

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК: (541.14+541.61+556.3):535.34

ФЕНИЛАМИНИЛЬНЫЕ КАТИОНЫ В ЖИДКО- И ГАЗОФАЗНЫХ
ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯХ ПРОТОНИРОВАННОГО АЗОБЕНЗОЛА

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

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

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

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

Поступила в редакцию 20.09.2019 г.

После доработки 20.09.2019 г.

Принята к публикации 12.11.2019 г.

Проведен анализ данных по спектроскопии фотовозбуждения *транс* → *цис*-изомеризации и фрагментации протонированного *транс*-азобензола (ABH^+) в атмосфере инертных газов. Результаты газофазной изомеризации сопоставлены с результатами жидкофазной реакции в водной серной кислоте, ведущей к образованию циклического бензо[с]циннолина. Циклизация отсутствует при газофазной *t* → *c*-изомеризации в среде разреженного азота при $T = 300$ К вследствие высокой скорости обратной *c* → *t*-изомеризации. Показано, что превращения в обеих фазах идут с участием катионов фениламинильного типа, являющихся хромогенами *t*- и *c*- ABH^+ . Фотофрагментация *t*- ABH^+ в атмосфере криогенно охлажденного гелия ($T = 40$ К) идет с образованием осколочных катионов фенила и фенилдиазония тоже с участием фениламинильных катионов. Предложены механизмы фотофрагментации, включающие промежуточные акты с участием атомов Н, образующихся путем диссоциации группы NH. Быстрая атака атомов Н по фенильному кольцу, связанному с NH-группой, ведет к разрывам C–N-связи, исключая возможность *t* → *c*-изомеризации в криогенной атмосфере гелия.

Ключевые слова: протонированный азобензол, катион фениламинильного типа, фотоизомеризация, фотоциклизация, фотофрагментация

DOI: 10.31857/S0044453720080208

Азобензол (AB) не относится к технологическим красителям, однако является химическим базисом азобензольных красителей и важен как объект научных исследований по взаимосвязи химического строения и цветности органических соединений [1]. Он и его замещенные соединения способны обратимо претерпевать *t* ↔ *c*-изомеризацию под действием UV- и VIS-света, причем с ультравысокой скоростью в субпикосекундном режиме. В литературе это рассматривается как важное свойство в плане применения замещенных соединений AB в качестве молекулярных фотопереклюателей (в том числе в биологических зондах), в механических и оптических материалах, фотофармакологии [2].

Актуальность научного исследования фотореакций производных *t*-AB стимулировала авторов [2, 3] на проведение экспериментов с протонированным *t*-азобензолом (*t*- ABH^+) в газовой фазе. Важность полученных экспериментальных результатов [2, 3] существенно нивелируется теоретической трактовкой, основанной на устаревших представлениях о природе цветности (и электронного строения) AB и его производных. Це-

люю настоящей работы является качественно новый анализ данных [2, 3] с учетом того, что ключевым хромогеном азобензола является не катион азония, а катион фениламинильного типа (PhAT) [4–9].

Авторы [2] использовали методику разделения исходных *транс*- и образующихся при фотовоздействии на *t*- ABH^+ *цис*-катионов ABH^+ , основанную на разной скорости дрейфа катионов в аппаратурной трубке через зону разреженного буферного газа N_2 . Дрейфующие катионы создавали, распыляя совместный раствор *t*- ABH^+ (10^{-5} М) и уксусной кислоты (1%) в метаноле с помощью электрического распылителя (electrospray source) и инжестируя порции пылевидной смеси в зону дрейфа импульсами длительностью 100 мкс с частотой 20 Гц. Движение таких порций (packets) через зону дрейфа обеспечивалось электрическим полем ($E = 44$ В/см), причем на половине пути дрейфа эти порции подвергали воздействию монохроматического излучения с регулируемой длиной волны в интервале 30–520 нм. Импульсы излучения имели энергию светового потока

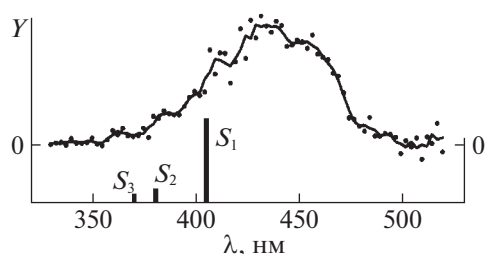
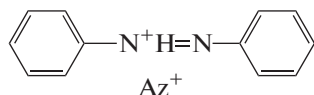


Рис. 1. Спектр возбуждения фотоизомеризации транс-азобензола в разреженной атмосфере азота. Вертикальные полосы обозначают расположение и интенсивность расчетных электронных уровней S_1 , S_2 , S_3 . Данные [2]. Дополнительные пояснения в тексте.

≈ 1 мДж/(см² импульс). С целью получения разностных масс-спектров, импульсы повторялись с частотой 10 Гц, облучая каждый второй катионный пакет. Сепарирование порций по скорости дрейфа шло вследствие различия величины поперечного сечения катионов в актах соударения с молекулами буферного газа N_2 (≈ 6 Торр). Результат такого различия в условиях фотовозбуждения светом с $\lambda_{\text{ex}} = 440$ нм однозначно показал, что облучение катионов $t\text{-ABH}^+$ приводит к образованию более быстрых катионов $c\text{-ABH}^+$.

Экспериментальная установка [2] позволяла разделять дрейфующие порции катионов обоих типов, регулировать время подачи на них импульсов облучения и регистрировать время их подсчета (arrival time distribution, ATD). Были получены разностные спектры ATD и, кроме того, спектр фотовозбуждения $t\text{-ABH}^+$ по зависимости интегрального сигнала ATD быстрых катионов $c\text{-ABH}^+$ от длины волны возбуждающего света (спектр фотоизомеризационного действия (PISA)).

Спектр PISA (полоса в интервале 370–480 нм с максимумом при $\lambda_m = 430$ нм) представлен на рис. 1 в виде кривой I , характеризующей зависимость выхода катионов $c\text{-ABH}^+$ (в произвольных единицах Y). Спектр приписан $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу $S_0 \rightarrow S_1$ в катионе азония:



На рис. 1 авторы [2] нанесли также вертикальные линии S_1 , S_2 , S_3 , характеризующие длины волн и относительные интенсивности вертикальных электронных переходов, рассчитанные для Az^+ по аутентичным компьютерным методикам.

