

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ Л.Я.КАРПОВА

На правах рукописи.

УДК 535.37 : 543.4

НЕКРАСОВА Лариса Петровна


КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННЫЕ
СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СОЕДИНЕНИЙ
ФЕНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛЬНОГО РЯДА

02.00.04 - физическая химия

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1991





АВ 30.298

Работа выполнена в Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательском физико-химическом институте имени Л.Я. Карпова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
НУРМУХАМЕТОВ Равиль Нурланович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
ШАБЛЫГИН Марат Васильевич

кандидат химических наук
КОТОВ Борис Валентинович

Ведущая организация: Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова

Защита состоится "11" мая 1998 г. в 11 час.
на заседании специализированного совета Д-138.02.01 при научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова по адресу: 103064, Москва, ул. Обуха, д. 10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан "28" июня 1998 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук

Андропова А.В.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность. Одной из основных проблем современной физической химии является установление связи между строением вещества и его свойствами. Важным этапом в решении этой проблемы явилась разработанная в НИИХИ им. Л.Я. Карпова систематика молекул, согласно которой спектрально-люминесцентные свойства молекул определяются относительным расположением уровней синглетных и триплетных состояний разной орбитальной природы.

Настоящая работа посвящена изучению спектров поглощения и люминесценции amino- и бензоиламинопроизводных фенилбензимидазола. В отличие от работ, ранее выполненных в лаборатории молекулярной спектроскопии НИИХИ им. Л.Я. Карпова, исследования не были ограничены молекулярной формой, но также распространены и на различные катионные формы этих соединений. Кроме того, были изучены не только спектрально-люминесцентные, но и кислотно-основные свойства производных фенилбензимидазола, что было продиктовано спецификой объектов изучения.

Выбор в качестве объектов исследования производных фенилбензимидазола определился тем, что диаминны этого ряда составляют группу практически важных мономеров для получения жесткоцепных полиамидов. Такие полимеры обладают комплексом уникальных свойств и успешно выдерживают экстремальные условия эксплуатации.

В связи с тем, что в основе получения полиамидов лежит реакция поликонденсации, протекающая с выделением соляной кислоты, необходимым является изучение способности к протонированию мономеров и полимеров в различных средах, определение центров протонирования в зависимости от строения молекул. Знание этих закономерностей позволяет прогнозировать оптимальные условия процесса, структуру образующегося полимера, а также возможность его модификации различными структурными фрагментами.

Полиамиды на основе диаминов фенилбензимидазольного ряда содержат хромофорную бензимидазольную группу, которая характеризуется интенсивной полосой поглощения в области ближнего ультрафиолета и способностью флуоресцировать. Поэтому, перспективными методами исследо-



вания таких полимеров могли бы стать спектрофотометрия и люминесцентная спектроскопия. Однако, спектрально-люминесцентные свойства полиамидов до настоящего времени практически не изучены. Одной из причин этого явилось отсутствие исследований физико-химических свойств мономеров и низкомолекулярных модельных соединений.

Цель работы состояла в изучении кислотно-основных свойств, спектров поглощения и флуоресценции, а также фотохимической устойчивости моно- и дизамещенных amino- и бензоиламинофенилбензимидазолов и более сложных соединений этого ряда.

В задачи входило:

- определение констант ионизации в основном и синглетном возбужденном состояниях;
- получение спектральных характеристик поглощения и люминесценции молекулярных и катионных форм этих соединений;
- рассмотрение связи между строением и электронными спектрами изученных молекулярных систем;
- изучение фотохимических свойств фенилбензимидазола и его производных.

Научная новизна. Впервые определены электронные спектры поглощения и флуоресценции и рассчитаны ступенчатые константы ионизации молекулярных и катионных форм ряда производных фенилбензимидазола. Определен порядок протонирования диаминофенилбензимидазола в основном и синглетном возбужденном состояниях. Показано, что кислые растворы диаминофенилбензимидазола обладают необычной флуоресценцией, состоящей из трех полос и простирающейся в спектральном диапазоне от 300 до 650 нм. Установлено, что замена аминогрупп на бензоиламиногруппы в молекуле фенилбензимидазола мало сказывается на поглощении соединений, однако, качественно изменяет их люминесценцию. Выяснено, что длинноволновое свечение, наблюдавшееся для пленок полиамидбензимидазола обусловлено протонированными концевыми группами. Впервые исследованы фотохимические свойства фенилбензимидазола и его производных. Установлено, что фотоустойчивость падает в ряду полиамидбензимидазол > диаминобензоилфенилбензимидазол > диаминобензимидазол. Найдено, что УФ-облучение фенилбензимидазола и его аминопроизводных приводит к раскрытию имидазольного цикла. Введение заместителей в положение 1 молекулы фенилбензимидазола замедляет фотопревращение молекулы, а в случае 1,2-дифенилбензимидазола приводит к образованию циклического фотопродукта.

Практическая значимость. Аминопроизводные фенилбензимидазола могут быть рекомендованы в качестве кислотно-основных флуоресцентных индикаторов, а также в качестве зондов для обнаружения следовых концентраций сильных кислот. На основании данных об электронных спектрах поглощения и флуоресценции молекулярной и катионных форм

диаминофенилбензимидазола могут быть разработаны высокочувствительные методы контроля процесса синтеза полимера и качества конечного продукта.

На защиту выносятся следующие положения:

- данные о спектрах поглощения и флуоресценции молекулярных и катионных форм amino- и бензоиламинопроизводных фенилбензимидазола;
- результаты определения констант ионизации этих соединений в основном и синглетном возбужденном состояниях;
- эффекты изменения флуоресценции кислых растворов аминапроизводных фенилбензимидазола, обусловленные фотопереносом протона;
- данные о фотохимических свойствах некоторых производных фенилбензимидазола.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на 111 Всесоюзной конференции молодых ученых по физической химии, Москва, 1986г.; на У Всесоюзной конференции "Органические люминофоры и их применение в народном хозяйстве", Харьков, 1987г.; на У Всесоюзном совещании по процессам фотопереноса электрона и протона, Звенигород, 1988г.; на Ежегодных научных конференциях НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва, 1987, 1988гг.

