

УДК 535.37

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ФЕНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛЬНОГО РЯДА

Некрасова Л.П.

ФГБУ «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками
здоровью» Минздрава России, Москва, e-mail: laranekrasova@gmail.com

Изучены электронные спектры поглощения и флуоресценции производных фенилбензимидазола. Исследованные соединения относятся к V типу систематики молекул по относительному положению уровней $\pi\pi^*$ и $n\pi^*$ природы. Спектры поглощения и флуоресценции производных фенилбензимидазола, не содержащих заместителей, имеют грубую колебательную структуру. Введение аминогрупп в бензольное кольцо или бензимидазольный цикл приводит к исчезновению колебательной структуры спектров и их bathochromному смещению. Стоксово смещение флуоресценции при аминозамещении в бензольном кольце возрастает по сравнению с незамещенным фенилбензимидазолом, что указывает на усиление переноса заряда с бензольного кольца на бензимидазольный цикл. Введение аминогруппы в бензимидазольный цикл значительно усиливает перенос заряда в молекулах. Увеличение π -системы молекулы приводит к bathochromному и hyperchromному эффектам. Малая величина сдвига полос поглощения и флуоресценции ди-(4'-амино-2-фенилбензимидазол-5)-метана по сравнению с 4'-амино-2-фенилбензимидазолом при существенном увеличении π -системы молекулы обусловлена разобщающим эффектом метиленового мостика на систему сопряженных связей. Небольшая величина стоксова сдвига в молекуле 1,3-диамино(4,6-бензимидазол-2)-бензола свидетельствует об образовании внутримолекулярных водородных связей между третичным атомом азота имидазольного цикла и атомами водорода аминогрупп, вследствие чего образование межмолекулярных водородных связей затруднено.

Ключевые слова: производные фенилбензимидазола, спектры поглощения, спектры флуоресценции, стоксов сдвиг флуоресценции, аминогруппы

ABSORPTION AND FLUORESCENCE SPECTRA OF PHENYLBENZIMIDAZOLE SERIES COMPOUNDS

Nekrasova L.P.

Centre for Strategic Planning, Russian Ministry of Health, Moscow, e-mail: laranekrasova@gmail.com

The electronic absorption and fluorescence spectra of phenylbenzimidazole derivatives were studied. The studied compounds belong to the V type of systematics of molecules according to the relative position of the levels of $n\pi^*$ and $\pi\pi^*$ nature. Absorption and fluorescence spectra of phenylbenzimidazole derivatives that do not contain substituents have a coarse vibrational structure. The introduction of amino groups into the benzene ring or the benzimidazole cycle leads to the disappearance of the vibrational structure of the spectra and their bathochromic shift. The Stokes fluorescence shift with amino substitutions in the benzene ring increases as compared with the unsubstituted phenylbenzimidazole, which indicates an increase in charge transfer from the benzene ring to the benzimidazole cycle. The introduction of the amino group in the benzimidazole cycle significantly enhances the charge transfer in molecules. An increase in the π -system of the molecule leads to the bathochromic and hyperchromic effects. The small shift in the absorption and fluorescence bands of di-(4'-amino-2-phenylbenzimidazolyl-5)-methane compared to 4'-amino-2-phenylbenzimidazole with a significant increase in the π -system of the molecule is due to the uncoupling effect of the methylene bridge on the system of conjugate bonds. A small amount of Stokes shift in the 1,3-diamino (4,6-benzimidazolyl-2)-benzene molecule indicates the formation of intramolecular hydrogen bonds between the tertiary nitrogen atom of the imidazole ring and the hydrogen atoms of amino groups, as a result of which the formation of intermolecular hydrogen bonds is difficult.

Keywords: phenylbenzimidazole derivatives, absorption spectra, fluorescence spectra, Stokes fluorescence shift, amino groups

Соединения, содержащие ядро бензимидазола, проявляют биологическую [1, 2], противовирусную [3], антимикробную активность [4]. В справочнике М.Д. Машковского более 80 лекарственных средств являются производными бензимидазола [5]. Красители на основе фенилбензимидазола – перспективные флуоресцентные зонды для диагностики и ДНК-лиганды [6]. На основе комплексов металлов с фенилбензимидазолом изготавливают органические светоизлучающие диоды [7]. Датчики на основе фенилбензимидазола служат для селективного определения сульфид-ионов в воде [8]. Диамины бензимидазольного ряда исполь-

зуются в качестве мономеров для производства полимеров с уникальными свойствами [9]. В связи с вышесказанным сведения о спектрально-люминесцентных свойствах этих соединений чрезвычайно важны для их успешного использования в прикладных разработках и фундаментальных исследованиях гетероциклических соединений.

