

УДК 541.14+541.49

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА N,N'-БИС(2-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛБЕНЗИЛИДЕН)-N-(2-АМИНОЭТИЛ) ЭТАН-1,2-ДИАМИНА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2025 г. Л. П. Ардашева^{1,2}, А. Н. Борисов^{1,*}, Р. И. Байчурин¹,
Л. Д. Попов³, И. А. Эстрин⁴

¹Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

²Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

³Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

⁴Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: alexey-borisov@mail.ru

Поступила в редакцию 08.09.2024 г.

После доработки 20.11.2024 г.

Принята к публикации 21.11.2024 г.

Изучены спектрально-люминесцентные свойства нового ароматического азометина — N,N'-бис(2-гидрокси-4-метилбензилиден)-N-(2-аминоэтил)этан-1,2-диамина. При 293 К вещество флуоресцирует в растворах и поликристаллическом состоянии. Параметры люминесценции азометина в растворах определяются свойствами растворителя и энергией возбуждающего света. В зависимости от природы растворителя люминесцентная активность азометина обусловлена различным вкладом его таутомерных форм — енол-иминной и кето-енаминной.

Ключевые слова: люминесценция, ароматические азометины, таутомерные формы

DOI: 10.31857/S0023119325020011 **EDN:** AKVQWY

ВВЕДЕНИЕ

Ароматические азометиновые основания (основания Шиффа) привлекают внимание исследователей и рассматриваются в качестве прекурсоров для создания новых функциональных материалов. Некоторые ароматические азометины и комплексы ряда *d*-металлов на их основе обладают люминесцентными, каталитическими и сенсорными свойствами, а также способностью к образованию при электрохимическом окислении устойчивых проводящих полимеров [1–5].

Известно, что азометиновые основания, производные 2-гидроксибензальдегида (салицилового альдегида), при фотовозбуждении проявляют флуоресцентную активность.

Параметры люминесценции азометинов в кристаллическом виде и растворах в значительной степени определяются их строением, главным образом электронными свойствами заместителей в арильных фрагментах и протяженностью π-системы. Не менее важным фактором, влияющим на эмиссионные свойства растворов, является специфика межмолекулярного взаимодействия азометина с растворителем. Последнее в ряде случаев приводит к установлению таутомерного равновесия между формами

азометина, имеющими различную люминесцентную активность.

В настоящей работе рассмотрены электронные абсорбционные и эмиссионные свойства нового, потенциально пентадентатного ароматического азометина N₂O₃-типа — N,N'-бис(2-гидрокси-4-метилбензилиден)-N-(2-аминоэтил)этан-1,2-диамина — H₂L (схема 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез азометина H₂L. К горячему раствору 2-гидрокси-4-метилбензальдегида (0.80 г, 5.88 ммоль)

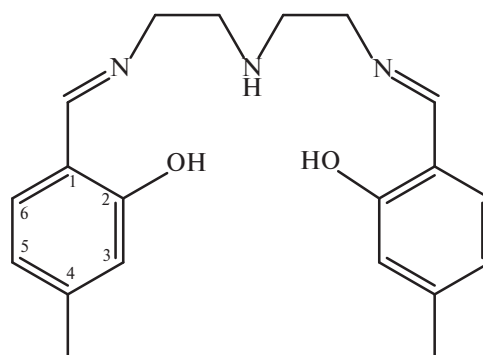


Схема 1. Графическая формула азометина H₂L.

в 5 мл толуола добавляли раствор N-(2-аминоэтил)этан-1,2-диамина (0.32 мл, 2.94 ммоль) в 2 мл толуола. В качестве катализатора использовали п-толуолсульфокислоту. Раствор кипятили с отгонкой воды в течение 4 ч. Образовавшийся осадок желтого цвета отделили и перекристаллизовали из 10 мл октана. Выход — 76%. Температура плавления — 103°C. Брутто-формула — $C_{20}H_{25}N_3O_2$. Результаты элементного анализа — вычислено/найденно, %: C 70.77/70.71; H 10.49/10.56; N 17.49/17.42.