Согласно данным [2], выход $c\text{-ABH}^+$ при действии импульсов света с $\lambda_{\text{ex}} = 440$ нм на $t\text{-ABH}^+$ составил $\approx 85\%$. Потеря 15% приписана расходованию $t\text{-ABH}^+$ в актах фотофрагментации. Фото-

фрагментация $t\text{-ABH}^+$ в газовой фазе установлена в [3].

Авторы [3] исследовали фотопревращение $t\text{-ABH}^+$ в газовой фазе, тоже опираясь на традиционный постулат, что спектр фотовозбуждения $t\text{-ABH}^+$ принадлежит катионам азония Az^+ . В отличие от работы [2], процесс проводили при низкой температуре ≈ 40 К охлажденного гелия, регистрируя образование продуктов фрагментации с помощью времяпролетного (TOF) масс-спектрометра (спектроскопия фотофрагментационного действия, PFA).

Катионы $t\text{-ABH}^+$ продуцировали в электрораспылительном источнике из раствора $t\text{-AB}$ (концентрация 0.1 мМ в смеси вода/метанол = 1 : 1) с небольшим количеством уксусной кислоты. Созданные в источнике катионы инжектировали в ловушку, охлажденную импульсом криогенного гелия. На охлаждение катионов в ловушке до $T = 40$ К уходило несколько десятков миллисекунд, после чего подавался лазерный импульс для фотофрагментации катионов $t\text{-ABH}^+$. Устройство экспериментальной установки позволяло экстрагировать ионные фрагменты и оставшиеся катионы $t\text{-ABH}^+$ из ловушки и вести анализ в TOF масс-спектрометре. Анализ показал, что главными продуктами фотофрагментации катионов $t\text{-ABH}^+$ (отношение масса/заряд — $m/q = 183$) являются фенильные катионы (Ph^+) с $m/q = 77$, и катионы фенилдиазония ($C_6H_5N_2^+$, benzenediazonium, BD^+ с $m/q = 105$).

Спектры UV-VIS PFS катионов $t\text{-ABH}^+$ представляют собой зависимость интенсивности сигналов катионов-фрагментов от волнового числа ν_{ex} возбуждающего лазерного излучения. При этом интенсивность сигнала BD^+ много ниже, чем сигнала Ph^+ . Фотофрагментационные UV-VIS PFS спектры катионов $t\text{-ABH}^+$, представленные в [3] в произвольных единицах, приведены на рис. 2. Спектры 1 , 2 (рис. 2) характеризуют зависимость выхода осколочных катионов Ph^+ ($m/q = 77$) от волнового числа ν_{ex} . Спектр 2 передает с увеличенным разрешением участок (выделен кружком) в самом начале полосы UV-PFS-спектра 1 . Авторы [3] установили, что фотофрагментация катионов $t\text{-ABH}^+$ на Ph^+ в интервале $20\ 800\text{--}21\ 100$ см⁻¹ соответствует низкочастотной вибрационной прогрессии с активной частотой 41 см⁻¹, начинающейся с $\nu_{\text{ex}} = 20\ 820$ см⁻¹ и $\nu_{\text{ex}} = 20\ 842$ см⁻¹. Вместе с тем, на основании очень низкой интенсивности этой прогрессии отмечают, что полоса $\nu_{\text{ex}} = 20\ 820$ см⁻¹ не соотносится в явном виде с электронным $0\text{--}0$ переходом.

Отмеченную особенность авторы [3] связывают с значительным отличием геометрии возбуж-

денного S_1 -состояния азоний катиона t -ABH⁺ от геометрии основного состояния. Их квантово-химические расчеты показали, что для основного состояния (S_0) катиона азония характерна лишь слабая скрученность ароматических колец относительно азогруппы из-за стерических препятствий между кислотным атомом Н и смежным фенильным кольцом. В то же время, для возбужденного S_1 -состояния расчеты показали большую скрученность азоний катиона по N–N-связи, достигающую 96° у диэдрального угла –CN–NC– (ситуация типа изомеризации из планарного состояния в кресловидное). Несмотря на это, начинающуюся с $\nu_{ex} = 20820 \text{ см}^{-1}$ и имеющую $\nu_m \approx 23200 \text{ см}^{-1}$ ($\approx 430 \text{ нм}$) полосу (рис. 2, спектр 1), авторы [3] все же приписывают переходу $S_0 \rightarrow S_1$. Последний рассматривается как переход электрона в азоний-катионе с высшей занятой связывающей молекулярной орбитали π -HOMO на антисвязывающую π^* -LUMO с расчетной силой осциллятора $f = 0.91$. Учитывая сильное искажение геометрии азоний-катиона t -ABH⁺ в S_1 -состоянии, авторы [3] не исключают наличия $t \rightarrow c$ -изомеризации. Вместе с тем, подчеркивают, что выход цис-изомеров может быть очень низким из-за быстрой обратной изомеризации кресловидного состояния в планарное при движении возбужденных катионов ABH⁺ по координате реакции в зоне конического пересечения поверхности S_1 с поверхностью S_0 .

Авторы [3] отмечают, что основное количество осколочных катионов BD⁺ ($\text{phN}\equiv\text{N}^+$, $m/q = 105$) образуется в интервале волновых чисел ν_{ex} от 24390 до 33330 см^{-1} (рис. 2, спектр 3). Именно

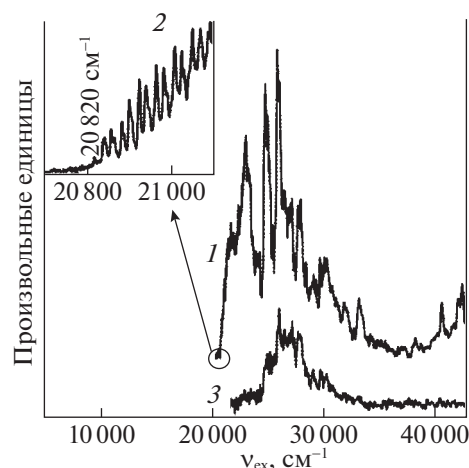


Рис. 2. Спектры возбуждения фотофрагментации t -ABH⁺, полученные по выходу катионов Ph⁺ с $m/q = 77$ (кривые 1, 2) и фенилдиазония с $m/q = 105$ (кривая 3). Данные [3]. Дополнительные пояснения в тексте.