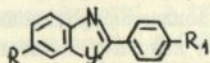
Публикации результатов исследования. По материалам диссертации опубликовано шесть работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов. Объем диссертационной работы составляет **155** страниц машинописного текста, включая 35 рисунков, 14 таблиц и библиографию из **168** наименований.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, формулируются цель работы и основные поставленные задачи. Первая глава содержит литературный обзор, в котором кратко рассмотрены: влияние растворителя на электронные спектры поглощения и флуоресценции, спектральные эффекты протонирования и депротонирования ароматических молекул в основном электронном состоянии, кислотно-основные равновесия в основном и возбужденном электронных состояниях и методы определения pK_a . Во второй главе изложены методики проведения спектральных и потенциометрических измерений, приведены методы расчета констант ионизации и коэффициентов молярного погашения кислотно-основных форм исследованных соединений. В третьей, четвертой и пятой главах изложены результаты эксперимента и их обсуждение. В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования были выбраны соединения фенилбензимидазольного ряда, структурные формулы которых приведены ниже:

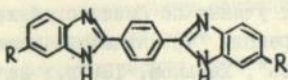


$Y = NH$; $R = R_1 = H$ /ФБИ/; $Y = NH$; $R = NH_2$; $R_1 = H$ /ФАБИ/;

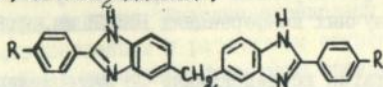
$Y = NH$; $R = H$; $R_1 = NH_2$ /АФБИ/; $Y = NH$; $R = R_1 = NH_2$ /ДАФБИ/;

$Y = NH$; $R = H$; $R_1 = NHCORh$ /БАФБИ/; $Y = NH$; $R = R_1 = NHCORh$ /ДБАФБИ/;

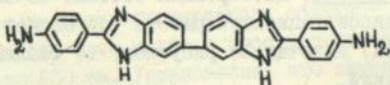
$Y = O$; $R = R_1 = NH_2$ /ДАФБО/; $Y = Ph$; $R = R_1 = H$ /ДФБИ/;



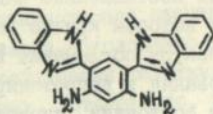
$R = H$ /ДБИЕ/; $R = NH_2$ /ДАБИЕ/;



$R = H$ /ДФБИМ/; $R = NH_2$ /ДАФБИМ/;



бис-АФБИ



ДАДБИЕ

Исследование абсорбционных и люминесцентных свойств проводилось в разбавленных растворах. В этих условиях наблюдалось подчинение закону Бугера-Ламберта-Бера. Поскольку исследованные соединения легко образуют катионные формы, измеряемые спектры поглощения и флуоресценции представляют собой, как правило, спектры сложных смесей нескольких равновесных частиц. Необходимо было определить электронные спектры индивидуальных кислотно-основных форм. С этой целью для водных растворов аминопроводных ФБИ были получены зависимости оптической плотности от pH растворов и определены области доминирующего существования равновесных частиц. Спектры поглощения молекулярных и полностью протонированных форм исследованных соединений были

определены непосредственно спектрофотометрированием соответствующих растворов. Частично протонированные формы аминопроизводных ФБИ, за исключением АФБИ, присутствовали в растворе только в смеси с другими равновесными частицами, поэтому их спектры поглощения были рассчитаны с учетом полученных значений pK_a . Спектры флуоресценции измеряли при pH максимального выхода равновесной частицы, выбирая оптимальную длину волны возбуждения.

Константы ионизации исследуемых соединений определяли спектрофотометрическим методом. Из полученных зависимостей D от pH следует, что для всех исследуемых соединений, кроме АФБИ, стандартная методика определения pK_a непригодна. Для определения констант ионизации аминопроизводных ФБИ и ФБО потребовалось решение систем линейных уравнений различного вида, которые были получены путем совместного использования закона сохранения массы, закона действующих масс и закона Бугера-Ламберта-Бера.

Смешанные константы ионизации исследованных соединений определяли совокупно с коэффициентами молярного погашения равновесных частиц. В тех случаях, когда можно было учитывать лишь одну ступень ионизации, а остальными равновесиями можно было пренебречь были использованы системы уравнений вида:

$$A h_i [\alpha_j^{-1} \epsilon_{\text{ВН}_j}] - D_i h_i [\alpha_j^{-1}] = D_i - A \epsilon_{\text{ВН}_{j-1}} \quad (1)$$

$$A h_i^{-1} [\alpha_j \epsilon_{\text{ВН}_{j-1}}] - D_i h_i^{-1} [\alpha_j] = D_i - A \epsilon_{\text{ВН}_j} \quad (2)$$

Если же интервал кислотности, в котором реализуется одна ступень протолитического равновесия был узок и требовалось учесть две ступени ионизации, то применялись уравнения:

$$\alpha_{j-1}^{-1} h_i [\epsilon_{\text{ВН}_{j-1}}] + (D_{\text{ВН}_j} h_i^2 \alpha_{j-1}^{-1} - D_i h_i^2 \alpha_{j-1}^{-1}) [\alpha_{j-1}^{-1}] = D_i + D_i h_i \alpha_{j-1}^{-1} - D_{\text{ВН}_{j-2}} \quad (3)$$

$$h_i [\epsilon_{\text{ВН}_{j-1}} \alpha_{j-1}^{-1}] + (D_{\text{ВН}_j} h_i^2 \alpha_{j-1}^{-1} - D_i h_i - D_i h_i^2 \alpha_{j-1}^{-1}) [\alpha_{j-1}^{-1}] = D_i - D_{\text{ВН}_{j-2}} \quad (4)$$

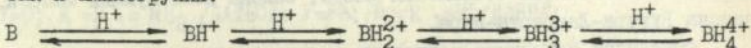
где j - число протонов, присоединенных к основанию, K_j - j -я ступенчатая константа ионизации сопряженной кислоты ВН_j^+ ; h_i - активность водородных ионов i -го раствора, D_i - его оптическая плотность, A -

исходная концентрация исследуемого соединения, $\epsilon_{\text{ВН}_j}$ и $\epsilon_{\text{ВН}_{j-1}}$ - коэффициенты молярного поглощения ($j-1$) -протонированного основания и его сопряженной кислоты, $D_{\text{ВН}_j}$, $D_{\text{ВН}_{j-1}}$, $D_{\text{ВН}_{j-2}}$ -оптические плотности растворов, содержащих только индивидуальные формы исследуемых соединений. Искомые величины приведены в квадратных скобках.

