02

Влияние депротонирования на спектрально-люминесцентные свойства N,N'-бис(2-гидрокси-4-метилбензилиден)-N-(2-аминоэтил)этан-1,2-диамина в этаноле

© Л.П. Ардашева[1,2], А.Н. Борисов[1,¶], Т.П. Ефимова[1], Л.Д. Попов[3], И.А. Эстрин[4]

[1] Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Высшая школа технологии и энергетики,
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Санкт-Петербург, Россия
[3] Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия
[4] Ростовский государственный университет путей сообщения,
Ростов-на-Дону, Россия
¶ e-mail: alexey-borisov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2025 г.
В окончательной редакции 20.03.2025 г.
Принята к публикации 02.04.2025 г.

При 293 K в этанольных растворах изучены спектры поглощения и флуоресценции ароматического азометина N_3O_2-типа — N,N'-бис(2-гидрокси-4-метилбензилиден)-N-(2-аминоэтил)этан-1,2-диамина. Введение в спиртовые растворы гидроксида калия приводит к депротонированию азометина и его переходу в анионную форму. Время установления равновесия определяется соотношением концентраций азометина и щелочи. Депротонирование вызывает значительные изменения спектрально-люминесцентных свойств азометина, в том числе рост квантового выхода флуоресценции до 10 раз.

Ключевые слова: люминесценция, ароматические азометины, таутомерные формы, депротонирование.

DOI: 10.61011/OS.2025.04.60531.7628-24

Известно, что ароматические азометиновые основания (основания Шиффа) и их комплексные соединения люминесцируют в стандартных условиях и рассматриваются в качестве перспективных материалов при создании электролюминесцентных устройств [1–4]. В частности, люминесцентные свойства ароматических NO- и N_2O_2-азометинов обусловлены излучательной деградацией синглетных возбужденных состояний $^1(\pi^*\pi)$-типа в наносекундном (ns) диапазоне. Согласно литературным данным эмиссионную активность проявляют только кето-енаминные таутомерные формы азометинов, которые образуются при фотовозбуждении, в результате сверхбыстрого внутримолекулярного переноса гидроксильного протона на азот иминогруппы [5].

Вместе с тем имеются экспериментальные данные о люминесценции в растворах обеих таутомерных форм азометина H_2L-кето-енаминной и енол-иминной. Эмиссионная активность таутомеров проявляется в зависимости от энергии возбуждающего света и природы растворителя, влияющего на таутомерное равновесие [6]. Следует отметить небольшую интегральную интенсивность эмиссионных полос таутомеров в растворах и соответственно низкие квантовые выходы люминесценции.

Определенный интерес представляет перевод азометинов в анионную форму в результате депротонирования арильных гидроксигрупп действием щелочи. В настоящей работе рассмотрено влияние депротонирования в этанольных растворах на электронные абсорбционные и эмиссионные свойства ароматического азометина N_3O_2-типа — N,N'-бис(2-гидрокси-4-метилбензилиден)-N-(2-аминоэтил)этан-1,2-диамина (H_2L) (схема 1). Выбор растворителя обусловлен хорошей растворимостью KOH в этаноле, его химической устойчивостью к действию щелочи и стабильностью полученных растворов азометина.

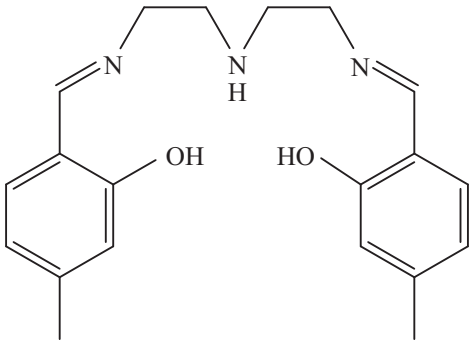


Схема 1. Графическая формула азометина H_2L.

Ранее в работе [6] была описана методика синтеза азометина H_2L, выполнена идентификация соединения методами ЯМР-, ИК спектроскопии, приведены параметры электронных спектров поглощения (ЭСП) и люминесценции в различных растворителях.

