

DOI: 10.15643/swipc-2024-9

Фотолюминесценция 1-диметиламинометил-2-нафтола и его комплекса с ацетатом меди(II)

Д. И. Галимов*, Э. М. Галимова, Д. Р. Газеева,
В. Р. Ахметова, Г. Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: galimovdi@mail.ru

Впервые изучены фотофизические свойства растворов 1-[(диметиламино)метил]-2-нафтола и биядерного комплекса меди(II) – ди{1-[(диметиламино)метил]-2-нафтол}диацетата меди(II) в бензоле. Измерены спектры поглощения, фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции, времена жизни возбужденных состояний, а также квантовые выходы фотолюминесценции исследуемых соединений. На основании полученных данных установлено, что фотолюминесценция 2-нафтола и комплекса меди(II) обусловлена электронным переходом $S_1 \rightarrow S_0$ внутри молекулы органического лиганда, а образование комплекса меди(II) приводит к росту вероятности безызлучательной релаксации этого перехода.

Ключевые слова: 2-нафтол, комплекс меди(II), фотолюминесценция, тушение люминесценции

Комплексные соединения меди с азотсодержащими лигандами привлекают большое внимание в связи с потенциальной возможностью применения в медицине в качестве антимикробных и противоопухолевых препаратов [1-3], для изготовления сенсорных и электролюминесцентных устройств [4-6]. Одним из представителей таких органических лигандов, обладающих превосходными хелатообразующими свойствами, являются аминокислоты производные 2-нафтола. Ранее результаты исследований по синтезу комплексов меди с аминами производными 2-нафтола и их цитотоксической активности были представлены в работах [7,8]. Люминесцентные свойства данных соединений прежде не исследовались. В настоящей работе с целью выявления закономерностей влияния структуры на формирование эмиттеров излучения изучены спектрофотометрические и люминесцентные свойства 1-[(диметиламино)метил]-2-нафтола (1) и {1-[(диметиламино)метил]-2-нафтол}диацетата меди(II) (2) в бензоле.

Синтез аминафтаола **1** осуществлён с применением описанного в литературе метода [7]. Комплекс **2** получен в реакции ацетата меди(II) с **1** в этаноле (рис. 1). Соединения **1** и **2** охарактеризованы с применением ЯМР (^1H и ^{13}C) спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения. Структура комплекса **2** также установлена с помощью рентгеноструктурного анализа. Следует отметить, что молекулы **2** объединяются в сложные макромолекулы через водородные связи $\text{C-H}\cdots\text{O}$ (рис. 1), а также опосредованно через молекулы воды со связями $\text{O-H}\cdots\text{O}$, образуя одномерные цепочки.

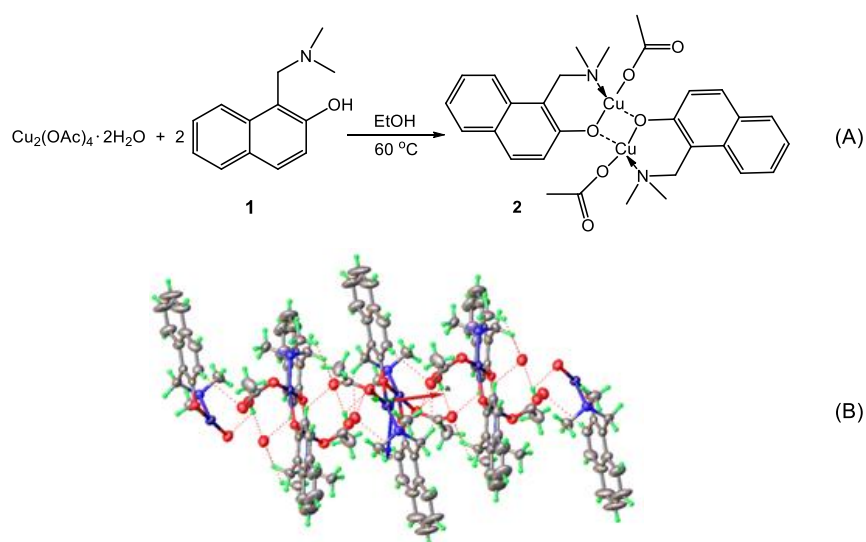


Рис. 1. Схема синтеза и молекулярная структура макромолекулярной цепи комплекса **2**

Спектр поглощения **1** в бензоле (рис. 2) представляет собой типичный спектр ароматического соединения семейства нафталинов и содержит характерные полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов при 280, 292 нм (α -полосы), 326-338 нм (ρ -полосы).

