема 1), имеющим хиноидное строение [8].

Схема 1



На Схеме 1 R = H в транс-аминоазобензоле (*t*-ААВ) и R = CH₃ в диметиламиноазобензоле.

Между тем обобщение [1, 3–7] большого числа экспериментальных данных по спектроскопическим свойствам замещенных производных аминоазобензола в УФ/видимом (UV-Vis) диапазоне, находящихся в нейтральных и кислотных средах, показало неадекватность мономерно-хиноидной

природы цветности (Схема 1). В реальности, согласно [1, 3–7], основным состоянием аминоазобензольных красителей являются ридберговские димеры (ридимеры), за окраску которых ответственны функционирующие в них хромогенные катионы фениламинильного типа (PhAT).

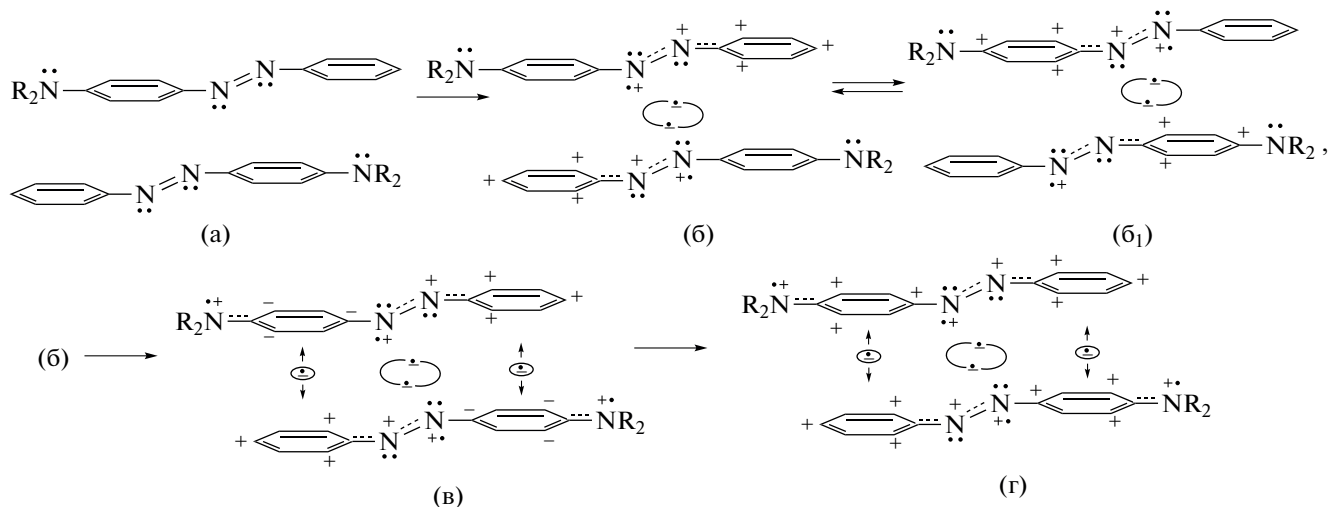
Межмономерная связь в ридимерах образуется в результате спаривания электронов, промотиро-

ванных с sp^2 -орбиталями атомов N азогрупп аминоазокрасителей на ридберговские $3s$ -орбитали азогрупп. Азогруппа $N=N$ каждого мономера выступает в качестве водородоподобного атома и служит квантовохимическим посредником между sp^2 -орбиталями атомов азота и собственной ридберговской $3s$ -орбиталью (R_{3s}). Перекрытие этих орбиталей обеспечивает протитирование одного из sp^2 -электронов на R_{3s} и способность об-

разовывать ридберговские межмономерные связи ($R_{3s}-R_{3s}$), а также особенности структурных, спектроскопических, физико-химических свойств азобензола (AB) и его замещенных производных.

Опираясь на результаты работ [1, 3–7], можно заключить, что при синтезе красителя AAB₂ и его R-производных происходит сборка молекул в ридимеры по Схеме 2.

Схема 2



На Схеме 2 точки под атомами N обозначают электроны на sp^2 -орбиталях, точки над атомами N – электроны на p_z -орбиталях. В ней показано, что молекулы красителя, встретившиеся в виде пар (2a), претерпевают трансформацию своего е-состояния под влиянием образующейся ридберговской ковалентной связи $R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s}$ (показана на схемах (2б), (2б₁)). Здесь важно, что определенная степень перекрытия sp^2 - и R_{3s} -орбиталей создает условия не только для поочередного протитирования sp^2 -электронов с азотов азогруппы на R_{3s} -орбиталь в локальном хромофоре $-N=N-$, но и для обратимого (волнового, ультрабыстрого) обмена электронами между sp^2 -орбиталями спаренных мономеров через связи $R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s} : (\cdot + sp^2) + R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s} + (\cdot + sp^2) \leftrightarrow (\cdot + sp^2) + R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s} + (\cdot + sp^2)$. В данном е-обмене каждая из sp^2 -орбиталей, поочередно теряющая электрон и получающая положительный заряд (в схеме 2 он указан под атомами N), поляризует π -связь азогруппы, стягивая на свой атом N оба π -электрона азогруппы и оставляя на p_z -орбиталях соседнего азота положительный заряд. Этот заряд делокализуется с образованием PhAT за счет сопряжения в группах N^+Ph^+ – схема (2б) и N^+Ph^+ – схема (2б₁).