Спектры ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$, 1H - ^{13}C HMQC, 1H - ^{13}C HMBC, 1H - 1H NOESY получены на спектрометре Jeol JNM-ECX400A с рабочими частотами: 399.78 (1H) и 100.53 (^{13}C) МГц в ДМСО- d_6 с использованием остаточного сигнала растворителя как внутреннего стандарта. ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.23 с (6H, CH_3), 2.80 уш. с (4H, $C-CH_2$), 3.58 уш. с (4H, $N-CH_2$), 6.57-6.67 м (4H, H^3 , H^5), 7.19 д (2H, 3J 7.9 Гц, H^6), 8.41 с ($CH=N$), 13.48 уш. с. (2H, OH). Протон NH не проявился, вероятно, из-за обмена с водой. ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.84 (CH_3), 50.00 ($C-CH_2$), 58.71 ($N-CH_2$), 116.75 (C^1), 117.41, 119.78 (C^3/C^5), 131.95 (C^6), 143.12 (C^4), 162.03 (C^2), 166.54 ($CH=N$).

Сигналы протонированных атомов углерода в спектрах ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ отнесены на основании 1H - ^{13}C HMQC эксперимента, а непротонированных — на основании 1H - ^{13}C HMBC эксперимента. Использование 1H - 1H NOESY эксперимента позволило установить геометрию $C=N$ связей — наличие соответствующих кросс-пиков между сигналами азометинового протона и протона мелиленовой группы при атоме азота указывает на E-конфигурацию. Поскольку в спектрах наблюдаются сигналы половины молекулы, это указывает на симметрию, что свидетельствует о том, что в соединении обе кратные связи имеют E-конфигурацию. Присутствие кросс-пика между сигналом азометинового протона и протона H^5 свидетельствует об их сближенности в пространстве.

ИК-спектр пропускания азометина регистрировали в интервале 4000–400 cm^{-1} (таблетка с KBr) на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR-Prestige 21. ИК-спектр, ν/cm^{-1} : $\nu(C=N)$ — 1636; $\nu(Ar-O)$ — 1283; $\nu(N-H)$ — 3321.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов азометина записывали при 293 К в диапазоне 200–600 нм на спектрофотометре Shimadzu UV 2550. В качестве растворителей использовали растворители с различным параметром спектроскопической полярности Z [6]: C_2H_5OH , CH_3CN (АН), CH_2Cl_2 (ДХМ), диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФА).

Спектры люминесценции поликристаллического образца, а также растворов при 293 К получали с помощью спектрофлуориметра “Флюорат-02-Панорама”. Относительные квантовые выходы люминесценции ($\Phi_{отн}$) рассчитывали по методике Паркера [7]. В качестве стандарта использовали водный раствор флуоресцеина в 0.1 М NaOH ($\lambda_{max} = 520$ нм, $\Phi_{ст} = 0.85$ при 293 К [8]). Точность определения $\Phi_{отн}$ — 10%.

Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Физико-химические методы исследования нитросоединений, координационных, биологически активных веществ и наноструктурированных материалов” Междисциплинарного ресурсного центра коллективного пользования “Современные физико-химические методы формирования и исследования материалов для нужд промышленности, науки и образования” РГПУ им. А.И. Герцена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ЭСП растворов азометина H_2L в этаноле, АН, ДМФА и ДМСО обусловлены спин-разрешенными переходами различной орбитальной природы (рис. 1). Положение и интенсивность коротковолновых полос поглощения ($\lambda < 300$ нм) практически не зависят от природы растворителя, что позволяет сделать вывод об их соответствии $\pi\pi^*$ -переходам в арильных фрагментах азометина [9].

Согласно литературным данным [10], полосы с максимумами в интервале 310–360 нм являются смешанными и обусловлены $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -переходами в иминогруппе $-CH=N-$. В этаноле, наиболее полярном растворителе, фиксируется рост интенсивности поглощения в области ~400 нм, соответствующего $\pi\pi^*$ -переходам в биполярных кето-енаминных структурах [11]. Их образованию способствует внутримолекулярная водородная связь между гидроксильным кислородом и азотом иминогруппы. Очевидно, в полярных растворителях возможна дополнительная поляризация связей $O-H$, что способствует образованию кето-енаминной (хинойдной) формы азометина.