этим катионам они уделяют главное внимание при рассмотрении механизма фотофрагментации катионов t -ABH⁺ (конкретного механизма образования катионов Ph⁺ они не касаются).

Наблюдаемые в указанном интервале ν_{ex} на рис. 2 две полосы с близкими значениями $\nu_m = 24534$ (407 нм) и 25648 см^{-1} (384 нм) отнесены в [3] к переходам с переносом заряда (CT) $S_0 \rightarrow S_2$ (“HOMO – 1” \rightarrow LUMO) и $S_0 \rightarrow S_3$ (“HOMO – 2” \rightarrow LUMO) соответственно. Дана схема 1 актов

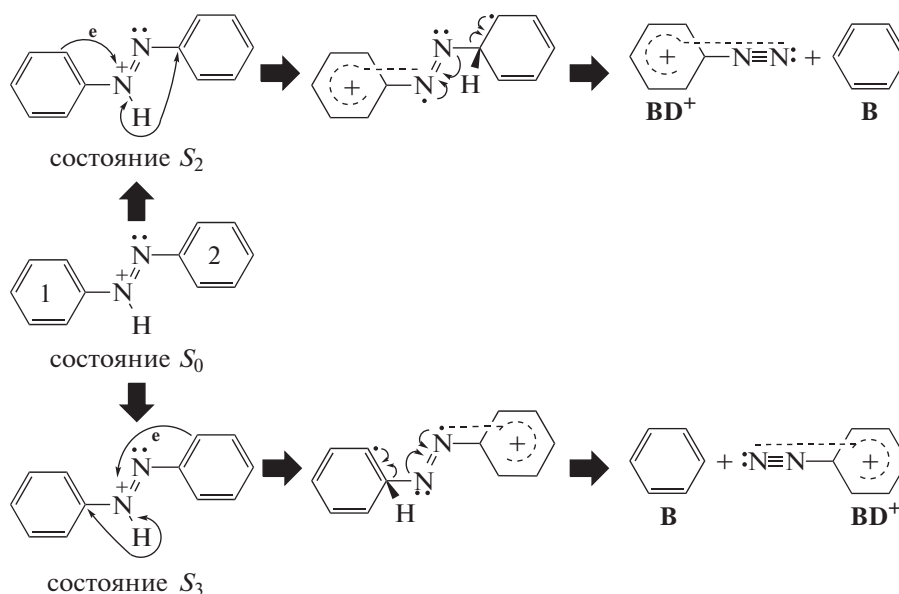


Схема 1

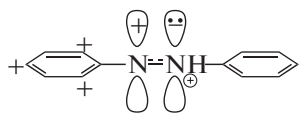


Схема 2

фрагментации $t\text{-ABH}^+ \rightarrow \text{BD}^+ + \text{бензол (B)}$ в возбужденных состояниях S_2 и S_3 :

Согласно схеме 1, фотовозбуждение катиона азония $t\text{-ABH}^+$ вызывает перенос электрона с π -орбиталей колец 1, 2 на протонированный атом азота азогруппы. По мнению авторов [3], эти переходы, осуществляемые то с одного, то с другого кольца, приводят к нейтрализации положительного заряда на группе HN^+ и последующим гомолитическим разрывам связи NH , миграции образующихся радикалов H к кольцам и, в конечном итоге, образованию бензола (B) и фенилдиазония (BD^+). Считается, что именно планарное состояние катиона азония $t\text{-ABH}^+$ способствует переносам π -электронов на пустую π -орбиталь атома N^+ , созданную присоединенным протоном.

Резюмируя обзор данных работ [2, 3] следует отметить, что использованные в них теоретические построения базировались на представлении о катионе азония как основного состояния сопряженной кислоты АВ. Между тем, недавно показано, что формулы строения протонированных форм $t\text{-ABH}^+$ включают в себя катионы PhAT [4], которые входят как важные хромогенные элементы также в молекулы АВ и ридимеры азобензольных красителей [5–9].

Электронная формула катиона PhAT

Существование катиона PhAT установлено в работе [4]. Согласно [4], вносимый в азогруппу АВ положительный заряд протона не фиксируется в том состоянии, как определяет формула азоний-катиона и как это представляют авторы [2, 3]. Так, согласно схеме 3 [3], электрон переносится с того или другого кольца на свободную π -орбиталь атома N^+ , получившего положительный заряд от присоединенного протона. Тем самым вносится путаница в суть реакции протонирования молекул $t\text{-AB}$. В действительности в ходе протонирования сначала один электрон переходит из неподеленной sp^2 -электронной пары азота молекулы АВ на атомную s -орбиталь протона. Затем s -электрон образовавшегося атома водорода и оставшийся sp^2 -электрон азота образуют σ -связь. При этом положительный заряд протона, локализуемый на p_z -орбитали азота образовавшейся группы NH , поляризует азосвязь. Адекватная электронная формула строения ABH^+ имеет вид [4]:

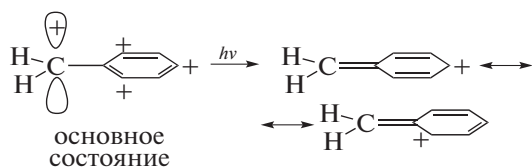
Согласно схеме 2, увеличение положительного заряда на азоте группы HN (отмечено знаком (+) под атомом N) вызывает притяжение обоих π -электронов π -связи так, что они находятся основное время на p_z -орбитали этой группы. Таким образом, p_z -орбиталь второго атома N, передающая электрон на p_z -орбиталь группы NH , приобретает индуцированный положительный заряд и возникает π -катион N^+ . Этот π -катион N^+ поляризует сопряженное с ним фенильное кольцо так, что π -электроны кольца получают возможность делокализоваться из бензольного электронного секстета на π -катион N^+ за счет сопряжения, частично повышая на нем электронную плотность и понижая его положительный заряд. При этом сохраняется sp^2 -гибридизация атомов азота и плоское строение $t\text{-ABH}^+$.

