

Материалы VII Международной научной конференции
**«ОБЩЕСТВО: НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ
 ПОТЕНЦИАЛ РАЗВИТИЯ (идеи, ресурсы, решения)»**
 (г. Чебоксары, Россия, 31 мая 2019 г.)

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
 КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ КУМАРИНОВ
 С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА**

АНУЧИН Сергей Николаевич

заведующий лабораториями кафедры теоретической физики и теплотехники

РАМАШКЕВИЧ Алексей Петрович

студент

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы

г. Гродно, Беларусь

Изучены условия формирования кавитатов и роль структурных элементов молекул красителей на процесс комплексообразования с β -циклодекстрином. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства комплексов включения кумарина 1, кумарина 334 с β -CD и наночастицами серебра. Показано, что добавка воды улучшает растворимость циклодекстрина и красителя в этанольных растворах, что отражается на форме и положении спектров поглощения, флуоресценции и возбуждения. Модификация комплексов включения красителей с β -CD, наночастицами Ag сопровождается изменением спектрально-люминесцентных свойств их растворов.

Ключевые слова: комплексы включения, спектрально-люминесцентные свойства, кумарины, β -циклодекстрин, наночастицы серебра, водно-этанольные растворы.

В настоящее время лазеры на растворах органических красителей широко используются в научных исследованиях в области спектроскопии, нелинейной оптики, фотохимии, биологии и медицины. Реализация широких возможностей практического применения лазеров на красителях связана с дальнейшим улучшением их параметров, определяемых, в первую очередь, характеристиками растворов красителей. Молекулы циклодекстринов привлекают возможностью встраивания в их внутреннюю полость красителей и тем самым, изменять фотофизические и фотохимические свойства большого числа органических соединений. Вместе с тем, возможности циклодекстринов, а именно их способность модифицировать сольватную оболочку красителя и их фотофизические и фотохимические свойства, изучены недостаточно. Циклодекстрины, формируя комплексы включения с органическими молекулами, могут менять их фундаментальные оптические свойства. Комплексы включения могут непосредственно влиять на излучательные, и безызлучательные процессы путем воздействия на моле-

кулярное окружение, а также посредством добавки наночастиц. Создание высокоэффективных активных сред перестраиваемых лазеров на основе комплексов включения с циклодекстринами и их модификация наночастицами представляет большой интерес, вследствие создания новых лазерных сред с улучшенными характеристиками.

Объектами исследований являлись комплексы включения кумаринов различных видов с β -циклодекстрином (β -CD) и наночастицы (НЧ) серебра.

Включение наночастиц металлов в активные оптические среды может привести к существенным изменениям эффективных свойств последних в силу того, что поляризация НЧ в поле электромагнитной волны изменяет характеристики этого поля в среде [6; 10; 11; 13]. В результате наблюдаются эффекты влияния проводящих тел на радиационные и безызлучательные характеристики атомов и молекул [3; 2; 8; 9; 12; 14]. Интерес к данной тематике обусловлен необходимостью уточнения фундаментальных аспектов взаимодействия излучения с веществом, так и прикладными задачами,

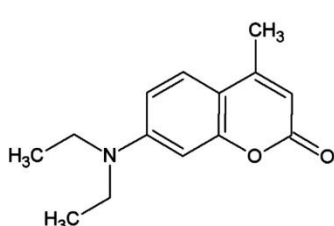
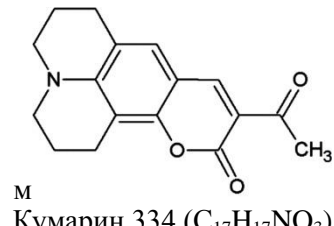
поскольку возможность контролирования свойств активных сред до сих пор представляет собой важную проблему квантовой электроники.

Красители для эксперимента выбирались с точки зрения высокой эффективности генерации, хорошей растворимости, и различных размеров молекул, с целью анализа их встраивания в полость циклодекстрина. Эффективность встраивания

определялась по изменениям в спектрах поглощения, флуоресценции и возбуждения указанных соединений по сравнению с их этанольными растворами. Кумарины, использованные для синтеза комплексов включения представлены в таблице 1, где приведены их структурные формулы, максимумы спектров поглощения и флуоресценции, квантовый выход и объем молекулы.