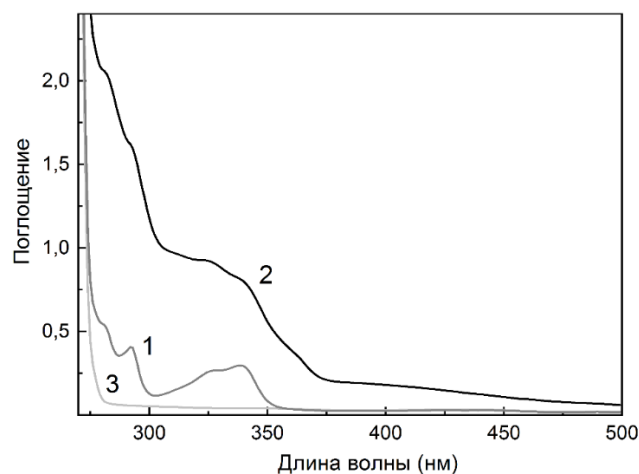


Рис. 2. Спектры поглощения аминафтаола **1** (1) и комплекса **2** (2) в бензоле. Раствор сравнения – бензол (3). $[\mathbf{1}] = [\mathbf{2}] = 1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $l = 0.1 \text{ см}$, $T = 293\text{K}$. Спектрофотометр Agilent Cary-60

Указанные полосы смещены относительно спектра поглощения нафталина в длинноволновую область, что обусловлено введением в ароматическую структуру двух полярных групп с неподелённой парой электронов ($-\text{OH}$ и $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Коротковолновые β -полосы сопряженной нафталиновой системы экранированы поглощением бензола. Положение полос в спектре поглощения медного комплекса **2** в бензоле при 280, 291, 324, 338 нм (рис. 2), расположенных на континууме, практически совпадает с положением полос в спектре поглощения аминафтаола. На континууме спектра поглощения **2** также наблюдается малоинтенсивная полоса при 362 нм, которая отсутствует в спектре поглощения **1**, поэтому эта полоса, по-видимому, обусловлена переходом с переносом заряда с иона металла на лиганд (MLCT).

Хорошо известно, что одной из характерных особенностей сопряжённых систем, имеющих в своей структуре делокализованные электроны, является способность к интенсивной люминесценции. Поэтому неудивительно, что аминафтаол **1** продемонстрировал яркую фотолюминесценцию (ФЛ) с одним диффузным максимумом в синей области видимого спектра при 410 нм (рис. 3). Положение максимума в спектре ФЛ при возбуждении светом разной длины волны (от 280 до 380 нм) не меняется. Спектры возбуждения ФЛ (287, 294, 326, 341 нм) и поглощения **1** также идентичны (рис. 3). Кинетика затухания ФЛ, измеренная в максимуме ФЛ, носит моноэкспоненциальный характер с $\tau = 2.8$ нс (100 %). Эти экспериментальные факты указывают на то, что наблюдаемая люминесценция аминафтаола **1** обусловлена излучательным переходом из синглетного возбужденного состояния S_1 в основное состояние S_0 . Квантовый выход ФЛ ($\phi_{\text{ФЛ}}$) **1**, измеренный относительно раствора антрацена сцинтилляционной чистоты в этаноле с известным квантовым выходом $\phi_{\text{ФЛ}} = 28\%$ [9] по методике, подробно описанной в работах [10,11], составил 49 %. Столь высокий квантовый выход можно объяснить фотоиндуцированным переносом протона и образованием кето-формы **1**, что нивелирует эффект тушения, обусловленный высокочастотными валентными колебаниями гидроксильной группы нафтаола, приводящих, как правило, к увеличению вероятности безызлучательной дезактивации возбужденных состояний.

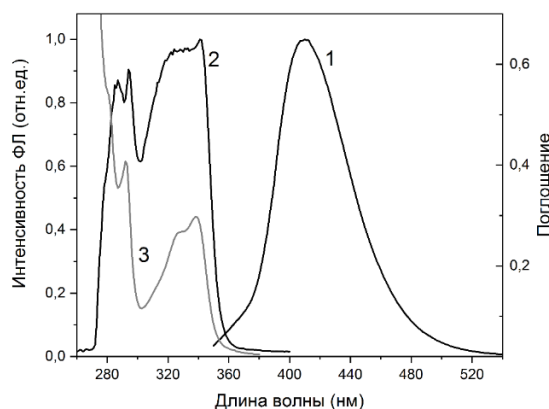


Рис. 3. Спектры ФЛ (1), возбуждения ФЛ (2) и поглощения (3) аминафтаола **1** в бензоле, измеренные на спектрофлуориметре Horiba Fluorolog-3 (1, 2) и спектрофотометре Agilent Cary-60 (3). $[\mathbf{1}] = 1$ ммоль·л⁻¹, $l = 1.0$ (1, 2) и 0.1 (3) см, $T = 293\text{K}$, $\lambda_{\text{возб}} = 294$ нм (1)

