

УДК 547.572.6; 547.779.2 + 541.65

## ЭЛЕКТРОННАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫХ АНАЛОГОВ ХАЛКОНА

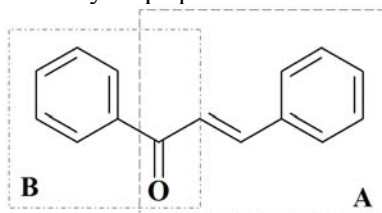
В.Н. Котляр, В.Д. Орлов, А.О. Дорошенко

В рамках приближения ESSA проведен теоретический анализ электронных спектров поглощения бензимидазольных аналогов халкона. Показано, что влияние бензимидазольного фрагмента на спектры поглощения соответствующих аналогов халкона заключается в усилении донорно-акцепторного взаимодействия в их молекулах при переходе в возбужденное состояние за счет введенного гетероцикла.

**Ключевые слова:** бензимидазольные аналоги халкона, электронные спектры поглощения, метод ESSA.

Производные халкона как группа органических соединений природного происхождения привлекают внимание исследователей достаточно давно [1,2], см. также один из основополагающих обзоров, опубликованных по данной тематике [3]. Высокая реакционная способность халконов позволяет синтезировать на их основе разнообразные гетероциклические производные [4,5], биологическая активность – использовать в качестве потенциальных лекарственных средств [6-9], оптические характеристики и фотохимическая активность делают представителей этого класса перспективными флуоресцентными зондами и фотопереключателями для разнообразных научных и технологических приложений [10-12].

С середины 60-х годов XX века халконы выступают популярным объектом физической органической химии [13]. Одним из традиционных направлений их исследования является электронная абсорбционная спектроскопия ультрафиолетового и видимого диапазонов.



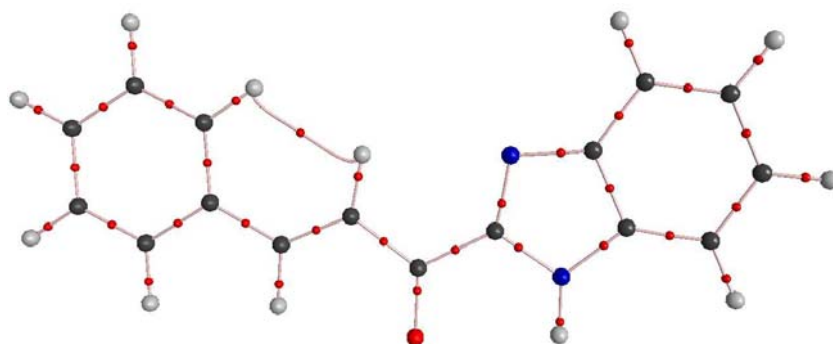
С точки зрения электронной спектроскопии молекула халкона может рассматриваться как кросс-сопряженная полихромофорная система, в которой обычно выделяют так называемые циннамоильный (А) и бензальдегидный/ацетофеноновый (В) хромофорные фрагменты [13] с электронными переходами  $\pi\pi^*$  типа, а также карбонильный хромофор с характерным для него  $\pi\pi^*$  переходом низкой интенсивности. Последний в экспериментальных спектрах проявляется только для незамещенных халконов, в случае же введения в молекулу сильных электронодонорных группировок он оказывается перекрытым более интенсивными полосами электронных переходов, сформированных с высокой долей участия введенного заместителя.

Согласно общепринятым представлениям, развитым в 70-80 годах XX века на основе доступных в то время квантово-химических расчетов в  $\pi$ -электронном приближении в рамках формализма переходной матрицы плотности [14], хромофорные фрагменты А и В являются независимыми друг от друга не смотря на наличие у них общего структурного элемента - карбонильной группы: введение заместителей в один из хромофорных фрагментов никак не сказывается на электронных переходах, за которые отвечает другой фрагмент.

