

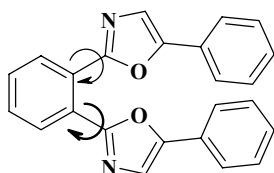
УДК 535.33 + 535.34 + 541.141.11

1,2-ДИБЕНЗАЗОЛИЛБЕНЗОЛЫ – ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ С АНОМАЛЬНО ВЫСОКИМ СТОКСОВЫМ СДВИГОМ

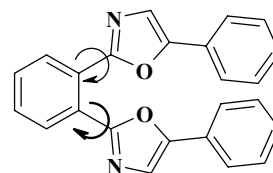
© 2005 Ю.А. Мазилова, З.А. Сизова, А.О. Дорошенко

Синтезирован ряд стерически затрудненных 1,2-бис-бензазолилпроизводных бензола, измерены электронные спектры, проведено квантовохимическое моделирование. Показано, что, как и в случае исследованных ранее непланарных орто-аналогов РОРОР, существенно неплоские в основном состоянии молекулы орто-бис-бензазолильных производных бензола уплощаются в возбужденном состоянии. Это приводит к увеличению Стоксова сдвига флуоресценции до 8000-9000 см^{-1} . Структурная релаксация молекул орто-бис-бензазолил-бензолов, как правило, не сопровождается значительной индуцированной безызлучательной дезактивацией, в результате чего квантовые выходы флуоресценции подобных соединений оказываются достаточно высокими. Комбинация нескольких релаксационных/фотохимических процессов в возбужденных молекулах орто-бис-бензазолил-бензолов (структурная и сольватная релаксация в случае диметиламино-замещенного бис-бензоксазолил-бензола, структурная релаксация и фотоперенос протона в случае бис-бензимидазольного производного) позволяет добиться существенного дальнейшего увеличения Стоксова сдвига флуоресценции.

Органические люминофоры, характеризующиеся увеличенным Стоксовым сдвигом флуоресценции, обладают рядом преимуществ перед традиционно используемыми соединениями такого типа [1-3], прежде всего благодаря существенному снижению потерь излучения за счет реабсорбции [4]. Невзирая на довольно большое количество публикаций, авторы которых изучали органические молекулы, способные к испусканию флуоресценции с аномально большим Стоксовым сдвигом [5], подобные исследования в целом не имели систематического характера. В большинстве случаев не ставилось целью изучение взаимосвязи аномальных спектральных свойств органических соединений со строением их молекул для выявления общих закономерностей, на базе которых будет возможно осуществлять направленный синтез новых органических люминофоров с минимальными светопотерями. В этой связи особое значение приобретает проблема изучения природы, механизмов и взаимосвязи эффективности первичных фотопроцессов, приводящих к возникновению люминесценции с аномально большим Стоксовым сдвигом со структурой органических молекул, для которых характерно данное явление.



В течение ряда лет нами исследовались стерически затрудненные и непланарные орто-аналоги широко применяемого в сцинтилляционной технике люминофора РОРОР (1,4-бис-оксазолифенил-бензола) [6-9]. Было установлено, что аномальные спектральные свойства орто-РОРОР обусловлены изменением конформации этой молекулы в возбужденном состоянии: уплощением при развороте оксазолильных циклов вокруг ординарных связей, соединяющих их с центральным бензольным кольцом, следствием чего является частичное восстановление сопряжения между отдельными ее частями, нарушенного в основном состоянии, существенное снижение энергии флуоресцентного уровня и увеличение Стоксова сдвига до 8000-9000 см^{-1} [10-13]. Между тем, в молекуле орто-РОРОР имеются еще две ординарные связи, вокруг которых также возможно вращение, и роль которых в формировании аномальных люминесцентных свойств оставалась до конца не выясненной. В этой связи нами была поставлена задача получения соединений, сходных по своей природе с орто-аналогами РОРОР, но не обладающих дополнительными вращательными степенями свободы. Наиболее подходящими объектами, удовлетворяющими этим требованиям, оказались орто-бис-бензазолил-бензолы (1-3).



