



МРНТИ 31.21.25

Д.А. Биримжанова¹, И.С. Иргибаетова^{1*}, Н.Н. Барашков²¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан²МикроТрейсер, Сан-Франциско, Калифорния, США

Автор для корреспонденции: irgsm@mail.ru

Оптические свойства 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталазина

Аннотация. Люминесцентные пигменты способны поглощать энергию естественных или искусственных источников света и выделять ее в форме видимого свечения в темноте. По химической природе люминофоры подразделяются на неорганические и органические. В отличие от неорганических люминофоров, светящихся только в твердом состоянии, органические люминофоры, в большинстве случаев, люминесцируют в различных агрегатных состояниях. Это различие обусловлено тем, что свечение связано с определенным строением кристаллической решетки, в которую входят активирующие добавки. После разрушения кристаллической решетки люминесценция исчезает. В случае органических люминофоров люминесцируют отдельные молекулы. Хорошо известно, что квантовый выход флуоресценции органических хромофоров обычно уменьшается в твердом состоянии, хотя они имеют высокий квантовый выход свечения в растворе.

Ключевые слова: флуоресценция, хромофоры, пигменты, агрегация, водородная связь, органические люминофоры.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2021-137-4-7-15>

Введение

В данной работе было исследовано флуоресцентное поведение 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталазина (рисунок 1), содержащего в своей структуре центральный бисазометиновый остов и два нафтиловых кольца. Это соединение представляет собой коммерчески доступный желтый пигмент, проявляющий флуоресценцию в кристаллической форме [1-9].

2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталазин содержит ОН группы, которые образуют внутримолекулярные водородные связи с неподеленной парой электронов азота. Наблюдаемое флуоресцентное поведение противоречит эмпирическому правилу о том, что молекулы с гидроксильными группами обычно не флуоресцируют в твердом состоянии.

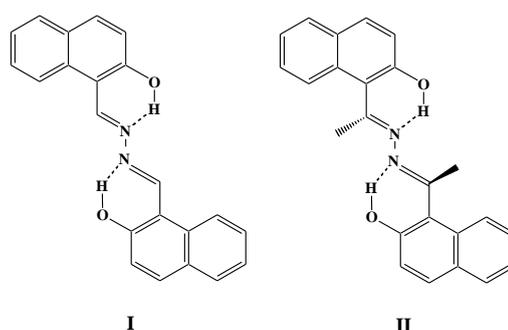


Рисунок 1. Молекулярные структуры плоской (I) и неплоской (II) форм 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталазина

Методы исследования

Чтобы объяснить это необычное поведение, были проведены квантово-химические расчеты основного и возбужденного электронных состояний с использованием DFT [10] и TDDFT [11] методов. Все проведенные расчеты получены методом B3LYP/6-31G(d). Наши результаты полностью объясняют наблюдаемую флуоресценцию.

Обсуждение

Возбужденные состояния были рассчитаны с соответствующими равновесными геометриями основного состояния с использованием TDDFT метода (таблица 1).

Таблица 1

Энергии возбуждения (эВ), длины волн возбуждения (нм), силы осцилляторов, природа переходов и неприводимые представления соответствующих точечных групп первых трех возбужденных электронных состояний I, II согласно расчетам TDDFT/B3LYP/6-31G(d)

Энергии возбуждения					
	эВ	нм	Сила осциллятора	Природа перехода	Неприводимые представления
I					
S ₁	2,90	428	(0,079)	$\pi \rightarrow \pi^*$	B _u
S ₂	3,40	364	(0,000)	$\pi \rightarrow \pi^*$	A _g
S ₃	3,72	333	(0,016)	$\pi \rightarrow \pi^*$	B _u
II					
S ₁	2,48	499	(0,000)	$\pi \rightarrow \pi^*$	B
S ₂	2,97	418	(0,003)	$\pi \rightarrow \pi^*$	A
S ₃	2,99	415	(0,154)	$\pi \rightarrow \pi^*$	A

Результирующие спектры изображены в сравнении с экспериментальными статическими спектрами поглощения на рисунке 2.

