

В. М. Шершуков, С. Л. Ефимова, Ю. В. Малюкин,
В. Т. Скрипкина, А. О. Дорошенко, О. А. Пономарев

**СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ
1,8-НАФТОИЛЕН-1',2'-БЕНЗИМИДАЗОЛА С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ
РАЗЛИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРИРОДЫ**

Для объяснения нетрадиционного влияния заместителей различной электронной природы на спектрально-флуоресцентные характеристики производных нафтоиленбензимидазола была проведена серия квантово-химических расчетов в рамках метода ППП ССП КВ. Показано, что основным направлением перераспределения электронной плотности при возбуждении этой молекулы является перенос заряда с его бензольного на нафталиновый фрагмент, и наиболее существенное изменение флуоресцентных характеристик по сравнению с незамещенным соединением достигается введением электронодонорных заместителей в бензимидазольный, а электроноакцепторных — в нафталиновый фрагмент молекулы нафтоиленбензимидазола.

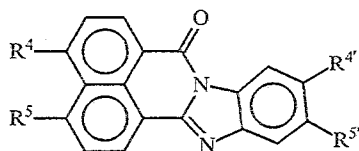
Производные 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола (I) известны как эффективные люминофоры, диапазон излучения которых перекрывает область от 500 до 650 нм. Различные соединения данного ряда используются в люминесцентной дефектоскопии, в качестве флуоресцентных красителей для различных полимерных материалов, в спинтиляционной технике и биологических исследованиях [1]. Синтезировано также большое число соединений, имеющих в своем составе кроме ядра I и другие гетероциклы, такие, например, как имидазольный, оксазольный, пиразолиновый и т. п. [2, 3].

В то же время, несмотря на большое количество публикаций, посвященных синтезу производных I, вопросы спектроскопии соединений данного ряда и, в частности, влияния положения и электронной природы введенных заместителей или новых структурных фрагментов, не получили должного отражения в литературе. Квантово-химические расчеты молекулы I были проведены еще в 60-х годах [4] и, в основном, направлены на исследование его реакционной способности.

Цель настоящей работы заключается в выявлении основных закономерностей спектральных свойств в зависимости от строения производных нафтоиленбензимидазола с заместителями различной электронной природы. Основное внимание будет уделено положениям 4, 5, 4' и 5', методы введения заместителей в которые наиболее детально проработаны [1—3].

Экспериментальные характеристики спектров поглощения и испускания некоторых производных I приведены в таблице 1. Отметим несколько интересных моментов в поведении исследованных соединений, которые не могут быть объяснены только на основании общих соображений о влиянии заместителей на спектры. Так, длинноволновая часть спектра поглощения соединения II, содержащего сильный акцепторный заместитель — SO_2CF_3 -группу, практически не отличается по положению от таковой у незамещенного соединения I. Спектр флуоресценции соединения II смещен в коротковолновую область относительно спектра соединения I только на 1000 см^{-1} . Аналогичный эффект — отсутствие существенных изменений в спектрах — наблюдается и при введении акцепторного заместителя в бензольный фрагмент соединения III (ср. спектральные характеристики соединений III и IV). В то же время, акцепторный заместитель — ацетильная группа, введенный в нафталиновый фрагмент, приводит к смещению спектра

Спектрально-люминесцентные характеристики некоторых производных нафтоиленбензимидазола в толуоле и диметилформамиде



Соединение	R ¹	R ²	Толуол			Диметилформамид		
			ν^a , см ⁻¹ ,	ν^f , см ⁻¹ ,	$\Delta\nu_{ST}$,	ν^a , см ⁻¹ ,	ν^f , см ⁻¹ ,	$\Delta\nu_{ST}$,
			λ^a , нм	λ^f , нм	см ⁻¹	λ^a , нм	λ^f , нм	см ⁻¹
I	H	H	25970 385	20410 490	5560	25970 385	19800 505	6170
II	H	5'-SO ₂ CF ₃	25640 390	21510 465	4130	25970 385	21050 475	4920
III	4-(CH ₃) ₂ N	H	23260 430	20410 490	2850	22620 442	19610 510	3010
IV	4-(CH ₃) ₂ N	5'-SO ₂ CHF ₂	22730 440	19610 510	3120	21980 455	18520 540	3460
V	5-CH ₃ CO	H	24880 402	19420 515	5460	25320 395	19420 515	5900
VI	H	4'-OC ₂ H ₅	25770 388	18690 535	7080	25910 386	16950 590	8960