Основная задача настоящей работы состояла в синтезе производных 1-3 с $X=\text{NH}$, S, O, а также 1,2-бис-(5-диэтиламино-2-бензоксазолил)-бензола (4) и исследовании их спектральных характеристик. 1,2-бис-бензазолилбензолы 1-4 были получены при конденсации двукратного количества орто-фенилендиамин (1: $X=\text{NH}_2$, R=H), двух орто-аминофенолов (2: $X=\text{OH}$, R=H;

4: X=OH, R= N(CH₃)₂) и орто-аминотиофенола (**3**: X=SH, R=H) с фталевым ангидридом в полифосфорной кислоте при 190-200°C [14-17] и идентифицированы по данным спектров протонного магнитного резонанса в ДМСО-d⁶ (табл. 1).

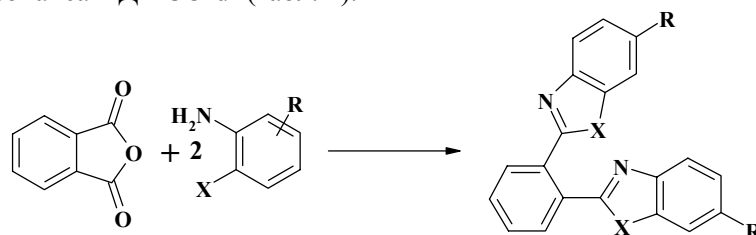


Таблица 1. Физико-химические характеристики 1,2-бис-бензазолил-бензолов

№ соед.	Тпл.	Данные ПМР-спектров	
1	>310°	7.19 q, 4H; 7.59 q, 4H; 7.68 q, 2H; 8.08 q, 2H; 13.27 s, 2H	
2	176°	7.38 q, 4H; 7.57 q, 2H; 7.72 q, 2H; 7.85 q, 2H; 8.15 q, 2H	
3	100°	7.46 m, 4H; 7.75 q, 2H; 7.96 q, 4H; 8.05 dd, 2H	

Сильному смещению сигналов бензимидазольных протонов в область слабых полей способствует, на наш взгляд, образование этими группировками межмолекулярных водородных связей с высокоосновными молекулами используемого для измерений диметилсульфоксида.

Спектральные характеристики соединений **1-4** представлены в табл. 2. Следует отметить, что в длинноволновой части спектра поглощения всех синтезированных молекул проявляются 2-3 значительно перекрывающиеся полосы. Поэтому для установления их истинного положения приходилось применять математическую процедуру разделения спектра на составляющие (рис. 1, см. экспериментальную часть).

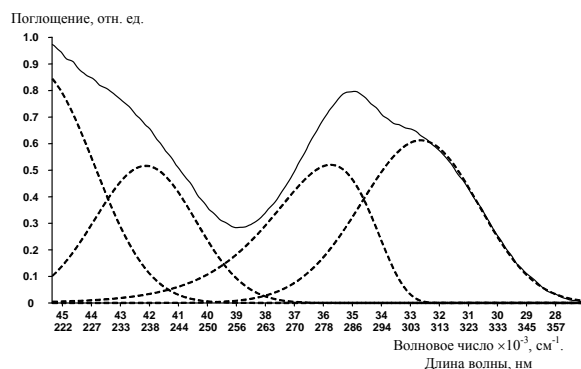


Рис. 1. Математическое разделение спектра поглощения соед. **1** в этаноле на составляющие полосы.

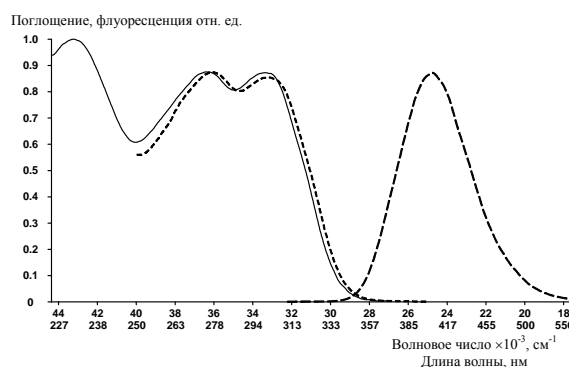


Рис. 2. Спектры поглощения (сплошная линия), возбуждения (короткий пунктир) и испускания фл-ии (длинный пунктир) соед. **2** в этаноле.