Работа посвящена изучению спектров поглощения и флуоресценции фенилбензимидазола и его производных.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования были 2-фенилбензимидазол (ФБИ), 1,2-дифенилбензимидазол (ДФБИ),

4'-амино-2-фенилбензимидазол (АФБИ), 6-амино-2-фенилбензимидазол (ФАБИ), 6,4'-диамино-2-фенилбензимидазол (ДАФБИ), 1,4-ди-(бензимидазоллил-2)-бензол (ДБИБ), 1,4-ди-(6-диаминобензимидазоллил-2) бензол (ДАБИБ), 5,5'-бис(4-амино-2-фенилбензимидазоллил-3) (бис-АФБИ), ди-(4'-амино-2-фенилбензимидазоллил-5) метан (ДАФБИМ), 1,3-диамино(4,6-бензимидазоллил-2)-бензол (ДАДБИБ). Использовали ФБИ (Aldrich Chemical, 99%), другие производные фенилбензимидазола были синтезированы и очищены в ИНЭОС. Все растворители имели квалификацию «для спектроскопии». Чистоту объектов исследования и растворителей проверяли по спектрам поглощения и на присутствие люминесцирующих примесей. Концентрация исследуемых растворов варьировалась от $5 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре Perkin Elmer 554 и UV-1800 Shimadzu. Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре MPF 44 Perkin Elmer и SM2203 Solar с термостатом в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Результаты исследования и их обсуждение

Фенилбензимидазол и его аминокпроизводные в растворителях различной природы и полярности обладают интенсивными полосами поглощения и яркой видимой флуоресценцией. Нижним T-состоянием аминокпроизводных ФБИ является состояние $\pi\pi^*$ - типа с энергией около 21000 см^{-1} . Нижнее S-состояние имеет также $\pi\pi^*$ природу. Во всех исследованных растворителях эти соединения относятся к V типу систематики молекул по относительному положению уровней $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ природы [10]. Аминокпроизводные бензимидазола чувствительны к природе растворителя и кислотности среды [11–13]. Незамещенный ФБИ, а также

ДБИБ обладают интенсивными полосами поглощения с грубой колебательной природой в апротонных растворителях, которая сохраняется также и в этаноле (рис. 1).

В водных растворах колебательная структура полос поглощения и флуоресценции нарушается. Полосы $S_1 - S_0$ переходов ФБИ и ДБИБ имеют более выраженную колебательную структуру, чем полосы $S_0 - S_1$ переходов, что может быть объяснено планаризацией молекул при фотовозбуждении. Согласно [14] частота колебаний ФБИ в S_0 -состоянии 1391 см^{-1} , а в S_1 -состоянии она составляет 922 см^{-1} . Первое возбужденное синглетное состояние формируется из первого локального возбужденного состояния бензимидазольного ядра и конфигурации переноса заряда с фенильного кольца на бензимидазольный цикл, причем доля последнего составляет 25%. Протонирование бензимидазольного цикла усиливает его акцепторные свойства, что должно привести к усилению переноса заряда и изменению природы $S_1 - S_0$ перехода. Если в молекуле ФБИ это $\pi\pi^*$ - переход, то в катионе – переход с переносом заряда [14]. Присоединение протона к имидазольному циклу молекулы ФБИ не оказывает существенного влияния на полосу поглощения. Наблюдается лишь небольшое ее коротковолновое смещение. В водных растворах максимум полосы поглощения ФБИ испытывает гипсохромный сдвиг от 302 до 296 нм, в то время как максимум полосы флуоресценции смещается батохромно от 350 до 355 нм [13]. Спектральные эффекты протонирования аминокпроизводных фенилбензимидазола описаны в [13, 15].