флуоресценции, превышающему смещение при введении N(CH₃)₂-группы. Введение же этого ярко выраженного электронодонорного заместителя в положение 4 нафталинового фрагмента не оказывает заметного влияния на спектр флуоресценции, тогда как в спектре поглощения соединения III наблюдается заметное длинноволновое смещение. С другой стороны, введение слабого донора — метоксигруппы в бензольный фрагмент (соединение VI) оказывает более существенное влияние на положение спектра флуоресценции, чем введение диметиламиногруппы в нафталиновый фрагмент. Для соединения VI также характерен и наиболее существенный сольватофлуорохромный эффект в рассматриваемом ряду производных соединения I (который можно охарактеризовать, например, увеличением стока сдвига флуоресценции при переходе от толуола к диметилформамиду, $\Delta\Delta\nu = 1880$ см⁻¹), значительно превышающий таковой как для незамещенного соединения I, так и для соединения IV, содержащего в противоположных частях молекулы сильный электронодонорный и сильный электроноакцепторный заместители. Наименьший сольватофлуорохромный эффект, как это ни странно, отмечен у диметиламинопроизводных (160 см⁻¹ у соединения III и 340 см⁻¹ у соединения IV). Для объяснения изложенных фактов нами был проведен квантово-химический расчет спектров нафтоиленбензимидазола и ряда его производных с использованием специальных квантово-химических индексов — чисел локализации электронного возбуждения на атомах и фрагментах молекулы и чисел внутри — ($I_{\mu\nu}$) и межфрагментного переноса заряда ($I_{\mu\nu}$) [5].

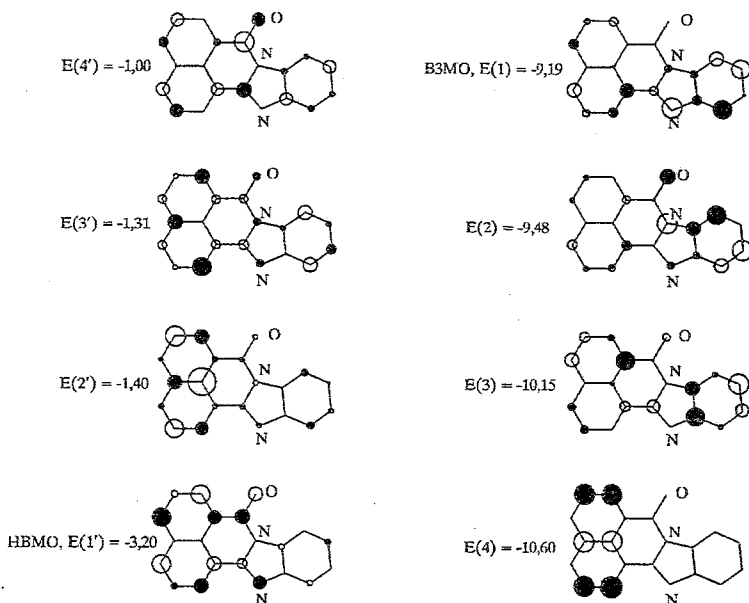


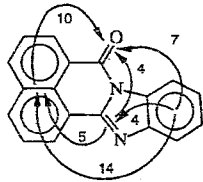
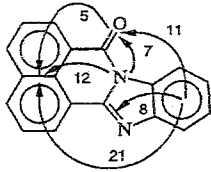
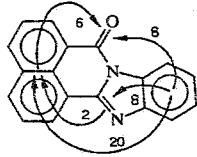
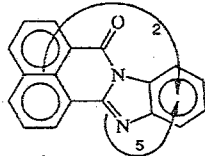
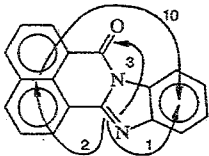
Рис. 1. Молекулярные орбитали нафтоленбензимидазола (площадь кругов, описанных вокруг атомов, пропорциональна квадрату разложения соответствующей МО по АО, зачерненные круги обозначают отрицательные коэффициенты)

В соответствии с результатами проведенных расчетов поглощение соединения I в ближней ультрафиолетовой области сформировано несколькими электронными переходами различной природы и интенсивности. Два наиболее длинноволновых, общемолекулярных и практически одноконфигурационных перехода имеют взаимно перпендикулярную поляризацию и явно выраженный характер переходов с переносом заряда (табл. 2). За ними следует ряд малоинтенсивных переходов, первый из которых локализован главным образом на нафталиновом ядре, а следующий — на фенильном фрагменте. Поскольку флуоресцентные свойства замещенных производных ядра I, по всей вероятности, будут определяться возбужденными состояниями, сформированными одним из упомянутых выше длинноволновых переходов, остановимся на них более подробно.