Вид системы уравнений для расчета K_a выбирали на основании определения числа компонентов в растворе путем анализа матрицы оптических плотностей по методу Уоллеса-Каца. Термодинамические величины pK_a^T вычисляли по уравнению Дебая-Хюккеля.

Кислотно-основные свойства производных фенилбензимидазола.

На основании данных о спектрах поглощения и флуоресценции установлено, что аминопроизводные ФБИ в пределах шкалы рН образуют от 2 до 4 катионных форм, причем протонируются как имидазольные циклы, так и аминогруппы:



В этих условиях бензоиламинопроизводные способны присоединить лишь один протон по третичному атому азота бензимидазольного цикла. Бензоиламиногруппы протонируются только в сильнокислой среде.

Термодинамические значения pK_a^T аминопроизводных ФБИ в водных растворах представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Константы ионизации аминопроизводных фенилбензимидазола в водных растворах (20°C).

| Соединение | pK_a^T гетероцикла | pK_a^T аминогрупп | |
|------------|----------------------|---------------------|-------------------|
| | | гетероцикла | фенильного кольца |
| ФБИ | 5,23* | - | - |
| ФАБИ | 5,84 | 3,00 | - |
| АФБИ | 5,94 | - | 1,36 |
| ДАФБИ | 6,43 | 3,12 | 1,02 |
| ДАФБО | 0,5 | 4,73 | 2,22 |
| ДАБИБ | | 3,99; 1,84 | - |
| ДАФБИМ | | - | 2,03; 0,88 |

*Литературные данные; погрешность определения pK_a^T ДАБИБ и ДАФБИМ 0,04-0,14; pK_a^T гетероцикла ДАФБО 0,3; все остальные значения определены с точностью 0,02- 0,04.

Введение аминогрупп в молекулу ФБИ приводит к значительному повышению основности, что следует связать с увеличением электронной плотности на третичном атоме азота бензимидазольного цикла. Влияние аминогрупп фенильного фрагмента и бензимидазольного цикла на основность имидазольного цикла в молекуле ДАФБИ примерно аддитивно. Как видно из ТАБЛ.1, аминогруппа бензимидазольного цикла заметно сильнее по своей протонакцепторной способности, чем аминогруппа фенильного кольца. Это обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что вторым центром протонирования в молекуле ДАФБИ является аминогруппа бензимидазольного цикла, что также подтверждается спектральными исследованиями. Близкие значения pK_a^T NH_2 -группы бензимидазольного цикла в 5-аминобензимидазоле (3,07), ФАБИ и ДАФБИ (табл.1) свидетельствуют о незначительном влиянии фенильного фрагмента на основность аминогруппы бензимидазольного цикла.

Замена NH -группы в гетероцикле на кислородный мостик изменяет порядок протонирования в молекуле ДАФБО (бензоксазольный цикл протонируется в последнюю очередь). Основность аминогрупп в молекуле ДАФБО на 1,6 -1,2 порядка выше, чем в молекуле ДАФБИ, что связано с более слабыми акцепторными свойствами оксазольного цикла по сравнению с протонированным имидазольным циклом.

Значения pK_a^T бензимидазольных циклов симметричных диаминов ДАБИВ и ДАБИМ не удалось определить из-за схожести спектров моно- и дипротонированной форм и их плохой растворимости. Более близкие значения pK_a^T аминогрупп фенильных колец в ДАБИМ свидетельствуют о разобщающем действии метиленового мостика на π -систему молекулы.

Поскольку бензоиламинопроизводные ФБИ в воде нерастворимы, были определены значения pK_a БАФБИ и ДАФБИ в этаноле. Полученные значения 4,75 для ДАФБИ и 4,5 для БАФБИ свидетельствуют о том, что замена аминогруппы на бензоиламиногруппу незначительно уменьшает основность третичного атома азота бензимидазольного цикла.

Электронные спектры поглощения и флуоресценции молекулярных и катионных форм производных фенилбензимидазола. Аминопроизводные ФБИ в растворителях различной природы и полярности обладают интенсивными полосами поглощения и яркой видимой флуоресценцией. Нижним T-состоянием этих молекул является состояние $\pi\pi^*$ -типа с энергией около 21000см^{-1} . Нижнее S-состояние имеет также $\pi\pi^*$ природу. Во всех исследованных растворителях эти соединения относятся к U типу систематики молекул по относительному положению S и T уровней $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ природы. В табл. 2 приведены данные о спектрах поглощения и флуоресценции этанольных растворов аминопроизводных ФБИ.

Таблица 2.