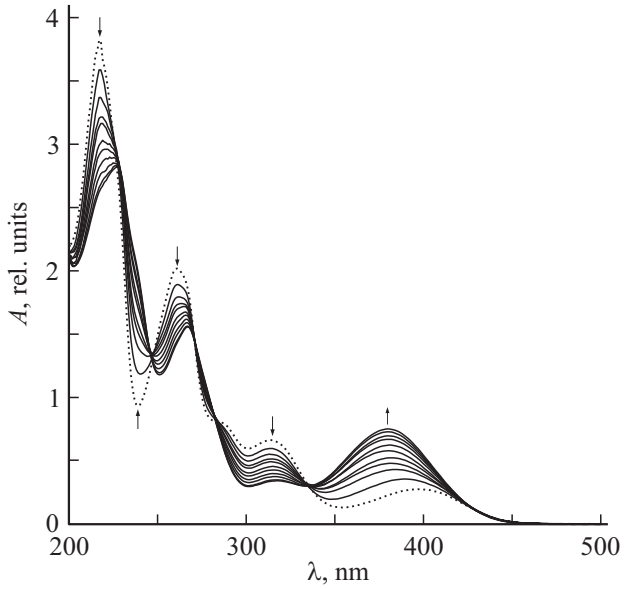


Рис. 1. Динамика изменения ЭСП H_2L в этаноле при добавлении раствора KOH порциями по 0.1 ml (по 0.472 μmol), всего 1 ml. Исходный раствор: 10 ml, 0.59 μmol H_2L. $l = 1$ cm. Спектр нейтральной формы H_2L изображен пунктиром.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали растворы H_2L и KOH в абсолютном этаноле, а также водный раствор HCl. Концентрации растворов: $C(H_2L) = 5.89 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $C(KOH) = 4.72 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $C(HCl) = 0.1$ mol/l. Объемы растворов и их концентрации были подобраны таким образом, чтобы свести эффект разбавления к минимуму и одновременно достичь наибольшего изменения спектральных и люминесцентных параметров. Для перевода азометина в анионную форму добавляли 1 ml раствора KOH (однократно или порциями по 0.1 ml) к 10 ml раствора H_2L.

Электронные спектры поглощения растворов азометина записывали при 293 K в диапазоне 200–600 nm на спектрофотометре „Shimadzu UV 2550".

Спектры люминесценции спиртовых растворов H_2L при 293 K получали с помощью спектрофлуориметра „Флюорат-02-Панорама". Относительные квантовые выходы люминесценции (Фотн) рассчитывали по методике Паркера [7]. В качестве стандарта использовали водный раствор флуоресцеина в 0.1 mol/l NaOH ($\lambda_{max} = 520$ nm, $\Phi_{ст} = 0.85$ при 293 K [8]). Погрешность определения $\Phi_{отн}$ — 10%.

Результаты и обсуждение

Электронный спектр поглощения азометина H_2L в этанольных растворах обусловлен спин-разрешенными переходами различного орбитального характера и представлен на рис. 1 (пунктирная кривая). Согласно литературным данным [9], высокоинтенсивные полосы поглощения в области $\lambda < 300$ nm соответствуют $\pi\pi^*$-переходам в арильных фрагментах. Поглощение в интервале 310–360 nm имеет смешанную природу и обусловлено $n\pi$- и $\pi\pi^*$-переходами в иминогруппах [10]. Для спиртовых растворов H_2L в области ~ 400 nm фиксируется $n\pi^*$-полоса поглощения средней интенсивности. Она обусловлена образованием кето-енаминного таутомера в результате внутримолекулярного переноса гидроксильного протона на атом азота иминогруппы [11].

Следует отметить, что этанольные растворы азометина H_2L проявляют исключительную физико-химическую стабильность. Так, ЭСП растворов сохраняли свои параметры, по крайней мере, в течение восьми недель.

Спиртовый раствор KOH выступает в качестве доступного и эффективного реагента для депротонирования арильных гидроксигрупп азометина. Очевидно, что перевод азометина в анионную форму исключает возможность образования люминесцирующего кето-енаминного таутомера в результате фотопереноса протона. Динамика изменения ЭСП раствора H_2L в этаноле при добавлении щелочи представлена на рис. 1. Добавление первой же порции KOH приводит к появлению общих для спектральных кривых четырех изобестических точек, которые сохранялись в течение всего эксперимента. Это свидетельствует о нахождении в растворе только двух соединений — исходной и депротонированной форм азометина — и установлении равновесия между ними.