Таблица 1

СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ, ДЛИНЫ ВОЛН МАКСИМУМОВ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ, ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ, КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КУМАРИНОВ В ЭТАНОЛЕ [5; 15] И ОБЪЕМЫ ИХ МОЛЕКУЛ

№ п/п	Структурная формула	$\lambda_{\text{полгл}}^{\text{max}}$, нм	$\lambda_{\text{флуор}}^{\text{max}}$, нм	$\eta_{\text{флу}}$, %	$V_{\text{кр}}$, Å ³
1	 Кумарин 1 (C ₁₄ H ₁₇ NO ₂)	380	450	70	1432
2	 М Кумарин 334 (C ₁₇ H ₁₇ NO ₃)	455	495	70	2889

Расчеты размеров структурных элементов красителей и их объемов выполнены авторами самостоятельно, в соответствии со следующей методикой. На основании данных по длинам химических связей (таблица 2) [7] и значений радиусов атомов ($r(\text{H}) = 0,53 \text{ \AA}$; $r(\text{C}) = 0,7 \text{ \AA}$; $r(\text{N})$

$= 0,6 \text{ \AA}$; $r(\text{O}) = 0,5 \text{ \AA}$), производился расчет линейных размеров структурных элементов красителей и их объемов по формуле, соответствующей эллипсоиду вращения:

$V_{\text{эл}} = 4/3\pi abc$, где a – большая полуось; b – средняя полуось и c – малая полуоси эллипсоида.

Таблица 2

ДЛИНЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ [7]

Связь	Длина связи, Å
H-H	0.60
C-H	1.10
C-C	1.54
C=C	1.34
H-O	0.96
C-N	1.47
N-H	1.01
C-O	1.43
C=O	1.22

В качестве комплексообразующих соединений использованы циклодекстрины (CD) – вещества с тороидальным строением молекул, относящиеся к олигосахаридам, способные включать в себя различные молекулы органических соединений [4].

Синтез комплексов включения кумаринов с β -CD осуществлялся методом термической активации

[4]. Вначале готовили раствор красителя в этаноле ($c = 10^{-5}$ моль/дм³). Раствор β -циклодекстрина, той же концентрации, готовился в дистиллированной воде. Далее, растворы смешивали в пропорции 1:1 и медленно нагревали до 60 С, при непрерывном перемешивании с последующим охлаждением до комнатной температуры (25°C) и фильтрацией.