Максимумы полос в спектрах поглощения и флуоресценции
этанольных растворов производных фенилбензимидазола.

| Соединение | $\lambda_{\text{погл. макс.}}$ | $\epsilon_{\text{макс.}} \cdot 10^{-3}$ | $\lambda_{\text{фл. макс.}}$ | $\Delta\nu_{\text{ст.}}$ | $\epsilon_s \cdot 10^{-3}$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|--------------------------------|---|------------------------------|--------------------------|----------------------------|-------|------|------|------|------|------|-----|------|--------|------|------|------|------|------|-----|------|----------|------|------|------|------|------|------|------|----------|------|------|------|------|------|------|------|----------|-----|------|------|------|------|------|------|----------|-----|------|------|------|------|--------|------|-------|-----|------|------|------|------|--------|------|-------|-----|------|------|------|------|--------|------|------|--------|--------|------|------|------|----------------------|------|------|--------|-----|------|-----|------|----------------------|-----|------|--------|---|------|-----|------|----------------------|--|
| ФБИ | 302* | 25,3 | 342* | 3860 | 31,3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 242 | 13,6 | | | | АФБИ | 316 | 26,0 | 375 | 4980 | 28,8 | 264 | 6,0 | ФАБИ | 329 | 18,3 | 442 | 7780 | 25,5 | 260 | 9,6 | ДАФБИ | 336 | 31,0 | 423 | 6120 | 26,9 | 279 | 13,3 | ДФБИМ | 308* | 49,5 | 350* | 3900 | 30,5 | 322 | 67,0 | ДАФБИМ | 266 | 16,6 | 378 | 4600 | 28,5 | 342 | 53,0 | Оис-АФБИ | 270 | 20,0 | 395 | 3920 | 27,0 | 342* | 56,2 | ДБИБ | 251 | 9,4 | 394* | 3860 | 27,3 | 374 | 45,0 | ДАБИБ | 272 | 9,0 | 520 | 7510 | 22,9 | 236 | 21,8 | 362 | 29,3 | ДАДБИБ | 326 | 31,4 | 405 | 2930 | 25,5 | 295 | 50,3 | 262 | 31,8 | 321 | 38,0 | БАФБИ | 256 | 10,3 | н. фл. | - | 28,0 | 345 | 47,0 | ДБАФБИ ¹⁾ | |
| АФБИ | 316 | 26,0 | 375 | 4980 | 28,8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 264 | 6,0 | | | | ФАБИ | 329 | 18,3 | 442 | 7780 | 25,5 | 260 | 9,6 | ДАФБИ | 336 | 31,0 | 423 | 6120 | 26,9 | 279 | 13,3 | ДФБИМ | 308* | 49,5 | 350* | 3900 | 30,5 | 322 | 67,0 | ДАФБИМ | 266 | 16,6 | 378 | 4600 | 28,5 | 342 | 53,0 | Оис-АФБИ | 270 | 20,0 | 395 | 3920 | 27,0 | 342* | 56,2 | ДБИБ | 251 | 9,4 | 394* | 3860 | 27,3 | 374 | 45,0 | ДАБИБ | 272 | 9,0 | 520 | 7510 | 22,9 | 236 | 21,8 | | 362 | 29,3 | | | | ДАДБИБ | 326 | 31,4 | 405 | | 2930 | 25,5 | | | | 295 | 50,3 | 262 | 31,8 | 321 | 38,0 | БАФБИ | 256 | 10,3 | н. фл. | - | 28,0 | 345 | 47,0 | ДБАФБИ ¹⁾ | |
| ФАБИ | 329 | 18,3 | 442 | 7780 | 25,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 260 | 9,6 | | | | ДАФБИ | 336 | 31,0 | 423 | 6120 | 26,9 | 279 | 13,3 | ДФБИМ | 308* | 49,5 | 350* | 3900 | 30,5 | 322 | 67,0 | ДАФБИМ | 266 | 16,6 | 378 | 4600 | 28,5 | 342 | 53,0 | Оис-АФБИ | 270 | 20,0 | 395 | 3920 | 27,0 | 342* | 56,2 | ДБИБ | 251 | 9,4 | 394* | 3860 | 27,3 | 374 | 45,0 | ДАБИБ | 272 | 9,0 | 520 | 7510 | 22,9 | 236 | 21,8 | | 362 | 29,3 | | | | ДАДБИБ | 326 | 31,4 | 405 | 2930 | 25,5 | 295 | 50,3 | | 262 | 31,8 | | 321 | | | 38,0 | БАФБИ | 256 | 10,3 | н. фл. | - | 28,0 | 345 | 47,0 | ДБАФБИ ¹⁾ | | | н. фл. | - | 27,0 | | | | |
| ДАФБИ | 336 | 31,0 | 423 | 6120 | 26,9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 279 | 13,3 | | | | ДФБИМ | 308* | 49,5 | 350* | 3900 | 30,5 | 322 | 67,0 | ДАФБИМ | 266 | 16,6 | 378 | 4600 | 28,5 | 342 | 53,0 | Оис-АФБИ | 270 | 20,0 | 395 | 3920 | 27,0 | 342* | 56,2 | ДБИБ | 251 | 9,4 | 394* | 3860 | 27,3 | 374 | 45,0 | ДАБИБ | 272 | 9,0 | 520 | 7510 | 22,9 | 236 | 21,8 | | 362 | 29,3 | | | | ДАДБИБ | 326 | 31,4 | 405 | 2930 | 25,5 | 295 | 50,3 | | 262 | 31,8 | | | | 321 | 38,0 | БАФБИ | 256 | 10,3 | н. фл. | - | 28,0 | 345 | 47,0 | ДБАФБИ ¹⁾ | | | н. фл. | - | 27,0 | | | | | | | | | | | | |
| ДФБИМ | 308* | 49,5 | 350* | 3900 | 30,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 322 | 67,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ДАФБИМ | 266 | 16,6 | 378 | 4600 | 28,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 342 | 53,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Оис-АФБИ | 270 | 20,0 | 395 | 3920 | 27,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 342* | 56,2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ДБИБ | 251 | 9,4 | 394* | 3860 | 27,3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 374 | 45,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ДАБИБ | 272 | 9,0 | 520 | 7510 | 22,9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 236 | 21,8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 362 | 29,3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ДАДБИБ | 326 | 31,4 | 405 | 2930 | 25,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 295 | 50,3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 262 | 31,8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 321 | 38,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| БАФБИ | 256 | 10,3 | н. фл. | - | 28,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 345 | 47,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ДБАФБИ ¹⁾ | | | н. фл. | - | 27,0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

* Полосы с колебательной структурой, ¹⁾ - в N-метилпирролидоне.