Прежде всего рассмотрим систему молекулярных орбиталей (МО) нафтоленбензимидазола, представленную на рисунке 1. Верхние три заполненные орбитали молекулы I в значительной степени локализованы на его бензимидазольном фрагменте, и лишь четвертая по энергии орбиталь, принимающая участие в формировании электронных переходов в коротковолновой части спектра, является практически «чисто нафталиновой». Для вакантных орбиталей молекулы I, напротив, характерна высокая локализация на нафталиновом ядре, а также на группировке атомов $-\text{CO}-\text{N}-\text{CN}-$. Данное обстоятельство определяет отмеченный выше зарядопереносный характер большинства электронных переходов в спектре исследуемой молекулы. Обращает на себя внимание очень низкая энергия первой вакантной орбитали (разность в энергии φ_1' и φ_2' составляет 1,8 эВ, тогда как энергетический интервал между остальными, более высоко расположенными вакантными орбиталями, исчисляется в десятых и сотых

* Степень «зарядопереносного» характера перехода можно оценить из соотношения локальных (внутрифрагментные числа переноса заряда) и перекрестных вкладов (межфрагментные числа переноса заряда) отдельных структурно-выделяемых фрагментов молекулы в суммарную локализацию электронного возбуждения.

Характеристики длинноволновых переходов в спектре соединения I (положение, интенсивность, поляризация и величина вектора изменения дипольного момента при переходе в возбужденное состояние) и схемы перераспределения электронной плотности (числа переноса заряда, %) при переходе в возбужденные состояния

№ пере-хода	ν , см^{-1}	λ , нм	f	По-ляри-зация	$\Delta\mu$, D	Локальные вклады в возбужде-ние	Распределение чисел переноса заряда
1	28307	353,3	0,797	X	6,9	$l_{\text{NF}} = 33$	
2	29409	340,0	0,107	Y	11,7	$l_{\text{NF}} = 8$ $l_{\text{Ph}} = 8$	
3	31728	315,2	0,049	Y	1,08	$l_{\text{NF}} = 82$	Отсутствуют
4	34663	288,5	0,028	Yx	—	$l_{\text{NF}} = 30$ $l_{\text{Ph}} = 3$	
5	38065	262,7	0,093	XY	—	$l_{\text{NF}} = 5$ $l_{\text{Ph}} = 55$	
6	40849	244,8	0,173	Yx	—	$l_{\text{NF}} = 27$ $l_{\text{Ph}} = 14$	

долях эВ). Сходная, хотя и менее выраженная картина, наблюдается и для заполненных орбиталей: разность в энергии между первыми двумя заполненными МО составляет 0,3 эВ, а между φ_2 и φ_3 — почти 0,7 эВ. Столь существенные энергетические интервалы между молекулярными орбита-

Таблица 3

Характеристики длинноволновых переходов в рассчитанных спектрах поглощения производных нафтоилбензимидазола с донорными и акцепторными заместителями (частота, длина волны, сила осциллятора и поляризация, $\Delta\mu$ — абсолютная величина вектора изменения дипольного момента при переходе в возбужденное состояние, $\Delta\nu$ — смещение частоты электронного перехода относительно незамещенного соединения)

