

УДК 541.651: 547.97

Ю.А. Михеев, Л.Н. Гусева, Г.Е. Заиков

# СТРУКТУРА ХРОМОГЕННЫХ КОРПУСКУЛ АЗУЛЕНА\*

(Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН)

*На основании анализа оригинальных и литературных данных показано, что в растворах, кристаллическом и газообразном состоянии азулен существует в виде обратимо превращающихся друг в друга супрамолекулярных димеров (I и II), поглощающих свет в одной и той же видимой (VIS) области спектра, но отличающихся взаимной ориентацией молекул. Характерная для димеров I спектральная VIS-полоса отличается от VIS-полосы димеров II наличием вибронной структуры. Сделан вывод, что синий цвет азулена связан не с фотовозбуждением электронов внутри отдельных Az-молекул, а с оптическими переходами, затрагивающими супрамолекулярные димеры в целом, как было ранее установлено для фталоцианиновых, трифенилметановых, ксантеновых и тиазино-вых красителей. Из полученных результатов следует, что традиционное представление о нарушении правила Каши при флуоресценции азулена является неверным: эмиссия света идет не с постулированного в литературе молекулярного уровня  $S_2$ , а с уровня  $S_1$ .*



Михеев Юрий Арсенович –

д.х.н., зав. лабораторией ИБХФ РАН. Область научных интересов: физическая химия.  
Тел.: (495) 939-73-62,  
e-mail: mik@sky.chph.ras.ru



Гусева Людмила Николаевна –

с.н.с. ИБХФ РАН. Область научных интересов: физическая химия.  
Тел.: (495) 939-73-62,  
e-mail: mik@sky.chph.ras.ru

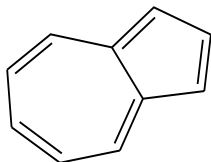


Заиков Геннадий Ефремович –

д.х.н., профессор, зав. отделом ИБХФ РАН. Область научных интересов: химическая физика, биохимическая физика, химическая кинетика, история науки.  
Тел.: (495)939-71-91, (495)939-73-20,  
e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

**Ключевые слова:** азулен, природа цветности, супрамолекулярные димеры

Ароматический углеводород азулен (Az) отличается от своего изомера нафталина тем, что его молекула состоит из конденсированных пяти- и семичленного циклов:



Этой структурной особенностью объясняют [1-6] то, что Az имеет отсутствующие у нафталина синюю окраску и дипольный момент  $\mu = 1$  D [2, 4], 0.796 D [5] молекул.

В соответствии с квантово-механическим моделированием азулена [1-3] наблюдаемую вибронную полосу поглощения VIS-света ( $\lambda = 435 - 714$  нм) приписывают фотовозбуждению единичных Az-молекул в первое синглетное возбужденное состояние, постулированное в [1, 2] как переход  $S_0 \rightarrow S_1$ .

Данный постулат предопределил интерес химиков-экспериментаторов и теоретиков к так называемой аномалии флуоресценции азулена, выражающейся в кажущемся нарушении правила Каши. Согласно правилу Каши, флуоресценция должна всегда осуществляться с самого нижнего

\* Обзорная статья

синглетно-возбужденного состояния молекулы, даже если при фото-переходе она попадает на высокие синглетно-возбужденные уровни. Случай с азуленом рассматривается в литературе как особый [7-12], поскольку здесь эмиссия фотонов осуществляется не с очевидного низшего электронного возбужденного  $VIS_L$  уровня (обозначенного как  $S_1(^1L_b)$  в [1, 2]), а с более высокого уровня  $UV_L$  ( $S_2(^1L_a)$  в соответствии с [1, 2]), возбуждаемого фотонами UV-диапазона ( $\lambda < 360$  нм). Флуоресценция азулена, названная аномальной, наблюдается в области 360 – 450 нм. При этом время жизни флуоресцентного состояния  $(1-2) \cdot 10^{-9}$  с является обычным для ароматических соединений. Нефлуоресцентное  $VIS_L$ -состояние отличается очень коротким временем жизни порядка  $1 \cdot 10^{-12}$  с и дезактивируется путем конверсии в колебательное возбужденное состояние  $S_0$  [6, 10, 13].

Отнесение энергетического  $VIS_L$  уровня Az-молекулы к  $S_1$  [1, 2] было подвергнуто критике в работе Клара [14]. Клар выделил  $VIS_L$ -уровень из системы уровней индивидуальной ароматической Az-молекулы и приписал его термически возбужденному метастабильному изомеру типа неплоского алифатического (неароматического) цикlopентаена. В качестве одного из аргументов он привел обнаруженный им факт обратимого снижения интенсивности VIS-полос поглощения при нагревании растворов азулена в высококипящих углеводородах.