Для всех изученных соединений характерны увеличенные Стоксовы сдвиги флуоресценции, свидетельствующие о протекании в возбужденном состоянии релаксационных процессов. Спектры возбуждения во всех случаях удовлетворительно совпадают с соответствующими спектрами поглощения, что говорит о принадлежности наблюдаемой аномальной флуоресценции целевым соединениям **1-4**, а не примесям, которые могут находиться в исследуемых образцах (рис. 2).

Квантовые выходы флуоресценции большинства изученных бис-бензазольных производных оказались достаточно высокими, что говорит об отсутствии или малом влиянии возможной безызлучательной дезактивации, индуцированной релаксационными процессами в возбужденном состоянии. Соединение **3** является исключением из отмеченной закономерности, для него зафиксирована крайне низкая квантовая эффективность флуоресценции. Причиной этого явления может быть внутренний эффект тяжелого атома (атом серы тиазольного цикла), по-видимому, проявляющийся в большей степени для молекул с не очень развитой сопряженной системой (табл. 2).

Таблица 2. Спектральные характеристики соединений 1-4 в 96% этаноле

Соед.	Поглощение		Флуоресценция			
	ν_{a_2} , cm^{-1}	λ_{a_2} , нм	ν_f , cm^{-1}	λ_f , нм	$\Delta\nu_{ST}$, cm^{-1}	ϕ_f
1	[32640]	[306]	24480	409	8160	0.202
	[35740]	[280]	18820	531	13820	
2	[33140]	[302]	24860	402	8290	0.689
	[37340]	[268]				
3	[32780]	[305]	24080	415	8700	0.0072
	[36360]	[275]				
4	27700	361	17640	567	10060	0.228

В квадратных скобках приведены положения 1 и 2 полос поглощения, выделенных с применением математических процедур. Для соединения 1 приведены положения двух наблюдаемых полос флуоресценции (обсуждение см. ниже), Стоксовы сдвиги которых оценены относительно длинноволновой полосы поглощения.

Для выявления особенностей строения молекул исследуемых бисбензолов нами была проведена серия квантовохимических расчетов с полной оптимизацией геометрии рамках полуэмпирического метода AM1 [18]. Полученные результаты оказались качественно подобными таковым для ранее изученных орто-аналогов **РОРОР**. В обоих случаях энергетически более выгодной оказывалась конформация с существенно различными углами разворота гетероциклических фрагментов относительно плоскости центрального бензольного кольца (например, $\sim 25^\circ$ и $\sim 60^\circ$ для соединения 2, рис.3). По-видимому, выигрыш в энергии за счет сопряжения одного из бензольных фрагментов с центральным бензольным кольцом и является причиной отмеченной асимметрии изучаемых молекул. Тем не менее, сопряжение между отдельными частями молекул 1-4 оказывается в значительной степени нарушенным в результате стерических затруднений.

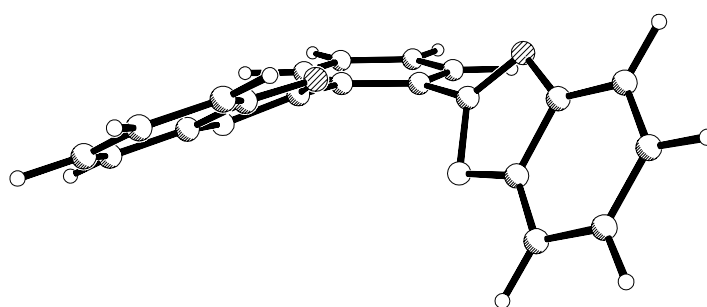


Рис. 3. Молекулярная геометрия соединения 2, оптимизированная методом AM1.