Интенсивный желто-оранжевый цвет $t\text{-ABH}^+$, отражающий наличие VIS-полосы с $\lambda_{\text{max}} \approx 430\text{--}440$ нм, обязан именно катиону PhAT (Ph^+N^+ , схема 2), принимающему на себя роль хромогена подобно тому, как это происходит в бензильных и фениламинильных катионах [4]. Все указанные катионы имеют не только связывающие высшие молекулярные орбитали (НОМО) и нижние антисвязывающие (ЛАМО) молекулярные орбитали, но еще и вакантные несвязывающие орбитали (NBМО) с нулевой энергией. Именно на NBМО переходит возбуждаемый VIS-светом электрон с занятой НОМО, приводя к появлению в спектрах указанных катионов VIS-полос, сходных по форме и положению [4, 10, 11].

Отмеченное сходство электронных переходов позволило воспользоваться в [4] принципом аналогии с переходом бензильного катиона из основного состояния в возбужденное состояние, описанное в [12], для демонстрации механизма фотоциклизации $t\text{-ABH}^+$ с участием образующегося при этом $c\text{-ABH}^+$.

Жидкофазная фотоизомеризация с циклизацией $t\text{-ABH}^+$

Согласно [12], переход бензильного катиона в первичное возбужденное состояние (соответствует переходу электрона с НОМО на NBМО) влечет за собой изомеризацию фенильного кольца в хиноидное кольцо с локализацией положительного заряда на атоме углерода либо в *пара*-, либо в *орто*-положениях кольца. При этом находящийся в кольце атом С, получающий полный положительный заряд, может изменить свое ароматическое валентное sp^2 -состояние на sp^3 -состояние:



Учет такой ситуации при фотовозбуждении катионов *t*-ABH⁺ позволил в [4] объяснить механизм жидкофазной *t* → *c* фотоизомеризации катионов *t*-ABH⁺, которая, как установлено в [13, 14] ведет к образованию циклического протонированного катиона бензо[с]циннолина. Выводы работы [4] позволяют лучше понять экспериментальные данные [2] по газофазной *t* → *c* фотоизомеризации катионов *t*-ABH⁺.

В жидкой фазе катионы *t*-ABH⁺ и *c*-ABH⁺ образуются в достаточно сильных кислотах и, согласно данным [13, 15], имеют неодинаковые UV-VIS спектры. Например, свежеприготовленный раствор *c*-ABH⁺ (растворитель – этанол/70% HClO₄, 1 : 4 об.) отличается низкой интенсивностью VIS-полосы с λ_m = 418 нм (ε₄₁₈ = 7460 л/(моль см)) от раствора *t*-ABH⁺ (λ_m = 421 нм, ε₄₂₁ = 29300 л/(моль см)) в том же растворителе [15]. Кроме того, *c*-ABH⁺ имеет низкую устойчивость и постепенно изомеризуется в *t*-ABH⁺. Изомеризация в указанном выше растворителе завершается быстро на открытом свете и медленно (много дней) в отсутствие освещения [15].

В сильно кислой среде 22 н. H₂SO₄ + 10% этанола реакция *c* → *t* изомеризации в отсутствие света заканчивается в течение нескольких дней [13]. В итоге, спектр *цис*-формы переходит в спектр *транс*-изомера. В то же время действие света лампы накаливания на растворы *t*-ABH⁺ и *c*-ABH⁺ в данной сернокислой среде вызывает их относительно быстрое обесцвечивание, сопровождающееся образованием протонированного бензо[с]циннолина [13, 14]. На начальном этапе освещения раствора *t*-ABH⁺ (концентрация 2 × 10⁻⁵ М) оптическая плотность VIS-полосы (с λ_m = 420 нм) быстро снижается из-за частично-го фотопревращения в *c*-ABH⁺.

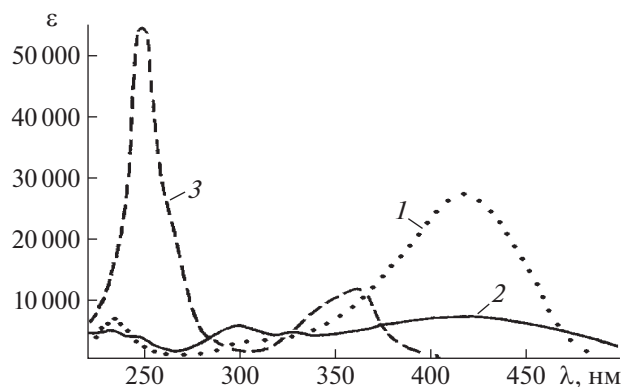


Рис. 3. Спектры протонированных *транс*-азобензола (1), *цис*-азобензола (2), бензо[с]циннолина (3). Данные [13].

На таком же начальном этапе освещения раствор *c*-ABH⁺ (тоже 2 × 10⁻⁵ М) резко увеличивает оптическую плотность вследствие частичного превращения в *t*-ABH⁺. В том и другом случае относительно быстро устанавливается фотодинамическое равновесие между обоими изомерами (их VIS-полосы лежат в одной и той же области спектра (рис. 3, кривые 1, 2)). При этом оптические плотности обоих растворов становятся почти равными за короткое время, и далее их снижение идет с одной скоростью. Одновременное относительно медленное расходование обоих изомеров приводит к образованию протонированного бензо[с]циннолина (рис. 3, кривая 3). Время полупревращения до фоторавновесия примерно в 100 раз меньше, чем время образования продукта циклизации.