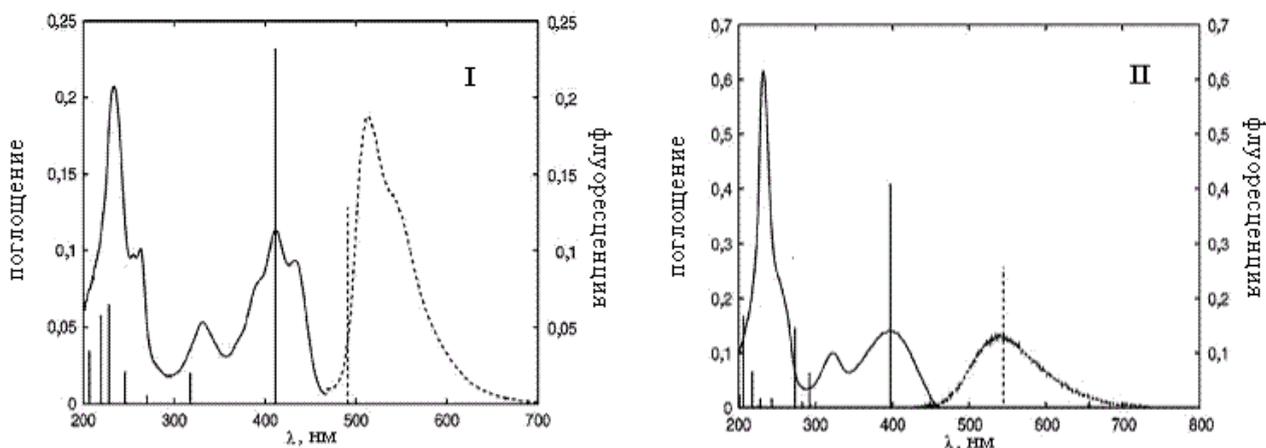


Рисунок 2. Сравнение экспериментальных и рассчитанных спектров поглощения (сплошная линия) и флуоресценции (пунктирная линия) I и II

Из этого рисунка видно, что расчетные спектры действительно согласуются хорошо с экспериментальными спектрами. Очевидно, что пик с наименьшей энергией в каждом экспериментальном спектре поглощения, приблизительно 400 нм, является очень широким и в случае I ясно показывает колебательную структуру приблизительно 1400 см^{-1} . Чтобы идентифицировать Франк-Кондоновскую активную моду, то есть молекулярное колебание, которое усиливается при электронном возбуждении, были рассчитаны равновесные геометрии первых оптически разрешенных состояний бисазометиновых пигментов. Различия между равновесными геометриями возбужденных состояний и основного состояния уже однозначно указывают на активную Франк-Кондоновскую моду.

Получены геометрические параметры бисазометинового остова для I и II. Сравнение оптимизированных структур в основном (S_0) и первом возбужденном (S_1) состоянии показывает, что это возбуждение связано с CС, CN и NN связями бисазометиновой группы. Например, в молекуле II CС, CN и NN длины связи изменяются от 1,47, 1,33 и 1,38 до 1,42, 1,37 и 1,35 Å, соответственно, что соответствует переходу от структуры C=N-N=C к $C\cdots N\cdots N\cdots C$ остовного фрагмента.

Одним из механизмов флуоресценции 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафтолазина является перенос протона в возбужденном S_1 состоянии от атома кислорода гидроксильной группы к атому азота бисазометинового остова при образовании внутримолекулярной водородной связи. При этом возможен как однопротонный, так и двухпротонный перенос в молекуле. Мы провели расчеты поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в S_0 - состоянии и S_1 - первом возбужденном электронном состоянии, двух этих моделей вдоль координаты реакции R_{OH} (внутримолекулярный перенос протона от гидроксильной группы к атому азота бисазометинового остова). Расчеты показали, что одновременный двухпротонный перенос в молекуле не происходит, так как структура, образующаяся при переносе двух протонов в основном и возбужденном состояниях на $\sim 0,5$ эВ менее устойчивая, чем при переносе одного протона, то есть энергетически такая конфигурация не выгодна. Наиболее вероятный механизм появления флуоресценции 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафтолазина - однопротонный перенос (рис. 3, 4).

Причем при агрегировании этих молекул, за счет межмолекулярной водородной связи, в возбужденном состоянии перенос протона происходит безбарьерно. На рисунке 4 показан расчет ППЭ димерной системы из молекул 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафтолазина, которая моделирует влияние межмолекулярной водородной связи на внутримолекулярный перенос протона.