В случае соединения 1 имеется принципиальная возможность образования внутримолекулярной водородной связи между протонодонорной и протоноакцепторной группировками, принадлежащими различным бензимидазольным циклам. Однако, как показали наши расчеты, образованию подобных Н-связей в основном состоянии мешают существенные пространственные затруднения, возникающие в данной молекуле при введении объемных бензимидазольных фрагментов в орто-положения центрального бензольного кольца. Вместе с тем, нельзя исключить образование водородосвязанных комплексов с участием обоих бензимидазольных циклов и одной или нескольких молекул - «медиаторов», способных выступать одновременно и донорами, и акцепторами водородной связи (например, вода, или, что менее вероятно, - спирт).

В случае соединения 1 имеется принципиальная возможность образования внутримолекулярной водородной связи между протонодонорной и протоноакцепторной группировками, принадлежащими различным бензимидазольным циклам. Однако, как показали наши расчеты, образованию подобных Н-связей в основном состоянии мешают существенные пространственные затруднения, возникающие в данной молекуле при введении объемных бензимидазольных фрагментов в орто-положения центрального бензольного кольца. Вместе с тем, нельзя исключить образование водородосвязанных комплексов с участием обоих бензимидазольных циклов и одной или нескольких молекул - «медиаторов», способных выступать одновременно и донорами, и акцепторами водородной связи (например, вода, или, что менее вероятно, - спирт).

Моделирование изменения геометрии изучаемых непланарных систем в электронно-возбужденном состоянии проведено на примере соединений 1, 2 и 4, для которых нами было установлено заметное уплощение в состоянии S_1 , заключающееся в уменьшении межциклических торсионных углов и, следовательно – приводящее к улучшению сопряжения обоих гетероциклических фрагментов с центральным бензольным кольцом. Отмеченному изменению конформации способствует существенное (до 30% величины) повышение порядка межциклических ординарных связей в возбужденном состоянии (рис. 4).

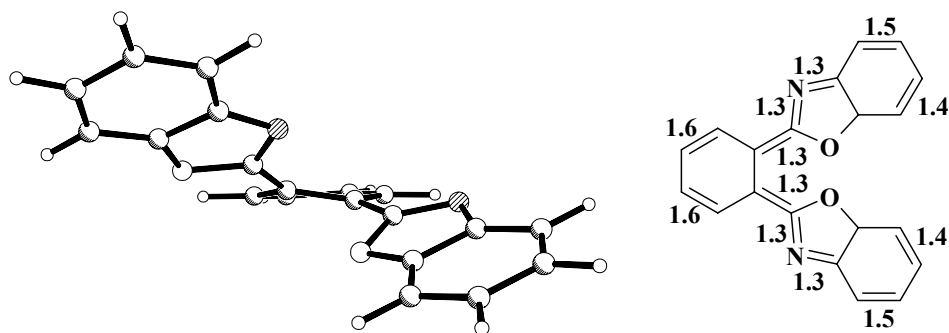


Рис. 4. Молекулярная геометрия и рассчитанные порядки связей для соед. **2** в возбужденном состоянии S_1 , метод AM1.

Как и для орто-аналогов **РОРОР**, усиливающееся пространственное напряжение в рассматриваемом случае частично компенсируется искажением планарности центрального бензольного кольца, которое, в соответствии с характером перераспределения порядков связей, имеет в возбужденном состоянии в значительной степени орто-хиноидо-подобную структуру. Изменение геометрии молекул **1-4** в возбужденном состоянии приводит к частичному восстановлению нарушенного сопряжения, и, как следствие - к понижению энергии возбужденного состояния и увеличению Стоксова сдвига флуоресценции.

Как показали проведенные нами расчеты, для соединения **4**, содержащего сильные электронодонорные заместители, кроме отмечаемого для прочих изученных молекул уплощения в возбужденном состоянии, имеет место также существенное перераспределение электронной плотности, в результате которого дипольный момент этой молекулы в S_1 состоянии должен значительно увеличиваться. Это явление обычно сопровождается дополнительным длинноволновым смещением спектров флуоресценции в высокополярных растворителях - сольватофлуорохромией, и еще более значительным увеличением Стоксова сдвига (табл. 3).