Включение в молекулу халкона бензимидазольного фрагмента приводит к заметному длинноволновому смещению в электронных спектрах поглощения полученных таким образом производных. Для объяснения этого факта нами было проведено квантово-химическое моделирование строения и спектров обсуждаемых соединений.

Замена бензольного кольца во фрагменте В на бензимидазольный бицикл может оказывать влияние не электронные спектры поглощения, например, за счет возможного формирования внутримолекулярной водородной связи с участием достаточно подвижного атома водорода азотсодержащего гетероцикла и атома кислорода карбонильной группы, выступающей в рассматриваемом случае в качестве протоноакцептора.

Для выяснения данной возможности нами был проведен расчет в рамках метода функционала электронной плотности (DFT, гибридный функционал *b3lyp* [15], орбитальный базис *cc-pvdz* [16]) с использованием программного пакета Gaussian-09 [17]. Оказалось, что рассчитанные таким образом геометрические параметры потенциально возможной внутримолекулярной водородной связи в молекуле незамещенного бензимидазольного аналога халкона не отвечают общепринятым критериям ее формирования [18]: расстояние между атомами Н и N составило 2,495 Å, а угол О-Н-Н оказался равным 85°. Тем не менее, нами был дополнительно проведен анализ возможности ее существования в рамках подхода Бейдера «атомов в молекуле» (AIM [19,20]). На рисунке 1 показаны результаты применения теории AIM к молекуле бензимидазольного халкона. Отсутствие рассчитанного пути связывания между бензимидазольным атомом водорода и атомом кислорода карбонильной группы (*bond path* [21]) является дополнительным свидетельством отсутствия внутримолекулярной водородной связи. Наличие «пути связывания» между атомами водорода в орто-положении бензольного кольца и у β-углеродного атома двойной связи пропенонового фрагмента молекулы бензимидазольного аналога халкона не следует рассматривать как «ди-водородную» (di-hydrogen) связь. Это обстоятельство, как указывает сам автор подхода AIM [22], отражает лишь некое нековалентное взаимодействие между ними, проявляющееся в формировании дополнительных сил притяжения в молекуле (формирование укороченного внутримолекулярного контакта с расстоянием между ядрами Н 1,99 Å, что заметно меньше удвоенного эффективного Ван-дер-Ваальсового радиуса атома водорода, 2,4 Å [23]).



**Рисунок 1.** Строение молекулы бензимидазольного аналога халкона (*b3lyp/cc-pvdz*), анализ распределения электронной плотности и характера связывания между атомами в рамках теории AIM Бейдера (показаны рассчитанные *bond path*, а также критические точки химических связей 3,-1).

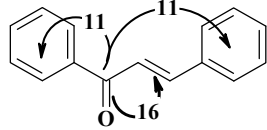
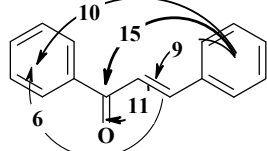
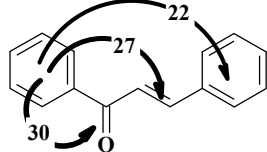
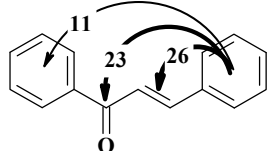
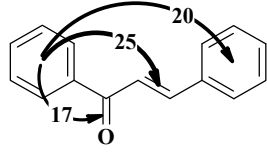
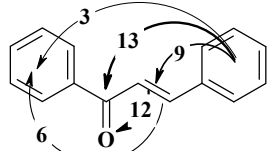
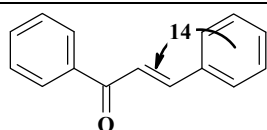
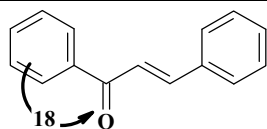
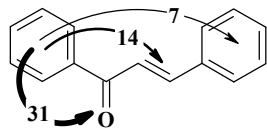
Для выяснения природы влияния бензимидазольного фрагмента на электронные спектры обсуждаемых аналогов халкона нами были проведены квантово-химические расчеты в рамках метода TD-DFT с применением подхода к анализу природы электронных возбуждений ESSA [24], основанного на более ранних представлениях [14] (расчетная процедура инкорпорирована в программный пакет NWChem [25] О.А. Жиколом). Подход ESSA предполагает расчет специальных квантово-химических индексов – чисел локализации электронного возбуждения и чисел переноса заряда [14], позволяющих анализировать участие отдельных атомов и более сложных структурных фрагментов молекулы в формировании электронных переходов, а также отслеживать направления перераспределения электронной плотности в молекуле при переходе в соответствующие возбужденные состояния.