Механизм данной фотореакции раскрыт в [4] с учетом функционирования катионов PhAT в *t*-ABH⁺ и *c*-ABH⁺ (схема 3). Катионы PhAT способны в результате фотовозбуждения превращаться в орто-хиноидные структуры. Одновременно происходит сильное ослабление двойных связей N=N, обеспечивая вращение фенильного и хиноидного колец вокруг ослабленной азосвязи, а также способность орто-хиноидного карбк-

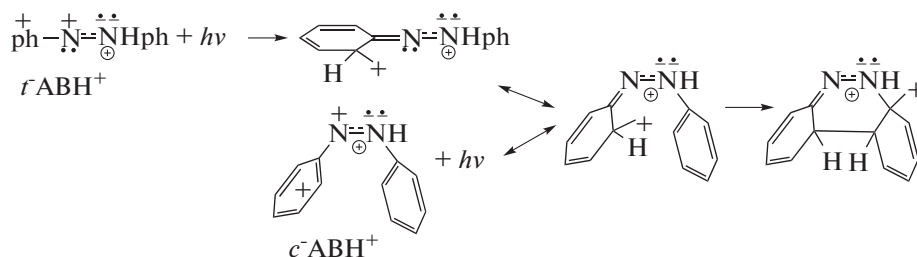
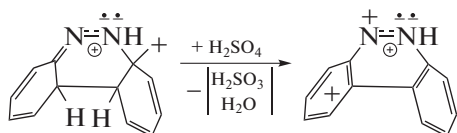


Схема 3

тиона атаковать незаряженное фенильное кольцо, реализуя реакцию циклизации:

Образующийся в качестве промежуточного соединения протонированный циклический диазин с двумя орто-хиноидными циклами затем окисляется серной кислотой с образованием протонированного бензо[с]цинолина (спектр 3, рис. 3):



При этом серная кислота восстанавливается до сернистой кислоты.

Согласно изложенному выше, традиционную (неадекватную) идею о принципиальной роли катионов азония в фотохимии протонированного азобензола следует заменить адекватной моделью с ключевой ролью катионов PhAT.

Особенности газовой фазы $t \rightarrow c$ фотоизомеризации

В [2] не зарегистрирован спектр PISA, соответствующий катиону c -ABH⁺ (а также циклическому катиону с двумя хиноидными кольцами (схема 3)). Данный факт объясняется высокой скоростью $c \rightarrow t$ -конверсии [2]. Его можно связать с весьма низкой плотностью газа N₂ (8 Торр) и отсутствием клеточного эффекта. В жидкой фазе, благодаря клеточному эффекту [16], встречающиеся фенильное и заряженное орто-хиноидное кольца катионов ABH⁺ (схема 3), имеют возможность для многократных соударений, ведущих к циклизации по схеме 3. Наоборот, низкая плотность газовой среды N₂ не способна оказать сильного торможения торсионному движению колец.

Следует отметить еще одну важную особенность газозонных опытов [2, 3], а именно, усиление основности АВ относительно жидкофазной основности. Действительно, для обратимого протонирования (t -AB + H⁺ \leftrightarrow t -ABH⁺) в жидкой фазе необходима достаточно высокая кислотность [4, 5, 13, 15], которая недостижима с применением очень низкой концентрации уксусной кислоты, используемой в опытах [2, 3]. Между тем, эти опыты однозначно демонстрируют факт протонирования АВ. Данный результат можно связать с удачным сочетанием электронного строения катиона t -ABH⁺, содержащего хромоген PhAT, и использованного в опытах электрораспылительно-ионного источника (electrospray ion source).

В электрораспылителе происходит впрыскивание порций раствора через нагретый капилляр в условиях значительного перепада давления в объем с низким давлением ≈ 1 мБар, где происходит удаление растворителя. При движении в на-

гретом капилляре раствор находится под действием высоковольтного напряжения (несколько кВ), в результате чего образуются сильно заряженные капли [17, 18], расплывающиеся в объеме и теряющие растворитель. В условиях высокого напряжения образующаяся соль (ацетат АВ), не способная к электролитической диссоциации в паровом состоянии, теряет анион ацетата. Это можно объяснить тем, что в катионе t -ABH⁺ группа NH практически не имеет заряда, так как положительный заряд делокализован в катионе PhAT при условии компенсации зарядов на атоме N (схема 2). По этой причине кулоновское притяжение аниона AcO⁻ к группе NH сильно ослаблено и AcO⁻ легко отщепляется под действием сильного электрического поля. Затем освобожденные катионы t -ABH⁺ перемещаются в другой отсек установки с давлением около 10⁻³ мБар и далее направляются в устройство для фотовозбуждения и сепарирования катионов в разреженном азоте под действием электрического поля.

Особенности газовой фазы криогенной фотофрагментации

Ключевая роль катионов PhAT в электронно-оптических свойствах ABH⁺, АВ и аминоазобензольных красителей [4–9], свидетельствует о неадекватности теоретических предположений работ [2, 3], базирующихся на модели азоний-катиона t -ABH⁺. Действительно, образование t -ABH⁺ идет с присоединением H⁺ к азоту азогруппы за счет использования пары sp^2 электронов на образование ковалентной связи N–H. При этом π -связь азогруппы сильно поляризуется вследствие локализации π -электронов на азоте группы NH и связанной с этим практической компенсацией положительного заряда протона. По этой причине наличие катиона PhAT в t -ABH⁺ (схема 2) исключает актуальность схемы 1, представленной в [3]. Согласно схеме 1, фрагментация должна идти вслед за актами переноса электрона с того или иного фенильного кольца на p_z -орбиталь азота, присоединившего протон (NH⁺). Между тем, данная p_z -орбиталь в основном состоянии t -ABH⁺ занята двумя электронами (схема 2), и здесь нет места для третьего электрона.