R	ν , cm^{-1}	λ , нм	f	Поляризация	$\Delta\mu$, D	$\Delta\nu$, cm^{-1}
4-NH ₂	25231	396,3	0,919	X	5,45	3076
	30561	327,2	0,011	Y	—	-1152
5-NH ₂	23791	420,3	0,748	X	7,62	4516
	30100	332,2	0,027	Y	—	-692
4'-NH ₂	21716	460,5	0,073	Y	22,8	7693
	27939	357,9	0,778	X	—	368
5'-NH ₂	21921	456,2	0,494	X	20,6	6386
	28694	348,5	0,069	xY	—	715
4-NO ₂	26395	378,9	0,711	X	9,76	1912
	27794	359,8	0,088	Y	—	1615
5-NO ₂	27067	369,5	0,827	X	9,25	1240
	28114	355,7	0,208	xY	—	1295
4'-NO ₂	28900	346,0	0,876	X	4,06	-593
	30967	322,9	0,049	Y	—	-1558
5'-NO ₂	28788	347,4	0,955	X	3,41	-481
	30409	328,9	0,097	Y	—	-1000
4-NH ₂ , 5'-NO ₂	24913	401,4	0,917	X	7,43	3394
	30830	324,4	0,002	—	—	-1421
5-NH ₂ , 5'-NO ₂	23956	417,4	0,824	X	8,24	4351
	30513	327,7	0,012	Y	—	-1104
4-NH ₂ , 4'-NO ₂	25133	397,9	0,905	X	6,90	3174
	30875	323,9	0,003	—	—	-14,66
5-NH ₂ , 4'-NO ₂	23980	417,0	0,761	X	8,25	4327
	30520	327,7	0,002	—	—	-1111
4-NO ₂ , 5'-NH ₂	19991	500,2	0,412	X	23,9	8316
	27018	307,1	0,078	xY	—	2391
5-NO ₂ , 5'-NH ₂	20518	487,4	0,545	X	23,9	7789
	27271	366,7	0,082	xY	—	2138
4-NO ₂ , 4'-NH ₂	19990	500,2	0,050	Y	26,6	9419
	25381	387,1	0,709	X	—	1102
5-NO ₂ , 4'-NH ₂	20026	499,4	0,056	Y	26,0	9383
	26561	376,5	0,928	X	—	1746

лями, формирующими электронные переходы в длинноволновой части спектра, являются причиной незначительного смешивания конфигураций и практически одноконфигурационного характера указанных переходов. Как видно из рисунка 1, орбитали φ_1 и φ_1' более близки по локализации, чем φ_2 и φ_1' . Это является причиной большей интенсивности перехода, сформированного конфигурацией $\varphi_1 \rightarrow \varphi_1'$ по сравнению с переходом, сформированным конфигурацией $\varphi_2 \rightarrow \varphi_1'$. Отметим также, что в рамках простых представлений теории возмущений при варьировании структуры молекулы наиболее существенные смещения в системе молекулярных орбиталей, которые впоследствии повлекут за собой изменения спектров поглощения, будут наблюдаться при присоединении заместителей в положения, характеризующиеся большими значениями коэффициентов разложения МО по АО. Так, следует ожидать наибольших сдвигов нижней

вакантной орбитали при введении заместителей в положения 4 и 5, верхней заполненной МО — в положения 4,5 и 5', следующей за ней заполненной орбитали — в положении 4'.

Характер перераспределения электронной плотности при возбуждении, представленный в виде чисел межфрагментного переноса заряда, приведен в таблице 2*. Видно, что главным направлением смещения электронной плотности для двух длинноволновых переходов является перенос заряда с бензольного на нафталиновый фрагмент. В то же время, между ними имеются и существенные различия. Так, для первого длинноволнового перехода, локализованного вдоль длинной оси молекулы (X), характерно также и существенное перемещение электронной плотности на карбонильную группу (в сумме — 21% в единицах чисел переноса заряда, 10% из этого числа приходится на нафталиновый фрагмент, в то время как на последний переносится в целом 19%). Для следующего за ним перехода, поляризованного вдоль короткой оси молекулы (Y), зарядопереносный характер которого выражен в значительно большей степени, главным акцептором электронной плотности также выступает нафталиновый цикл. Отметим, что в этом случае наблюдается даже небольшое смещение на него электронной плотности с СО-группы (5% в единицах чисел переноса заряда).

Таким образом, на основании полученных результатов можно предположить, что наиболее существенные изменения в спектрах производных соединения I будут наблюдаться при введении заместителей различной электронной природы в соответствии с указанным направлением перемещения электронной плотности при возбуждении: электронодонорных заместителей — в бензольное, электроноакцепторных — в нафталиновое ядро.