Согласно Схеме 2 образование ридимера генерирует ультрабыстрый е-обмен, вызывающий осцилляцию положительных зарядов между противоположными PhAT-катионами N^+Ph^+ и N^+Ph^+ . В результате этого исходная пара (2a) электронейтральных мономеров трансформируется в равновесную смесь ридимерных е-таутомеров (2б) \leftrightarrow (2б₁).

Отметим, что заряды в PhAT-катионах Ph^+N^+ и $N^+Ph^+ \equiv R_2N^+Ph^+N^+$ на схемах (2б), (2б₁) находятся преимущественно на атомах углерода колец в орто- и пара-положениях, как в бензильных и фениламинильных катионах. Сходным образом катионы PhAT имеют не только связывающие и разрыхляющие молекулярные π -орбитали (МО), но и нижние свободные орбитали (НСМО) с нулевой энергией. В PhAT-катионах переход электронов с высших занятых π -орбиталей (ВЗМО) происходит на НСМО при поглощении Vis-света ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переход) при 400 нм, обеспечивая им желто-оранжевый цвет.

Ридимеры (2б) обладают не только таутомерным е-обменом (2б) \leftrightarrow (2б₁). В них каждая аминная группа способна подавать один из двух p_z -электронов в сопряженное с ней фениленовое Ph-кольцо, преобразуя ридимер (2б) в (2в) с груп-

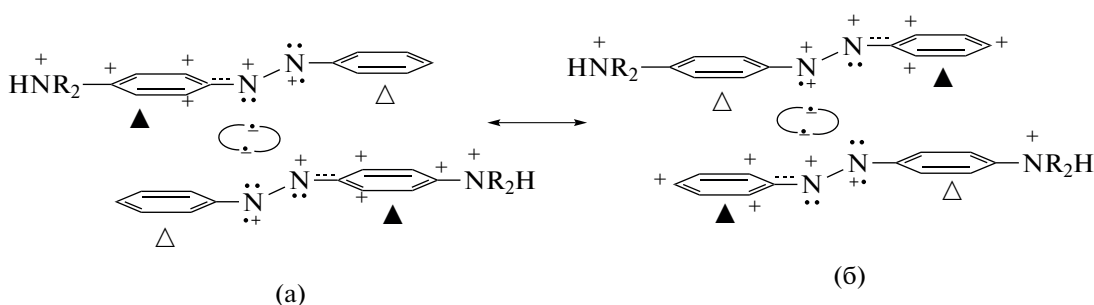
пами $R_2N^+Ph^-$. Получив электроны, кольца Ph^- становятся донорами электронов для катионов Ph^+N^+ соседнего мономера, что служит причиной образования промежуточных комплексов с переносом заряда. На схеме (2в) стрелками обозначены характерные для КПЗ кулоновские и обменные взаимодействия между фениленовыми анионами Ph^- и PhAT-катионами Ph^+N^+ . В момент, когда электрон переносится с аниона Ph^- группы $R_2N^+Ph^-$ на вакантную НСМО катиона Ph^+N^+ , возникает катион $R_2N^+Ph^+$ с вакантной НСМО.

Итоговый ридимер (2г) является е-таутомером ридимера (2б), но более прочным. В (2г) имеются не только ридберговская межмономерная связь

$R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s}$, но еще две одноэлектронных связи между противоположащими катионами PhAT обоих мономеров (по типу связи в катионе H_2^+). Таким образом, фиксируются четыре катиона PhAT, обладающие Vis-поглощением в области 390–420 нм и раскрывающие физическую сущность ауксохромии, т.е. усиления желто-оранжевого цвета относительно незамещенного азобензола. При этом квантово-волновая компенсация зарядов в ридимерах (2г) обеспечивает им практическую электронейтральность.

В среде с невысокой кислотностью у тех же ридимеров наблюдается углубление окраски, связанное с протонированием ридимерных аминогрупп без распада ридимеров [1].

Схема 3



На *Схеме 3* структуры (3а) и (3б) тоже являются следствием е-таутомерной ультрабыстрой переполяризации мономеров с осцилляцией положительных зарядов между атомами N в азогруппе за счет е-обмена по схеме $(+.sp^2) + R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s} + (+.sp^2) \leftrightarrow (+.sp^2) + R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s} + (+.sp^2)$. При этом не имеющие положительных зарядов кольца (отмечены на схеме (3а) светлыми треугольниками) периодически становятся катионами (кольца над черными треугольниками на схеме (3б)), повторяя ситуацию с е-таутомерами непротонированных ридимеров (*Схема 2*, (2б) \leftrightarrow (2б₁)).