В работе [3] не отмечен наблюдаемый на спектрах UV-VIS PFS (рис. 2, спектры 1, 3) факт, что акты образования фрагментов BD⁺ идут не только при возбуждении t -ABH⁺ в СТ-полосах $S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_3$, но и в полосе $S_0 \rightarrow S_1$ ($\nu_m = 23\,200$ см⁻¹, $\lambda_m = 430$ нм). Согласно рис. 2, переход $S_0 \rightarrow S_1$ создает интенсивный сигнал $m/q = 77$ от катионов ph⁺ (спектр 1), а также значительно менее интенсивный, но все же наблюдаемый сигнал BD⁺ (спектр 3), который становится значительно

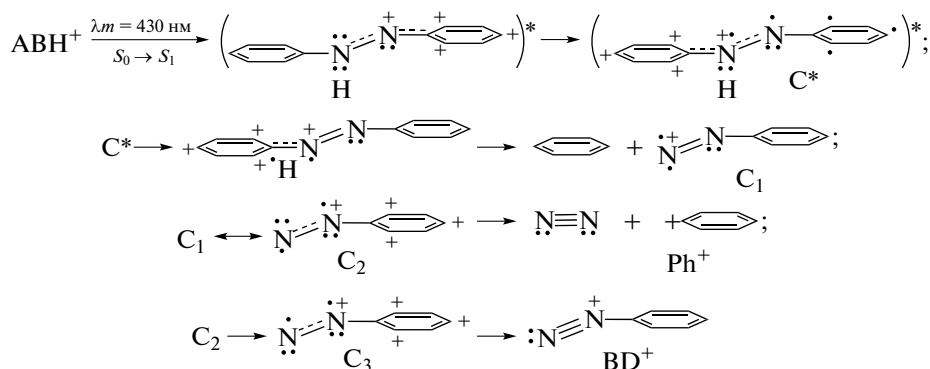


Схема 4

сильнее в СТ-полосах. То есть в [3] не учтен тот факт, что оба продукта фрагментации — Ph^+ и BD^+ — образуются параллельно в интервале ν_{ex} от 21 000 до 33 330 cm^{-1} .

Перед обсуждением механизмов фрагментации следует отметить, что в спектре UV-VIS PFS полоса $t\text{-ABH}^+$, связанная с переходом $S_0 \rightarrow S_1$ (рис. 2, спектр 1), имеет $\lambda_m = 430$ нм, как в спектре PISA (рис. 1). Это bathochromное смещение в газовой фазе относительно жидкофазной полосы $\lambda_m = 420$ нм (рис. 3, спектр 1) свидетельствует о наличии достаточно высокой колебательной энергии у катионов $t\text{-ABH}^+$, вступающих в фотоизомеризацию при $T \approx 300$ К [2] и фрагментацию при $T \approx 40$ К [3]. Здесь дело в том, что поглощаемая радиация обладает двойственной ролью, наиболее выраженной в опытах работы [3].

В работе [3] для создания температуры ниже 70 К используют холодный гелий с давлением 0.1–1.0 мТорр. В такой криогенной атмосфере гелия фотовозбуждаемые примесные молекулы испытывают резонансное рамановское рассеяние и получают при переходе в основное состояние сильное колебательное возбуждение, которое теряется значительно медленнее, чем в разреженном азоте [18]. Это позволяет понять тот факт, что UV-VIS PFS-спектр осколочных катионов Ph^+ в криогенной гелиевой ловушке [3] на начальном участке полосы $S_0 \rightarrow S_1$ в (рис. 2, интервал 20 800–21 100 cm^{-1}) носит характер низкочастотной вибрационной прогрессии с активной частотой 41 cm^{-1} . Наблюдаемую прогрессию можно связать с наличием резонансного рамановского рассеяния, индуцирующего высокую скорость генерирования горячих колебательных S_0^V состояний $t\text{-ABH}^+$. (Для сопоставления отметим, что даже в жидком гексане молекулы АВ, перешедшие на S_0^V -уровень с уровня S_1 , обладают рамановскими антистоксовскими полосами $\nu = 1440$ cm^{-1} , имеющими время жизни ~ 16 пс [19].) С учетом того,

что время акта рассеяния света (порядка фемтосекунды) значительно короче времени лазерного импульса, следует ожидать, что каждый лазерный импульс в [3] (длительность наносекунды) играл двойственную роль, особенно заметную в начале полосы перехода $S_0 \rightarrow S_1$. Действительно, он генерировал S_0^V состояния $t\text{-ABH}^+$ за счет резонансного рамановского рассеяния и сам же зондировал их по полосам UV-VIS PFS осколочных катионов Ph^+ (схема “pump + probe ← puls”).

Ранее двойственная роль фотовозбуждения отмечена для протонированных аминоазобензола и диметиламиноазобензола [20]. Действие света на эти соединения вызывает, с одной стороны, акты их депротонирования с образованием хиноидных форм, с другой стороны, свидетельствует об этих актах по интенсивным рамановским полосам образующихся хиноидных форм.

Наличием значительного колебательного возбуждения у катионов $t\text{-ABH}^+$ в S_0^V -состоянии можно объяснить также и bathochromное смещение спектральной полосы PISA ($\lambda_m = 430$ нм, рис. 1) относительно жидкофазной полосы ($\lambda_m = 420$ нм, рис. 3, спектр 1). Не исключено также, что образующиеся из $t\text{-ABH}^+$ катионы $c\text{-ABH}^+$ тоже сохраняют колебательное возбуждение, увеличивающее скорость $c \rightarrow t$ релаксации в разреженном азоте в опытах [2].

Механизм фрагментации в полосе $S_0 \rightarrow S_1$

Хромогеном, ответственным за поглощение света в полосе $S_0 \rightarrow S_1$ с $\nu_m \approx 23 200$ cm^{-1} (≈ 430 нм) в $t\text{-ABH}^+$ является катион PhAT [4]. Это в принципе исключает актуальность схемы 1. Адекватному механизму образования фенил-катионов Ph^+ при переходе $S_0 \rightarrow S_1$ соответствует схема 4:

Согласно схеме 4, переход $S_0 \rightarrow S_1$ в ABH^+ обусловлен возбуждением катиона PhAT путем перехода электрона с занятой НОМО на NBMO, что

