

Введение Открытый Митчерлихом в 1834 г. [1, с.316; 2] азобензол (AB, транс-изомер) является базисным хромофором азобензольных красителей, широко применяемых в промышленности в связи с тем, что они в своей совокупности перекрывают цветовой гаммой весь спектр видимого света [1, с. 365; 3; 4]. Соединения на основе AB важны не только как технологические красители, но и как объекты для изучения взаимосвязи химического строения органических соединений с их цветностью [5-7]. Было установлено, что AB существует в виде устойчивого транс-изомера и относительно неустойчивого (эндотермического) цис-изомера AB [2, 7-9]. Сам AB не относится к технологическим красителям, так как обладает слабой полосой поглощения света при длине волны $\lambda \approx 440$ нм в видимой (VIS) области спектра. Эта VIS-полоса наделяет кристаллы и растворы AB оранжевым цветом и её в литературе относят к запрещённому по геометрии оптическому $n \rightarrow \pi^*$ переходу одного из двух электронов несвязывающей sp^2 -орбитали атома азота на нижнюю незаполненную делокализованную по молекуле π -орбиталь [2, 6, 7, 10]. Наличие свободных электронных пар на атомах азота обеспечивает молекулам AB свойство основания, реагирующего с ионами водорода в водных растворах кислот: (1) Реакция (1) приводит к значительному усилению оранжевого цвета растворов [11] вследствие появления полосы поглощения, имеющей максимум при длине волны $\lambda_{\max} \approx 430$ нм [11, 12]). При растворении AB в олеуме ($H_2SO_4 + 25\% SO_3$ [11, 12]) у раствора появляется ещё одна полоса поглощения света с $\lambda_{\max} = 589$ нм, в результате чего раствор становится темно-красным [12]. Наблюдаемые процессы были объяснены образованием в отсутствие SO_3 монопротонированной формы азобензола (ABH^+), а в присутствии SO_3 - дипротонированной формы ABH_2^{++} . Обе протонированные формы согласно спектрографическим данным [11, 12] сосуществуют в равновесии, но дипротонированная неустойчива и постепенно исчезает вследствие образования сульфокислоты. После статьи [12] появлялись публикации с попытками детализировать строение катиона ABH^+ , чья интенсивная полоса поглощения с $\lambda_{\max} = 420 - 430$ нм соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу [6, 7, 13-17] и полностью маскирует слабую полосу $n \rightarrow \pi^*$ перехода. Несмотря на прошедшие после работы [12] почти 100 лет многочисленных исследований свойств азосоединений природа данной $\pi \rightarrow \pi^*$ полосы катиона ABH^+ только недавно получила адекватное объяснение [18]. Вопрос о природе VIS-полосы поглощения дикатиона ABH_2^{++} в литературе не поднимался [14], вероятно, вследствие безуспешности попыток установить природу VIS-полосы монокатиона ABH^+ . В настоящей статье появление окраски у дикатиона объясняется с учётом результатов работы [18] и представлений Симпсона [19]. Литературные данные о природе окраски монокатиона Известно, что присоединение протона к AB происходит при участии свободных электронных пар, занимающих атомные sp^2 -орбитали азота. Обычно полагают, что один из атомов азота отдаёт пару sp^2 - электронов на образование ковалентной связи N-

Н, при этом положительный заряд фиксируется на азоте [14-17] (ур.1). Подобным катионам в рамках электронной теории приписывается строение ковалентных семиполярных связей. В качестве примера обычно приводят катион аммония NH_4^+ [1, с. 250; 20; 21, с. 63], в котором вносимый с протоном целый положительный заряд локализуется на ядре азота и вызывает равномерную поляризацию тетраэдрических ковалентных связей катиона. Валентные орбитали атомов азота в АВ имеют другую гибридизацию, и это должно обеспечить иной способ распределения заряда в катионе АВН⁺. Ранее при моделировании строения АВН⁺ [7, 22, 23] предполагалось, что атом водорода вступает во взаимосвязь с двумя атомами азота, получая по одному электрону от каждой из двух sp^2 -орбиталей обоих азотов, а положительный заряд локализуется преимущественно на двойной связи N=N. Осуществлённые в [7] квантово-химические расчёты показали, что