Спектральные изменения выражаются в росте интенсивности полосы поглощения в области 400 nm с ее одновременным гипсохромным смещением. Поскольку данная полоса обусловлена $n\pi^*$-переходом в хинойдной форме аниона, это свидетельствует о накоплении в растворе анионной формы H_2L. Депротонирование приводит к росту вклада хиноидных структур (II)–(V) (схема 2) в распределение электронной плотности в анионе и приводит к закономерному уменьшению интенсивности полос с максимумами при 218 и 260 nm. Кроме того, падение интенсивности смешанной полосы, обусловленной переходами в иминогруппах ($\lambda_{max} = 315$ nm), указывает на их участие в стабилизации образующихся анионов. Изменения в ЭСП азометина, происходящие при его депротонировании, хорошо согласуются со схемой стабилизации образующихся анионов резонансными структурами (I)–(V):

Учитывая, что изменения в ЭСП связаны с переходом азометина H_2L в анионную форму, к ней добавляли эквимолярное количество сильной кислоты (0.05 ml 0.1 mol/l раствора HCl) с целью смещения равновесия в сторону образования исходной нейтральной формы (рис. 2). Отметим, что добавление кислоты приводит к практически полному восстановлению параметров исходного спектра как по положению максимумов полос, так и по их интенсивности (рис. 2, кривые *1* и *3*).

Протонирование нейтральной формы азометина протекает по атомам азота иминогрупп и вызывает необ-

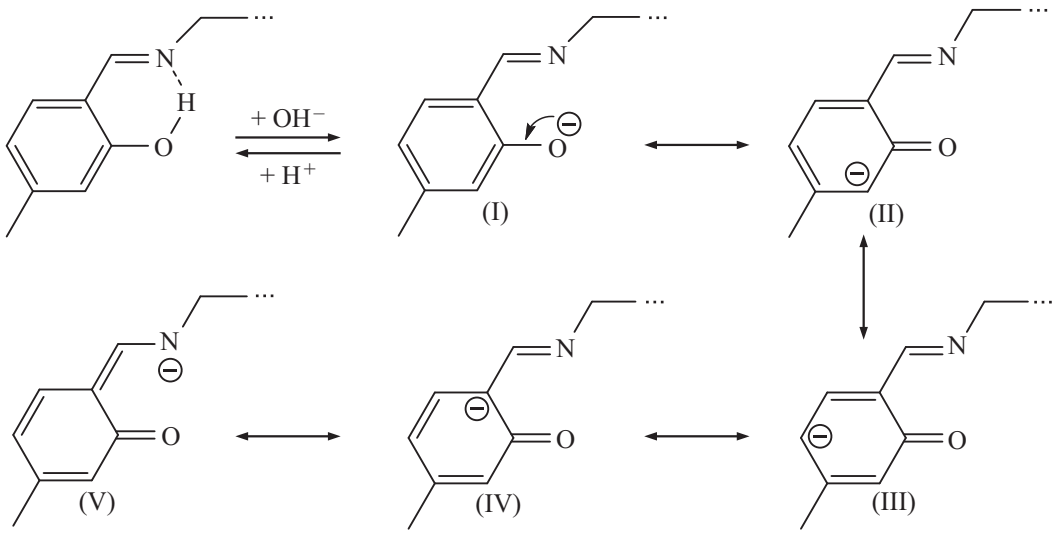


Схема 2. Строение сопряженного аниона L^{2-}.