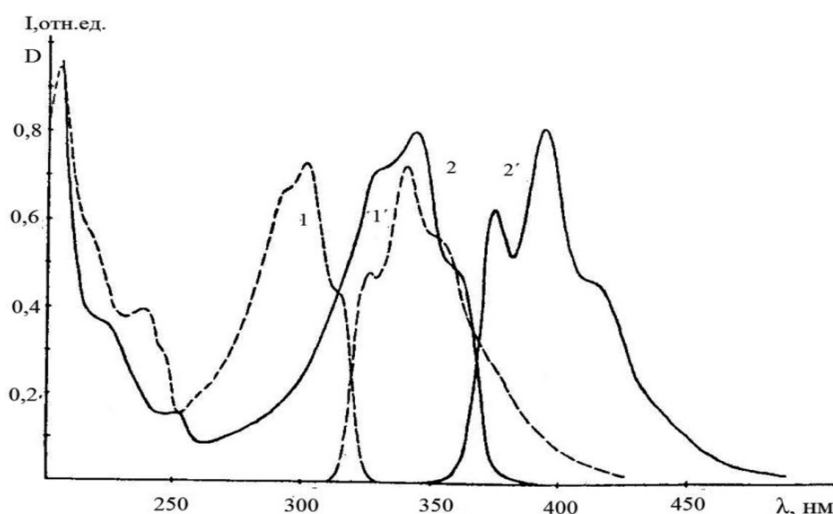
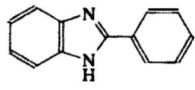
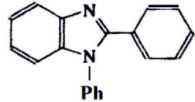
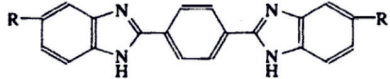
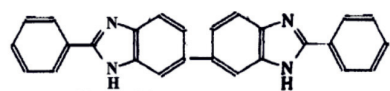
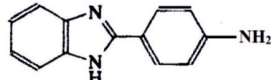
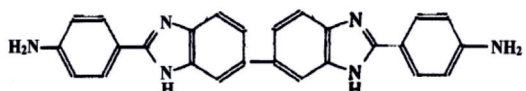
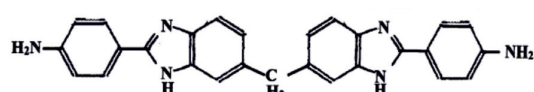
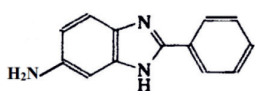
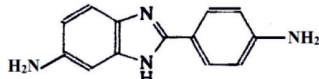
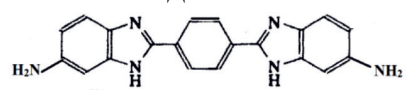
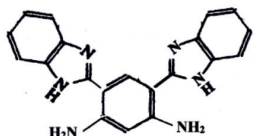


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (1', 2') этанольных растворов ФБИ (1, 1') и ДБИБ (2, 2'). $C_{\text{ФБИ}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{ДБИБ}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Максимумы спектров поглощения и флуоресценции этанольных растворов соединений бензимидазольного ряда

Соединение	$\lambda_{\text{пол.}}, \text{нм}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}, \text{л моль}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{фл.}}, \text{нм}$	$\Delta\nu_{\text{ст.}}, \text{см}^{-1}$
ФБИ 	302* 242	25,3 13,6	342*	3860
ДФБИ 	292	22,9	347	5430
ДБИБ 	342* 251	56,2 9,4	394*	3860
ДФБИМ 	308* 242	49,5 34,9	350*	3900
АФБИ 	316 264	26,0 6,0	375	4980
ДАФБИМ 	322 266	67,0 16,6	378	4600
Бис-АФБИ 	342 270 220	5,3 20,0 55,0	395	3920
ФАБИ 	329 260	18,3 9,6	442	7780
ДАФБИ 	336 279 216	31,0 13,3 31,8	423	6120
ДАБИБ 	374 272 236	45,0 9,0 21,8	520	7510
ДАДБИБ 	362 326 295 262	29,3 31,4 50,3 31,8	420* 405	2930

Примечание. * – полосы с колебательной структурой.