данная структура должна стабилизироваться в форме цис-конфигурации независимо от исходного изомера АВ: Между тем, в [16, 17] было установлено, что в концентрированных кислотах H_2SO_4 и HClO_4 транс-АВ и цис-АВ изомеры образуют катионы, отличающиеся друг от друга оптическими спектрами поглощения. При этом они имеют неодинаковые показатели кислотности, например, в смесях: этанол (20%)/вода/ H_2SO_4 значения $pK_a = -2.95$ у транс-АВН⁺, -2.25 у цис-АВН⁺ [17]. Следовательно, упомянутая выше треугольная структура, требующая перехода транс-формы в цис-форму неверна [14, 16, 17]. Предлагалась также таутомерная структура с хиноидным кольцом и положительным зарядом в пара-положении хиноидного кольца [24, 25]: Но хиноидная структура не может быть основным состоянием хромогенного центра, так как в ней атом углерода с положительным зарядом в хиноидном кольце должен изменить sp^2 -гибридизацию валентных электронов на sp^3 -гибридизацию. В соответствии с этим углерод в пара-положении выбывает из ароматического сопряжения, характерного для прочного бензоидного секстета. Одновременно плоская триангулярная структура σ -связей, характерная для ароматического атома С, меняется на тетраэдрическую. Положительный заряд на sp^3 -орбитали углерода создаёт значительную механическую напряжённость в кольце, переводя катион АВН⁺ в эндотермическое (возбуждённое) состояние, подобное возбуждённой хиноидной форме бензильного катиона [26]. Существенно, что при этом должна исчезнуть π -связь в группе N-N, освобождая вращение вокруг оставшейся σ -связи и обеспечивая свободу транс \rightarrow цис изомеризации, как это происходит в случае фотовозбуждения. Однако, согласно данным [16, 17], термическая транс \rightarrow цис изомеризация АВН⁺ отсутствует, и это исключает хиноидную форму из представителей основного состояния катиона. Адекватная структура катиона АВН⁺ была раскрыта в работе [18]. Основанием для этого стало совпадение спектрального местоположения его VIS-полосы с положением VIS-полос бензильного катиона, дифенил- и трифенилпроизводных бензильного катиона, а

также VIS-полос феноламинильных катионов. Было установлено [18], что в реакции АВ с хлористым водородом в плёнках триацетата целлюлозы возникает хромогенная $\pi \rightarrow \pi^*$ полоса катиона АВН⁺ с $\nu_{\max} = 24\,000\text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 416\text{ нм}$), у которой коэффициент экстинкции ϵ_{\max} уменьшается в ходе реакции. В начальной фазе реакции он имеет значение $\epsilon_{+416} = 47\,900\text{ л/моль см}$, но при полном гидрохлорировании значительно меньше: $\epsilon_{+416} = 35\,000\text{ л/моль см}$. Сама реакция включает в себя последовательно протекающие стадии образования молекул соли и комплексов этой соли с HCl: АВ + HCl \leftrightarrow АВН⁺Cl⁻, АВН⁺Cl⁻ + HCl \leftrightarrow АВН⁺Cl⁻ · Н⁺Cl⁻. (2) Причина уменьшения коэффициента ϵ_{\max} катиона АВН⁺ отражает тот факт, что продукты реакции (2) образуются внутри “клеток-нанопор” жесткой матрицы стеклообразных плёнок ТАЦ и, раздвигая сегменты полимерных цепей, испытывают на себе давление со стороны стенок “клеток”. Величина механического давления со стороны окружающих сегментов на молекулы и комплексы соли относительно невелика и не влияет на положение VIS-полосы хромогена АВН⁺, однако достаточна для деформации скручивания химических связей в структуре хромогена и способна снизить его коэффициент экстинкции ϵ_{\max} по причине, описанной ниже. Структурно-химическая модель катиона АВН⁺ Эксперименты свидетельствуют, что присоединение протона к неподелённой паре электронов азота группы -N=N- вызывает перераспределение π -электронов и появление $\pi \rightarrow \pi^*$ полосы поглощения в VIS-области спектра. В модели катиона АВН⁺ [18] положительный заряд делокализуется в фенильное кольцо, связанное с непротонированным азотом, при сохранении sp^2 -гибридизации атомов азота и плоского строения транс-изомера АВН⁺ без разрыва π -связи в группе -N=N-. Образующаяся группа HN с положительным зарядом на азоте индуцирует смещение