Длинноволновые полосы поглощения и полосы флуоресценции аминокпроизводных ФБИ батохромно смещены относительно полос незамещенного соединения. При введении аминогруппы в бензимидазольный цикл эффект смещения полос сильнее, чем при аминозамещении в фенильном кольце. В случае диаминозамещения величина смещения несколько меньше суммы смещений, вызываемых каждой аминогруппой в отдельности. Стоксово смещение флуоресценции при аминозамещении возрастает, что служит указанием на усиление ϵ, σ^* -взаимодействия и заметное увеличение состояния переноса заряда в S_1 -состоянии. Этот эффект выражен значительно сильнее для соединений с аминогруппой в бензимидазольном цикле. При введении аминогрупп и в бензимидазольный цикл и в фенильное кольцо /ДАФБИ/ стоксово смещение меньше, чем для ФАБИ, что может быть объяснено противоположным влиянием аминогрупп на дипольный момент возбужденной молекулы.

Положение полос поглощения и флуоресценции аминокпроизводных ФБИ чувствительно к природе растворителя. В апротонных растворителях наблюдается тенденция батохромного смещения полос при переходе к более полярным растворителям. В гидроксилсодержащих растворителях происходит гипсохромное смещение полос при увеличении полярности растворителя. На полосы флуоресценции растворитель оказывает действие противоположное наблюдаемому для полос поглощения /рис.1/.

Полученные экспериментальные данные о смещении полос поглощения и флуоресценции не могут быть интерпретированы в рамках теории, учитывающей лишь универсальные взаимодействия. Важную роль в спектральных эффектах растворителей играют специфические взаимодействия.

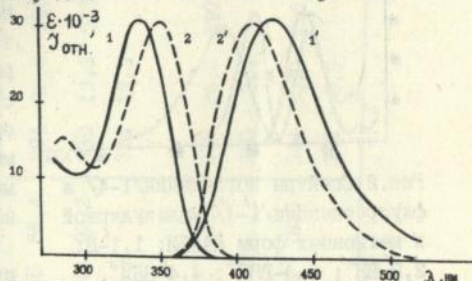


Рис.1 Спектры поглощения /1,2/ и флуоресценции /1',2'/ растворов ДАФБИ в этаноле /1,1' и N-МП /2,2'/.

Электронные спектры протонированных форм аминокпроизводных ФБИ, в отличие от незамещенного соединения, сильно отличаются от спектров молекулярных форм, а также между собой. Все катионные формы аминокпроизводных ФБИ являются флуоресцирующими. Спектры поглощения и флуоресценции монокатионов исследованных соединений смещены в длинноволновую область по сравнению со спектрами их молекулярных форм /табл.3/. Стоксово смещение монокатионов ФАБИ и ДАФБИ возрастает

тает по сравнению с нейтральными формами этих соединений, что свидетельствует о более значительном изменении дипольного момента при возбуждении. Стоксов сдвиг монокатиона АФБИ, напротив, несколько меньше, чем у молекулярной формы. Уменьшение энергии $S_0 - S_1$ -перехода при монопротонировании аминопроизводных ФБИ составляет в среднем 2000 см^{-1} .

Спектр поглощения дикатиона ДАФБИ смещен батохромно по отношению к спектру поглощения молекулярной формы и гипсохромно по отношению к спектру монокатиона /рис.2/. Стоксово смещение дикатиона ДАФБИ существенно меньше, чем $\Delta\nu_{\text{ст}}$ монокатиона. Полосы поглощения и флуоресценции дикатионов ФАБИ и АФБИ сходны между собой, а также с полосами трикатиона ДАФБИ и монокатиона ФБИ. Электронные спектры полностью протонированных форм аминопроизводных ФБИ лежат в более коротковолновой области по сравнению со спектрами их молекулярных

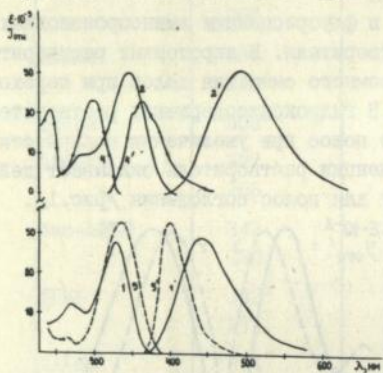


Рис.2 Спектры поглощения/1-4/ и флуоресценции/1'-4'/ молекулярной и катионных форм ДАФБИ: 1, 1'-В; 2, 2'-ВН⁺; 3, 3'-ВН₂²⁺; 4, 4'-ВН₃³⁺.

форм. Это связано с тем, что протонирование аминогрупп приводит к связыванию электронов неподеленных пар атомов азота и выключению их из π, π^* -сопряжения. Полосы поглощения индивидуальных форм некоторых аминопроизводных ФБИ имеют грубую колебательную структуру /рис.3/. Спектры второй производной свидетельствуют о том, что эта структура обусловлена вибранными переходами. Частота 1550 см^{-1} , наблюдаемая в этих спектрах обусловлена колебаниями связи $-C=N-$. Замена аминогрупп на бензоиламиногруппы не оказывает существенного влияния на поглощение /табл.2/. Наблюдается небольшое смещение максимумов поглощения и увеличение коэффициентов экстинкции примерно в 1,5 раза. Увеличение интенсивности полос поглощения по сравнению с соответствующими аминами ФБИ может быть объяснено более плоским строением бензоиламиногрупп по сравнению с аминогруппами. При комнатной температуре бензоиламинопроизводные ФБИ не флуоресцируют. Отсутствие флуоресценции у этих соединений связано с увеличением вероятности интеркомбинационной конверсии ввиду наличия близкого по энергии к S_1 -состоянию $T_{1,2}^*$ -состояния с энергией $28000-30000 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 3.