Сочетание е-конфигураций (2б) \leftrightarrow (2б₁) и (3а) \leftrightarrow (3б) позволило [1, 3–7] объяснить наличие у них характерных полос UV-поглощения (при 320 нм) и Vis-поглощения в области $\lambda \geq 500$ нм на основе механизма Симпсона, показанного на примере азобензола [9]. Согласно [9] отсутствующая у алкилзамещенных бензола полоса UV-поглощения при 320 нм характерна для незамещенного АВ. Появление этой UV-полосы у АВ объясняется механизмом делокализации электронного возбуждения между фенильными группами, которые в работе [9] рассматриваются как резонаторы, не имеющие электронного π -сопряжения. Взятые в отдельности они имеют одинаковые

энергетические (вырожденные) π^* -состояния. Это вырождение снимается за счет расщепления π^* -уровней смежных фенильных колец АВ вследствие резонансного переноса энергии возбуждения, поэтому в спектрах молекул АВ в дополнение к UV-полосе бензольного поглощения с $\nu_{max} = 44000$ cm^{-1} (227 нм) появляется bathochromно смещенная UV-полоса с $\nu_{max} \approx 32000$ cm^{-1} (313–320 нм) [9].

Сходные UV-полосы имеют дипротонированные ридимеры аминоктобензола ((АВ⁺Н)₂, *Схема 3*) из-за наличия в их незаряженных фенильных и фениленовых колец (отмечены светлыми треугольниками) [1, 3–7]. Между этими кольцами нет π -сопряжения по механизму Хюккеля, что превращает их в резонаторы с расщеплением π^* -уровней по механизму Симпсона [1, 3–7, 9].

Аналогичный механизм расщепления π^* -уровней “по-Симпсону” имеет место и для катионов PhAT [1, 3–7]. Каждый из них индивидуально обладает Vis-полосами при 390–410 нм, а их бинарное сочетание (на *Схеме 3* оно отмечено черными треугольниками) приводит к появлению у протонированных ридимеров аминоктобензола (АВ⁺Н)₂ Vis-полос при 500 нм. Такой же эффект наблюдается на *Схеме 2* у непротонированных ридимеров

(26) и (26₁), но концентрация последних значительно меньше, чем ридимеров (2г), и полоса их слабого Vis-поглощения налагается на “хвост” Vis-полосы ридимера (2г) с λ_{max} при 390–410 нм [5].

Тот факт, что образование ридимеров с их е-тауомерами (Схемы 2 и 3) продемонстрировано на большом числе производных аминокислоты [1], заставляет обратиться к реновационному анализу экспериментальных данных по фотонике ААВ-красителей. Ниже представлена новая трактовка результатов, полученных методом пикосекундной абсорбционной спектроскопии (PAS) в работе [10] при лазерном импульсном возбуждении аминокислоты. Одновременно раскрыто противоречие между кинетическим экспериментом [10] и его авторским описанием, даны адекватная кинетика и механизм процесса в аспекте ридимерной концепции.

Новое объяснение важных данных работы [10] в плане природы элементарных актов фотопротектов позволяет надеяться, что аминокислотные красители (модельные соединения в теории цветности [8]) могут вызывать интерес исследователей и в плане практического применения, характерного, например, для бурно развивающейся биомедицинской оптики с созданием новых абсорбционных и флуоресцентных зондов, а также материалов для изучения и регуляции активности живых клеток и задач фотодинамической терапии [11–14].

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ PAS АВТОРАМИ РАБОТЫ [10]

Авторы работы [10] преследовали цель с помощью методики PAS уточнить механизм *транс* → → *цис* (*t* → *c*)-фотоизомеризации аминокислоты, традиционно считая его мономером *t*-ААВ. Спектры транзитных (*tr*-) состояний генерировали, возбуждая раствор “мономерного *t*-ААВ” в этаноле (и гептаноле) с концентрацией 1 мМ ($T = 296$ К) на лазерной установке импульсами Vis-света с длиной волны $\lambda_{ex} = 400$ нм и энергией меньше 200 мкДж/импульс при частоте повторения импульсов 1 МГц. Для зондирования *tr*-состояний на той же установке формировали пучки белого света (350–750 нм). Небольшую часть зондового пучка направляли в канал сравнения для получения разностных спектров. Пучки возбуждения и зондирования фокусировали под малым углом на кварцевую проточную ячейку. Зондирующие импульсы подавали с определенным временем задержки (Δt_i) после импульсов возбуждения. Итоговые спектры регистрировали в виде разности между спектрами Vis-поглощения *tr*-состояний и исходного аминокислоты.