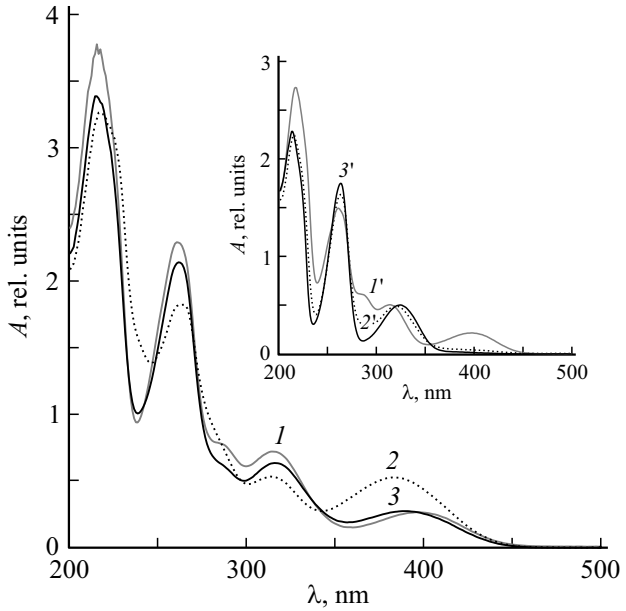


Рис. 2. Изменение ЭСП H2L в этаноле при однократном добавлении KOH и HCl в различной последовательности: исходный раствор 10 ml, 0.59 μmol H_2L (*1*); добавили 1 ml раствора KOH (4.72 μmol) (*2*); затем добавили 0.05 ml раствора HCl (4.72 μmol) (*3*). На вставке: исходный раствор 10 ml, 0.59 μmol H_2L (*1′*); добавили 0.05 ml раствора HCl (4.72 μmol) (*2′*); затем добавили 1 ml раствора KOH (4.72 μmol) (*3′*). $l = 1$ cm.

ратимые изменения состава раствора. В эксперименте в раствор азометина вносили 0.05 ml раствора кислоты (HCl, 4.72 μmol), которую затем нейтрализовали эквимолярным количеством KOH. Изменения в ЭСП раствора представлены на вставке к рис. 2. Несмотря на сохраняющиеся изобестические точки, кислота полностью элиминирует длинноволновую полосу поглощения. Однако добавление щелочи к подкисленному раствору H_2L не возвращает систему к исходному состоянию. Это предсказуемо, поскольку азометиновые основания необратимо гидролизуются в кислых растворах [12]. Таким образом, депротонирование нейтральной формы H_2L в отличие от ее протонирования протекает обратимо.

Перевод азометина в анионную форму существенным образом сказывается на его эмиссионной активности в спиртовых растворах. Наиболее значимым следствием депротонирования является резкое возрастание интегральной интенсивности люминесценции (ИИЛ). Кроме того, наблюдается батохромное смещение длинноволновой полосы как в спектрах возбуждения (с 355 до 377 nm, рис. 3, *a*), так и в спектрах люминесценции (с 465 до 493 nm, рис. 3, *b*) по сравнению с нейтральной формой H_2L. Кривые *2* и *3* на спектрах возбуждения и люминесценции характеризуются изобестическими точками, что свидетельствует о переходе анионной формы азометина в нейтральную при подкислении раствора.

На рис. 4 представлено изменение во времени спектров возбуждения и люминесценции раствора H_2L при однократном внесении щелочи. Регистрируется значительный рост ИИЛ с сохранением формы полос и положения их максимумов. Важно отметить, что параметры люминесценции анионной формы азометина в отличие от нейтральной не зависят от энергии возбуждения. Медленное накопление анионной формы H_2L в растворе после добавления щелочи объясняет рост ИИЛ в течение 50 min. Вероятно, это обусловлено действием концентрационного фактора в условиях эксперимента. Однократное добавление 4.72 μmol KOH к раствору азометина (0.59 μmol) моментально увеличивает ИИЛ практически в 20 раз — с 0.73 до 14.56 rel. units (рис. 5, кривая *1*). При этом квантовый выход люминесценции возрастает на порядок — с 0.02 до 0.20. Далее фиксировался практически линейный рост ИИЛ в течение 50 min