Максимумы полос поглощения / λ , нм/, флуоресценции / $\lambda_{\text{фл.}}$, нм/ и стоксово смещение флуоресценции / $\Delta\nu$ ст., см⁻¹/ молекулярных и катионных форм ФБИ и его аминопроизводных.

| Соединение | $\lambda; \epsilon_{\text{макс.}} \cdot 10^{-3}; \lambda_{\text{фл.}}; \Delta\nu \text{ ст.} \cdot 10^{-2}$ | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|---|------|-----|------|-----------------|------|-----|-------|-------------------------------|------|-----|------|-------------------------------|------|-----|------|
| | B | | | | BH ⁺ | | | | BH ₂ ²⁺ | | | | BH ₃ ³⁺ | | | |
| ФБИ | 302 | 21,3 | 350 | 55,4 | 294 | 22,6 | 355 | 58,4 | | | | | | | | |
| ФАБИ | 323 | 18,4 | 460 | 92,2 | 330 | 13,3 | 515 | 108,8 | 294 | 25,0 | 340 | 46,0 | | | | |
| | 254 | 10,3 | | | 314 | 12,3 | | | 242 | 20,1 | | | | | | |
| | 227 | 18,4 | | | | | | | | | | | | | | |
| АФБИ | 314 | 26,5 | 380 | 55,3 | 332 | 26,0 | 397 | 49,3 | 296 | 17,9 | 375 | 71,1 | | | | |
| | 257 | 6,6 | | | 260 | 3,4 | | | 242 | 12,9 | | | | | | |
| ДАФБИ | 330 | 28,5 | 445 | 78,3 | 344 | 30,0 | 495 | 88,7 | 336 | 33,0 | 403 | 49,5 | 296 | 23,3 | 347 | 45,6 |
| | 270 | 12,8 | | | 285 | 9,9 | | | 262 | 4,2 | | | 242 | 18,8 | | |

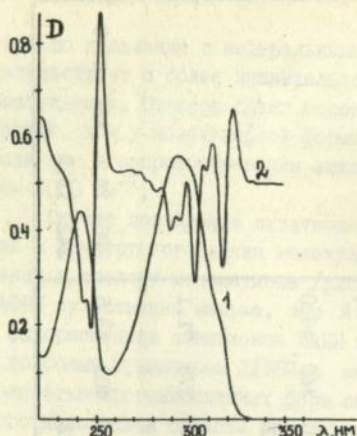
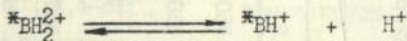


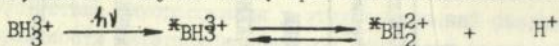
Рис.3 Спектры поглощения/1/ и второй производной/2/ водного раствора дикатиона ФАБИ.

Монопротонирование бензоиламинопроизводных сопровождается bathochromic сдвигом полос поглощения. Причина уменьшения энергии S_0-S_1 -перехода под действием кислоты та же, что и в случае аминопроизводных. Она связана с протонированием имидазольного цикла по пиридиновому атому азота. Монокатионы бензоиламинопроизводных ФБИ являются флуоресцирующими. Появление флуоресценции у них обусловлено повышением энергии T_{exc} состояния при протонировании.

Изменения флуоресценции в кислых растворах аминопроизводных ФБИ, обусловленные фотопереносом протона. Спектры флуоресценции моно- и диаминопроизводных ФБИ были изучены в растворах с различной кислотностью. Оказалось, что при определенных значениях H_0 для всех соединений наблюдается аномально смещенная флуоресценция. В растворах ФАБИ при $pH < 1$ в основном состоянии равновесие полностью смещено в сторону дикатиона. В то же время, спектр флуоресценции таких растворов состоит из двух полос /рис.4/. Помимо полосы 340 нм, испускаемой возбужденным дикатионом, имеется полоса с максимумом при 515 нм, которая совпадает с полосой флуоресценции монокатиона. Наличие такого испускания у растворов с $pH < 1$ и $H_0 > -7$ означает, что в электронновозбужденном состоянии имеет место адиабатическая фотопротолитическая диссоциация:



Спектр флуоресценции ДАФБИ при $H_0 0 + -8$, в котором это соединение находится в виде трикатиона имеет сложный вид. Он состоит из трех полос с максимумами при 347, 403 и 525 нм /рис.5/. Полоса с максимумом при 347 нм принадлежит трикатиону, полоса с $\lambda_{\text{макс.}} = 403$ нм совпадает с полосой испускания дикатиона. Ее появление обусловлено, как и в случае ФАБИ, протеканием адиабатической реакции:



С увеличением кислотности среды интенсивность полосы испускания 403 нм падает, а интенсивность полосы 347 нм возрастает. При $H_0 < -8$ в испускании наблюдается лишь полоса 347 нм. Полоса 525 нм ведет себя при изменении кислотности среды также как полоса 403 нм. Ее происхождение также связано с фотопротолитическими процессами. Но эта полоса не совпадает ни с полосой испускания мнокатиона, ни с полосой молекулярной формы.

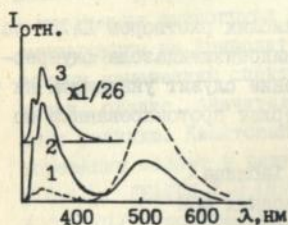


Рис.4 Спектры флуоресценции сернокислых растворов ФАБИ / $8,1 \cdot 10^{-6} M$ / при $20^\circ C$. $\lambda_{\text{возб.}} = 300$ нм и $H_0 = 0,04$ /1/, $-4,25$ /2/, $-8,95$ /3/.