Приведенные на рисунке из работы [10] *tr*-спектры (зависимости $I-A$ разностной оптической плотности ΔD от $\lambda_{зонд}$) представляют собой сумму нескольких Vis-полос, интенсивность которых спадает в течение нескольких пикосекунд. Согласно расчетам из [10], наблюдаемый сразу после возбуждения (при $\Delta t_1 = 0.1$ пс) спектр I (здесь и всюду ниже мы обсуждаем рисунок из работы [10]) представляет собой суперпозицию широкой полосы *tr*-поглощения в области 410–750 нм и полосы относительно долгоживущего отбеливания (bleaching) с отрицательным значением ΔD в полосе поглощения основного состояния аминокислоты (т.е. ридимеров *t*-ААВ₂ [1]) при 370–410 нм. Суммарное поглощение в области 450–750 нм (кривые $I-A$) снижается в течение нескольких пикосекунд, причем наиболее быстро в интервале 600–750 нм.

Отмечается [10], что в области 400–450 нм идет сначала прирост ΔD (кривая 2), а затем снижение ΔD с переходом в отрицательную область. Отмеченный прирост ΔD в области 400–450 нм (кривая 2) авторы [10] не обсуждают, уделяя основное внимание кинетике затухания Vis-поглощения в области 450–750 нм.

По результатам расчетов установлено [10], что в спектральном интервале 600–725 нм снижение ΔD описывается суммой трех экспоненциальных функций $\Delta D_i = A_i \exp(-t/\tau_i)$, принадлежащих Vis-полосам трех транзитных компонент с характеристическими временами релаксации $\tau_1 = 0.2$ пс, $\tau_2 = 0.6$ пс и $\tau_3 = 1.9$ пс соответственно. Результаты расчетов позволили также установить максимумы Vis-полос: компонента с $\tau_1 = 0.2$ пс имеет $\lambda_{max} = 625-650$ нм, у компонент с $\tau_2 = 0.6$ пс и $\tau_3 = 1.9$ пс $\lambda_{max} = 500-550$ нм, причем спектральные формы Vis-полос двух последних компонент практически совпадают в ходе затухания.

Отмечается, что в интервале 450–600 нм компонента с $\tau_1 = 0.2$ отсутствует и затухание *tr*-поглощения описывается только двумя более медленными функциями: с $\tau_2 = 0.6$ пс и $\tau_3 = 1.9$ пс. В области 425–475 нм эти две компоненты налагаются на полосу отбеливания, возвратная эволюция которой соответствует моноэкспоненциальной функции с характеристической константой $\tau = 15$ пс. В конце эволюционной релаксации остается раствор, обедненный формой *t*-ААВ₂ и обогащенный формой *c*-ААВ, в которую превращается ≈25% мономеров *t*-ААВ₂. (Та же картина с транзитными Vis-полосами полностью воспроизводится в опытах с аминокислотой в гептаноле [10].)

Касаясь механизма ($t \rightarrow c$)-изомеризации, авторы работы [10] традиционно постулируют, что имеют дело с мономерами t -ААВ, которые при фотовозбуждении светом с $\lambda_{ex} = 400$ претерпевают $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход $S_0 \rightarrow S_2$. Состоянию S_2 приписывают tr -полосу Vis-поглощения с $\lambda_{max} = 625$ – 650 нм, быстро затухающую (с $\tau_1 = 0.2$ пс) за счет внутренней конверсии энергии возбуждения на низкий возбужденный уровень: $S_2 \rightsquigarrow S_1$. Уровень S_1 связывают с n, π^* -состоянием и считают, что слабая полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в “мономере t -ААВ” должна находиться в той же Vis-области спектра (при 420–440 нм), к которой в литературе отнесли $n \rightarrow \pi^*$ -полосу молекул t -АВ. Состоянию S_1 авторы [10] приписывают Vis-поглощение в виде широкой tr -полосы с $\lambda_{max} = 525$ – 550 нм. Последняя, согласно [10], затухает вследствие внутренней конверсии $S_1 \rightsquigarrow S_0$, идущей двумя разными путями: с $\tau_2 = 0.6$ пс и $\tau_3 = 1.9$ пс, при участии ($t \rightarrow c$)-изомеризации (конкретная природа этих путей не обсуждается).