Спектры поглощения и флуоресценции ДБИБ по форме повторяют спектры ФБИ, однако сдвинуты батохромно на 40 нм вследствие увеличения π -системы молекулы. Батохромный сдвиг спектров ДФБИМ относительно невелик и составляет 6 нм. Увеличение вероятности электронных переходов в молекулах ДБИБ и ДФБИМ приводит также к повышению коэффициента молярного погашения. Замена атома водорода на фенильный радикал в молекуле ДФБИ приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения и утрате ее колебательной структуры.

Полосы поглощения и флуоресценции аминокпроизводных ФБИ смещены батохромно относительно полос незамещенного соединения. При пара-аминозамещении в фенильном фрагменте молекулы ФБИ батохромный сдвиг электронных спектров составляет порядка 1300 см^{-1} , в водных растворах и 1500 см^{-1} в этаноле. В случае введения аминокруппы в положение 6 бензимидазольного цикла – 2200 см^{-1} и 2700 см^{-1} соответственно. Наблюдаемые изменения обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей с участием аминокрупп. Поскольку основность аминокруппы бензимидазольного цикла выше [13], то образование водородной связи происходит в первую очередь по этой группе. В результате донорные свойства аминокруппы бензимидазольного цикла в водных растворах выражены слабее, чем в этаноле. В случае введения двух аминокрупп в молекулу ФБИ

величина смещения несколько меньше суммы смещений, вызываемых каждой аминок группой в отдельности, и составляет в молекуле ДАФБИ $2800\text{--}3300\text{ см}^{-1}$.

Полосы поглощения и флуоресценции ДАФБИМ и бис-АФБИ повторяют по форме полосы поглощения и флуоресценции АФБИ (рис. 2), а полосы поглощения и флуоресценции ДАБИБ – полосы ФАБИ, но сдвинуты в более длинноволновую область. В случае ДАФБИМ величина смещения максимумов полос поглощения и флуоресценции по сравнению с АФБИ составляет 3–5 нм, а в случае бис-АФБИ – 28 нм. Полоса $S_0 - S_1$ перехода ДАБИБ расположена на 35 нм длинноволнее соответствующей полосы ФАБИ. Малая величина сдвига полос поглощения и флуоресценции ДАФБИМ по сравнению с АФБИ при существенном увеличении π -системы молекулы обусловлена разобщающим эффектом метиленового мостика на систему сопряженных связей [15].

Спектр поглощения ДАДБИБ имеет сложный характер. Он состоит из четырех хорошо разрешенных полос (рис. 3). Полоса длинноволнового перехода не имеет колебательной структуры и является полосой перехода с переносом заряда. Полосы с максимумами при 295 и 326 нм представляют собой расщепление длинноволновой полосы поглощения АФБИ. Максимумы полос поглощения и флуоресценции этанольных растворов производных ФБИ представлены в таблице.

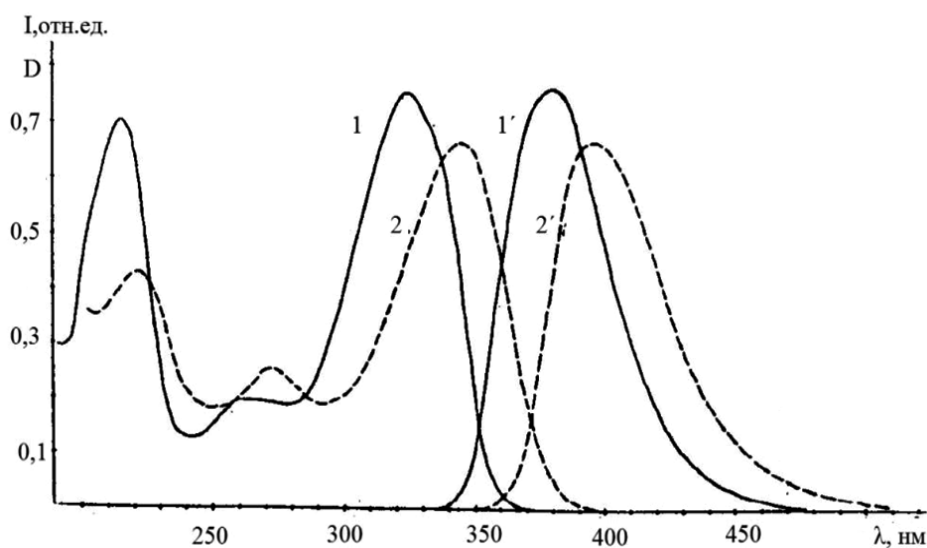


Рис. 2. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (1', 2') этанольных растворов ДАФБИМ (1, 1') и бис-АФБИ (2, 2'). $C_{\text{ФБИ}} = 1,1 \cdot 10^{-5}\text{ М}$; $C_{\text{ДБИБ}} = 1,2 \cdot 10^{-5}\text{ М}$