Эмиссионная активность ароматических азометинов NO- и N_2O_2 -типа является флуоресцентной, т.е. обусловленной излучательной деградацией короткоживущих (до нескольких нс) возбужденных синглетных состояний $^1(\pi^*-\pi)$ -типа. Считается, что люминесцирующими являются кето-енаминные формы азометинов, которые образуются при фотовозбуждении в результате

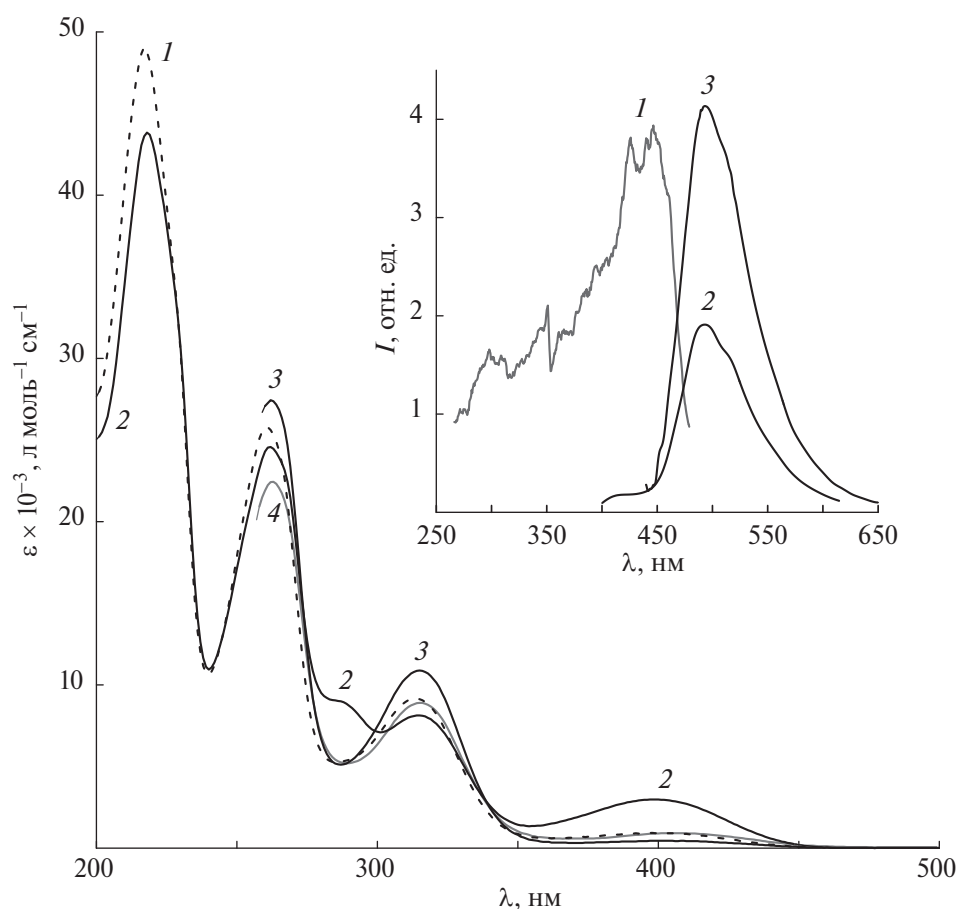


Рис. 1. ЭСП H_2L в АН – 1; C_2H_5OH – 2; ДМФА – 3 и ДМСО – 4. $C = 0.1$ мг/мл, 293 К. На вставке: спектр возбуждения – 1 и спектры флуоресценции – 2 и 3 поликристаллического образца H_2L , 293 К. $\lambda_{рег.}$: 490 нм – 1; $\lambda_{возб.}$: 337 нм – 2 и 425 нм – 3.

Таблица 1. Некоторые параметры фотолюминесценции H_2L в растворах

Растворитель (Z , ккал · моль ⁻¹)	λ_{max} , нм	FWHM, нм	Интегральная интенсивность, отн. ед.	Φ , квантовый выход
C_2H_5OH (79.6)	482	110	1.131	0.02
АН (71.3)	445	78	0.618	0.03
ДМСО (71.1)	446	73	17.744	0.64
ДМФА (68.5)	420	80	1.216	0.01
ДХМ (64.2)	450	90	0.665	0.06

переноса гидроксильного протона на атом азота иминогруппы [12].

При 293 К исследуемый азометин люминесцирует в поликристаллическом виде и растворах. Максимум эмиссионной полосы твердого образца регистрируется при 492 нм и ожидаемо bathochromно смещен по сравнению с растворами. Положение максимума полосы и ее форма не зависят от энергии возбуждения (рис. 1, вставка). Полоса эмиссии узкая, ширина на полувысоте (FWHM) составляет 35 нм, что намного меньше величин, полученных для растворов.