Таблица 3. Спектральные характеристики соединения **4** в растворителях различной полярности (E_T^N - сольватохромный параметр Райхардта [19])

Растворитель	E_T^N	Поглощение		Флуоресценция			
		$\nu_a, \text{см}^{-1}$	$\lambda_a, \text{нм}$	$\nu_f, \text{см}^{-1}$	$\lambda_f, \text{нм}$	$\Delta\nu_{ST}, \text{см}^{-1}$	ϕ_f
Гептан	0.012	28680	349	21360	468	7320	0.067
Толуол	0.099	28020	357	20140	497	7880	0.130
1,4-Диоксан	0.164	27840	359	19360	517	8480	0.167
ДМФА	0.386	27540	363	17500	571	10040	0.192
Этанол	0.654	27700	361	17640	567	10060	0.228

Полученные результаты в комбинации с данными квантово-химических расчетов позволили оценить степень увеличения дипольного момента соединения **4** в возбужденном состоянии. Его дипольный момент в основном состоянии по данным AM1-расчета составил 4.29 D , а радиус Онзагеровской полости, оцениваемый из линейных размеров молекулы - 8.8 \AA . Применение теории сольватохромии/сольватофлуорохромии Н.Г.Бахшиева [20-22] к экспериментальным данным табл.3 позволило получить оценку дипольного момента возбужденной молекулы соединения **4**, $\sim 18 \text{ D}$. Векторная разность дипольных моментов возбужденного и основного состояний, количественно характеризующая перераспределение электронной плотности в возбужденном состоянии оказалась $\sim 13.7 \text{ D}$, что позволило охарактеризовать флуоресцентное состояние S_1 соед. **4** как состояние с внутримолекулярным переносом заряда [22].

Интересное спектральное поведение демонстрирует бензимидазольное соединение **1**. В его спектрах флуоресценции в этиловом спирте была обнаружена вторая достаточно интенсивная полоса испускания, смещенная на 6000 см^{-1} в длинноволновую область и характеризующаяся очень высоким значением Стоксова сдвига - до 14000 см^{-1} (рис. 5).

Спектр возбуждения длинноволновой флуоресценции оказался достаточно близким по форме к спектру поглощения и спектру возбуждения коротковолновой флуоресценции. Следовательно, возбужденная частица, излучающая в диапазоне 550 нм , получается в результате

трансформации молекулы соед. **4** в результате какого-либо фотохимического процесса. Принимая во внимание наличие в ней нескольких протонакцепторных и протодонорных группировок, можно предположить, что таким фотохимическим процессом мог бы быть внутри- или межмолекулярный фотоперенос протона.