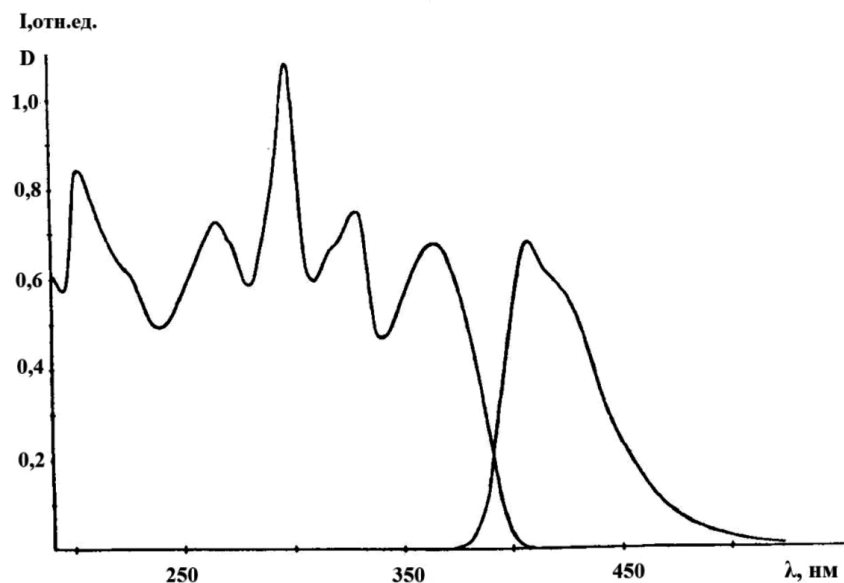


Рис. 3. Спектры поглощения и флуоресценции этанольного раствора ДАДБИ. $C = 2,2 \cdot 10^{-5} M$

Стоксово смещение флуоресценции при пара-аминозамещении в фенильном кольце возрастает по сравнению с незамещенным ФБИ, что указывает на усиление переноса заряда с фенильного кольца на бензимидазольный цикл. По данным квантовохимических расчетов [11], вклад состояния переноса заряда с фенильного кольца на имидазольный цикл в S_1 -состоянии молекулы АФБИ возрастает по сравнению с ФБИ с 25% до 60%. Величина стоксова смещения этанольных растворов АФБИ и ДАФБИМ составляет около 5000 см^{-1} , в то время как $\Delta\nu_{\text{ст}}$ бис-АФБИ на 1000 см^{-1} меньше, и практически не отличается от величины стоксова смещения флуоресценции ФБИ и его производных, не содержащих аминогрупп (таблица).

Введение аминогруппы в бензимидазольный цикл значительно усиливает перенос заряда в молекулах. Величина стоксова смещения молекул с аминогруппой в бензимидазольном цикле составляет $6000\text{--}8000 \text{ см}^{-1}$ [12]. При введении двух аминогрупп – в фенильное кольцо и бензимидазольный цикл стоксово смещение несколько меньше, чем в молекуле ФАБИ. Данный эффект может быть интерпретирован в предположении, что влияния аминогрупп в возбужденном состоянии на дипольный момент в молекуле ДАФБИ противоположны, при этом эффект аминогруппы в бензимидазольном цикле превалирует.

Небольшая величина стоксова сдвига в молекуле ДАДБИ свидетельствует об

образовании внутримолекулярных водородных связей между третичным атомом азота имидазольного цикла и атомами водорода аминогрупп, вследствие чего образование межмолекулярных водородных связей затруднено.