Полагая, что именно неплоский изомер поглощает свет VIS-диапазона и что он имеет энергию на  $14\,000\text{ см}^{-1}$  ( $166.9\text{ кДж/моль}$ ) выше, чем основное состояние Az-молекулы, автор [14], тем самым, приписал ему высокую эндотермичность. При этом было сделано несовместимое с термодинамикой предположение, что повышение температуры односторонне ускоряет лишь переход из окрашенной неароматической (согласно его мнению) формы в неокрашенную ароматическую форму. Между тем, факт обратимости данного процесса (охлаждение возвращает исходный цвет Az-растворов) свидетельствует, что в случае реального существования окрашенного неароматического (и эндотермического) изомера нагревание должно увеличивать, а не уменьшать концентрацию окрашенного компонента и, следовательно, усиливать синий цвет Az-растворов.

Допущенная в [14] термодинамическая ошибка, по-видимому, послужила причиной того, что факт влияния температуры на спектры растворов азулена не заинтересовал исследователей. Между тем, этот факт требует особого внимания в связи с полученными в работах [15-20] результатами, касающимися природы хромогенности аро-

матических красителей. В [15-20] показано, что хромогенность главных представителей фталоцианиновых, трифенилметановых, ксантеновых и тиазиновых красителей обусловлена не оптическими переходами электронов между энергетическими уровнями, принадлежащими единичным молекулам, а фотовозбуждением супрамолекулярных димеров и более крупных агрегатов. Сходные выводы сделаны недавно в отношении азулена [21].

В представленной нами работе рассмотрены новые и литературные экспериментальные результаты, дополняющие [21] и подтверждающие то, что окраска Az-растворов, кристаллов и паров азулена тоже связана с фотовозбуждением не единичных молекул, а супрамолекулярных димеров.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали коммерческие соединения без дополнительной очистки: азулен (фирма Aldrich,  $T_{пл.} = 99^\circ\text{C}$ ), силоксан ПМС-10 000 (вязкое масло, прозрачное в диапазоне частот  $\nu \leq 32\,000\text{ см}^{-1}$ ), прозрачные в VIS-диапазоне жидкости: гептан, гептадекан, этанол, метилхлорид, хлороформ, пластификатор дибутилфталат (ДБФ). Растворы азулена получали из навесок 3 - 4 мг азулена в 10 мл растворителя. Часть раствора объемом 3 мл переносили в спектроскопическую кварцевую кювету (длина оптического пути 1 см), снабженную шлифованной пробкой. Кюветы с Az-растворами в силоксане нагревали при температуре 60 –  $195^\circ\text{C}$ , используя масляный и водяной термостаты. Изучали также спектры азулена в дистиллированной воде и пленках полимера триацетата целлюлозы (ТАЦ со средневязкостной молекулярной массой 330 000, очищали осаждением этанолом из раствора в метилхлориде). Пленки ТАЦ, содержащие 4 масс.% азулена, готовили в чашках Петри из совместного раствора в хлороформе, испаряя растворитель. Тонкие слои азулена на кварцевых пластинках получали, нанося 3-4 капли Az-раствора в гептане (5 мг в 1 мл) на поверхность ( $\approx 3\text{ см}^2$ ) кварцевых пластинок и позволяя гептану свободно испаряться. При этом на поверхности кварца формировалась неоднородная по оптической плотности система тонких слоев неодинаковой толщины из мельчайших кристаллов. Эти образцы не обнаруживали заметного светорассеяния и не имели картины, характерной для спектров мутности. Спектры регистрировали на приборе Specord UV-VIS, в случае жидких растворов использовали кюветы сравнения. Структурные модели Az-димеров строили, используя компьютерную программу Chem 3D (Cambridge Soft Corporation) [22].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Термосольватохромия растворов азулена.** Спектры растворов азулена в области оптического VIS-перехода (ответственного за синий цвет растворов и обозначенного в [1] как переход в состояние  $^1L_b$ ) в неполярных растворителях ПМС и гептадекане ( $T_{\text{комн.}}$ ), приведены на рис. 1 (кр. 1, 3) и рис. 2 (кр. 1, 1'). Эти спектры обладают хорошо развитой электронно-колебательной (вибронной) структурой, причем спектральное положение максимумов вибронных полос такое же, как в VIS-спектрах растворов азулена в гептане и циклогексане:  $\nu_{\text{макс.}}$  ( $\lambda_{\text{макс.}}$ ) соответственно в  $\text{см}^{-1}$  (нм) – 14 350 (697), 15 200 (658), 15 850 (631), 16 600 (602), 17 250 (580), 18 000 (539). Коэффициенты экстинкции  $\varepsilon_{\text{макс.}}$  (л/моль·см) наиболее четко выраженных вибронных полос равны, соответственно, для растворов в циклогексане [3], гептадекане и ПМС:  $\varepsilon_{697} = 152, 155, 163$ ;  $\varepsilon_{631} = 309, 330, 360$ ;  $\varepsilon_{580} = 329, 348, 380$  (значения  $\varepsilon_{\lambda}$  даны в расчете на содержание единичных молекул).

Следует отметить, что оптические плотности ПМС и гептадекана в изучаемой области спектра были низкими, снижаясь от  $D = 0.1-0.15$  при  $\nu = 30000 \text{ см}^{-1}$  до  $D = 0$  при  $\nu = 21000 \text{ см}^{-1}$ . При записи спектров Az-растворов это поглощение компенсировали с помощью кювет сравнения, содержащих данные растворители.