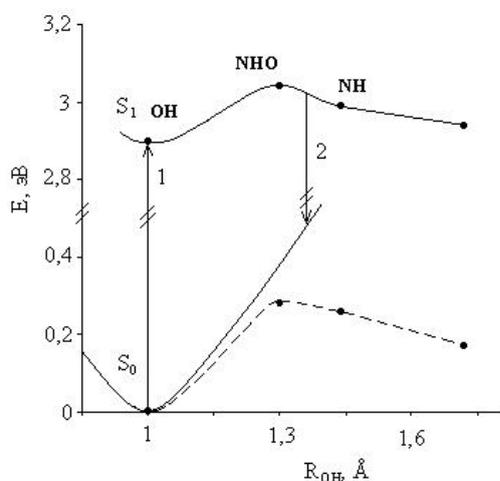


Рисунок 3. Сечение ППЭ мономера 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафтолазина

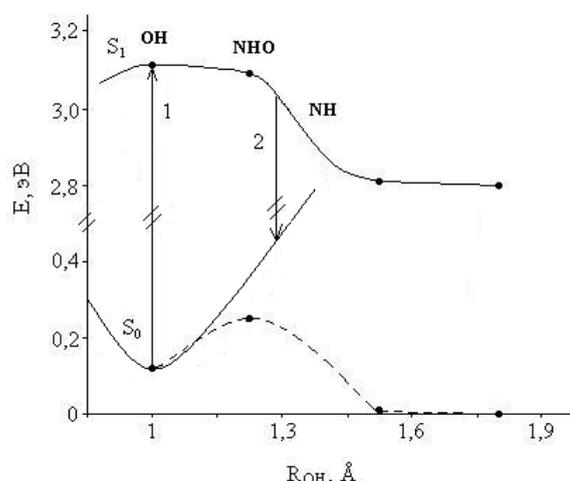


Рисунок 4. Сечение ППЭ димера 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафтолазина

Обозначение ОН соответствует конфигурации молекулы с гидроксильными группами, ННО – промежуточное состояние, НН обозначает конфигурацию молекулы с протоном у атома азота. Первое возбужденное электронное S_1 состояние было построено с помощью волновых функций основного состояния. Если сравнивать однопротонный перенос в мономолекуле (рис. 3) и в димере (рис. 4), то видно, что в последнем случае, в возбужденном S_1 состоянии, конфигурация НН соответствует минимуму. Это указывает на внутримолекулярный однопротонный перенос в возбужденном состоянии. Данные получены согласно расчетам структур методом ВЗLYP/6-31G*.

Полоса поглощения при 415 нм для молекулы I и 400 нм для молекулы II (рис. 2) может быть идентифицирована $S_0 \rightarrow S_1$ переходом в мономере с длиной волны 428 нм и в димере 415 нм. Это наиболее интенсивные рассчитанные $\pi\pi^*$ переходы с силой осциллятора (рис. 3, 4, стрелка 1).

Как видно из рисунка 4, излучательный переход (стрелка 2) имеет меньшую энергию, то есть сдвинут в длинноволновую область относительно полосы поглощения (стрелка 1). В эксперименте наблюдается флуоресцентная полоса излучения при 530 нм.

Также были проведены квантово-химические расчеты для комплекса из трех молекул (рис. 5)

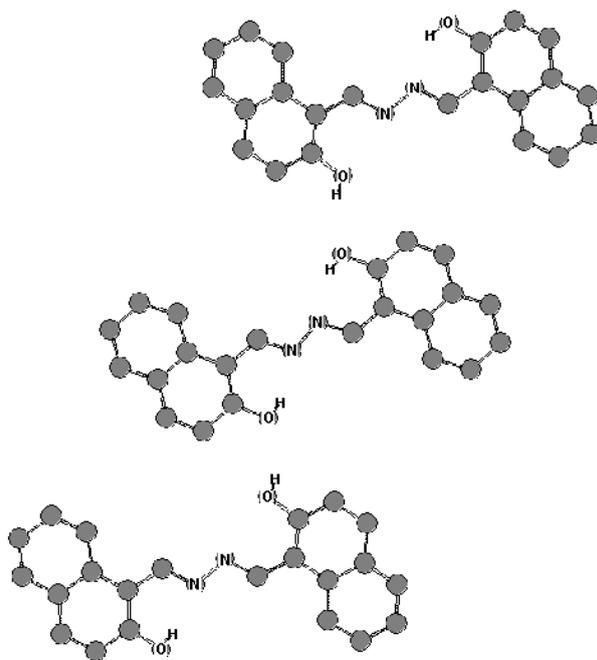


Рисунок 5. Оптимизированная структура комплекса из трех молекул 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталина

Таблица 2

Рассчитанные энергии и длины волн электронных переходов комплекса из трех молекул 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталина

Природа перехода	Энергия перехода, эВ	Волновая функция	Длина волны, нм	Сила осциллятора
S_3 ($1\pi \rightarrow \pi^*$)	2,85	${}^1\Phi_1 = 0,68$ ($\varphi_{265} \rightarrow \varphi_{268}$)	434,55	0,0108
S_5 ($1\pi \rightarrow \pi^*$)	2,87	${}^1\Phi_1 = 0,60$ ($\varphi_{263} \rightarrow \varphi_{268}$)	431,71	0,0475
S_7 ($1\pi \rightarrow \pi^*$)	2,98	${}^1\Phi_1 = -0,41$ ($\varphi_{266} \rightarrow \varphi_{269}$) + 0,41 ($\varphi_{267} \rightarrow \varphi_{270}$)	416,52	0,1715

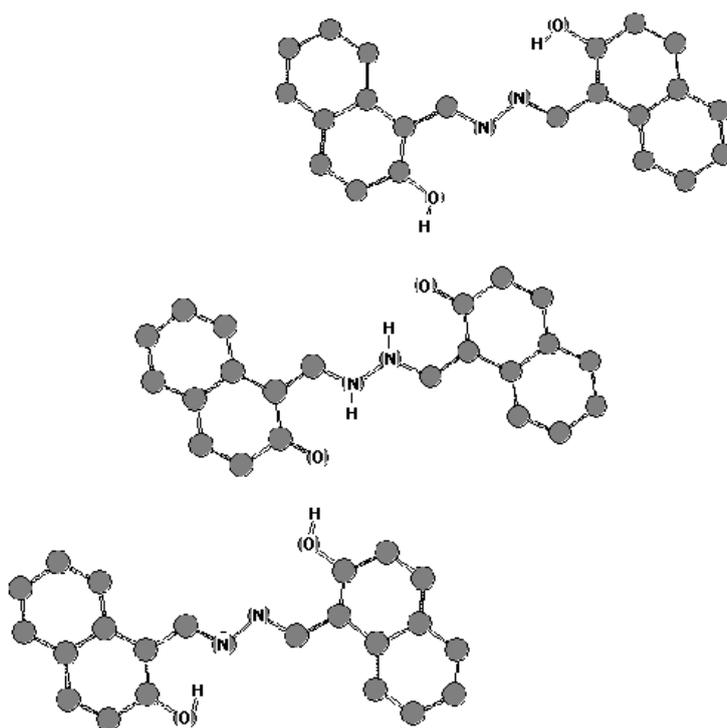


Рисунок 6. Оптимизированная структура комплекса из трех молекул 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафтализина при переносе двух протонов от гидроксильных групп к атомам азота бизазометинового комплекса

Таблица 3

Рассчитанные энергии и длины волн электронных переходов комплекса из трех молекул 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафтализина при переносе протонов

Природа перехода	Энергия перехода, эВ	Волновая функция	Длина волны, нм	Сила осциллятора
S ₃ (1π→π*)	2,45	¹ Φ ₁ = 0,70 (φ ₂₆₅ →φ ₂₆₈)	506,31	0,0029
S ₅ (1π→π*)	2,61	¹ Φ ₁ = 0,64 (φ ₂₆₃ →φ ₂₆₈)	474,94	0,7668
S ₁₂ (1π→π*)	2,96	¹ Φ ₁ = -0,45 (φ ₂₆₆ →φ ₂₇₁) + 0,45 (φ ₂₆₇ →φ ₂₇₀)	418,79	1,5503
S ₁₉ (1π→π*)	3,26	¹ Φ ₁ = 0,67 (φ ₂₅₅ →φ ₂₆₈)	380,31	0,2313

При сравнении таблиц 2 и 3 видно, что наибольшую силу осциллятора имеет полоса поглощения 416,52 нм для комплекса без переноса протонов и 418,79 нм для комплекса с переносом протонов. Полоса 431,71 нм для конфигурации в основном состоянии смещается при переносе протонов в более длинноволновую область 474,94 нм, полоса 434,55 нм также смещается в красную область и составляет 506,31 нм (для конфигурации с переносом протонов).