КРИТИКА ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДАННЫХ PAS ИЗ РАБОТЫ [10]

Сделанное в [10] описание ($t \rightarrow c$)-фотоизомеризации аминоктобензола по механизму последовательно-параллельной реакции: $S_2 \rightsquigarrow S_1, S_1 \rightsquigarrow S_0$ (с константой скорости $k_2 = 1/\tau_2$) и $S_1 \rightsquigarrow S_0$ (с $k_3 = 1/\tau_3$), противоречит эксперименту. Действительно, согласно [10], транзитное Vis-поглощение в спектральном λ -интервале 410–750 нм затухает с самого начала по моноэкспоненциальному закону релаксации трех Vis-компонент с максимальными начальными скоростями и постоянными для каждой компоненты характеристическими временами: $\tau_1 = 0.2$ пс и $\tau_2 = 0.6$ пс, $\tau_3 = 1.9$ пс. Следовательно, изначально кинетика затухания этих компонент соответствует механизму параллельных реакций. При этом Vis-поглощение наиболее быстро распадающейся компоненты с $\tau_1 = 0.2$ пс (в области 600–725 нм) становится пренебрежимо низким после десяти периодов ее полураспада: $10T_{0.5} = 10(\ln 2)\tau_1 = 10 \cdot 0.693\tau_1 = 1.38$ пс. Вместе с тем исчезновение быстрой компоненты не связано (в противоположность мнению авторов [10]) с ее превращением в компоненты с $\tau_2 = 0.6$ пс и $\tau_3 = 1.9$ пс. Действительно, при последовательной реакции ее распад на начальной стадии должен был сочетаться с ростом ΔD медленных компонент, что противоречит их моноэкспоненциальной кинетике и, соответственно, адекватному механизму реакций. Адекватный механизм, кроме того, должен учесть оставленный в [10] без обсуждения факт, что только распад быстрой компоненты с

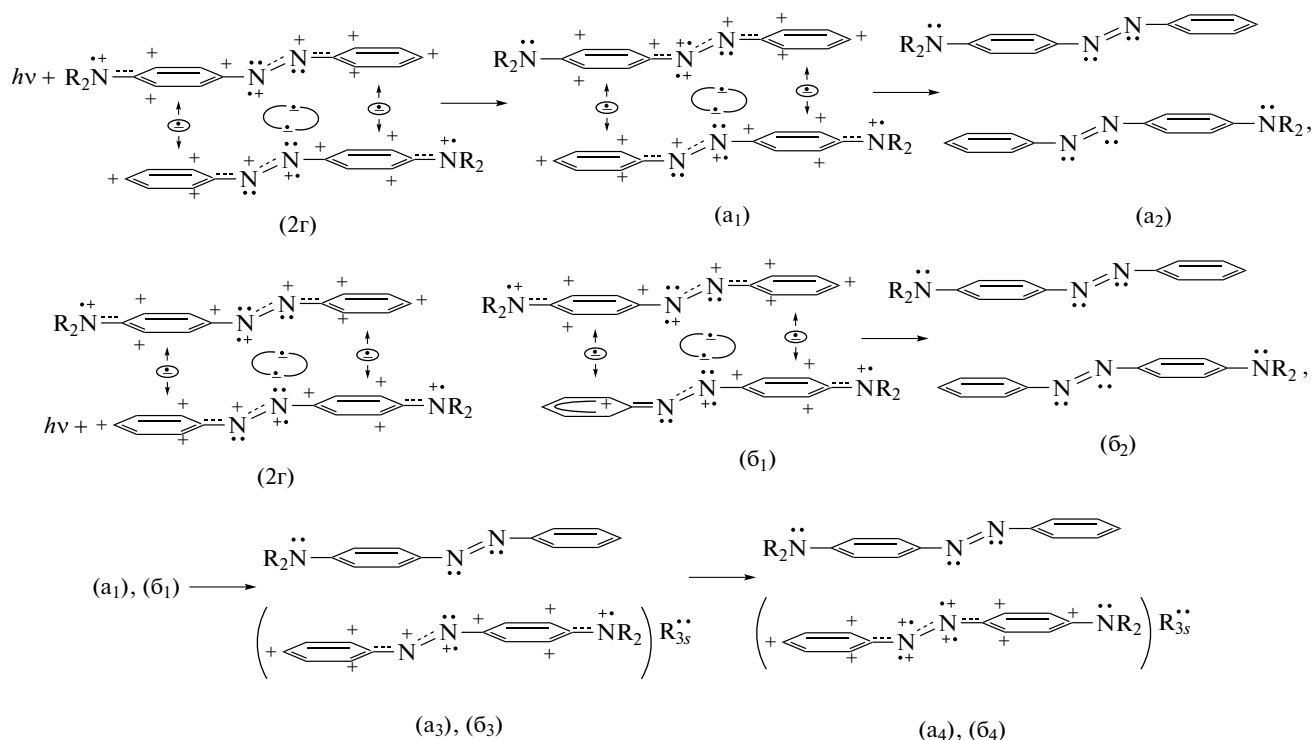
$\tau_1 = 0.2$ пс приводит к появлению промежуточного Vis-пика в области 400–450 нм (кривая 2).