π -электронов таким образом, что оба π -электрона азоидной группы N=N проводят значительно больше времени на p_z -орбитали азота группы HN, тогда как вероятность пребывания электронов на p_z -орбитали второго азота значительно снижается. В соответствии с этим остаток « ρ^+H^+ » в АВН⁺ получает индуцированный положительный заряд. Одновременно в процесс делокализации электронов включается фенильное кольцо, чей π -электрон получает возможность распределяться за счёт сопряжения на p_z -орбиталь азота в фрагменте « ρ^+H^+ », частично повышая на ней электронную плотность и понижая её положительный заряд. С учётом высокой частоты волновых электронных осцилляций (время актов перестройки электронных облаков ($\sim 10^{-23}$ с) намного меньше времени перестройки атомных ядер (10^{-10} - 10^{-13} с) [27]) считается [18], что противоположные заряды на группе HN в значительной степени компенсируют друг друга. В то же время некомпенсированный (индуцированный) положительный заряд, делокализованный по фрагменту ρ^+H^+ , распределяется так же, как в бензильных [28, с. 339] и феноламинильных [29] катионах: в орто- и пара-положениях. Соответствующая картина распределения зарядов в катионе

ABH^+ имеет вид: Бензильные и фениламинильные катионы, а, следовательно, и группировка phN^+ , имеют не только серии связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей (МО), но и вакантные несвязывающие орбитали (НСМО), обладающие нулевой энергией. Энергетическая схема МО бензильных катионов представлена на рис.1 [28, с. 212; 30]. Рис. 1 - Схема энергетических уровней МО в катионах и радикалах нечётных альтернантных углеводородов. Именно на НСМО возбуждаются VIS-светом электроны с высших занятых МО в указанных катионах и в группировке phN^+ . Поэтому VIS-полоса азоидного катиона ABH^+ лежит в той же области спектра. Следует отметить, что и свободные радикалы бензильного (фениламинильного) типа имеют ту же систему электронных уровней, что и соответствующие катионы, но на НСМО у них находится один электрон. Как правило, у таких катионов и радикалов энергетические уровни верхних связывающих и нижних разрыхляющих МО расположены зеркально симметрично относительно НСМО (рис.1), поэтому у таких радикалов VIS-полосы лежат в той же области спектра, что и VIS-полосы соответствующих катионов. На рис.2 представлены спектры катиона ABH^+ , накапливающегося в ходе реакции АВ с HCl. Рис. 2 - Изменение спектра азобензола, введённого в плёнку ТАЦ с толщиной 30 мкм (концентрация АВ = 6.6×10^{-3} моль/л), в условиях ступенчатого заполнения кюветы газообразным хлористым водородом (данные [18]) в плёнке триацетата целлюлозы по реакции (2) [18]. Здесь VIS-участки кривых 1-6 характеризуют рост оптической плотности катиона ABH^+ , чья широкая VIS-полоса простирается от $34\,000\text{ см}^{-1}$ ($\lambda \approx 300\text{ нм}$) до $20\,000\text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 500\text{ нм}$) и имеет максимум при $24\,000\text{ см}^{-1}$ (416 нм). Данная полоса находится в той же фиолетово-голубой области спектра, что и VIS-полоса метилзамещённого бензильного катиона $PhCH^+CH_3$ (рис.3, кривая 1, $\lambda_{max} = 435\text{ нм}$), образующегося при протонировании стирола в 100-ной H_2SO_4 [26]. VIS-полосу в этой же области спектра имеет и фениламинильный катион (рис.3, кривая 2, $\lambda_{max} \approx 425\text{ нм}$), образующийся при импульсном фотолизе анилина в кислом водном растворе при $pH = 4.6$ [29]. В этой же области спектра находятся VIS-полосы незамещённого бензильного катиона $PhCH_2^+$ - $\lambda_{max} \approx 470\text{ нм}$, катиона Ph_2CH^+ - $\lambda_{max} = 442\text{ нм}$ [26], а также VIS-полосы фениламинильных катионов и радикалов, содержащих алкильные заместители в фенильном кольце и при атоме азота [29]. Рис. 3 - Спектры бензильного катиона $phCH^+CH_3$ (1), полученного протонированием стирола в 100%-ной серной кислоте (данные [26]), и фениламинильного катиона $phNH_2^+$ (2), полученного импульсным фотолизом анилина в водном растворе при $pH = 4.6$ (данные [29]).