Эксперименты показали, что природа растворителя является важнейшим фактором, определяющим

как положение максимума и форму полосы люминесценции, так и величину квантового выхода (табл. 1). Эмиссионные характеристики были получены для растворов H_2L в АН, ДМФА, ДМСО, ДХМ и этаноле (табл. 1, рис. 2).

Максимальная интегральная интенсивность и квантовый выход (практически на порядок выше, чем в остальных растворителях) наблюдаются в растворах ДМСО. Известно, что ДМСО как растворитель способен влиять на таутомерное равновесие, существенно увеличивая долю кето-енаминной формы [13, 14]. Однако, сравнивая результаты по эмиссии и поглощению азометина в ДМСО, можно

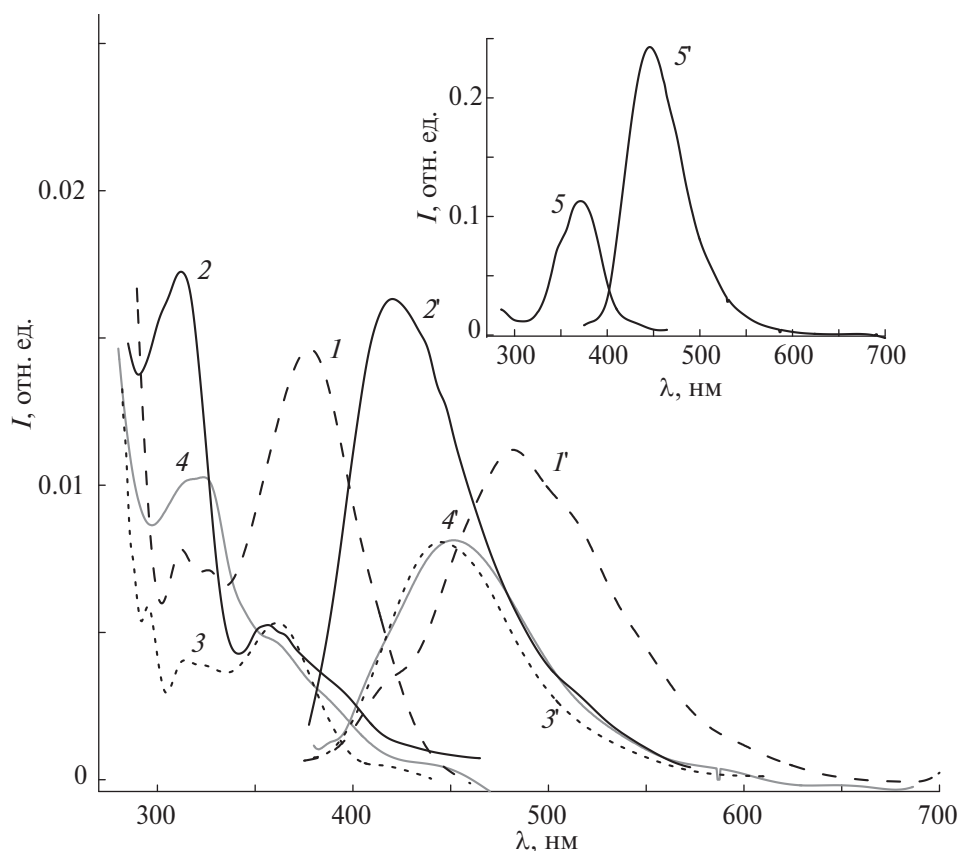


Рис. 2. Спектры возбуждения (1–5; $\lambda_{\text{рег.}}$: 490 нм) и люминесценции (1'–5'; $\lambda_{\text{возб.}}$: 365 нм) свежеприготовленного раствора H_2L в различных растворителях, 293 К: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 1 и 1'; ДМФА – 2 и 2'; АН – 3 и 3'; ДХМ – 4 и 4'; ДМСО – 5 и 5'. $C = 5.95 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

предположить, что именно в возбужденном состоянии это равновесие сдвинуто максимально глубоко, в отличие от АН и ДХМ. В последних двух растворителях максимум полосы люминесценции практически совпадает с таковой для ДМСО, но квантовый выход на порядок меньше.