Выводы

Спектры поглощения и флуоресценции производных фенилбензимидазола, не содержащих аминогрупп, имеют грубую колебательную структуру. Введение аминогрупп в молекулу приводит к усилению переноса заряда в молекуле, батохромному сдвигу полос поглощения и флуоресценции и увеличению стоксова смещения флуоресценции. Образование межмолекулярных водородных связей между аминогруппами производных фенилбензимидазола и молекулами растворителя уменьшает стоксово смещение флуоресценции.

Список литературы

1. Islamoglu F., Erdogan N., Mentese E. Determination of biological activities and pK_a at drug active substance in some bisbenzimidazoles derivatives. *Heterocyclic Letters*. 2016. Vol. 6. No. 3. P. 361–369.
2. Мамедов В.А., Муртазина А.М. Реакции рециклизации, протекающие с образованием бензимидазолов // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 5. С. 419–442.
3. Tonelli M., Simone M., Tasso B., Novelli F., Boirdo V., Sparatore F., Paglieetti G., Pricl S., Giliberti G., Blois S., Ibba C., Sanna G., Loddo R., La Colla P. Antiviral activity of benzimidazole derivatives. II A Antiviral activity of 2-phenylbenzimidazole derivatives. *Bioorg. Med. Chem.* 2010. Vol. 18. P. 2937–2953. DOI: 10.1016/j.bmc.2010.02.037.

4. Gopi A., Roopashree B., Devaraju K.S., Gayathri V. Syntheses, characterizations, and antimicrobial activities of binuclear ruthenium (III) complexes containing 2-substituted benzimidazole derivatives. *Journal of coordination Chem.* 2012. Vol. 65. No. 22. P. 4023–4040. DOI: 10.1080/00958972.2012.731050.
5. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна. Изд. 16, 2016. 1216 с.
6. Zheng S.F., Lu J., Li W., Qin Y.M., Yan D.P., Evans D.G., Duan X. The 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonate/layered double hydroxide co-intercalation composite and its luminescence response to nucleotides. *Journal of Materials Chemistry C.* 2014. Vol. 2. No. 26. P. 5161–5167. DOI: 10.1039/c4tc00755g.
7. Li J., Liang F., Zhao Y., Liu X.Y., Fan J., Liao L.S. Highly phosphorescent cyclometalated platinum (II) complexes based on 2-phenylbenzimidazole-containing ligands. *Journal of Materials Chemistry C.* 2017. Vol. 5. No. 25. P. 6202–6209. DOI: 10.1039/c7tc01369h.
8. Tang L.J., Cai M.J., Zhou P., Zhao J., Huang Z.L., Zhong K.L., Hou S.H., Bian Y.J. Relay recognition by modulating ESIPT: A phenylbenzimidazole derived sensor for highly selective ratiometric fluorescent recognition of Zn^{2+} and S^{2-} in water. *Journal of luminescence.* 2014. Vol. 147. P. 179–183. DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.11.024.
9. Антипов Ю.В., Кульков А.А., Пименов Н.В. Полимерные композиционные материалы. Технологии и применение // *Высокомолекулярные соединения. Серия С.* 2016. Т. 58. № 1. С. 29–41.
10. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971. 216 с.
11. Mishra A.K., Dogra S.K. Effect of Solvents and pH on the Spectral Behavior of 2-(p-aminophenyl)benzimidazole. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1985. Vol. 58. No. 12. P. 3587–3592.
12. Нурмухаметов Р.Н., Семенова Л.И., Некрасова Л.П., Барашков Н.Н. Спектры поглощения и флуоресценции молекулярной и протонированных форм 6,4'-диамино-2-фенилбензимидазола // *Журн. физ. химии.* 1988. Т. 62. № 1. С. 82–87.
13. Некрасова Л.П., Нурмухаметов Р.Н., Шапиро И.О. Константы ионизации и электронные спектры кислотно-основных форм аминопроизводных фенилбензимидазола // *Журн. физ. химии.* 1988. Т. 62. № 1. С. 88–93.
14. Mishra A.K., Dogra S.K. Effect of solvents and pH on the absorption and fluorescence spectra of 2-phenylbenzimidazole. *Spectrochim. Acta.* 1983. Vol. 39A. No. 7. P. 609–611.
15. Некрасова Л.П. Кислотно-основные свойства и спектральные эффекты протонирования диаминов бисбензимидазольного ряда // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* 2017. № 8–2. С. 231–236.