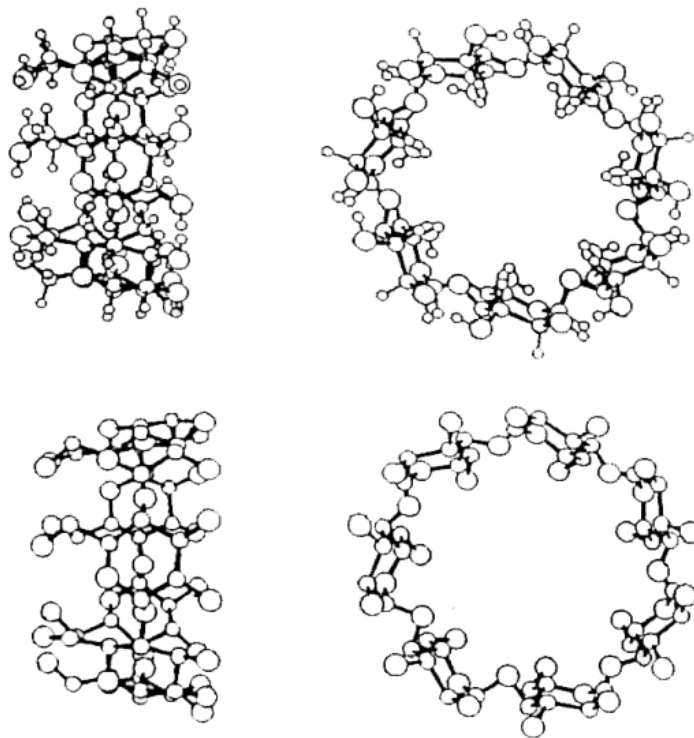


Рисунок 1. Структура молекулы β -CD

Используемый в работе β -циклодекстрин содержит 7 глюкопиранозных звеньев (рисунок 1). Объем внутренней полости β -CD равен 262 Å³, ее диаметр - 6,6 Å, а высота тора - ~7 Å. Все OH-группы в циклодекстринах находятся на внешней гидрофильной поверхности молекулы. Внутренняя полость циклодекстринов является гидрофобной и способна образовывать в водных растворах комплексы включения с другими молекулами органической и неорганической природы. Так как циклодекстрины прозрачны во всей видимой области спектра, они не вносят дополнительных потерь в поглощение и люминесценцию красителей, при формировании комплекса включения типа «гость-хозяин» [1].

Формирование комплекса включения красителя с β -CD отражается на положении и форме полос поглощения и флуоресценции даже в исходном этанольном растворе. Добавка воды улучшает растворимость циклодекстрина и красителя в этанольных растворах, а комплексообразование предохраняет краситель от димеризации и фотораспада.

На рисунке 2 (1-2) представлены спектры по-

глощения и флуоресценции красителей кумарина 1, кумарина 334 в этаноле и их комплексы включения с β -циклодекстрином и наночастицами серебра в водно-этанольном растворе.

Как видно из рисунка 2-1а, б, спектры поглощения и флуоресценции кумарина 1 при образовании комплекса включения с β -CD испытывают батохромный сдвиг на 10 нм соответственно. Смещение спектров обусловлено изменением сольватного окружения молекулы красителя из-за взаимодействия его с полостью циклодекстрина. Батохромное смещение спектра поглощения и флуоресценции (рисунок 2-1,б) связано с комплексообразованием за счет встраивания диэтиламинофенильной группы красителя в полость β -CD. Поскольку линейный размер данной группы равен 16,8 Å (длина) и 8,9 Å (ширина), а объем - 162,02 Å³, то комплекс образуется за счет ее внедрения в полость β -CD (таблица 2). Дальнейшее вхождение ограничивается стерическим фактором, поскольку размеры кумаринового ядра с метильной группой больше диаметра полости β -CD. Стабилизация комплекса осу-

ществляется гидрофобным взаимодействием в полости макроцикла. Полное встраивание невозможно, поскольку объем молекулы кумарина 1

равен $\sim 1432 \text{ \AA}^3$, а объем гидрофобной полости β -CD составляет 262 \AA^3 (таблица 1), что превышает ее в пять раз.