Спектр ФЛ органического комплекса меди(II), содержащий максимум при 413 нм (рис. 4), практически полностью идентичен спектру ФЛ аминафтаола **1**. Положения максимумов в спектрах возбуждения ФЛ **2** (291 и 340 нм, на рис. не приведены) и **1** (294 и 341 нм, рис. 3) также очень близки. Как видно из сравнения спектров ФЛ соединений **1** и **2**, координация аминафтаола к иону меди привела к сильному тушению люминесценции комплекса (рис. 4). Об этом также свидетельствует измеренный квантовый выход ФЛ комплекса **2**, равный 0,8 %. При этом время жизни возбужденного состояния **2** (рис. 4, вставка) осталось практически неизменным ($\tau = 2.7$ нс, 100%). Этот факт указывает на статическое тушение ФЛ за счет образования стабильного комплекса между флуорофорной группой аминафтаола **1** и тушителем – ионом двухвалентной меди, а излучение комплекса **2** обусловлено внутримолекулярными $\pi^* \rightarrow \pi$ переходами в органическом фрагменте молекулы.

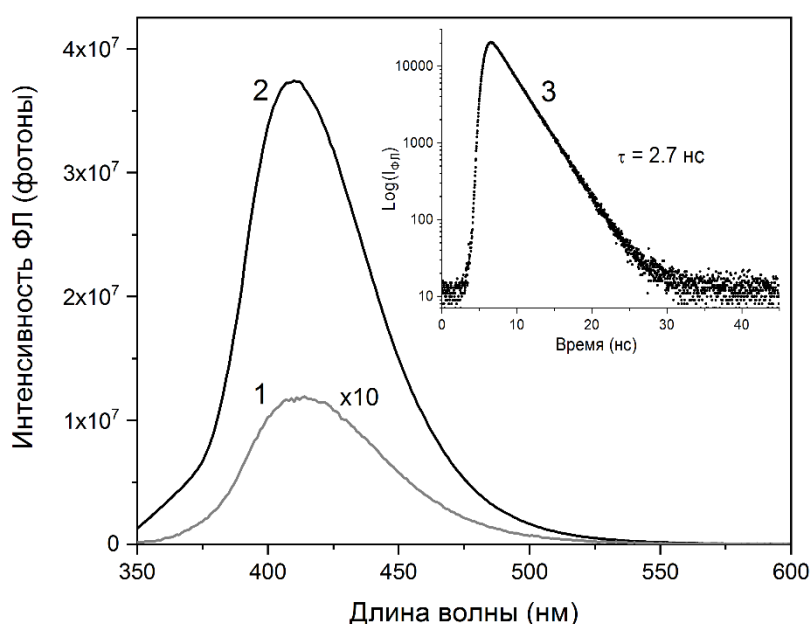


Рис. 4. Спектры ФЛ комплекса меди **2** (1), аминафтаола **1** (2) и кинетика затухания ФЛ комплекса **2** (3), измеренные на спектрофлуориметре Horiba Fluorolog-3. $[1] = [2] = 1$ ммоль·л⁻¹, $T = 293$ К. $\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм (1, 2). Для большей наглядности интенсивность кривой 1 увеличена по оси ординат в 10 раз

Таким образом, в данной работе впервые показано, что аминафтаол **1** демонстрирует ярко-синюю люминесценцию с высоким квантовым выходом ФЛ ($\phi_{\text{ФЛ}} = 49\%$). Столь высокая эффективность излучения, по-видимому, обусловлена способностью **1** к внутримолекулярному переносу протона при фотовозбуждении молекулы и образованию кето-формы (механизм ESIPT [12]). Комплексообразование аминафтаола с ионом меди приводит к связыванию аминной и гидроксильной групп и фототаутомерия становится невозможной, поэтому наблюдается значительное тушение люминесценции комплекса. В будущем наши усилия будут направлены на исследование спектрально-люминесцентных свойств аминафтаола в полярных растворителях в присутствии других ионов металлов

переходной валентности с целью выявления хемосенсорной активности аминафтаола по отношению к ионам металлов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0077, FMRS-2022-0079).