По сравнению с другими растворителями параметры люминесценции в ДМФА и этаноле имеют некоторую специфику. В ДМФА максимум эмиссионной полосы существенно сдвинут в коротковолновую часть спектра (420 нм), а квантовый выход имеет наименьшее значение. Очевидно, ДМФА способствует существованию в растворе и люминесценции только енол-иминной (бензойдной) формы азометина. Это согласуется с ЭСП азометина в ДМФА, в котором практически не проявляется полоса поглощения с максимумом в области 400 нм. Напротив, в этанольных растворах полоса люминесценции батохромно смещена ($\lambda_{\text{max}} = 482$ нм). Совместный анализ спектров люминесценции и поглощения позволяет предположить, что в этаноле keto-енаминная форма существует уже в основном состоянии, причем ее существенно больше в сравнении с остальными растворителями. Квантовый

выход в целом невелик, хотя все же выше, чем в ДМФА.

На основании спектров люминесценции, полученных при коротковолновом возбуждении (365 нм), можно предположить, что в ДМФА преимущественно люминесцирует енол-иминная форма, в этаноле – в основном keto-енаминная, а в ДМСО, АН и ДХМ – обе формы. Полосы эмиссии в трех последних растворителях выглядят как суперпозиция полос в ДМФА и этаноле с небольшим смещением максимума. Однако, в отличие от ДХМ и АН, ДМСО значительно способствует переходу енол-иминной формы в keto-енаминную в возбужденном состоянии.

Более подробно эмиссионные свойства азометина были изучены в этаноле. На рис. 3 представлены электронные спектры возбуждения и люминесценции H_2L .

Как видно, спектр возбуждения (рис. 3) имеет сходство со спектром поглощения, но все же полностью его не повторяет. Следует отметить, что явно прослеживающиеся в спектре поглощения полосы с максимумами 400 и 315 нм не обнаруживаются в спектре возбуждения. Вместо них фиксируется

Таблица 2. Положение полос люминесценции этанольного раствора H_2L^* в зависимости от $\lambda_{\text{возб.}}$ и полос возбуждения в зависимости от $\lambda_{\text{рег.}}$

Спектры возбуждения			Спектры люминесценции		
$\lambda_{\text{рег.}}$, нм	$\lambda_{\text{тах.}}$, нм		$\lambda_{\text{возб.}}$, нм	$\lambda_{\text{тах.}}$, нм	
	свежеприготовленный	через 6 ч		свежеприготовленный	через 6 ч
440	[330–370]	320–370	340	478	486
460	372	372	365	481,	490,
490	379	377		[499–513]	[495–505]
560	382	379	400	493	494

* – $C = 5.95 \cdot 10^{-5}$ моль/л; [] – плечо.