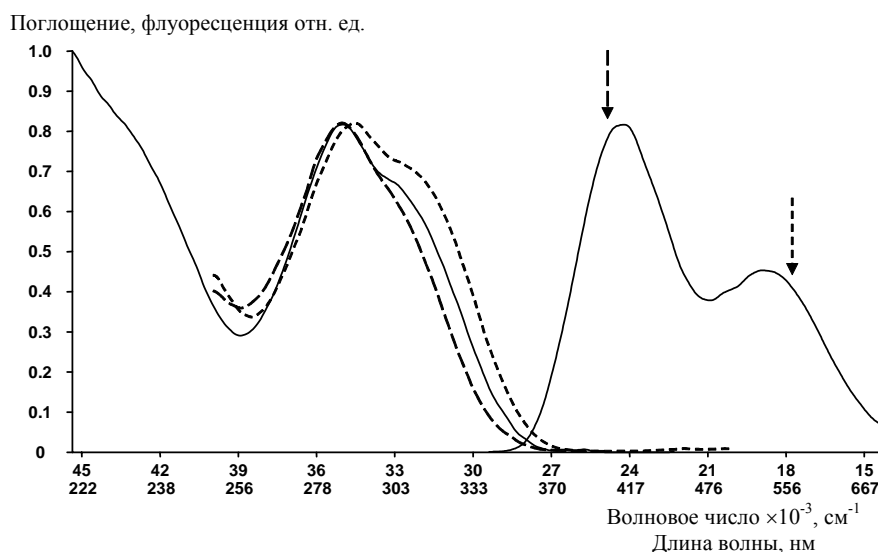


Рис. 5. Спектры поглощения и флуоресценции соед. **1** в этаноле, спектры возбуждения флуоресценции, измеренные в коротковолновой (длинный пунктир) и длинноволновой (короткий пунктир) полосах спектра испускания (отмечены соотв. стрелками).

Двухполосная флуоресценция соед. **1** наблюдалась не только в протодонорном этаноле, но и в высокоосновном диметилформамиде - растворителе, который является не донором, а акцептором протонов. Это обстоятельство позволяет предполагать, что обсуждаемый фотоперенос протона имеет преимущественно внутримолекулярную природу. Тем не менее, определенные различия в форме спектров возбуждения (см. рис. 5) позволяют предполагать возможное участие в процессе переноса протона молекул воды (кристаллизационная вода в веществе, влага в растворителях, содержание которой может достигать до нескольких процентов по массе) в качестве своеобразных «медиаторов» - молекул (или цепочек молекул, связанных водородными связями), облегчающих перемещение протона между протодонорным и протонакцепторным центрами возбужденного соединения **1**.

Квантово-химический расчет фототаутомерной формы (продукта реакции переноса протона в возбужденном состоянии), проведенный в рамках метода AM1, показал энергетическую выгодность структуры с перенесенным протоном (рис. 6): общее снижение энергии возбужденной молекулы **1** при образовании и дальнейшей структурной релаксации возбужденного фототаутомера с переходом в ТИСТ-образную [23-25] конформацию, представленную на рисунке, составило до 27 ккал/моль.

Несмотря на протекающий процесс фотопереноса протона, суммарный квантовый выход флуоресценции соед. **1** оказывается достаточно высоким - около 0.2, что говорит о не очень значительной роли безызлучательной дезактивации, индуцированной фотопротолитическими взаимодействиями, по сравнению с другими ранее изученными системами с фотопереносом протона [26-28].

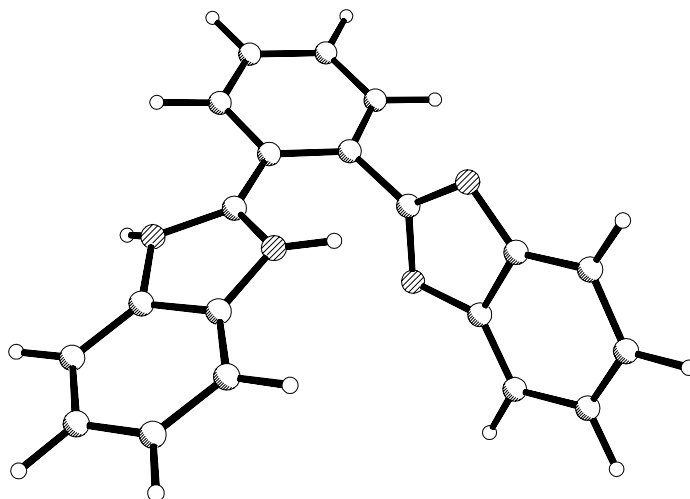
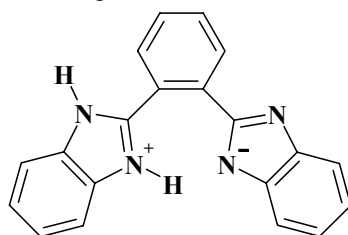


Рис. 6. Молекулярная геометрия фототаутомерной формы соединения **1** в возбужденном состоянии S_1 , оптимизированная методом AM1.