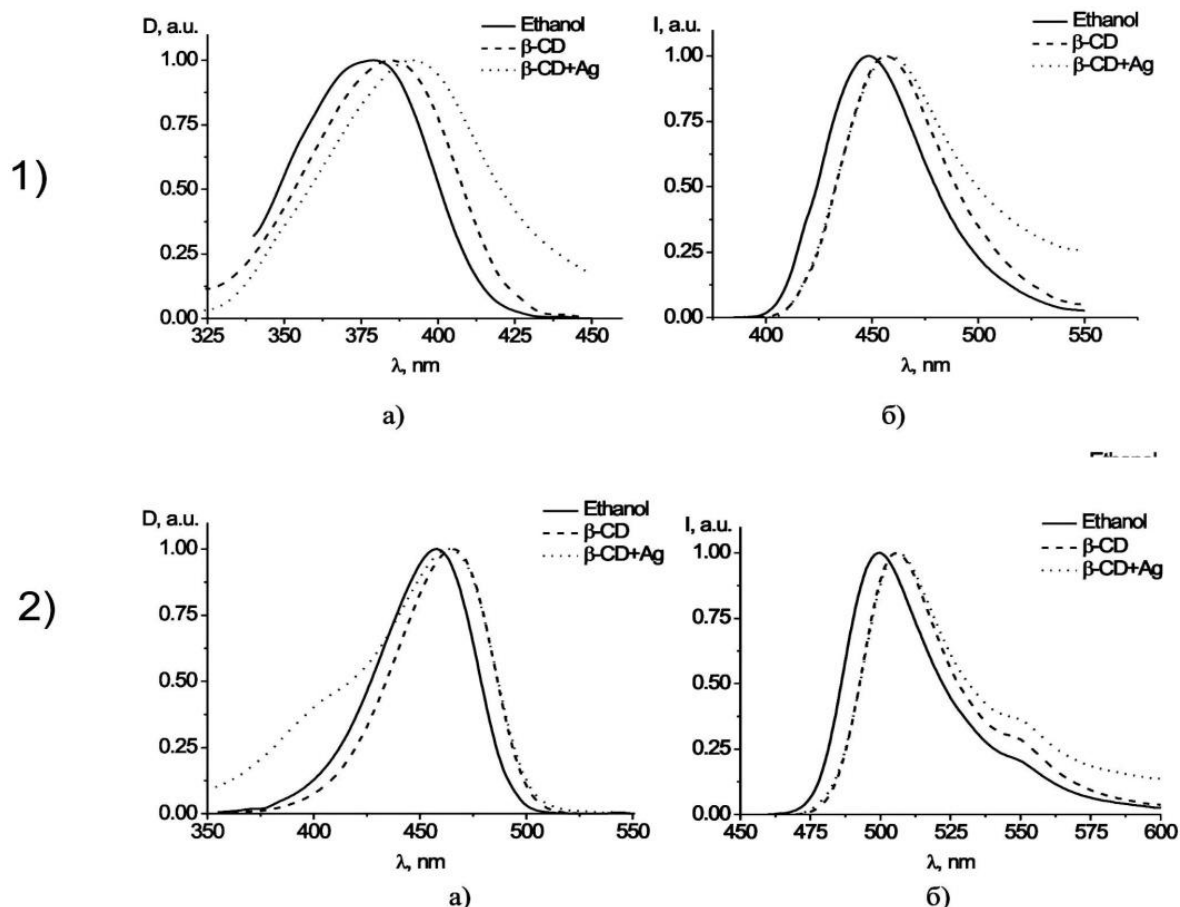


Рисунок 2. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) кумарина 1 (1), и кумарина 334 (2) в этаноле, комплексе включения с β -циклодекстрином и в комплексе, модифицированном наночастицами серебра

Модификация комплекса включения наночастицами серебра приводит к дальнейшему bathochromному сдвигу спектров поглощения и флуоресценции (5-10 нм), а также возрастанию поглощения на длинноволновом краю спектра. При этом, добавка наночастиц серебра привела к снижению интенсивности флуоресценции на коротковолновом краю спектра ($\sim 2,5$ раза), и значительному ее возрастанию в длинноволновой области. Такое изменение в спектрах может объясняться двумя механизмами: взаимодействием молекул красителя с наночастицами в комплексе включения, а также собственным поглощением наночастиц серебра.

Спектр возбуждения кумарина 1 (рисунок 3) при образовании комплекса включения также смещается на ~ 10 нм в длинноволновую область по сравнению с этанольным раствором. При этом

максимум интенсивности и форма спектра возбуждения соответствуют спектру поглощения красителя кумарин 1.

На рисунке 2-2 представлены спектры поглощения и флуоресценции красителя кумарин 334, содержащего объемный юлолидиновый заместитель ($7\text{-N}(\text{CH}_2)_6$), придающий молекуле плоскостную структуру (таблица 1). Поэтому стабилизация молекулы ядром юлолидина обеспечивает высокую фотостабильность и устойчивость кумарина 334 к УФ-облучению. Как видно из рисунков 2-2а,б и 4, комплексообразование приводит к синхронному смещению спектров поглощения, флуоресценции и возбуждения кумарина 334 в длинноволновую область на ~ 10 нм. Это свидетельствует об эффективном взаимодействии красителя и β -циклодекстрина.