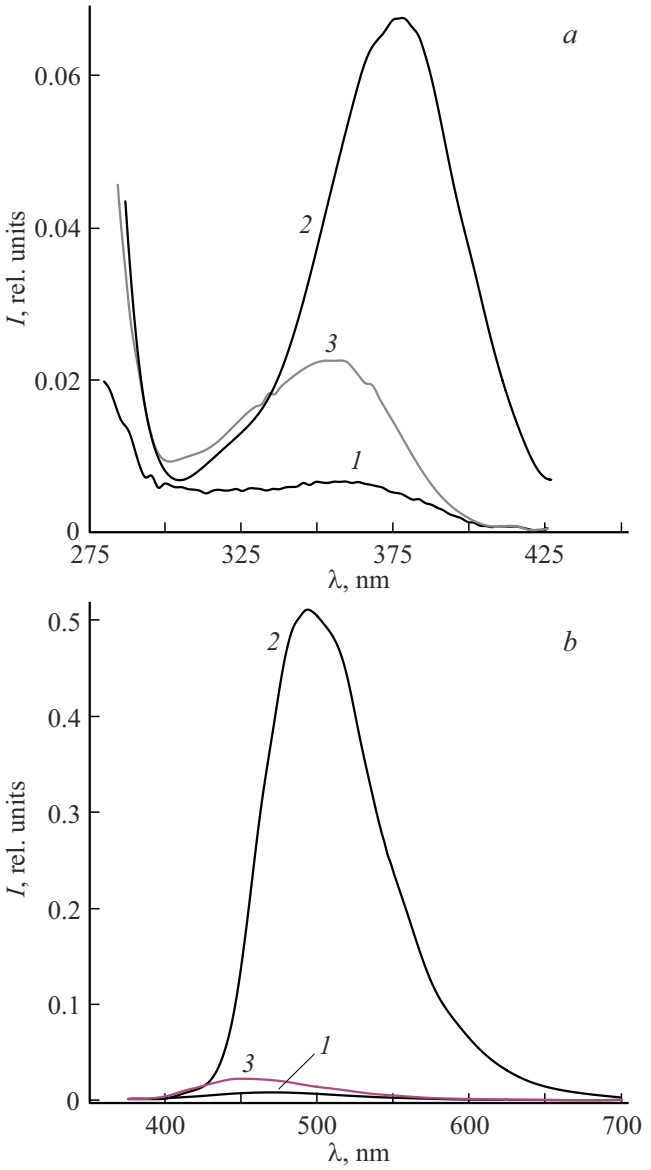


Рис. 3. (*a*) Спектры возбуждения (длина волны регистрации $\lambda_{reg} = 440$ nm) H_2L ($C = 5.89 \cdot 10^{-5}$ mol/l): (*1*) исходный раствор (10 ml), (*2*) через 60 min после однократного добавления 1 ml раствора KOH (4.72 μmol), (*3*) после добавления 0.05 ml раствора HCl (4.72 μmol) к раствору *2*. (*b*) Спектры испускания (длина волны возбуждения $\lambda_{ex} = 365$ nm) H_2L ($C = 5.89 \cdot 10^{-5}$ mol/l): (*1*) исходный раствор (10 ml), (*2*) через 60 min после однократного добавления 1 ml раствора KOH (4.72 μmol), (*3*) после добавления 0.05 ml раствора HCl (4.72 μmol) к раствору *2*.

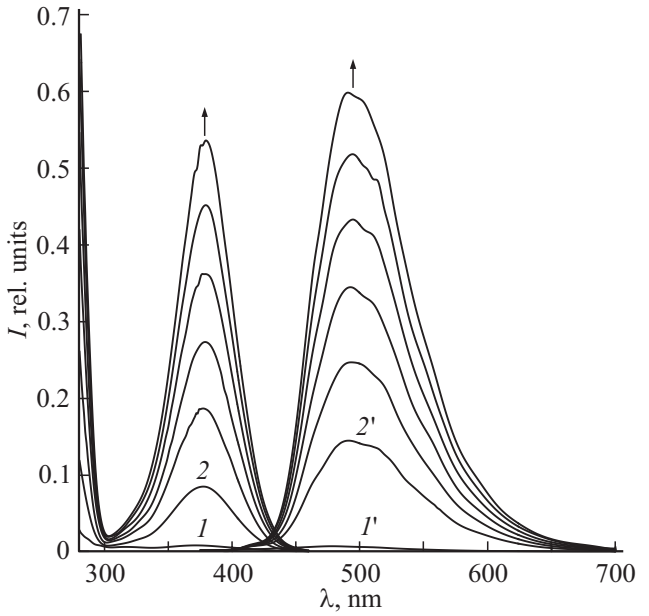


Рис. 4. Динамика изменения спектров возбуждения (*1, 2*) H_2L ($C = 5.89 \cdot 10^{-5}$ mol/l, 0.59 μmol) $\lambda_{reg} = 490$ nm и спектров люминесценции (*1′, 2′*) $\lambda_{ex} = 365$ nm: (*1, 1′*) исходный раствор, (*2, 2′*) сразу после добавления 1 ml раствора KOH (4,72 μmol). Дальнейшие измерения проводили с интервалом 10 min, общее время — 50 min.