Отмеченное выше противоречие между авторской трактовкой механизма и реальной кинетикой Vis-полос обусловлено ее концептуальным противоречием факту ридимерного строения t -ААВ₂. Теперь понятно [1, 3–7], что логика теоретических построений в [10] базировалась на ошибочном постулате о мономерном основном состоянии аминоктобензольных красителей, характеризующихся таким же $n \rightarrow \pi^*$ -переходом, как и у t -АВ. Опираясь на традиционное отнесение $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в t -АВ к слабой полосе при 440 нм (которое, как показано в [1, 4–8], не соответствует действительности), авторы [10] постулировали, что $n \rightarrow \pi^*$ -переход у “молекул t -ААВ” тоже находится при 440 нм, располагаясь на длинноволновом крыле интенсивной полосы поглощения “ t -ААВ” ($\lambda_{max} \sim 390$ нм). Между тем слабая Vis-полоса t -АВ, находящаяся при $\lambda_{max} = 430$ – 440 нм, принадлежит не $n \rightarrow \pi^*$, а $\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждению катиона PhAT в одном из электронных таутомеров t -АВ [3]. При этом, в противоположность традиционному представлению, $n \rightarrow \pi^*$ -переходы в t -АВ и ридимерах диметиламиноазобензола и диэтиламиноазобензола находятся в UV-области спектра при 300–330 нм [3–7], что естественно относится и к t -ААВ₂. Что же касается приписанного $n \rightarrow \pi^*$ -переходу [10] небольшого усиления интенсивности на длинноволновом крыле Vis-полосы аминоктобензола в области $\lambda > 420$ нм, то оно обусловлено не $n \rightarrow \pi^*$ -переходом, а некоторым увеличением содержания e -таутомеров (2б) и (2б₁) Схемы 2 вследствие небольшого смещения равновесия (2г) \rightarrow (2б) \leftrightarrow (2б₁) в полярной спиртовой среде [5].

МЕХАНИЗМ ФОТОЛИЗА РИДИМЕРОВ t -ААВ₂

Согласно изложенному выше за поглощение света с $\lambda_{ex} = 400$ нм ридимером t -ААВ₂ ответственны фениленовый, $R_2N^+PhN^+$, и фенильный, Ph^+N^+ катионы в его наиболее устойчивой форме (схема (2г), R = H). Соответствующие франккондоновские состояния (FC), возникающие при фотовозбуждении, претерпевают последующие трансформации по (Схема 4).

Схема 4



Согласно *Схеме 4* фотовозбуждение ведет к разрыву ридберговских связей $R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s}$ на стадии промежуточных FC-конфигураций (4а₁) и (4б₁). Не представленный на схеме (для экономии места) путь образования е-конфигурации (4а₁) можно описать следующим образом. Сначала в группе $R_2N^+Ph^+N_{++}^{\bullet}$ верхнего мономера (2г) электрон возбуждается с ВЗМО на НСМО. Вслед за этим идет е-переход с НСМО на p_z -орбиталь атома N^+ аминогруппы с образованием промежуточной структуры $R_2N^{\bullet}Ph^+N_{++}^{\bullet}$ (на схеме не представлена для экономии места). Затем происходит перенос электрона на катион Ph^+ аминогруппы с p_z -орбитали смежного с ним азота азогруппы N_{++}^{\bullet} . В итоге вместо исходной группы $R_2N^+Ph^+N_{++}^{\bullet}$ появляется $R_2N^{\bullet}Ph^+N_{++}^{\bullet}$, и в азогруппе верхнего мономера (4а₁) возникает атом N_{++}^{\bullet} с двумя зарядами (на p_z - и sp^2 -орбитали). Одновременно растет кулоновское возмущение ридберговской связи $R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s}$, ведущее к ее разрыву.

е-Конфигурация (4б₁) образуется при фотовозбуждении нижнего мономера (2г) путем перехода электрона с ВЗМО на НСМО в катионе Ph^+N^+ (*Схема 4*) и последующего е-переноса с НСМО на p_z -орбиталь атома N^+ азогруппы. При этом бензоидный секстет исходного катиона

Ph^+N^+ трансформируется в катион $Ph^+=N_{..}$ (типа катиона бензония [15]).

Согласно *Схеме 4* на азогруппах мономеров исходной е-конфигурации (2г) заряды распределены поровну, а в FC-конфигурациях (4а₁) и (4б₁) — не поровну. Такая ситуация способствует их расщеплению на мономеры. При этом число зарядов на азогруппах в конфигурации (4а₁) превышает их число на азогруппах в конфигурации (4б₁), создавая более сильное кулоновское напряжение на азосвязи и ридберговской межмономерной связи. Это позволяет ожидать, что расщепление (4а₁) будет более легким по сравнению с (4б₁). Еще, согласно *Схеме 4*, расщепление ридимерных FC-конфигураций (4а₁) и (4б₁) ведет к образованию гомогенных FC-пар (4а₂) и (4б₂), состоящих из нейтральных мономеров, а также гетерогенных FC-пар (4а₄), (4б₄) с нейтральным и поляризованным мономерами.