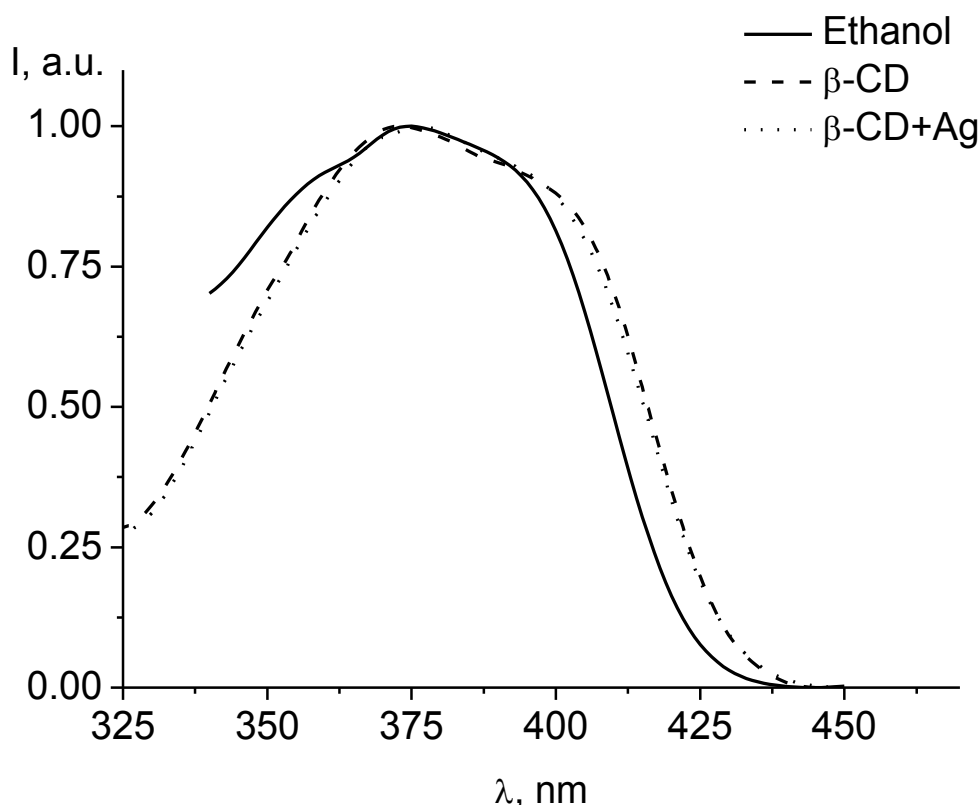


Рисунок 3. Спектры возбуждения кумарина 1 в этаноле, комплексе включения с β -циклодекстрином и в комплексе, модифицированном наночастицами серебра

Однако, полное встраивание молекулы кумарина 334 в полость β -CD невозможно, поскольку объем красителя в ~ 11 раз больше объема полости циклодекстрина. При равных концентрациях красителя и циклодекстрина, комплексообразование может происходить лишь при частичном встраивании отдельных фрагментов молекулы, в частности, ацетильной группой, объем которой составляет $\sim 186,45 \text{ \AA}^3$, что несколько меньше объема полости β -CD [4]. При этом кумариновое ядро с юлолидиновым заместителем остается снаружи тора. Добавка наночастиц серебра приводит к значительному возрастанию поглощения модифицированного комплекса на коротковолновом краю спектра. На рисунке 2-2а видно появление второго, более коротковолнового, максимума в спектре поглощения, который расположен в области 400 нм, что соответствует максимуму поглощения наночастиц серебра.

Спектр флуоресценции (рисунок 2-2б), при образовании комплекса включения кумарина 334 с β -циклодекстрином, как уже отмечалось, батохромно смещается на ~ 10 нм. При этом, интенсивность флуоресценции, незначительно уменьшилась (в 1,3 раза), что может быть связано с экранировкой (делокализацией) заряда ацетильной группы вслед-

ствие образования водородных связей в гидрофобной полости циклодекстрина. Однако, добавка наночастиц серебра привела к возрастанию интенсивности флуоресценции в 1,5 раза в максимуме относительно комплекса включения красителя с циклодекстрином, и в 2 раза на длинноволновом краю спектра флуоресценции. Это связано с тем, что в данной области лежит максимум флуоресценции наночастиц серебра, которые возбуждаются за счет переноса энергии от красителя к наночастицам.

Образование комплекса включения привело к значительной трансформации формы спектра возбуждения кумарина 334 (рисунок 4). Для раствора кумарина 334, комплекса включения с β -CD и наночастицами в спектрах возбуждения наблюдается провал, соответствующий максимуму спектра поглощения кумарина 334 в этаноле. Для спектра возбуждения комплекса включения с β -циклодекстрином наблюдалось уменьшение как общей интенсивности флуоресценции ($\sim 1,2$ раза), так и величины провала. Модификация комплекса включения наночастицами серебра приводит к дальнейшему возрастанию глубины провала в спектре возбуждения, что как уже отмечалось, связано с поглощением собственно наночастиц серебра.