Литература

1. Pahontu E., Ilies D.-C., Shova S., Paraschivescu C., Badea M., Gulea A., Rosu T. Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Antimicrobial Activity of Copper(II) Complexes with the Schiff Base Derived from 2-Hydroxy-4-Methoxybenzaldehyde // *Molecules*. 2015. Vol. 20. P. 5771-5792.
2. Creaven B.S., Duff B., Egan D.A., Kavanagh K., Rosair G., Thangella V.R., Walsh M. Anticancer and antifungal activity of copper(II) complexes of quinolin-2(1H)-one-derived Schiff bases // *Inorganica Chimica Acta*. 2010. Vol. 363. P. 4048-4058.
3. Ashraf J., Riaz M.A. Biological potential of copper complexes: a review // *Turkish Journal of Chemistry*. 2022. Vol. 46. 595–623.
4. Bhattacharyya A., Bauzá A., Sproules S., Natrajan L.S., Frontera A., Chattopadhyay S. A polynuclear and two dinuclear copper(II) Schiff base complexes: Synthesis, characterization, self-assembly, magnetic property and DFT study // *Polyhedron*. 2017. Vol. 137. P. 332-346.
5. Olaru M., Rychagova E., Ketkov S., Shynkarenko Y., Yakunin S., Kovalenko M.V., Yablonskiy A., Andreev B., Kleemiss F., Beckmann J., Vogt M. A Small Cationic Organo–Copper Cluster as Thermally Robust Highly Photo- and Electroluminescent Material // *Journal of the American Chemical Society*. 2020. Vol. 142. P. 373–381.
6. Ravaro L.P., Zanoni K.P.S., de Camargo A.S.S., Luminescent Copper(I) complexes as promising materials for the next generation of energy-saving OLED devices // *Energy Reports*. 2020. Vol. 6. P. 37-45.
7. Akhmetova V.R., Bikbulatova E.M., Mescheryakova E.S., Akhmadiev N.S., Abdullin M.F., Ibragimov A.G. Synthesis of novel N- and S-derivatives of 2-naphthol – Promising ligands for the binuclear copper complexes // *Polyhedron*. 2020. Vol. 187. P. 114678.
8. Akhmetova V.R., Galimova E.M., Mescheryakova E.S., Dzhemileva L.U., Dzhemilev U.M., D'yakonov V.A. Mono- and binuclear complexes of copper(II) with dimethylaminomethyl derivatives of 2-naphthol and 6-quinolinol: synthesis and in vitro study of antitumor properties // *Metallomics*. 2023. Vol. 15. mfad037.
9. Suzuki K., Kobayashi A., Kaneko S., Takehira K., Yoshihara T., Ishida H., Shiina Y., Oishic S., Tobita S. Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a backthinned CCD detector // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. Vol. 11. P. 9850–9860.
10. Galimov D.I., Tuktarov A.R., Sabirov D.Sh., Khuzin A.A., Dzhemilev U.M. Reversible luminescence switching of a photo-chromic fullerene[60]-containing spiropyran // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2019. Vol. 375. P 64-70.
11. Galimov D.I., Yakupova S.M., Vasilyuk K.S., Sabirov D.Sh., Bulgakov R.G. Effect of coordination environment of Eu²⁺ ion on the 5d-4f luminescence of molecular compounds EuL₂(THF)_x (L = Cl, Br, I,

- NO₃, Ac, fod, tmhd, and acac; x = 0, 2) // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2020. Vol. 403. P. 112839.
12. Shahbaz M., Sharif S., Saeed M., Ashraf A., Afzal T.T.R. A facile and highly selective fluorimetric chemosensor 1,2,4-Aminonaphthol sulfonic acid for detection of copper ions in aqueous medium // Journal of Luminescence. 2023. Vol. 263. P. 120149.

Photoluminescence of 1-dimethylaminomethyl-2-naphthol and its complex with copper(II) acetate

D. I. Galimov*, E. M. Galimova, D. R. Gazeeva,
V. R. Akhmetova, G. L. Sharipov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: galimovdi@mail.ru

For the first time, the photophysical properties of solutions of 1-[(dimethylamino)methyl]-2-naphthol and the binuclear copper(II) complex – di{1-[(dimethylamino)methyl]-2-naphthol}copper(II) diacetate in benzene were studied. The spectra of absorption, photoluminescence, excitation of photoluminescence, lifetimes and quantum yields of photoluminescence of studied compounds were measured.

Keywords: 2-naphthol, copper(II) complex, photoluminescence, luminescence quenching