Представленная выше электронно-химическая формула катиона ABH^+ позволяет объяснить описанное в [18] уменьшение коэффициента ϵ_{+max} в ходе гидрохлорирования АВ в пленках ТАЦ. Дело в том, что образующиеся в клетках-нанопорах полимерной матрицы продукты реакции (2) испытывают давление со стороны стенок нанопор. В результате этого возникает более или менее

выраженная деформация скручивания двойной связи $\text{HN}=\text{N}^+$ и связи ph-N^+ . Аналогичная ситуация характерна для производных бензильного катиона, у которых наличие объёмистых заместителей в орто-положениях фенильных колец приводит к нарушению параллельности между pz -орбиталью внешнего положительно заряжённого атома углерода и pz -орбиталями фенильных колец [31]. Снижение коэффициента ϵ_{416} при гидрохлорировании АВ в плёнках ТАЦ тоже обусловлено нарушением параллельности между pz -орбиталью положительно заряжённого атома азота и pz -орбиталями фенильных колец в группе phN^+ [18]. Стерические эффекты у цис-изомера АБН⁺ Сходный эффект стерически ингибированного сопряжения изначально существует у цис-изомера АБН⁺. Это проявляется в том, что свежеприготовленный раствор цис-АБН⁺ (растворитель - этанол / 70% HClO_4 , 1:4 об.) отличается низкой интенсивностью VIS-полосы ($\epsilon_{418} = 7\ 460$ л/моль·см) от раствора транс-АБН⁺ ($\epsilon_{421} = 29\ 300$ л/моль·см) в том же растворителе [5]. Кроме того, цис-АБН⁺ имеет низкую устойчивость и постепенно изомеризуется в устойчивый транс-АБН⁺. Процесс изомеризации в указанном выше растворителе завершается быстро на открытом свету и медленно (много дней) в отсутствие освещения [5]. В другой сильно кислой среде (22 н. H_2SO_4 + 10% этанола) цис → транс изомеризация в отсутствие света заканчивается в течение нескольких дней [4], и спектр цис-формы переходит в спектр устойчивого транс-изомера. Из экспериментов [5] следует, что снижение коэффициента экстинкции у VIS-полосы цис-АБН⁺ обусловлено нарушением сопряжения между фенильными кольцами катиона и двойной $\text{N}=\text{N}$ -связью, однако авторы [5] отметили, что конкретная природа хромогена осталась для них неясной. Между тем, особые свойства цис-АБН⁺ можно понять, если исходить из предположения, что в протонированном цис-изомере реализуется такое же распределение положительного заряда, внесённого присоединившимся протоном, как в транс-изомере, а именно, заряд за счёт электростатической индукции распределяется между оставшимся непротонированным азотом и сопряжённым с ним фенильным кольцом. Существенно, что цис-АБН⁺ сохраняет главное свойство исходного непротонированного цис-АБ, в котором два атома водорода из разных фенильных колец отталкивают друг друга. Это приводит к скручиванию двойной $\text{N}=\text{N}$ -связи. В катионе цис-АБН⁺ такое скручивание нарушает копланарность между pz -орбиталями фенильного кольца и pz -орбиталью смежного азота, несущего положительный заряд, и вызывает снижение интенсивности VIS-полосы. Данный эффект стерически ингибированного сопряжения качественно воспроизводит уменьшение коэффициента экстинкции, наблюдавшееся у транс-АБН⁺ [18] в ходе гидрохлорирования АВ в клетках-нанопорах ТАЦ. Следует подчеркнуть, что характерное для цис-АБН⁺ скручивание двойной $\text{N}=\text{N}$ -связи уменьшает вероятность поступления π -электрона из фенильного кольца на pz -орбиталь атома N^+ и, тем самым, уменьшит электронную плотность на π -связи и

её энергию. Это приводит к снижению энергетического барьера в реакции цис → транс изомеризации и способствует самопроизвольному переходу цис-АБН+ стабильный транс-АБН. Строение дикатиона азобензола АВНН++ Данная в [18] детализация структуры монокатиона АВН+ позволяет обсудить ситуацию с дикатионом АВНН++, образующимся в дымящей серной кислоте при наличии 25% серного ангидрида. Являясь крайне слабым основанием, катион АВН+ всё же имеет возможность присоединить ещё один протон, так как имеет незанятую электронную пару второго атома азота. В чистой серной кислоте этого не происходит в силу недостаточной протондонорной активности H₂SO₄, но