В целом, исследованные орто-бис-бензазолильные производные демонстрируют те же закономерности спектрального поведения, что и их ранее изученные аналоги группы орто-**РОРО**. Таким образом, подтверждается выдвинутое ранее предположение [10,11], что в этих молекулах главную роль играет пространственное расположение гетероциклов относительно центрального бензольного кольца и его изменение в возбужденном состоянии. Возможные развороты терминальных бензольных колец в молекулах орто-**РОРО** оказывают, таким образом, незначительное влияние на спектральные свойства этих стерически затрудненных систем.

Экспериментальная часть

Спектры протонного магнитного резонанса синтезированных производных и полупродуктов в их синтезе были измерены в растворах в диметилсульфоксиде- d_6 на ЯМР-спектрометре Varian Mercury VX-200. Спектры поглощения - на спектрофотометрах Specord M40 и HITACHI U3210 (концентрации порядка 10^{-5} М/л), спектры и квантовые выходы флуоресценции - на спектрофлуориметре HITACHI F4010 (концентрации 10^{-5} - 10^{-6} М/л). В качестве эталона для оценки квантовых выходов был использован бисульфат хинина в 0.5 М водной серной кислоте ($\varphi_f = 0.546$ [29]). Очистка используемых растворителей производилась по стандартным методикам [30].

Разделение спектров поглощения и флуоресценции на составляющие полосы производилось с использованием специальной программы, реализующей нелинейный метод наименьших квадратов с использованием итерационного алгоритма Флетчера-Пауэлла и аппроксимацию формы индивидуальной полосы в спектре асимметричной лог-нормальной функцией Сиано и Метцлера [31].

Выводы

1. Показано, что, как и в случае исследованных ранее непланарных органолюминофоров - орто-аналогов **РОРО**, существенно неплоские в основном состоянии молекулы орто-бис-бензазолильных производных бензола уплощаются в возбужденном состоянии. Это приводит к увеличению Стоксова сдвига флуоресценции до 8000 - 9000 см^{-1} .

2. Структурная релаксация молекул орто-бис-бензазолил-бензолов, как правило, не сопровождается значительной индуцированной безызлучательной дезактивацией, в результате чего

квантовые выходы флуоресценции подобных соединений оказываются достаточно высокими (до 0.7 в случае соед. 2).

3. Комбинация нескольких релаксационных/фотохимических процессов в возбужденных молекулах орто-бис-бензазол-бензолов (структурная и сольватная релаксация в случае соед. 4, структурная релаксация и фотоперенос протона в случае соед. 1) позволяет добиться существенного дальнейшего увеличения Стоксова сдвига флуоресценции.