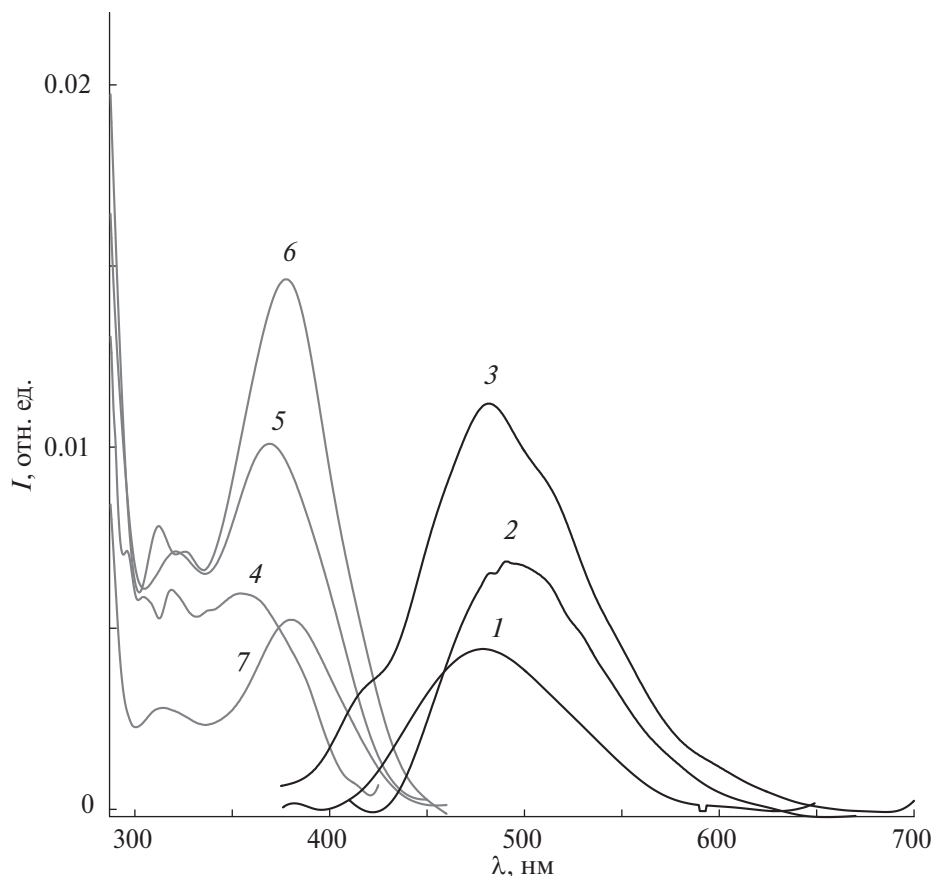


Рис. 3. Спектры люминесценции (1–3) и возбуждения (4–7) свежеприготовленного раствора H_2L в этаноле, 293 К. $\lambda_{\text{рег.}}$: 440 нм – 4; 460 нм – 5; 490 нм – 6; 560 нм – 7. $\lambda_{\text{возб.}}$: 340 нм – 1; 365 нм – 2; 400 нм – 3. $C = 5.95 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

широкая полоса с максимумом при 370 нм. Известно [15], что несовпадение спектров возбуждения и поглощения вещества подразумевает наличие дополнительных каналов деградации возбужденного состояния. Спектры возбуждения (рис. 3, кривые 4 и 7; табл. 2), зарегистрированные в коротковолновой ($\lambda_{\text{рег.}} = 440$ нм) и длинноволновой ($\lambda_{\text{рег.}} = 560$ нм) частях эмиссионной полосы, также не совпадают и образуют изосбестические точки. Спектры люминесценции, зафиксированные при различных $\lambda_{\text{возб.}}$ (рис. 4, кривые 1–3; табл. 2), также не совпадают. Таким образом, люминесцентную активность про-

являют две формы азометина H_2L , находящиеся в равновесии.

Заслуживает внимания наличие изосбестической точки (460 нм) в спектрах люминесценции, полученных при $\lambda_{\text{возб.}}$ 340 и 400 нм, и несовпадение их максимумов. В то же время полоса испускания, полученная при $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм, носит сложный характер с видимыми дополнительными плечами и промежуточным положением максимума (табл. 2). Ожидаемо значения квантовых выходов люминесценции зависят от энергии возбуждения и соответственно равны 0.002, 0.02 и 0.005 при $\lambda_{\text{возб.}}$ 340, 365 и 400 нм.