активность существующей в олеуме пиросерной кислоты H₂S₂O₇ достаточна [32]. Дипротонирование азобензола сопровождается появлением у раствора красной окраски [11, 12], причём находясь в очень агрессивной среде дикатион АВНН++ неустойчив и при Tкомн. в течение нескольких минут претерпевает сульфирование, а раствор из красного становится жёлтым. Устойчивость дикатиона повышается при низкой температуре, и при T = - 17°C он существует в течение нескольких часов, что позволило определить с помощью спектрографа положение его VIS-полосы с λ_{max} = 589 нм (16 980 см⁻¹) [11, 12]. Учитывая рассмотренное выше строение монокатиона АВН+, можно предложить следующую структурную формулу дикатиона АВНН++: (3) здесь штриховой линией обозначена ослабленная π-связь. Причина ослабления в том, что возникшие вследствие присоединения двух протонов положительные заряды на двух атомах азота вызывают сильное смещение к ним каждого из π-электронов, действуя на разрыв π-связи. При этом каждый из π-электронов стремится локализоваться на родительской pz-орбитали, каждая из которых остаётся параллельной pz-орбиталям фенильных колец. В данной ситуации в обеих половинках рН⁺ дикатиона АВНН++ обеспечивается делокализация электронной плотности из орто- и пара-позиций обоих колец на положительно заряжённые pz-орбитали обоих атомов азота, что приводит к одновременному увеличению на них электронной плотности. Таким образом, вместо исходной двухэлектронной π-связи возникает ослабленная () π-связь, по-прежнему фиксирующая плоскую конфигурацию дикатиона и препятствующая свободному вращению обеих его половинок. Учитывая сказанное выше о неустойчивости другого изомера - цис-АБН+ в концентрированных сильных кислотах, следует ожидать, что в среде пиросерной кислоты (более сильного донора протонов по сравнению с 100%-ной H₂SO₄) процесс дипротонирования цис-АБН+ приведёт тоже к дикатиону со строением (3). Специфичность дикатиона (3) заключается в том, что он имеет VIS-полосу с λ_{max} = 589 нм (ν_{max} = 16 980 см⁻¹), смещённую в красную область спектра относительно VIS-полосы катиона АВН+ (λ_{max} = 417 нм, ν_{max} = 24 000 см⁻¹). Причину такого смещения можно объяснить в рамках модели Симпсона [19], раскрывшей физическую сущность появления у непротонированного азобензола ближней UV-полосы (ν_{max} = 32 000 см⁻¹),

обозначенной символом К в работе [13]. В данной модели два фенильных кольца азобензола, составляющие вместе с группой N=N единую структуру основного состояния АВ, рассматриваются как субмолекулярные единицы, обладающие локальным электронным возбуждением, т.е. представляют собой резонаторы с одинаковыми по энергии (вырожденными) возбужденными π^* -электронными уровнями. Двукратное вырождение снимается вследствие резонансной делокализации энергии возбуждения между обоими фенильными кольцами. Вызванное энергетическим резонансом расщепление π^* -уровней приводит к тому, что у молекулы АВ в дополнение к UV-полосе бензольного поглощения ($\nu_{\max} = 44\ 000\ \text{см}^{-1}$) возникает батохромно смещенная UV-полоса с $\nu_{\max} = 32\ 000\ \text{см}^{-1}$ (разность $8\ 000\ \text{см}^{-1}$). Дикатион АВНН⁺⁺ тоже имеет плоскую конфигурацию, как АВ, и включает в себя две идентичные субмолекулярные единицы (+рНН)². В данном случае согласно [19] вырождение π^* -уровней субмолекулярных резонаторов тоже снимается за счёт резонансной делокализации энергии возбуждения, и вместо полосы катиона $24\ 000 - 23\ 250\ \text{см}^{-1}$ появляется полоса дикатиона $16\ 980\ \text{см}^{-1}$. При этом разность частот составляет величину $\approx 7\ 000\ \text{см}^{-1}$, что несильно отличается от соответствующей разности у незаряженного азобензола. Выводы Электронно-химическая модель дикатиона азобензола (+рНН=ННрН⁺), построенная с учётом делокализации π -электронов под влиянием внесённых в молекулу АВ зарядов двух протонов логически следует из описанной в [18] модели монокатиона АВН⁺ и позволяет в рамках модели Симпсона объяснить причину батохромного смещения VIS-полосы при образовании дикатиона АВНН⁺⁺.