Для подтверждения сделанного заключения был проведен квантово-химический расчет моно- и дизамещенных производных соединения I (табл. 3). В качестве заместителей в таблице 3 фигурируют наиболее явно выраженные донор и акцептор — амино- и нитрогруппы. Несмотря на то, что указанные заместители вносят в систему орбиталей базовой молекулы собственные МО, и электронные переходы с участием последних могут рассматриваться как «новые» в системе ее электронных переходов [6, 7], полученные результаты в полной мере согласуются со сделанными ранее заключениями.

Так, спектральные сдвиги при введении донорных заместителей в положения 4 и 5 нафталинового фрагмента оказались почти вдвое меньшими, чем при введении заместителей в бензольный фрагмент. В то же время, нами было обнаружено принципиальное различие во влиянии на спектры донорных заместителей, введенных в положения 4' и 5'. Если во всех остальных случаях введенный донорный заместитель приводил к заметному длинноволновому сдвигу более интенсивной первой полосы поглощения, поляризованной вдоль длинной оси молекулы, то при введении заместителя в положение 4' происходит существенное смещение менее интенсивной полосы, поляризованной вдоль короткой оси молекулы I. Таким образом, от 4'-замещенных не следует ожидать более высоких флуоресцентных характеристик, поскольку сила осциллятора длинноволнового перехода у них меньше, чем у 5'-изомеров, что будет приводить к меньшим значениям квантового выхода флуоресценции. (Вследствие пропорциональности силы осциллятора перехода $S_0 \rightarrow S_1^*$ константе скорости

* Сумма чисел переноса заряда, приведенных для каждого из переходов в таблице 2, не равна 100%, так как в соответствии с условиями их нормировки за 100% принята вся совокупность локальных и перекрестных вкладов, причем для последних с одинаковым знаком учитываются как члены I_{AB} , так и члены I_{BA} .

испускания флуоресценции из состояния S_1^* при условии приблизительно равной эффективности безызлучательной дезактивации возбужденного состояния.)

Как и следовало ожидать, акцепторные заместители, введенные в бензольное кольцо, либо почти не влияют на положение полос в спектре поглощения, либо приводят к гипсохромным сдвигам, так как препятствуют отмеченному выше перераспределению электронной плотности при возбуждении молекулы нафтоиленбензимидазола.

Прогноз величины сольватофлуорохромных сдвигов может быть сделан на основании сопоставления рассчитанных абсолютных величин изменения вектора дипольного момента при переходе в возбужденное состояние. Видно, что наибольшие значения $\Delta\mu$ характерны для соединений, в которых заместители различной электронной природы введены в соответствии с отмеченным выше основным направлением перераспределения электронной плотности при возбуждении молекулы I: доноры электронной плотности — в бензольный фрагмент, акцепторы — в нафталиновый.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры поглощения были измерены на спектрофотометре Spesord M-40, спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре фирмы НІТАСНІ, модель 850. Квантово-химические расчеты по методу ГПП ССП КВ с учетом до 100 однократно возбужденных конфигураций были проведены по программе EASY-PIE (авторы В. Э. Уманский и Е. Н. Бабич) с использованием набора параметров [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. — М.: Химия, 1984. — 336 с.
2. Красовицкий Б. М. // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Вып. 4. — Харьков, 1968. — С. 129.
3. Красовицкий Б. М., Шевченко Э. А. // ХГС. — 1968. — № 4. — С. 756.
4. Zahradnik R., Nepras M., Arient J., Koutecky J. // Collect. Czech. Chem. Commun. — 1966. — Vol. 31. — P. 1180.
5. Лузанов А. В. // Успехи химии. — 1980. — Т. 69, № 11. — С. 2086.
6. Дорошенко А. О., Пономарев О. А., Митина В. Г. // Теор. и эксперим. химия. — 1988. — Т. 24, № 4. — С. 474.
7. Дорошенко А. О., Пономарев О. А., Митина В. Г., Иванов В. В. // Теор. и эксперим. химия. — 1988. — Т. 24, № 5. — С. 606.
8. Griffiths J. // Dyes and pigments. — 1982. — Vol. 3, N 2—3. — P. 211.

Институт монокристаллов НАН Украины,
Харьков 310001

Поступило в редакцию 10.04.95

Харьковский государственный университет,
Харьков 310077