Разрешение вибронной структуры в случае полярного растворителя дибутилфталата (ДБФ) хуже, чем в случае неполярных (рис. 3, штриховые линии 1-3), причем положение максимумов и качество разрешенности вибронных полос VIS-спектра в ДБФ и этаноле [3] практически одинаково. Значения  $\nu_{\text{макс.}}$  ( $\lambda_{\text{макс.}}$ ),  $\varepsilon_{\text{макс.}}$  наиболее четко выраженных полос для Az-растворов в этаноле [3] – 14500 (690), 104; 15950 (627), 266; 17330 (577), 313; в ДБФ – 14500 (690), 123, 16000 (625), 297; 17400 (575), 340. Согласно данным характеристикам, интенсивность вибронных полос VIS-спектра увеличивается при переходе от этанола к ДБФ, однако остается ниже, чем у растворов в гептадекане и силиксане.

Нагревание растворов азулена в силиксане и гептадекане вызывает изменение их VIS-спектров за счет обратимой и необратимой составляющих. При этом необратимое снижение VIS-поглощения меньше всего у растворов в силиксане.

Следует отметить, что при использовании масляного термостата нагревание ( $80 - 195^\circ\text{C}$ ) кюветы с Az-раствором проводили вне спектрофотометра. После нагревания кювету быстро (за время  $\approx 3 \text{ с}$ ) вынимали из термостата и очищали от силиконового масла с помощью фильтроваль-

ной бумаги, после чего начинали регистрацию спектра. В этих условиях температура раствора, находящегося в кюветном отделении спектрофотометра, постепенно снижалась за время регистрации спектра ( $\approx 15 \text{ с}$ ) в интервале частот  $30000 - 13000 \text{ см}^{-1}$ .

Охлаждение силиконовых Az-растворов после однократного нагревания вызывало обратимое восстановление исходного спектра, если время нагревания не превышало 10 мин. Проводили и усложненный эксперимент, когда температуру силиконового раствора ступенчато повышали от  $80$  до  $180^\circ\text{C}$  с интервалом  $20^\circ\text{C}$ , каждый раз нагревая по 10 мин и давая охладиться по 30 мин. Даже при таких режимах концентрация азулена снижалась в конечном итоге от исходного значения  $3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  (оптическая плотность  $D_{580} = 1.15$ ) всего до  $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  ( $D_{580} = 1.11$ ).

На рис. 1 (кр. 1) и рис. 2 (кр. 1) даны спектры, взятые из [21], Az-растворов с концентрациями соответственно  $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  и  $2.26 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ . Они получены до нагревания и после 10 мин нагревания (с последующим охлаждением до  $25^\circ\text{C}$ ). На этих рисунках спектры 2 характеризуют те же растворы, самопроизвольно охлаждающиеся в кюветном отделении прибора соответственно от  $180^\circ\text{C}$  и  $192-195^\circ\text{C}$ .

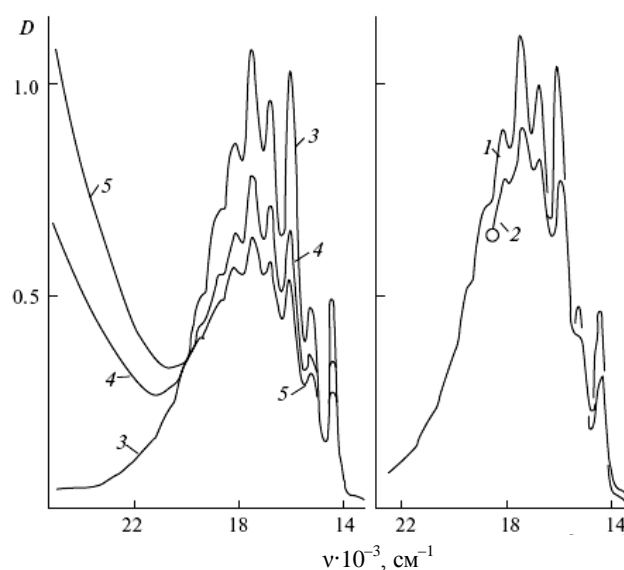


Рис. 1. Спектры растворов азулена в силиксане (1, 2) и гептадекане (3, 5), записанные при  $25^\circ\text{C}$  (1, 3) и в ходе охлаждения от  $180^\circ\text{C}$  (2) и  $170^\circ\text{C}$  (4, 5). Время нагревания: 2 – 10, 4 – 9, 5 – 45 мин

Fig. 1. Spectra of azulene solutions in siloxane (1, 2), and heptadecane (3, 5) obtained at  $25^\circ\text{C}$  (1, 3) and during cooling down from  $180^\circ\text{C}$  (2), and  $170^\circ\text{C}$  (4, 5). The heating time is 10 (2), 9 (4), 45 min (5)

При нагревании растворов Az в гептадекане процесс восстановления исходной формы спектра протекает лишь частично, так как сопровож-