Анализ нескольких длинноволновых переходов в электронных спектрах поглощения халкона и его бензимидазольного аналога в рамках подхода ESSA представлен в таблице 1.

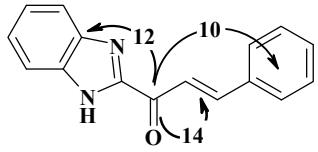
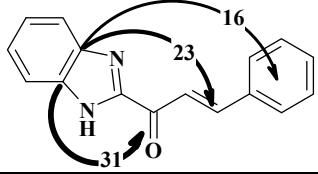
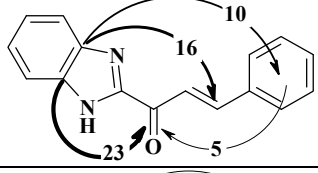
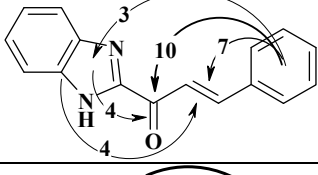
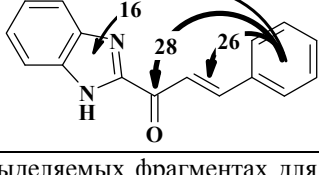
Как видно из приведенных данных 1, современный метод анализа природы электронных возбуждений ESSA [24] дает качественно такие же результаты, как и его π-электронный предшественник [13,14]: в молекулах халкона и его бензимидазольного аналога действительно могут быть выделены квази-независимые хромофорные фрагменты, поочередно вносящие определяющий вклад в формирование отдельных электронных переходов в спектрах поглощения. В длинноволновой области спектров обоих рассматриваемых соединений не были обнаружены

электронные переходы «общемолекулярной» природы, в которых электронное возбуждение равномерно формировалось бы всеми атомами, входящими в состав их молекул.

**Таблица 1.** Электронные переходы в спектрах поглощения халкона и его бензимидазольного аналога.

Электронный переход		Локализация электронного возбуждения				Перераспределение электронной плотности при переходе в возбужденное состояние
Тип	Энергия, интенсивность	Фенил/бензимидазол	C=O	CH=CH	Фенил	
1	2	3	4	5	6	7
Халкон, ESSA						
$S_0-S_1$ , $\pi\pi^*$	25970 $\text{cm}^{-1}$ 385 нм $f=0$	14.8	<b>60.1</b>	17.5	7.6	
$S_0-S_2$ , $\pi\pi^*$	31630 $\text{cm}^{-1}$ 316 нм $f=0.725$	17.8	<b>18.8</b>	<b>28.4</b>	<b>35.1</b>	
$S_0-S_3$ , $\pi\pi^*$	34050 $\text{cm}^{-1}$ 294 нм $f=0.022$	<b>59.1</b>	<b>16.5</b>	<b>14.0</b>	10.4	
$S_0-S_4$ , $\pi\pi^*$	34940 $\text{cm}^{-1}$ 286 нм $f=0.016$	6.1	<b>12.3</b>	<b>15.5</b>	<b>66.1</b>	
$S_0-S_5$ , $\pi\pi^*$	35860 $\text{cm}^{-1}$ 279 нм $f=0.048$	<b>47.5</b>	<b>19.9</b>	<b>17.5</b>	15.2	
Халкон, $\pi$ -электронное приближение ППП						
$S_0-S_1$	36200 $\text{cm}^{-1}$ 276 нм $f=0.955$	10	<b>17</b>	<b>37</b>	<b>36</b>	
$S_0-S_2$	36940 $\text{cm}^{-1}$ 271 нм $f=0.004$	1	2	10	<b>88</b>	
$S_0-S_3$	37700 $\text{cm}^{-1}$ 266 нм $f=0.955$	<b>87</b>	10	2	1	
$S_0-S_4$	42500 $\text{cm}^{-1}$ 235 нм $f=0.219$	<b>57</b>	<b>24</b>	13	7	