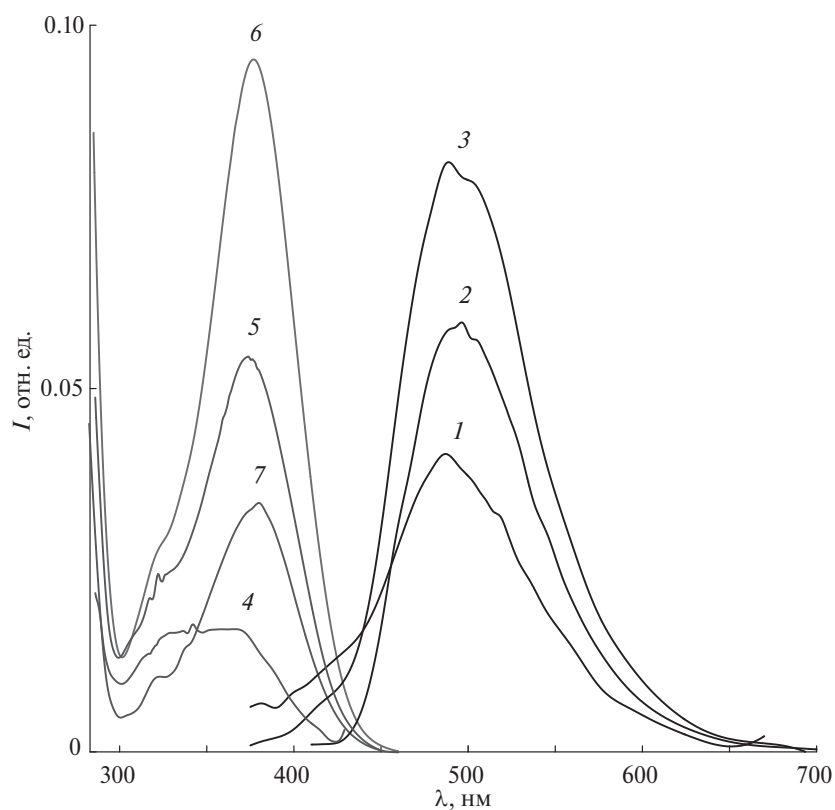


Рис. 4. Спектры люминесценции (1–3) и возбуждения (4–7) раствора H_2L в этаноле через 6 ч после приготовления, 293 К. $\lambda_{\text{рег.}}$: 440 нм – 4; 460 нм – 5; 490 нм – 6; 560 нм – 7. $\lambda_{\text{возб.}}$: 340 нм – 1; 365 нм – 2; 400 нм – 3. $C = 5,95 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

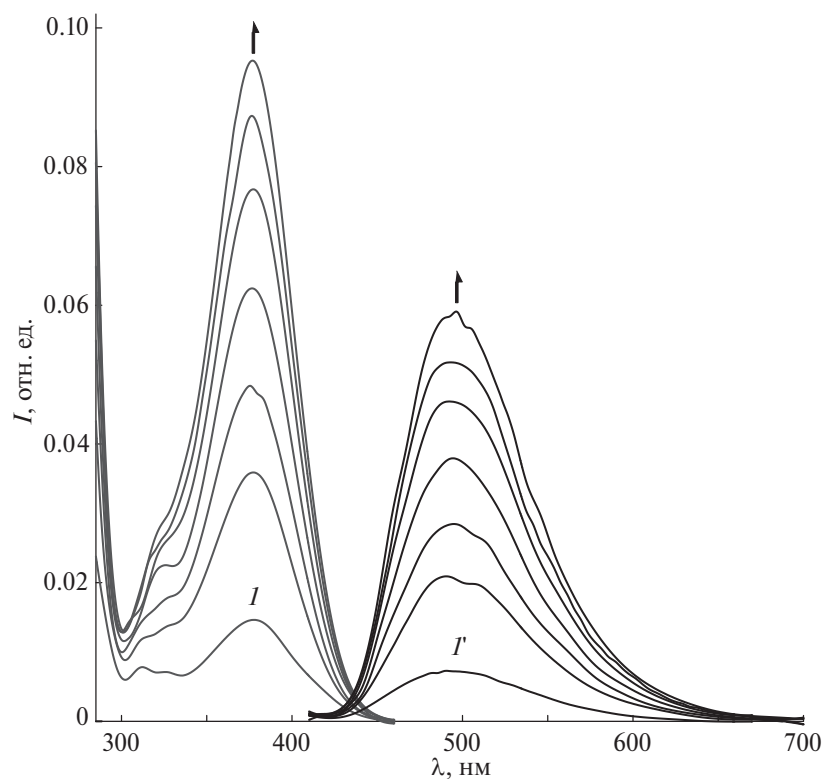


Рис. 5. Временная динамика спектров возбуждения ($\lambda_{\text{рег.}} = 490$ нм) и люминесценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 400$ нм) этанольного раствора H_2L , 293 К. Для свежеприготовленного раствора: I и I' – спектры возбуждения и люминесценции, соответственно; далее спектры регистрировали с интервалом в 1 ч. $C = 5.95 \times 10^{-5}$ моль/л.

Установлено, что при нахождении в спиртовом растворе с течением времени интегральная интенсивность люминесценции H_2L возрастает, а форма и положение спектров испускания и возбуждения претерпевают некоторые изменения (рис. 4).