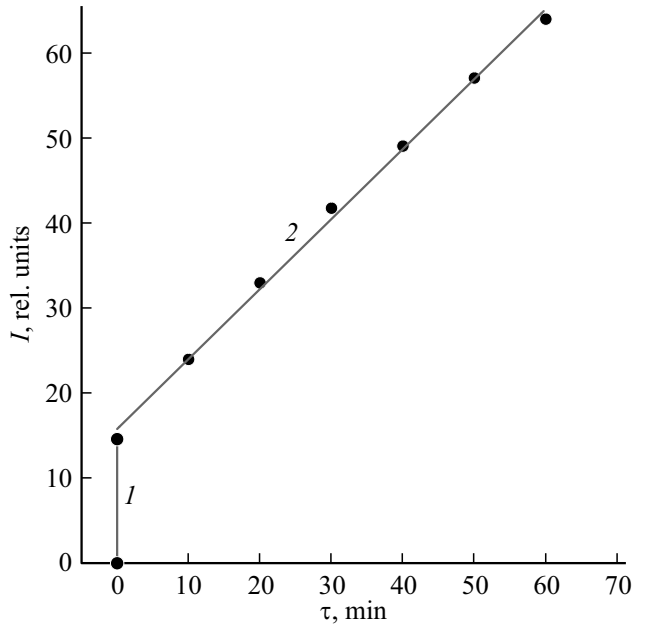


Рис. 5. Рост интегральной интенсивности люминесценции H_2L ($C = 5.89 \cdot 10^{-5}$ mol/l, 0.59 μmol), $\lambda_{ex} = 365$ nm: (*1*) рост ИИЛ сразу после добавления 1 ml раствора KOH (4.72 μmol), (*2*) после добавления щелочи через временные интервалы.

(рис. 5, кривая *2*). Суммарно с момента внесения щелочи ИИЛ возросла примерно в 80 раз.

Таким образом, депротонирование азометинов является эффективным способом накопления в растворе единственной люминесцирующей анионной формы, сопровождающегося значительным ростом квантового выхода. Высокая чувствительность спектрально-люминесцентных параметров азометина по отношению к концентрации щелочи в этанольных растворах позволяет рассматривать исследованное соединение как потенциальный сенсор.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] L-C. Du. Adv. Mater. Res., **322** (9), 333 (2011). DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.322.333

[2] A. Gusev, E. Braga, V. Shul'gin, K. Lyssenko, I. Eremenko, L. Samsonova, K. Degtyarenko, T. Kopylova, W. Linert. Materials, **10** (8), 897 (2017). DOI: 10.3390/ma10080897

[3] А.М. Голяков, Л.П. Ардашева, А.Н. Борисов. Журн. прикл. хим., **86** (7), 1162 (2013). [A.M. Golyakov, L.P. Ardasheva, A.N. Borisov. Russ. J. Appl. Chem., **86** (7), 1049 (2013). DOI: 10.1134/S1070427213070252].

[4] L. Canali, D.C. Sherrington, H. Deleuze. React. Funct. Polym., **40** (2), 155 (1999). DOI: 10.1016/S1381?5148(98)00045-5

[5] Y.-P. Tong, S.-L. Zheng, X.-M. Chen. Eur. J. Inorg. Chem., **18**, 3734 (2005). DOI: 10.1002/ejic.200500174

[6] Л.П. Ардашева, А.Н. Борисов, Р.И. Байчурин, Л.Д. Попов, И.А. Эстрин. Химия высоких энергий, **59** (2), (2025). [L.P. Ardasheva, A.N. Borisov, R.I. Baichurin, L.D. Popov, I.A. Estrin. High Energy Chemistry, **59** (2), 126 (2025)].

[7] Дж. Калверт, Дж. Питтс. *Фотохимия* (Мир, М., 1968).

[8] Г.О. Беккер. *Введение в фотохимию органических соединений* (Химия, Л., 1976).

[9] G.L. Estiu, A.H. Jubert, J. Costamagna, J. Vargas. J. Molec. Struct.: Theochem., **367** (3), 97 (1996). DOI: 10.1016/S0166-1280(96)04575-7

[10] J. Wang, O. Meng, Y. Yang, S. Zhong, R. Zhang, Y. Fang, Y. Gao, X. Cui. ACS Sensors, **7** (9), 2521 (2022). DOI: 10.1021/acssensors.2c01550

[11] P.V. Alexander, R.J. Sleet. Australian J. Chem., **23** (6), 1183 (1970). DOI: 10.1071/CH9701183

[12] В.Ф. Травень. *Органическая химия* (Академкнига, М., 2008). Т. 2.