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4	5	6	7
Бензимидазольный аналог халкона, ESSA						
$S_0-S_1$ , $\pi\pi^*$	23850 $\text{cm}^{-1}$ 372 нм $f=0$	16.9	<b>60.3</b>	16.1	6.8	
$S_0-S_2$ , $\pi\pi^*$	27870 $\text{cm}^{-1}$ 359 нм $f=0.155$	<b>56.6</b>	<b>17.2</b>	14.4	11.8	
$S_0-S_3$ , $\pi\pi^*$	28410 $\text{cm}^{-1}$ 352 нм $f=0.682$	<b>47.8</b>	<b>17.3</b>	17.7	17.3	
$S_0-S_4$ , $\pi\pi^*$	31910 $\text{cm}^{-1}$ 313 нм $f=0.152$	27.2	<b>21.8</b>	<b>22.5</b>	<b>28.4</b>	
$S_0-S_5$ , $\pi\pi^*$	33570 $\text{cm}^{-1}$ 298 нм $f=0.016$	8.3	<b>14.6</b>	<b>14.3</b>	<b>62.8</b>	

В таблице жирным шрифтом выделены числа локализации на структурно выделяемых фрагментах для случаев, когда локализация превышает т.н. «средномолекулярное» значение. Для халкона также приведены результаты расчета в  $\pi$ -электронном приближении Паризера-Парра-Поппла (ППП) [13]

Тем не менее, расчеты в рамках более современного метода TD-DFT показали несколько иной результат по сравнению со сделанными ранее в  $\pi$ -электронном приближении: проявление эффекта кросс-сопряжения в молекуле халкона в неэмпирических расчетах отличается от ранее сформулированных представлений, а именно, показывают существенно больший вклад молекулярного фрагмента, присоединенного к мостиковой карбонильной группе, и по представлениям 70/80-х годов, не входившего в состав хромофорного фрагмента, который формирует соответствующий электронный переход. Карбонильная группа, выступавшая по результатам  $\pi$ -электронных расчетов, практически полным прерывателем сопряжения в молекуле, на самом деле таковым не является, и принимает достаточно важное участие в перераспределении электронной плотности в кросс-сопряженной молекуле при ее переходе в возбужденное состояние.

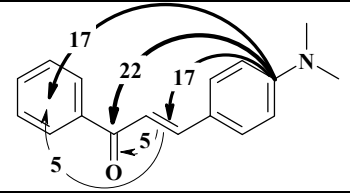
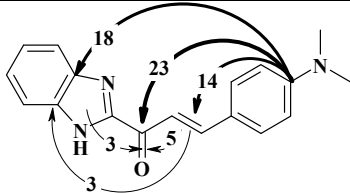
Таким образом, становится понятным эффект замены бензольного кольца при карбонильной группе халкона на бензимидазольный бицикл: последний принимает более существенное участие в перераспределении электронной плотности в молекуле, а усиление внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия, в соответствии с классическими положениями теории цветности [26], должно приводить к заметному батохромному смещению в спектрах поглощения.

Последний эффект демонстрируют данные, приведенные в таблице 2, в которой представлены результаты расчета электронных спектров с применением подхода ESSA диметиламинопроизводных халкона и его бензимидазольного аналога (представлен лишь наиболее длинноволновый переход, наиболее важный с точки зрения формирования окраски).