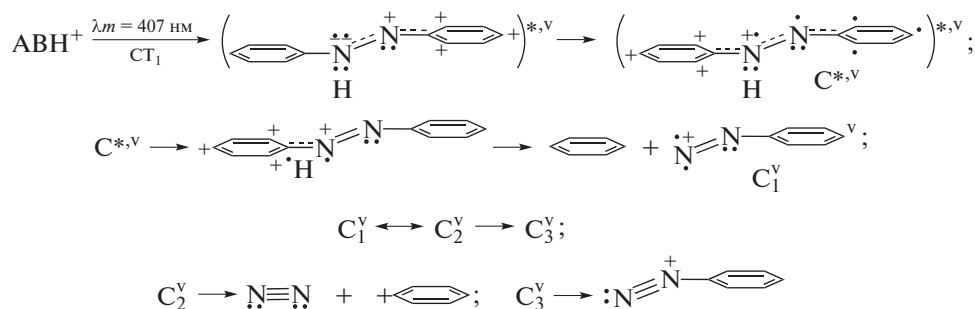


Схема 5

создает вакансию на орбитали НОМО, и эта орбиталь становится акцептором для p_z -электрона азогруппы $\text{HN}^{\bullet\bullet}$. Протекающий после фотовозбуждения неоптический перенос электрона с $\text{HN}^{\bullet\bullet}$ изменяет поляризацию ABH^+ , создавая франк-кондоновское (ФК) состояние C^* с катионом PhAT на противоположном кольце ABH^+ . Места бывшего положительного заряда в ФК- C^* занимает распределенный по азоту и фенильному кольцу акцептированный электрон. Неоптический перенос электрона реализуется в моменты расположения колец в одной плоскости, необходимой для сопряжения p_z -орбиталей ослабленной осциллирующей азосвязи.

Дальнейшее превращение состояния ФК- C^* идет с восстановлением азосвязи $\text{N}=\text{N}$ путем рекомбинации ее π -электронов, оно сопровождается выделением энергии и элиминированием свободного радикала H^{\bullet} . Радикал H^{\bullet} атакует соседнее фенильное кольцо по углероду с нулевым дефицитом электронной плотности, замещая в нем фрагмент C_1 , который затем изомеризуется в C_2 .

Состояние C_2 превращается двумя путями, распадаясь в одном из них на молекулу азота N_2 и фенил-катион Ph^+ . По другому пути в нем с малой вероятностью идет переход в крайнем азоте одного из двух π -электронов на sp^2 -орбиталь с образованием e -изомера C_3 , который изомеризуется в фенилдиазоний BD^+ . Вероятность перехода $\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_3$ невелика в силу ортогональности орбиталей π и sp^2 , однако она все же существует вследствие колебательного возбуждения. Описанная ситуация объясняет факт, хотя малого и не отмеченного в [3], но заметного на рис. 2 сигнала катионов BD^+ в полосе фрагментации $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$.

В отличие от фотовозбуждения $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$, фотоперенос электронов в полосах, обозначенных в [3] как CT_1 и CT_2 , идущий тоже при участии катионов PhAT, ярче проявляет параллельный характер реакций образования BD^+ и Ph^+ . Это можно объяснить возникновением ФК-состояний с бо-

лее высокой колебательной (ν) энергией. Для CT_1 данную ситуацию можно представить схемой 5.

Согласно схеме 5 перенос p -электрона с NH -группы идет в том же направлении, что и неоптический перенос в схеме 4, но уже после фотовозбуждения катиона PhAT с орбитали НОМО-1 на NBMO. Образующееся более горячее колебательное состояние $\text{C}^{*\text{v}}$ диссоциирует, как в схеме 4, на бензол и катион C_1^{v} . Превращения C_1^{v} идут, как в схеме 4, но уже с более высоким выходом BD^+ , что обусловлено более высокой скоростью перехода $\text{C}_2^{\text{v}} \rightarrow \text{C}_3^{\text{v}}$ относительно скорости перехода $\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_3$.

Следует отметить, что неодинаковое поведение катионов C_2 (C_2^{v}) и C_3 (C_3^{v}) обусловлено неодинаковым числом электронов на sp^2 -орбиталях их азогрупп. Слабые азосвязи в C_2^{v} и C_3^{v} (C_2 и C_3 в схеме 4) периодически обеспечивают *цис*-ориентацию обеих sp^2 -орбиталей за счет ротационных колебаний. В *цис*-ориентации, соседние sp^2 -орбитали образуют две локальные молекулярные орбитали: связывающую МО (ВМО) и антисвязывающую МО (АВМО) [21]. В катионе C_2 (C_2^{v}) на sp^2 -АВМО имеется один электрон, что снижает силы электронного отталкивания между sp^2 -орбиталями двух азотов; при этом энергия связи между атомами $\text{N}=\text{N}$ выше, чем у фрагментов C_3 и C_3^{v} (последние имеют по два электрона на ВМО и АВМО, и энергия связывания в них компенсируется энергией разрыхления). По этой причине достоящая катиону C_2 энергия (от рекомбинации π -электронов на группе $\text{N}=\text{N}$ в $\text{C}^{*\text{v}}$) обеспечивает преимущество для разрыва связи $\text{N}-\text{Ph}$ с образованием N_2 и фенилкатиона. В отличие от этого, наличие двух электронов на обеих sp^2 -орбиталях катионов C_3 и C_3^{v} не способствует энергетическому выигрышу, оставляя им возможность изомеризоваться в катион BD^+ .

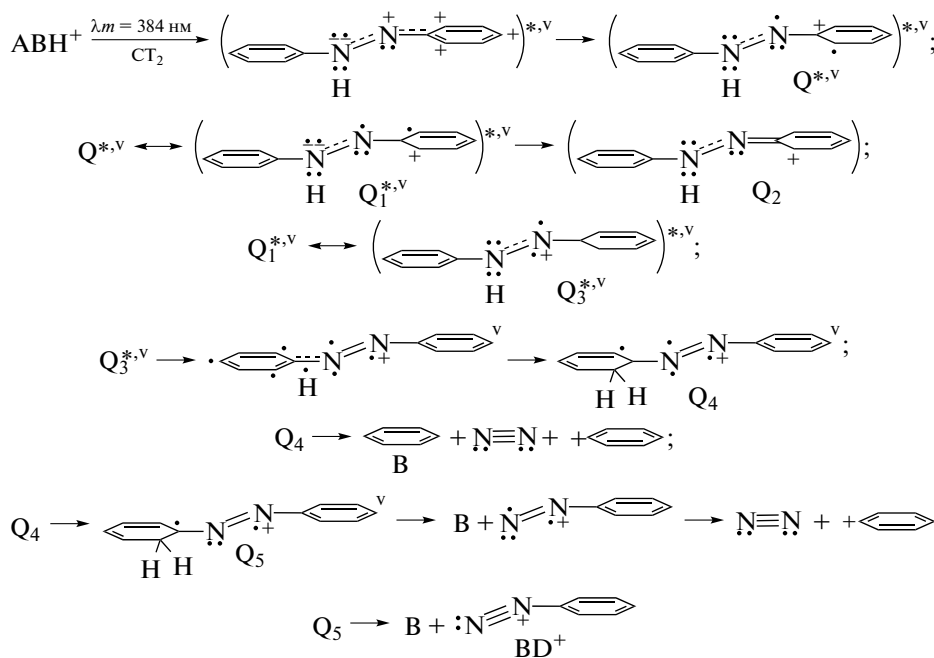


Схема 6

Результат возбуждения *t*-ABH⁺ в полосе CT₂, можно представить схемой 6.