Гомогенные FC-пары появляются вследствие того, что разрыв ридберговских связей $R_{3s} \bullet \rightarrow R_{3s}$ в ридимерах (4а₁) и (4б₁) приводит к возвращению обоих освободившихся электронов на исходные sp^2 -орбитали атомов N обоих мономеров, лишая sp^2 -орбитали зарядов: $..sp^2 + e \rightarrow :sp^2$. После этого катионы $Ph^+N_{++}^{\bullet}$ и бензония восстанавливаются в нейтральные группы $PhN_{..}$, что приводит к нейтрализации зарядов на фениленовых группах пу-

тем захвата ими электронов из одноэлектронных связей. Появляющиеся при этом гомогенные (нейтральные) FC-пары (4a₂) и (4б₂) мономеров являются промежуточными состояниями (их последующее возвращение в основное состояние рассмотрено ниже).

Второй путь е-эволюции после разрыва ридберговской связи сочетает в себе образование мономерных пар (4a₄) и (4б₄), состоящих из нейтрального и е-поляризованного мономера. В этом случае разрыв связи R_{3s}•—•R_{3s} в каждом из ридмеров (4a₁) и (4б₁) ведет к возврату только одного из двух освободившихся ридберговских электронов на sp²-орбиталь азогруппы с повышенным зарядом (верхние мономеры в конфигурациях (4a₁) и (4б₁)). В данном случае верхние мономеры в конфигурациях (4a₁), (4б₁) нейтрализуются вследствие возврата на их фениленовые кольца по электрону из одноэлектронных связей.

На этом же пути е-эволюции ((4a₁), (4б₁) → (4a₃), (4б₃)) вторая появившаяся при разрыве связи R_{3s}•—•R_{3s} орбиталь R_{3s}[•] (с одним электроном) сама захватывает электрон из оставшейся одноэлектронной связи. Таким образом появляются ридберговские орбитали с неподеленной е-парой R_{3s}^{••}, которые стабилизируют на некоторое время поляризованные формы нижних мономеров (4a₃), (4б₃).

Далее в поляризованных мономерах (4a₃) и (4б₃) происходит обмен электронов с участием орбитали R_{3s}^{••}. Сначала R_{3s}^{••} отдает один электрон на p_z-орбиталь положительно заряженного атома N₂⁺ (левый азот в азогруппе), но снова захватывает электрон с sp²-орбитали того же атома. Это приводит к образованию атома N₂⁺⁺ с двумя зарядами. Затем орбиталь R_{3s}^{••} вновь отдает электрон, но уже на p_z-орбиталь заряженной аминогруппы, аннулируя катион Ph⁺N⁺R₂, и вновь восстанавливаясь путем захвата p_z-электрона с правого атома N₂^{••} азогруппы, переводя его в N₂⁺⁺. В результате появляются поляризованные мономеры с бинарными катионами PhAT и сильно ослабленными связями N₂⁺⁺—N₂⁺⁺ в азогруппе, чьи заряды уравниваются отрицательными зарядами R_{3s}^{••} (нижние мономеры в парах (4a₄), (4б₄)). Итогом описанных е-трансформаций являются FC-гетеропары из поляризованного и нейтрального мономеров.

Относительно изложенной последовательности фотоиндуцированных электронных переходов (Схема 4) следует отметить, что она фактически отражает волновую природу электронов, которые перераспределяются, как сказано в [16]

“последовательно по всей мезомерной системе связей”.

Механизм (t → c)-изомеризации

Предпочтение для (t → c)-изомеризации следует отдать не электронейтральным мономерам t-AAB, имеющим прочную двойную связь N=N, а мономерам с е-конфигурацией PhN₂⁺⁺—N₂⁺⁺·Ph⁺N[•]R₂ — это (4a₄) и (4б₄). В них сильно ослабленная азосвязь N₂⁺⁺—N₂⁺⁺ сочетается с сильным кулоновским отталкиванием положительно заряженных атомов азота. Именно этим можно объяснить наличие наиболее быстро затухающей Vis-полосы с λ_{max} = 625–650 нм (с характеристическим временем τ₁ = 0.2 пс). Кроме того, только мономеры PhN₂⁺⁺—N₂⁺⁺·Ph⁺N[•]R₂ с бинарными хромогенными катионами PhAT ответственны за полосу Vis-поглощения в области спектра с λ_{max} = 625–650 нм. (Сходные Vis-полосы имеют дикатионы Ph⁺HN⁺—N⁺HPh⁺ протонированного азобензола и Ph⁺N⁺—N⁺Ph⁺ возбужденного АВ [2, 3].)