Результаты

Исследуемая молекула обладает эффектом агрегационно-индуцированной эмиссией (АИЭ), то есть проявляет усиление эмиссии в твердом состоянии, а не тушение свечения [12-14].

Благодаря этому это соединение можно использовать для определения концентраций этанола в водноэтанольных растворах с помощью получения калибровочных данных [15]. Для изучения эффекта АИЭ была исследована зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации этанола. Эта цель была достигнута получением данных, которые устанавливают связь между интенсивностью флуоресценции раствора, полученного добавлением 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталина к водноэтанольному раствору известной концентрации, и концентрацией спирта.

Флуоресцентный спектр был измерен при возбуждении на длине волны 340 нм флуоресцентным спектрофотометром Хитачи Ф-2000. Интенсивность полосы излучения с максимумом 530 нм значительно уменьшается с увеличением содержания спирта в водноэтанольной смеси. На основании вышеизложенного очевидно, что линейная зависимость между квантовым выходом флуоресценции 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталина и содержанием этанола в водноэтанольной смеси может использоваться для определения концентрации этанола в тестируемом образце.

Выводы

2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталин благодаря тому, что обладает флуоресценцией в растворе и в твердом состоянии, обладает эффектом агрегационно-индуцированной флуоресценции. Одно из множества потенциальных применений подобных соединений связано с их способностью проявлять изменение флуоресценции в зависимости от размера частиц. На данный момент исследования в этой области развиваются и направлены на поиск перспективных флуоресцентных органических соединений, обладающих изменением флуоресценции при переходе от молекулярной к агрегированной форме.

Список литературы

1. Dreuw A., Plotner J., Lorenz L., Wachtveitl J., Djanhan J.E., Bruning J., Metz T., Bolte M., Schmidt M.U. Molecular mechanism of the solid-state fluorescence behavior of the organic pigment Yellow 101 and its derivatives // *Angew Chem Int Ed.* – 2005. – V. 44. – P. 7783-7786. DOI: 10.1002/anie.200501781.
2. Plotner J., Dreuw A. Solid state fluorescence of Pigment Yellow 101 and derivatives: a conserved property of the individual molecules // *Phys Chem Chem Phys.* – 2006. – V. 8. – P. 1197-1204.
3. Plotner J., Dreuw A. Pigment Yellow 101: a showcase for photo-initiated processes in medium-sized molecules // *Chem Phys* – 2008. – V. 347. – P. 472-482.
4. Lorenz L., Plotner J., Matylitsky V.V., Dreuw A., Wachtveitl J. Ultrafast photoinduced dynamics of pigment yellow 101: fluorescence, excited-state intramolecular proton transfer, and isomerization // *J Phys Chem A.* – 2007. – V. 111, № 43. – P. 10891-10898.
5. Ahmedova A., Simeonov S.P., Kurteva V.B., Antonov L. Tautomerism of 4,4'-dihydroxy-1,1'-naphthalaldazine studied by experimental and theoretical methods // *Chem Cent J.* – 2013. – 7:29. DOI: 10.1186/1752-153X-7-29.
6. Zhang P., Shi B.B., You X.M., Zhang Y.M., Lin Q., Yao H., Wei T.B. A highly selective and sensitive chemosensor for instant detection cyanide via different channels in aqueous solution // *Tetrahedron.* – 2014. – V. 70. – P. 1889-1894.
7. Yaj X., Ru J.-X., Xu C., Liu Y.-M., Dou W., Tang X.-L., Zhang G.-L., Liu W.-S. Multistimuli-responsive luminescence of naphthalazine based on aggregation-induced emission // *Chemistry Open.* – 2015. – V. 4. – P. 478-482.
8. Биримжанова Д.А., Рамазанова Ж.Б., Турсынова А.К., Акберген А. Исследование молекулярных и агрегированных форм 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталина с помощью *ab initio*

расчетов. // Международная научно-практическая конференция «Увалиевские чтения-2018» «Тенденции развития современной науки и образования». Усть-Каменогорск, ноябрь, 2018, стр. 21-23.