За 6 ч нахождения в растворе максимум эмиссионной полосы азометина незначительно сдвигается в красную область (табл. 2), а длинноволновый максимум полосы возбуждения — в синюю. Кроме того, изосбестические точки гипсохромно сдвигаются как в спектрах возбуждения (с 373 до 346 нм), так и в спектрах люминесценции (с 460 до 456 нм). Сравнивая спектры возбуждения (кривые 4 и 7, рис. 3 и 4), полученные соответственно при $\lambda_{\text{рег}} = 440$ нм (начало восходящей кривой спектра люминесценции) и $\lambda_{\text{рег}} = 560$ нм (конец нисходящей части спектра), можно предположить, что с течением времени возрастает доля формы азометина, люминесцирующая в более длинноволновой части спектра. При этом длинноволновая полоса спектра возбуждения при $\lambda_{\text{рег}} = 440$ нм уширяется, а при $\lambda_{\text{рег}} = 560$ нм возрастает при всех прочих равных условиях. Таким образом, наблюдаемый эффект можно связать с постепенным переходом енол-иминной формы азометина в кето-енаминную, что сопровождается линейным ростом интегральной интенсивности люминесценции (рис. 5).

В заключение отметим, что эмиссионная спектроскопия может быть использована как высокочувствительный метод для изучения состояний равновесия в подобных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang S. // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 251. № 1. P. 79–98;
2. Ардашева Л.П., Шагисултанова Г.А. // *ЖНХ*. 1998. Т. 43. № 1. С. 92–99.
3. Canali L., Sherrington D.C., Deleuze H. // *React. Funct. Polym.* 1999. V. 40. № 2. P. 155–168; [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(98\)00045-5](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(98)00045-5)
4. Shahrokhian S., Fotouhi L. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007. V. 123. № 2. P. 942–949; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.053>
5. Шагисултанова Г.А. // *Теор. и эксп. химия*. 1991. Т. 3. С. 330–337.
6. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: Мир, 1976. 440 с.
7. Калверт Дж., Пумтс Дж. *Фотохимия*. М.: Мир, 1968. 672 с.
8. Беккер Г.О. *Введение в фотохимию органических соединений*. Л.: Химия, 1976. 384 с.
9. Estiu G.L., Jubert A.H., Costamagna J., Vargas J. // *J. Molec. Struct.: Theochem*. 1996. V. 367. P. 97–110; [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(96\)04575-7](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(96)04575-7)
10. Wang J., Meng O., Yang Y., Zhong S., Zhang R., Fang Y. et al. // *ACS Sensors*. 2022. V. 7. № 9. P. 2521–2536; <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c01550>
11. Alexander P.V., Sleet R.J. // *Australian J. Chem.* 1970. V. 23. № 6. P. 1183–1190; <https://doi.org/10.1071/CH9701183>
12. Tong Y.-P., Zheng S.-L., Chen X.-M. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. № 18. P. 3734–3741; <https://doi.org/10.1002/ejic.200500174>
13. Кукушкин Ю.Н. // *Соросовский образовательный журнал*. 1997. № 7. С. 54–59.
14. Antonov L., Fabian W.M.F., Nedeltcheva D., Kamounah F.S. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2000. V. 2. P. 1173–1179; <https://doi.org/10.1039/B000798F>
15. Крюков А.И., Кучмий С.Я. *Основы фотохимии координационных соединений*. Киев: Наукова думка, 1990. 280 с.

**SYNTHESIS AND SPECTRAL LUMINESCENT PROPERTIES
OF N,N'-BIS(2-HYDROXY-4-METHYLBENZYLIDENE)-N-(2-AMINOETHYL)
ETHANE-1,2-DIAMINE IN DIFFERENT SOLVENTS**

L. P. Ardasheva^{a, b}, A. N. Borisov^{a, *}, R. I. Baichurin^a, L. D. Popov^c, I. A. Estrin^d

^a*Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, Russia*

^b*Higher School of Technology and Energy, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,
St. Petersburg, Russia*

^c*Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*

^d*Rostov State Transport University, Rostov-on-Don, Russia*

**E-mail: alexey-borisov@mail.ru*

Spectral luminescent properties of a new aromatic azomethine N,N'-bis(2-hydroxy-4-methylbenzylidene)-N-(2-aminoethyl)ethane-1,2-diamine have been studied. At 293 K the substance fluoresces in solution and polycrystalline state. The luminescence parameters of azomethine in solutions are determined by the properties of the solvent and the excitation light energy. Depending on the nature of the solvent, the luminescence activity of azomethine is due to the different contribution of its tautomeric forms, i.e., enol-imine and keto-enamine.

Keywords: luminescence, aromatic azomethines, tautomeric forms