Именно (t → c)-изомеризация мономеров PhN₂⁺⁺—N₂⁺⁺·Ph⁺N[•]R₂ объясняет также и, “забытый“ авторами [10] факт, что исчезновение Vis-полосы с λ_{max} = 625–650 нм сочетается с сопутствующим появлением пика Vis-поглощения в области 400–450 нм. Это происходит из-за потери мономерами PhN₂⁺⁺—N₂⁺⁺·Ph⁺N[•]R₂ своего плоского трансизомерного строения и бинарно связанных (по механизму Симпсона) хромогенов-резонаторов. В свою очередь, появляющиеся транзитные индивидуальные, не способные резонировать по механизму Симпсона, катионы PhAT (Ph⁺N[•]R₂ и Ph⁺N⁺) поглощают свет в области 400–450 нм [1–7] и в ходе изомеризации рекомбинируют с электронами R_{3s}^{••} орбиталей: (PhN₂⁺⁺—N₂⁺⁺·Ph⁺N[•]R₂) R_{3s}^{••} → c-PhN=N·PhNR₂ (c-AAB). Доля образующихся этим путем молекул c-AAB должна, согласно Схеме 4 и в соответствии с экспериментом [10], составлять всего около четверти от числа исходных мономеров в составе t-AAB₂, так как претерпеть изомеризацию способны только поляризованные мономеры PhN₂⁺⁺—N₂⁺⁺·Ph⁺N[•]R₂.

Реакции нейтральных мономеров t-AAB

Нейтральные мономеры t-AAB образуются парно ((4a₂), (4б₂)) и одиночно в гетеропарах (4a₄) и (4б₄). Их двойная связь N=N исключает (t → c)-изомеризацию, и для них остается только путь возвращения к ридимерам t-AAB₂ (Схема 2). Образование ридимеров (4a₂) и (4б₂) из FC-пар должно идти значительно быстрее, чем из непарных

мономеров *t*-ААВ, которым для встречи и реакции по *Схеме 2* необходимо пройти стадию самодиффузии. Мономеры *t*-ААВ и *c*-ААВ поглощают Vis-свет значительно слабее образующихся из них ридимеров (2г), и, скорее всего, их самодиффузия определяет релаксацию полосы “отбеливания” ($\tau \approx 15$ пс).

В отличие от встречающихся мономеров *t*-ААВ, FC-пары (4а₂) и (4б₂) вступают в релаксацию с определенной энергией колебательного (индекс “*v*”) возбуждения относительно термически равновесных пар (схема (2а)) основного состояния. При этом из FC-ридимеров (4а₁) образуются гомопары (4а₂)^v с более высоким запасом колебательной энергии, чем образующиеся из ридимеров (4б₁) гомопары (4б₂)^v. Поэтому процессы релаксации колебательно-возбужденных пар, ведущие к восстановлению ридимеров по схеме (2), идут с разными скоростями. По-видимому, именно различие в получаемых для этих гомопар величинах колебательной энергии (*Схема 4*) отражается в неодинаковых значениях $\tau_2 = 0.6$ пс и $\tau_3 = 1.9$ пс [10], но при наличии у них одинаковых транзитных полос Vis-поглощения с $\lambda_{max} = 500\text{--}550$ нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа экспериментальных данных работы [10] в рамках недавно созданной ридимерной концепции строения аминоксобензольных красителей исправлено представление о механизме появления и кинетике релаксации транзитных полос Vis-поглощения промежуточных продуктов импульсного лазерного фотолиза аминоксобензола. Показана несостоятельность традиционной мономерной азидно-катионной (хиноидной) модели данного красителя для описания его фотоники. Представлен адекватный механизм фотопревращения, включающий в себя два параллельных пути фотовозбуждения ридимерных катионов фениламинильного типа, ведущих к расщеплению *t*-ААВ₂ на транзитные мономеры, один из которых ответствен за образование *c*-ААВ и неполную регенерацию *t*-ААВ₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 10. С. 1552; <https://doi.org/10.1134/S0036024418100205>
2. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 2. С. 243.
3. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 11. С. 1773; <https://doi.org/10.1134/S0036024415110138>
4. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 8. С. 1251; <https://doi.org/10.1134/S0036024418080174>
5. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 1. С. 143; <https://doi.org/10.1134/S0036024420010227>
6. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 8. С. 1269; <https://doi.org/10.1134/S0036024420080208>
7. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 11. С. 1706; <https://doi.org/10.31857/S0044453720110254>
8. Гордон П, Грегори П. Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987. С. 125.
9. Robin M. B., Simpson W.T. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 3. P. 580.
10. Hirose Ya., Yui H., Sawada Ts. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 13. P. 3067.
11. Татиколов А.С., Пронкин П.Г., Шведова Л.А. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 11; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19120185>
12. Бердникова Н.Г., Донцов А.Е., Ерохина М.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 48; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19120045>
13. Пронкин П.Г., Татиколов А.С. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2102014X>
14. Татиколов А.С. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 11; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21020163>
15. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М.: Мир, 1965. С. 217.
16. Хюккель В. Химическая связь. Критическое рассмотрение систематики, способов выражения и изображения в формулах. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 77.