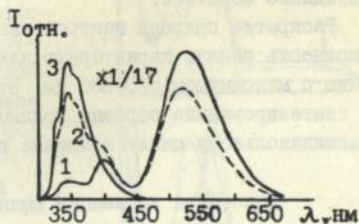
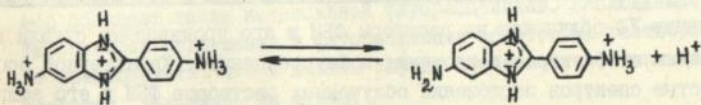
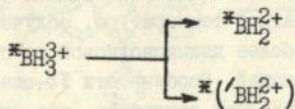


Рис.5 Спектры флуоресценции сернокислых растворов ДАФБИ / $6,0 \cdot 10^{-6} M$ / при $20^\circ C$. $\lambda_{\text{возб.}} = 300$ нм и $H_0 = -2,55$ /1/, $-5,45$ /2/, $-9,3$ /3/.

Строение возбужденной частицы, ответственной за испускание 525 нм удалось установить на основании данных по фотопротолитической диссоциации ФАБИ. Полоса испускания мнокатиона ФАБИ /рис.4/ практически совпадает с полосой, наблюдаемой для сернокислых растворов ДАФБИ /рис.5/. На основании отмеченного сходства можно заключить, что испускание 525 нм принадлежит дикатиону, образуемому путем отщепления протона от аммониевой группы бензимидазольного цикла возбужденного дикатиона:



При фотопротолитической диссоциации трикатиона ДАФБИ имеет место образование двух различных дикатионов по схеме:



Об этом свидетельствует совпадение спектров возбуждения свечений с $\lambda_{\text{макс.}}$ 347, 403 и 525 нм и их сходство со спектром поглощения три-

катиона ДАФБИ. Системы, для которых бы наблюдалось параллельное протекание адиабатических реакций фотопротолитической диссоциации ранее не были известны.

Константы ионизации аминопроизводных ФБИ в синглетном возбужденном состоянии были определены по методу Ферстера. Полученные данные /табл. 4/ свидетельствуют о том, что в возбужденном состоянии аминогруппа бензимидазольного цикла является менее основной, чем аминогруппа фенильного кольца, в то время как в основном состоянии справедливо обратное.

Раскрытие природы центров свечения кислых растворов ДАФБИ дало возможность понять характерную для полиамидбензимидазола флуоресценцию с максимумом 520-530 нм. Это свечение служит указанием на то, что синтезированные образцы полимера содержат протонированные по бензимидазольному циклу концевые группы.

Таблица 4 .

Константы ионизации аминопроизводных ФБИ
в возбужденном состоянии.

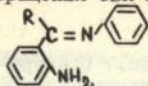
| Равновесие | $pK_{\text{ФАБИ}}$ | | $pK_{\text{АФБИ}}$ | | $pK_{\text{ДАФБИ}}$ | |
|---|--------------------|-------|--------------------|-------|---------------------|-------|
| | S_0 | S_1 | S_0 | S_1 | S_0 | S_1 |
| $\text{ВН}^+ \rightleftharpoons \text{В} + \text{Н}^+$ | 5,8 | 9,0 | 5,9 | 9,9 | 6,4 | 10,1 |
| $\text{ВН}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{ВН}^+ + \text{Н}^+$ | 3,0 | -11,4 | 1,4 | -4,0 | 3,1 | -2,5 |
| $\text{ВН}_3^{3+} \rightleftharpoons \text{ВН}_2^{2+} + \text{Н}^+$ | - | - | - | - | 1,0 | -7,4 |
| $^*\text{ВН}_3^{3+} \rightleftharpoons ^*\text{ВН}_2^{2+} + \text{Н}^+$ | - | - | - | - | 3,0* | -11,4 |

* Принято равным значению дикатиона ФАБИ в S_0 -состоянии.

Фотохимические свойства фенилбензимидазола и его производных.

О влиянии УФ-облучения на растворы ФБИ и его производных судили по изменению их спектров поглощения и флуоресценции. Характерной особенностью спектров поглощения облученных растворов ФБИ и его аминопроизводных является наличие длинноволнового долго неспадающего поглощения /рис.6 /. В отличие от исходных растворов, ярко флуоресцирующих при комнатной температуре, облученные растворы обладают малоинтенсивной, более длинноволновой по сравнению с исходными растворами флуоресценцией. Особенности УФ-спектров, а также данные ЯМР-спектроскопии позволяют заключить, что одним из продуктов его

фотопревращения ФБИ является азометин следующего строения:



Аналогично ведут себя аминопроизводные ФБИ. Квантовый выход фотореакции, а также соотношение продуктов зависит как от строения исходного соединения, так и от кислотности среды /рис.6/.

Замена аминогрупп на бензоил-аминогруппы не приводит к существенным изменениям спектров поглощения, однако, значительно замедляет реакцию. Квантовый выход фотореакции падает в ряду ДАФБИ /0,1/ ДБАФБИ /0,01/ ПАБИ /0,0001/ и полимер на основе ДАФБИ является наиболее стабильным из этих соединений.

Если NH-группа в ФБИ замещена на фенильный радикал, то наблюдаются качественно отличные изменения спектров поглощения при облучении /рис.7/. Начальный период реакции характеризуется низкой скоростью и имеет индукционный период. Спектр поглощения облученного раствора имеет хорошо выраженную колебательную структуру и

6 максимумов при 238, 261, 271, 304, 328 и 346 нм. Облученный раствор обладает также интенсивной флуоресценцией. Наблюдаемые особенности спектров поглощения и флуоресценции облученных растворов позволяют предположить, что в данном случае имеет место фотоциклизация, протекающая, вероятно, по схеме:

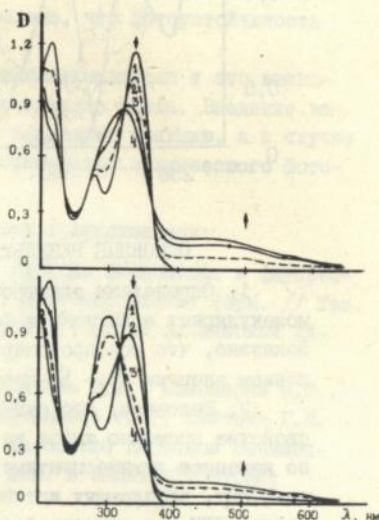
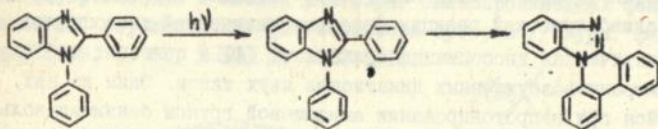


Рис.6 Спектры поглощения исходных этанольного и щелочно-этанольного растворов ДАФБИ /1/ и их изменения при облучении лазером с $\lambda_{B.} = 337$ нм /2,3,4/. 2 - $\tau = 2$; 3 - $\tau = 7$; 4 - $\tau = 13$.