Литература

1. de Silva A.P., Gunarante H.Q.N., Gunnlaughson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.T., Rice T.E. *Chem.Rev.* 1997. V.97. P.1515-1566
2. Valuer B., Leray I. *Coord.Chem.Rev.* 2000. V.205. P.3-40
3. de Silva A.P., Fox D.B., Huxley A.J.M., Moody T.S. *Coord.Chem.Rev.* 2000. V.205. P.41-57
4. Miller J.N. *Standards in fluorescence spectrometry.*- London, New York, Chapman and Hall Ltd., 1981.- 115 p.
5. Vollmer F., Rettig W., Birckner E. *J.Fluor.* 1994. V.4, № 1. P.65-69
6. Doroshenko A.O., Patsenker L.D., Baumer V.N., Chepeleva L.V., Van'kevich A.V., Kirichenko A.V., Yarmolenko S.N., Scherschukov V.M., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. *Molec.Engin.* 1994. V.3. P.343-352
7. Дорошенко А.О., Баумер В.Н., Кириченко А.В., Шершуков В.М., Толмачев А.В. *ХГС.* 1997. № 11 (365). С.1549-1558
8. Doroshenko A.O., Kyrychenko A.V., Baumer V.N., Verezubova A.A., Ptyagina L.M. *J.Mol.Struct.* 2000. V.524. P.289-296
9. Doroshenko A.O., Baumer V.N., Verezubova A.A., Ptyagina L.M. *J.Mol.Struct.* 2002. V.609. P.29-37
10. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. *J.Photochem.Photobiol., A:Chem.* 1996. V.94. P.15-26
11. Кириченко А.В., Дорошенко А.О., Шершуков В.М. *Хим.физика.* 1998. Т.17, № 9. С.41-48
12. Doroshenko A.O., Kyrychenko A.V., Waluk J. *J.Fluorescence.* 2000. V.10, № 1. P.41-48
13. Дорошенко А.О., Вереzubова А.А., Птыгина Л.М. *Вестник Харьк.Нац.ун-та.* 2000. № 477. Химия. Вып. 5(28). С.92-96
14. Arient J., Marhan J. *Collect.Czech.Chem.Comm.* 1961. V.26. P.98-106
15. Arient J., Havlickova L. *Collect.Czech.Chem.Comm.* 1963.V.28. P.1885-1894
16. Rai C., Braunwarth J.B. *J.Org.Chem.* 1961. V.26. P.3434-3436
17. Nyilas E., Pinter J.L. *JACS.* 1960. V.82. P.609-611
18. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Steward J.J.P. *JACS.* 1985. V.107. P.3902-3909
19. Reichardt C. *Chem.Rev.* 1994. V.94. P.2319-2358
20. Бахшиев Н.Г. *Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий* Л.: Наука, 1972. - 263 с.
21. *Сольватохромия: Проблемы и методы* / Под ред. Бахшиева Н.Г. Л.:Изд-во ЛГУ, 1989.-320 с.
22. Бахшиев Н.Г., Княжанский М.И., Минкин В.И., Осипов О.А., Сайдов Г.В. *Успехи химии.* 1969. Т.38, № 9. С. 1644-1673
23. Lippert E., Rettig W., Bonacic-Koutecky V., Heisel F., Mische J.A. *Adv.Chem.Phys.* 1987. V.68. P.1-98.
24. Rettig W. *Angew.Chem.,Intl.Ed.* 1986. V.25. P.971-988
25. Grabowski Z.R., Rotkiewicz K., Rettig W. *Chem.Rev.* 2003. V.103 P.3899-4031
26. Ormson S.M., Brown R.G. *Progr. React. Kinet.* 1994. V.19. P.45-91
27. LeGourrierec D., Ormson S.M., Brown R.G. *Progr. React. Kinet.* 1994. V.19. P.221-295
28. Дорошенко А.О. *ТЭХ.* 2002. Т.38, № 3. С.133-152
29. Melhuish W.H. *J. Res. Nat. Bur. Stand. USA.* 1972. V.76A, № 6. P.547-560
30. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика.*- М.: Мир, 1976.- С.437-444.
31. Siano D.B., Metzler D.E. *J.Chem.Phys.* 1969. V.51, № 5. P.1856-1861

Поступила в редакцию 15 августа 2005 г.

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). Yu.A. Mazylova, Z.A. Syzova, A.O. Doroshenko. 1,2-Dibenzazolybenzenes – organic luminophores with abnormally high Stokes shift.

Series of sterically hindered 1,2-bis-benzazoly benzenes were synthesized, their electronic spectra were studied and quantum chemical modeling was made. Like the previously studied non-planar molecules – ortho-analogs of POPOP, the significantly non-planar ortho-bis benzazolic benzene derivatives become more flatten in their lowest singlet excited state. This results in their fluorescence Stokes shift increase up to 8000-9000 cm^{-1} . No significant radiationless deactivation accompanies the excited state structural relaxation of ortho-bis-benzazoly-benzenes: fluorescence quantum yields of the compounds under study are rather high. Combination of several excited state relaxation/photochemical processes in the molecules of bis-benzazoly benzenes (structural and solvent relaxation of dimethylamino bis-benzoxazoly-benzene, structural relaxation and proton phototransfer in the case of bis-benzimidazoly-benzene) allows to rich significant further increase of fluorescence Stokes shift.