9. Рамазанова Ж.Б. Квантово-химическое изучение оптических свойств нафталина и его производных: маг. дис. – ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, 2019 – 56 с.

10. Parr R.G., Yang W. Density functional theory of atoms and molecules / R.G. Parr. – New York: Oxford Science Publication, 1989. – 352 p.

11. Casida M.E. Recent Advances in Density Functional Methods / M.E. Casida. Singapore: World Scientific, 1995. – 428 p.

12. Luo J., Xie Z., Tang B.Z. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole // Chem Commun – 2001. – P. 1740-1741.

13. Liu Y., Tang Yh., Barashkov N.N., Irgibaeva I.S., Lam J.W.Y., Hu R., Birimzhanova D., Yu Y., Tang B.Z. Fluorescent chemosensor for detection and quantitation of carbon dioxide gas // J Am Chem Soc – 2010. – V. 132, № 40. – P. 13951-13953.

14. He Z., Ke C., Tang B.Z. Journey of aggregation-induced emission research // ACS Omega. – 2018. – V. 3. – P. 3267-3277. DOI: 10.1021/acsomega.8b00062.

15. Barashkov N.N., Bolotin B.M., Tang B.Z., Peng H. Fluorescent method of determining ethanol content in water solution. US Provisional Application, 2002.

Д.А. Биримжанова¹, И.С. Иргібаева¹, Н.Н. Барашков²

¹Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нур-Сұлтан, Қазақстан

²МикроТрейсер, Сан-Франциско, Калифорния, АҚШ

2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталиннің оптикалық қасиеттері

Аңдатпа. Люминесцентті пигменттер табиғи немесе жасанды жарық көздерінің энергиясын сіңіре алады және оны қараңғыда көрінетін жарқыл түрінде шығарады. Химиялық табиғаты бойынша люминофорлар бейорганикалық және органикалық болып бөлінеді. Тек қатты күйде жарқырайтын бейорганикалық люминофорлардан айырмашылығы, органикалық люминофорлар көп жағдайда әртүрлі агрегаттық күйлерде люминесцентті болады. Бұл айырмашылық жарқылдың белсендіруші қоспаларды қамтитын кристалл торының белгілі бір құрылымымен байланысты екендігіне байланысты. Кристалдық тор бұзылғаннан кейін люминесценция жоғалады. Органикалық люминофорлар жағдайында жеке молекулалар люминесцентті болады. Органикалық хромофорлардың флуоресценциясының кванттық шығымдылығы, әдетте, қатты күйде азаятыны белгілі, дегенмен олар ерітіндіде жоғары кванттық жарқылға ие.

Түйін сөздер: флуоресценция, хромофорлар, пигменттер, агрегация, сутегі байланысы, органикалық люминофор.

D.A. Birimzhanova¹, I.S. Irgibaeva¹, N.N. Barashkov²

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

²Technical Services Micro-Tracers, Inc., San-Francisco, California, USA

Optical properties of 2,2'-dihydroxy-1,1'-naphthalazine

Abstract. Luminescent pigments are able to absorb the energy of natural or artificial light sources and release it in the form of a visible glow in the dark. By chemical nature, phosphors are divided into inorganic and organic. Unlike inorganic luminophors, which glow only in the solid state, organic luminophors, in most cases, luminesce in various aggregate states. This difference is due to the fact that the glow is associated with a certain structure of the crystal lattice, which includes activating additives.

After the destruction of the crystal lattice, luminescence disappears. In the case of organic luminophors, individual molecules luminesce. It is well known that the quantum yield of fluorescence of organic chromophores usually decreases in the solid state, although they have a high quantum yield of luminescence in solution.

Keywords: fluorescence, chromophores, pigments, aggregation, hydrogen bonding, organic luminophors.