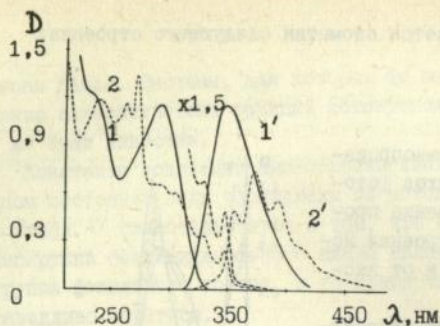


Рис.7 Спектры поглощения /1,2/ и флуоресценции /1',2'/ исходного /1,1'/ и облученного нефльтрованным светом лампы ДРШ-1000 в течение 21'/2,2'/ растворов 1,2-дифенилбензимидазола.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Определены электронные спектры поглощения и флуоресценции молекулярных и катионных форм amino- и бензоиламинопроизводных ФБИ. Показано, что монопротонирование этих молекул сопровождается уменьшением энергии S_1-S_0 -перехода в среднем на 2000 см^{-1} .

2. Выяснено, что амидные группы оказывают на абсорбционные свойства примерно такое же влияние, как и аминогруппы, но качественно изменяют люминесцентные свойства молекул. В отличие от aminoпроизводных, обладающих интенсивной флуоресценцией, бензоиламинопроизводные ФБИ при комнатной температуре не флуоресцируют.

3. Изучены кислотно-основные равновесия производных ФБИ в различных средах. Рассчитаны ступенчатые константы ионизации в водных растворах. Введение аминогрупп в молекулу ФБИ повышает основность третичного атома азота бензимидазольного цикла.

4. Установлено, что в основном состоянии основность аминогруппы бензимидазольного цикла выше, чем основность аминогруппы фенильного кольца, в то время как в возбужденном синглетном состоянии справедливо обратное.

5. Показано, что в бензоиламинопроизводных основность имидазольного цикла остается высокой, а протоноакцепторная способность атомов азота бензоиламиногрупп резко падает. Амидные группы протонируются в сильноокислых растворах по карбонильным группам.

6. Установлено, что в кислых растворах aminoпроизводных ФБИ наблюдается аномально смещенная флуоресценция, обусловленная протеканием адиабатической реакции фотопротолитической диссоциации. Фотопротолитическая диссоциация трикатиона ДАФБИ приводит к образованию электронновозбужденных дикатионов двух типов. Один из них, образующийся при депротонировании аммониевой группы бензимидазольного

цикла, существует только в возбужденном состоянии.

7. Впервые исследованы фотохимические свойства фенилбензимидазола и его аминокпроизводных. Установлено, что фотоустойчивость падает в ряду ПАБИ > ДБАБИ > ДАБИ.

8. Найдено, что УФ-облучение фенилбензимидазола и его аминокпроизводных приводит к раскрытию имидазольного цикла. Введение заместителей в положение I молекулы АБИ замедляет реакцию, а в случае I,2-дифенилбензимидазола приводит к образованию циклического фотопродукта.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1. Семенова Л.И., Некрасова Л.П. Спектры поглощения и флуоресценции диаминофенилбензимидазола и его протонированных форм. // Тез. докл. III Всесоюзной конференции молодых ученых по физической химии. - М., 1986. - С. 89-90.

2. Феофанов Б.Н., Силинг С.А., Барашков Н.Н., Пономарев И.И., Некрасова Л.П., Виноградова С.В., Нурмухаметов Р.Н., Цейтлин Г.М. Синтез и исследования гексазоцикланов на основе диаминов бензимидазольного ряда. - М., 1986. - 15с. - Деп. в ВИНТИ 17.07.86; № 5209В.

3. Нурмухаметов Р.Н., Некрасова Л.П., Семенова Л.И., Магомедова Н.С., Бельский В.К., Барашков Н.Н. Строение и электронные спектры аминокпроизводных фенилбензимидазола // Тез. докл. V Всесоюзной конференции "Органические люминофоры и их применение в народном хозяйстве". - Харьков, 1987. - С. 70-71.

4. Нурмухаметов Р.Н., Семенова Л.И., Некрасова Л.П., Барашков Н.Н. Спектры поглощения и флуоресценции молекулярной и протонированных форм диаминофенилбензимидазола // Журн. физич. химии. 1988. Т. 61. № 1. С. 82-87.

5. Некрасова Л.П., Нурмухаметов Р.Н., Шапиро И.О. Константы ионизации и электронные спектры кислотно-основных форм аминокпроизводных фенилбензимидазола // Журн. физич. химии. 1988. Т. 61. № 1. С. 88-93.

6. Некрасова Л.П., Нурмухаметов Р.Н., Семенова Л.И. Изменения флуоресценции в кислых растворах аминокпроизводных фенилбензимидазола, обусловленные фотопереносом протона // Журн. физич. химии. 1988. Т. 61, № 12. С. 3312-3316.

Неф -

Подписано в печать 28.06.91

Заказ № 190

Тираж 100 экз.



ИФХП АН УССР

457124

ЛНБ ім. В. Стефанька
АН України

AB 30.298

AB 30.298

КНИЖКА