На схеме 6 перенос электрона осуществляется из кольца катиона PhAT на имеющую дефицит электронной плотности *p*_z-орбиталь катиона N⁺ поляризованной азогруппы. Он идет с *p*_z-орбитали соседнего кольцевого атома углерода, так как на этой орбитали нет электронного дефицита [10, с. 329]. Возникающее при этом возбужденное состояние Q^{*,v} изомеризуется в состояние Q₁^{*,v}, реагирующее в жидкой и газовой фазах разными путями. В жидкой фазе из него возникает орто-хиноидная структура Q₂, имеющая ослабленную азосвязь и участвующая в реакции фотоциклизации по схеме 3. Наоборот, в весьма разреженной криогенной атмосфере гелия, структура Q₁^{*,v} сохраняет колебательное возбуждение значительно дольше и претерпевает *e*-таутомеризацию путем переноса электрона с *sp*²-орбитали азота на орбиталь орто-углерода кольца с образованием Q₃^{*,v}.

В состоянии Q₃^{*,v} происходит восстановление азосвязи и элиминирование радикала Н[•], который присоединяется к соседнему фенильному кольцу по орто-углероду с повышенной электронной плотностью. При этом возникает промежуточное соединение Q₄ с циклогексадиенильной структурой и тетраэдрической метиленовой группой. Соединение Q₄ в одном случае претерпевает фрагментацию с переносом атома Н и восстановлением ароматичности кольца, завершаю-

щуюся распадом на молекулы бензола, азота и катиона фенила. В другом случае, на азоте, соседнем с циклогексадиенильным кольцом, идет с низкой вероятностью перенос электрона с *p*_z-орбитали на *sp*²-орбиталь, ведущий к образованию катиона Q₅. Далее катион Q₅ распадается либо на молекулу азота и катион фенила, либо на бензол и катион фенилдиазония BD⁺.

Схемы 4–6, построенные на основании данных работы [3], адекватно и более полно раскрывают механизмы параллельных реакций фотофрагментации *t*-ABH⁺ при относительно низком выходе BD⁺. Они позволяют также объяснить значительный процент потери катионов *t*-ABH⁺ (15%) в опытах по газофазной *t* → *c* фотоизомеризации [2]. В свою очередь, отсутствие *t* → *c* фотоизомеризации в опытах [3] по газофазной фотофрагментации можно связать с тем, что более высокая колебательная температура катионов *t*-ABH⁺, фотоиндуцированных в разреженной криогенной атмосфере гелия [3, 18], обеспечивала более высокую конкурентную способность фрагментации с участием весьма подвижных радикалов Н[•] (схемы 4–6).

В дополнение к изложенному следует отметить, что на спектрах рис. 2 имеется еще ряд пиков с низкой интенсивностью, свидетельствующих о появлении осколков Ph⁺ и BD⁺ в интервале более высоких частот возбуждающего излучения. Они свидетельствуют о наличии дополнительных актов фотовозбуждения ABH⁺ с участием катиона

фениламинильного типа PhAT. К таковым можно отнести, например, акты фотопереноса электрона в PhAT с sp^2 -орбитали азота N^+ на π^* -уровень NBMO ($n \rightarrow \pi^*$ -переход [22]), а также внутримолекулярного переноса энергии от возбужденного фенильного кольца анилинового участка (PhNH-) на катион PhAT [23].

В заключение можно отметить, что показанное на основании экспериментальных данных работ [2, 3] фундаментальное значение электронных свойств катиона PhAT позволяет:

– дать адекватные механизмы реакций фотоизомеризации и фотофрагментации t -ABH⁺, возбуждаемых в главных полосах поглощения радиации;

– сделать вывод, что этот результат способствует расширению границ понимания фотоники t -ABH⁺;

– сделать вывод о неэффективности традиционной модели катиона азония в теоретических работах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987. 344 с.
2. Scholz M.S., Bull J.N., Coughlan J.A. et al. // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. № 34. P. 6413.
3. Féraud G., Dedonder-Lardeux C., Jouvet C., Marceca E. // Ibid. 2016. V. 120. № . P. 3897.
4. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 243.
5. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Там же. 2015. Т. 89. № 11. С. 1773.
6. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 6. С. 946.
7. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 7. С. 1111.
8. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 11. С. 1746.
9. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 10. С. 1552.
10. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М.: Мир, 1965. 435 с.
11. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967. С. 127.
12. Grace J.A., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc. 1959. P. 958.
13. Lewis G.E. // J. Org. Chem. 1960. V. 25. № 12. P. 2193.
14. Lewis G.E. // Tetrahedron Letters. 1960. № 9. P. 12.
15. Gerson F., Heilbronner E., van Veen A., Wepster B.M. // Helvetica Chim. Acta. 1960. V. 43. P. 1889.
16. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. М.: Мир, 1966. С. 282.
17. Andersen J.U., Hvelplund P., Nielsen S.B. et al. // Rev. Sci. Instruments. 2002. V. 73. № 3. P. 1284.
18. Wang Xue-Bin, Wang Lai-Sheng // Rev. Sci. Instruments. 2008. V. 79. № 7. P. 073108.
19. Fujino T., Tahara T. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 18. P. 4203.
20. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 313.
21. Mason S.F. // J. Chem. Soc. 1959. P. 1240.
22. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 8. С. 1251.
23. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Там же. 2020. Т. 94. № 1. С. 143.