References

1. Dreuw A., Plotner J., Lorenz L., Wachtveitl J., Djanhan J.E., Bruning J., Metz T., Bolte M., Schmidt M.U. Molecular mechanism of the solid-state fluorescence behavior of the organic pigment Yellow 101 and its derivatives, *Angew Chem Int Ed.*, 44, 7783-7786 (2005). DOI: 10.1002/anie.200501781.
2. Plotner J., Dreuw. Solid state fluorescence of Pigment Yellow 101 and derivatives: a conserved property of the individual molecules, *Phys Chem Chem Phys.*, 8, 1197-1204 (2006).
3. Plotner J., Dreuw A. Pigment Yellow 101: a showcase for photo-initiated processes in medium-sized molecules, *Chem Phys.* 347, 472-482 (2008).
4. Lorenz L., Plotner J., Matylitsky V.V., Dreuw A., Wachtveitl J. Ultrafast photoinduced dynamics of pigment yellow 101: fluorescence, excited-state intramolecular proton transfer, and isomerization, *J Phys Chem A.*, 111 (43), 10891-10898 (2007).
5. Ahmedova A., Simeonov S.P., Kurteva V.B., Antonov L. Tautomerism of 4,4'-dihydroxy-1,1'-naphthalazine studied by experimental and theoretical methods, *Chem Cent J.* 7, 29 (2013). DOI: 10.1186/1752-153X-7-29.
6. Zhang P., Shi B.B., You X.M., Zhang Y.M., Lin Q., Yao H., Wei T.B. A highly selective and sensitive chemosensor for instant detection cyanide via different channels in aqueous solution, *Tetrahedron*, 70, 1889-1894 (2014).
7. Yaj X., Ru J.-X., Xu C., Liu Y.-M., Dou W., Tang X.-L., Zhang G.-L., Liu W.-S. Multistimuli-responsive luminescence of naphthalazine based on aggregation-induced emission, *Chemistry Open.*, 4, 478-482 (2015).
8. Birimzhanova D.A., Ramazanova ZH.B., Tursynova A.K., Akbergen A. Issledovanie molekulyarnyh i agregirovannyh form 2,2-digidroksi-1,1-naftalazina s pomoshch'yu ab initio raschetov, Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya «Uvalievskie chteniya-2018» «Tendencii razvitiya sovremennoj nauki i obrazovaniya» [Study of molecular and aggregated forms of 2,2-dihydroxy-1,1-naphthalazine using ab initio calculations, International Scientific and Practical Conference "Uvalievsky Readings-2018" "Trends in the development of modern science and education." Ust-Kamenogorsk], Ust'-Kamenogorsk, 2018, p. 21-23. [in Russian]
9. Ramazanova ZH.B. Kvantovo-himicheskoe izuchenie opticheskikh svojstv naftalazina i ego proizvodnyh: mag. dis. ENU im. L.N. Gumileva [Quantum-chemical study of the optical properties of naphthalazine and its derivatives: Mag. dis. ENU them. L.N. Gumilyov], Nur-Sultan, 2019, 56 p. [in Russian]
10. Parr R.G., Yang W. Density functional theory of atoms and molecules (New York: Oxford Science Publication, 1989, 352 p.) [in Russian]
11. Casida M.E. Recent Advances in Density Functional Methods (Singapore: World Scientific, 1995, 428 p.) [in Russian]
12. Luo J., Xie Z., Tang B.Z. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole, *Chem Commun.*, 1740-1741, 2001.
13. Liu Y., Tang Yh., Barashkov N.N., Irgibaeva I.S., Lam J.W.Y., Hu R., Birimzhanova D., Yu Y., Tang B.Z. Fluorescent chemosensor for detection and quantitation of carbon dioxide gas, *J Am Chem Soc.*, 132(40), 13951-13953 (2010).
14. He Z., Ke C., Tang B.Z. Journey of aggregation-induced emission research, *ACS Omega*, 3, 3267-3277 (2018). DOI: 10.1021/acsomega.8b00062.

Сведения об авторах:

Биримжанова Д.А. – PhD, старший преподаватель, кафедра химии, факультет естественных наук, ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан.

Иргобаева И.С. – д.х.н., профессор кафедры химии, факультет естественных наук, ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан.

Барашков Н.Н. – д.х.н., директор отдела исследований, разработок и технического обслуживания, МикроТрейсер, Сан-Франциско, США.

Birimzhanova D.A. – Ph.D., Senior Lecturer, Chemistry Department, Faculty of natural sciences, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Irgibaeva I.S. – Doctor of Science in Chemistry, Professor of Chemistry Department, Faculty of Natural Sciences, L.N. Gumilyov Eurasian National University., Nur-Sultan, Kazakhstan.

Barazhkov N.N. – Doctor of Science in Chemistry, Director of R&D and Technical Services Micro-Tracers, Inc., San-Francisco, USA.