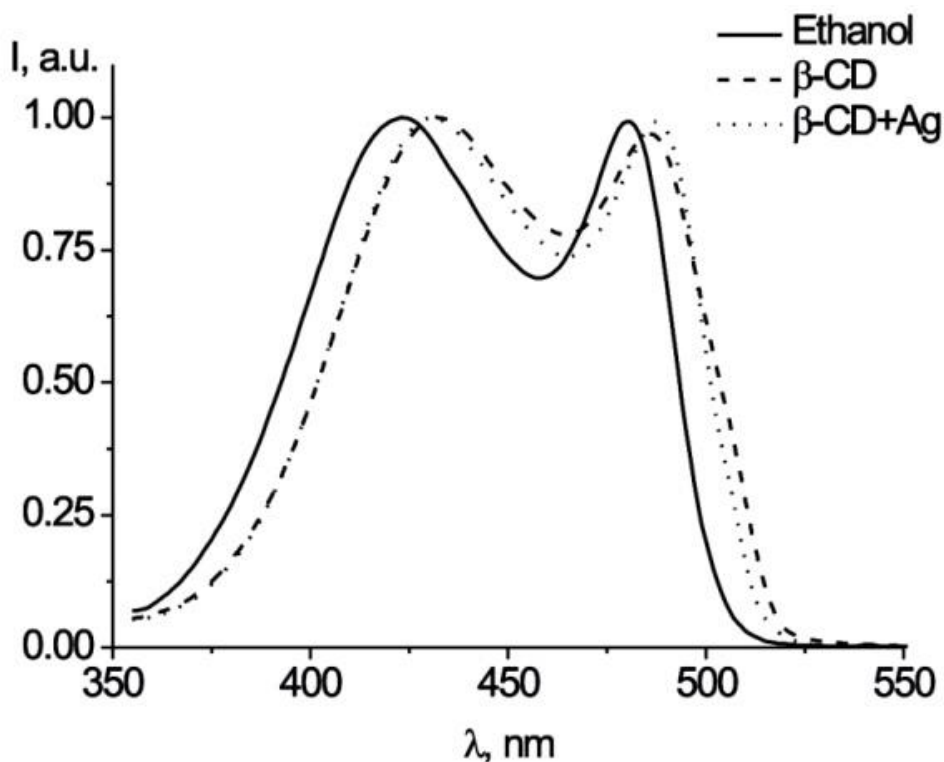


Рисунок 4. Спектр возбуждения кумарина 334 в этаноле, комплексе включения с β -циклодекстрином и в комплексе, модифицированном наночастицами серебра

Таким образом, проведенные исследования показали, что на спектрально-люминесцентные свойства комплексов включения кумаринов с β -циклодекстрином, модифицированных наночастицами серебра влияют различные факторы. Образование комплексов включения приводит к длинноволновому смещению спектров поглощения, флуоресценции и возбуждения. Показано, что из-за различия объемов молекул красителя и полости β -CD, полного встраивания молекулы красителя при образовании кавитата не происходит. Смещение