В обоих случаях локализация электронного возбуждения на части молекулы, не входящей в ее циннамоильный хромофорный фрагмент А оказывается меньше «средне-молекулярной». Тем не менее, определенное увеличение перераспределения электронной плотности за счет

введения бензимидазольного бицикла в молекулу диметиламино-замещенного бензимидазольного халкона по сравнению с его чисто-ароматическим аналогом приводит к bathochromному смещению длинноволновой полосы в спектре поглощения, сформированной электронным переходом с преимущественной локализацией на циннамоильном хромофорном фрагменте, примерно на  $1500 \text{ см}^{-1}$  (25 нм), которое сопровождается также заметным гиперхромным эффектом.

**Таблица 2.** Длинноволновые электронные переходы в спектрах поглощения N,N-диметиламино-замещенных производных халкона и его бензимидазольного аналога

Электронный переход		Локализация электронного возбуждения				Перераспределение электронной плотности при переходе в возбужденное состояние
Тип	Энергия, интенсивность	Фенил/бензимидазол	C=O	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -фенил	
Халкон, 4'-N,N-диметиламино, ESSA						
S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> , пл*	26110 см <sup>-1</sup> 383 нм f = 0.786	14.5	<u>17.9</u>	<u>20.0</u>	<u>47.7</u>	
Бензимидазольный аналог халкона, 4'-N,N-диметиламино, ESSA						
S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> , пл*	24540 см <sup>-1</sup> 408 нм f = 0.963	19.0	<u>18.3</u>	<u>18.3</u>	<u>44.4</u>	

Таким образом, влияние бензимидазольного фрагмента на спектры поглощения соответствующих гетероциклических аналогов халкона заключается в усилении донорно-акцепторного взаимодействия в их молекулах при переходе в возбужденное состояние.

### Литература / References

1. S.V. Kostanecki, G. Rossbach. Ueber die sechs isomeren Monoxybenzalacetophenone (Monooxychalkone). Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 29 (1896) 1488-1494.
2. S.V. Kostanecki, J. Tambor. Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 32 (1899) 1921-1926.
3. N.D. Dhar. The chemistry of chalcones and related compounds. N-Y: A Wiley-Interscience publication, 1981. 285 p.
4. С.М. Десенко, В.Д. Орлов. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов. Харьков: Фолио, 1998. 148 с. (S.M. Desenko, V.D. Orlov. Azaheterocikly' na osnove aromaticeskikh nepredel'ny'h ketonov. Har'kov: Folio, 1998. 148 s.)
5. V.A. Chebanov, S.M. Desenko, T.W. Gurley. Azaheterocycles based on  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyls. Berlin: Springer, 2008. 210 p.
6. J-C. Le Bail, C. Pouget, C. Fagnere, J-P. Basly, A-J. Chulia, G. Habrioux. Chalcones are potent inhibitors of aromatase and 17 $\beta$ -hydroxysteroid dehydrogenase activities. Life Sciences 68 (2001) 751-761.
7. D.K. Mahapatra, S.K. Bharti. Anti-cancer chalcones: Structural and molecular target perspectives. European Journal of Medicinal Chemistry 98 (2015) 69-114.
8. D.K. Mahapatra, V. Asati, S.K. Bharti. Chalcones and their therapeutic targets for the management of diabetes: Structural and pharmacological perspectives. European Journal of Medicinal Chemistry 98 (2015) 839-865.
9. D.K. Mahapatra, S.K. Bharti. Therapeutic potential of chalcones as cardiovascular agents. Life Sciences. 148 (2016) 154-172.