спектров обусловлено изменением сольватного окружения и гидрофобным взаимодействием молекул красителей при встраивании их отдельных структурных элементов и функциональных групп в полость макроцикла β -CD. Модификация комплексов включения наночастицами серебра отражается на спектрально-люминесцентных свойствах кавитатов, что связано с переносом энергии возбуждения молекул красителей к наночастицам, при соответствии их спектра флуоресценции спектру поглощения наночастиц серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асимов М.М. Генерация водного раствора комплексов включения аминзамещенных кумаринов с β -циклодекстрином / М.М. Асимов [и др.]. – М: Квантовая электроника, Т. 18. – № 11 – 1991. – С. 1308-1310.
2. Влияние рассеяния на развитие суперлюминесценции в композитах «раствор красителя наночастицы» / В.А. Донченко [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 4. – С. 88-94.
3. Зейниденов А.К. Влияние наночастиц серебра на электронные переходы в молекулах красителей и генерационные характеристики жидкостных лазеров на их основе / А.К. Зейниденов, Н.Х. Ибраев, М.Г. Кучеренко // Вестник ОГУ. – № 9 (170). – 2014. – С. 96-102.
4. Капустин М.А. Методы получения нанокмлексов биологически активных веществ с циклическими олигосахаридами, анализ их физико-химических свойств и использование в пищевом производстве / М.А. Капустин, А.С. Чубарова, Т.Н. Головач, В.Г. Цыганков, А.М. Бондарук, В.П. Курченко // Труды БГУ 2016. Том 11. Часть 1, 2016. – С. 73-100.
5. Каталог активных лазерных сред на основе растворов органических красителей и родственных соединений / под ред. Б.И. Степанова. – Минск: Изд. Института физики АН БССР, 1977. – 239 с.
6. Климов В.В. Наноплазмоника. – М.: Физматлит, 2009. – 480 с.
7. Лосев В.Ю. Компьютерное моделирование атомных и молекулярных орбиталей / В.Ю. Лосев,

- Г.И. Дерябина // Методические указания. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 1996. – 33 с.
8. Харенков В.А. Влияние агломерации наночастиц на эффективность лазерной генерации / В.А. Харенков, В.А. Донченко, Ал. А. Землянов // Изв. Вузов Физика. – 2012. – № 8/2. – С. 244-246.
9. Davis T.J. Interaction of molecules with localized surface plasmons in metallic nanoparticles / T.J. Davis, D.E. Gomez, K.C. Vernon // Phys. Rev. B 81., 2010. – P. 045432 (1-11).
10. Durach M. Nanoplasmonic renormalization and enhancement of Coulomb interactions / M. Durach [etc.] // New J. Phys., 2008. – V. 10. – 105011.
11. Govorov A.O. Theory of plasmon-enhanced Forster energy transfer in optically excited semiconductor and metal nanoparticles / A.O. Govorov, J. Lee, N.A. Kotov // Phys. Rev. B. 2007. – V. 76. – P. 125-308.
12. Kucherenko M.G. Energy Transfer in Molecular Systems at the Surface of Metal Solids and Nanoparticles / M.G. Kucherenko, T.M. Chmereva, D.A. Kislov // High Energy Chemistry, 2009. – Vol. 43. – No. 7. – P. 587-591.
13. Novotny L. Principles of Nano Optics. Cambridge University Press / L. Novotny, B. Hecht. – New York, 2006. – 539 p.
14. Pustovit V.N. Resonance energy transfer near metal nanostructures mediated by surface plasmons / V.N. Pustovit, T.V. Shahbazyan // Phys. Rev. B., 2011. – V. 83. – P. 085427 (1-5).
15. U Brackmann, Ulrich *Lambdachrome Laser Dyes* / Ulrich Brackmann // Lambda Physik AG D-37079, Goettingen, Germany, 3rd Edition, 2000 – 294 p.

SPECTRAL AND GENERATION CHARACTERISTICS OF THE COMPLEXES OF INCLUSION OF CUMARINES WITH B-CYCLODEXTRIN AND SILVER NANOPARTICLES

ANUCHIN Sergey Nikolaevich

Head of laboratories of the Department of Theoretical Physics and Heat Engineering,

RAMASHKEVICH Alexey Petrovich

student

Grodno State University named after Yanka Kupala

Grodno, Belarus

The conditions for the formation of cavities and the role of the structural elements of dye molecules in the complex formation process with α -cyclodextrin have been studied. The spectral-luminescent properties of the inclusion complexes of coumarin 1, coumarin 334 with β -CD and silver nanoparticles are investigated. It is shown that the addition of water improves the solubility of cyclodextrin and the dye in ethanol solutions, which affects the shape and position of the absorption, fluorescence and excitation spectra. Modification of dye inclusion complexes with β -CD, Ag nanoparticles is accompanied by a change in the spectral and luminescent properties of their solutions.

Keywords: inclusion complexes, spectral-luminescent properties, coumarins-cyclodextrin, silver nanoparticles, water-ethanol solutions.