10. A. Roque, J.C. Lima, A.J. Parola, F. Pina. Substitution and solvent effects in the chalcones isomerization barrier of flavylum photochromic systems. *Photochem. Photobiol. Sci.* 6 (2007) 381-385.
11. J.H. Kim, S.Y. Ban, Q. Zhang, G.W. Kim, M.J. Cho, D.H. Choi. Effect of Photocrosslinking on Photochromism of Chalcone-based Polymeric Materials bearing Spiropyran Dye. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 445 (2006) 307-314.
12. L. Ming, Z.K. Si, Q. Zhang, Q.R. Sheng, M.Z. Xue, Y.G. Liu. Photochemical characterization of bi-functional compounds containing indolinospiropyran and chalcone groups. *Research on Chemical Intermediates*. 41 (2015) 3017-3029.
13. В.Г. Митина, Л.А. Кутуля, А.А. Сухоруков. Проблемы физической органической химии. Харьков: Вища школа, 1989. 152 с. (V.G. Mitina, L.A. Kutulya, A.A. Suhorukov. *Problemy' fizicheskoy organicheskoy himii*. Har'kov: Visch'a shkola, 1989. 152 s.)
14. А.В. Лузанов. Структура электронного возбуждения молекул в квантово-химических моделях. *Успехи химии* 64 (1980) 2086-2095. (A.V. Luzanov. *Struktura e`lektronnogo vozbuždeniya molekul v kvantovo-himicheskikh modelyah*. *Uspehi himii* 64 (1980) 2086-2095.)
15. A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648-5652.
16. D.E. Woon, T.H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1358-1371.
17. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010. Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
18. T. Steiner. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 48-76.
19. R.F.W. Bader, Atoms in molecules, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 9-15.
20. R.F.W. Bader, A quantum theory of molecular structure and its applications, *Chem. Rev.* 91 (1991) 893-928.
21. R.F.W. Bader, A bond path: a universal indicator of bonded interactions, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7314-7323.
22. R.F.W. Bader, Bond paths are not chemical bonds, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 10391-10396.
23. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с. (A. Gordon, R. Ford. *Sputnik himika*. М.: Мир, 1976. 541 s.)
24. A.V. Luzanov, O.A. Zhikol, Electron invariants and excited state structural analysis for electronic transitions within CIS, RPA, and TDDFT models, *Int. J. Quant. Chem.* 110 (2010) 902-924.
25. E.J. Bylaska, W.A. de Jong, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Apra, T.L. Windus, J. Hammond, P. Nichols, S. Hirata, M.T. Hackler, Y. Zhao, P.-D. Fan, R.J. Harrison, M. Dupuis, D.M.A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, Q. Wu, T. Van Voorhis, A.A. Auer, M. Nooijen, E. Brown, G. Cisneros, G.I. Fann, H. Fruchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J.A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dylla, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, L. Pollack, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, Z. Zhang. "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.1" (2007), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.
26. Б.И. Степанов. Введение в химию и технологию органических красителей. М: Химия, 1984. 592 с. (B.I. Stepanov. *Vvedenie v himiyu i tehnologiyu organicheskikh krasiteley*. М: Himiya, 1984. 592 s.)

*Поступила до редакції 4 жовтня 2016 р.*

В.Н. Котляр, В.Д. Орлов, А.О. Дорошенко. Електронна абсорбційна спектроскопія бензімідазольних аналогів халкону.

В рамках наближення ESSA проведений теоретичний аналіз електронних спектрів поглинання бензімідазольних аналогів халкону. Показано, що вплив бензімідазольного фрагменту на спектри відповідних аналогів халкону обумовлений посиленням донорно-акцепторної взаємодії в їх молекулах при переході до збудженого стану за рахунок введеного гетероциклу.

**Ключові слова:** бензімідазольні аналоги халкону, електронні спектри поглинання, метод ESSA.

V.N. Kotlyar, V.D. Orlov, A.O. Doroshenko. Electronic absorption spectroscopy of the benzimidazolic analogs of chalcone.

The electronic absorption spectra of the benzimidazolic analogs of chalcone were analyzed theoretically in the framework of ESSA approach. The benzimidazole moiety was shown to influence the spectral characteristics of the investigated compounds via the intensification of intramolecular donor-acceptor interactions at their electronic excitation.

**Keywords:** benzimidazolic analogs of chalcone, electronic absorption spectra, ESSA approach.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 27 (50), 2016