

Особенности комплексообразования кумарина 1 с β -циклодекстрином

С. С. Ануфрик, С. Н. Анучин

*Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь,
e-mail: anufrick@grsu.by, anuchin_sn@grsu.by*

В работе рассмотрены особенности образования комплекса включения кумарина 1 с β -циклодекстрином. На основе анализа электронных, ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния предложен механизм образования частично интеркалированных комплексов «краситель-циклодекстрин». и представлена возможная пространственная модель комплекса. Такие комплексы включения могут использоваться в качестве активных сред лазеров на красителях, с улучшенными генерационными характеристиками (пространственно-угловые и эксплуатационные параметры).

Ключевые слова: кумарин, β -циклодекстрин, лазерные среды, комплексы включения (КВ), ИК-Фурье спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния.

Введение

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. Комплексы включения могут непосредственно влиять на спектральные и генерационные характеристики красителей путем изменения их молекулярного окружения. Создание эффективных активных сред перестраиваемых лазеров на основе комплексов включения с циклодекстринами представляет большой интерес вследствие получения новых лазерных сред с улучшенными генерационными характеристиками.[1]

Объекты и методика исследования

Объектом исследования является механизм образования комплекса включения кумарина 1 с β -циклодекстрином (β -CD).

Эффективность встраивания определялась по изменениям в электронных спектрах поглощения и флуоресценции, ИК-спектрах и спектрах комбинационного рассеяния по сравнению с исходным красителем в водно-этанольном растворе.

Синтез комплекса включения кумаринов с β -CD осуществлялась методом термической активации [2]. Концентрация кумаринов в этаноле равнялась 10^{-4} моль/дм³. Соотношение красителя и циклодекстрина в водно-этанольном растворе составляло 1:1 при их равных концентрациях.

Экспериментальные результаты

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 [2].

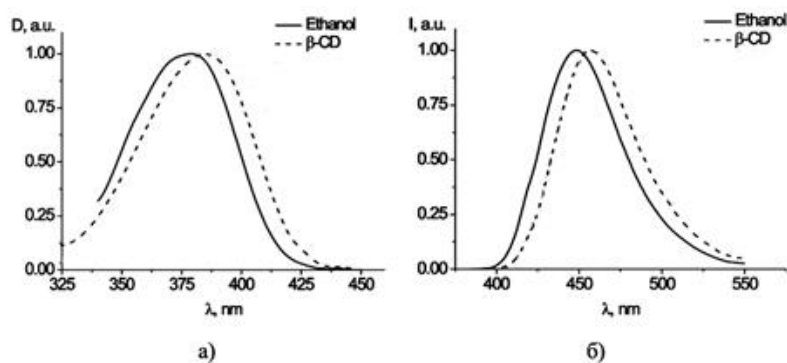


Рис. 1. – Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) кумарина 1 (1), в этаноле и комплексе включения с β -циклодекстрином.

На рис. 1 представлен спектр поглощения и флуоресценции красителя кумарин 1 в этаноле и его комплекса включения с β -циклодекстрином в водно-этанольном растворе.

Как видно из рисунка, 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. Следует отметить, что полное встраивание молекулы в полость циклодекстрина невозможно, поскольку объём молекулы кумарина 1 равен $\sim 1432 \text{ \AA}^3$, а объём гидрофобной полости β -CD составляет 262 \AA^3 , что превышает её в пять раз. Батохромное смещение спектра поглощения и флуоресценции связано с комплексообразованием за счёт возможного встраивания диэтиламинофенильной группы в полость β -CD. Поскольку линейный размер данной группы равен $16,81 \text{ \AA}$ (длина) и $8,92 \text{ \AA}$ (ширина), а объём $\sim 162,02 \text{ \AA}^3$, то комплекс, возможно, образуется за счёт её внедрения в полость β -CD. Дальнейшее вхождение ограничивается стерическим фактором, поскольку размеры кумаринового ядра с метильной группой больше диаметра полости β -CD. Стабилизация комплекса осуществляется гидрофобным взаимодействием в полости макроцикла.

Исследованные ранее спектры поглощения и флуоресценции комплексов включения кумарина 4 и кумарина 120 характеризовались обратным гипсохромным смещением [3], что обусловлено различием их функциональных групп ($N(\text{CH}_3)_2$, NH_2 , OH) в структуре их молекул и способе частичного встраивания в полость циклодекстрина,

Для дальнейшего выяснения механизма встраивания и образования комплекса включения кумарина с β -CD исследовались ИК-спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10 и модернизированном спектрометре комбинационного рассеяния на базе установки ДФС-52.

Отнесение полос в ИК спектре исследуемого красителя и его комплекса включения осуществлялось на основе расчётных колебательных спектров кумаринов и их функциональных групп с применением гибридного функционала Бекке-Ли-Янга-Парра (B3LYP) [4]. В качестве расчётных использованы методы DFT (теория функционала плотности) и TDDFT (нестационарная теория функционала матрицы плотности). Расчёты молекул производили в вакууме без учета электростатических полей, при этом анализ франк-кондоновских состояний молекул не проводился. Для построения структурных формул и визуализации полученных результатов применялась программа Chemcraft 5.62.

Как видно из рис. 2, в спектре ИК комплекса включения кумарина 1 появляется несколько новых полос при 1000 см^{-1} , 2350 см^{-1} и 3300 см^{-1} характерных для β -CD. При

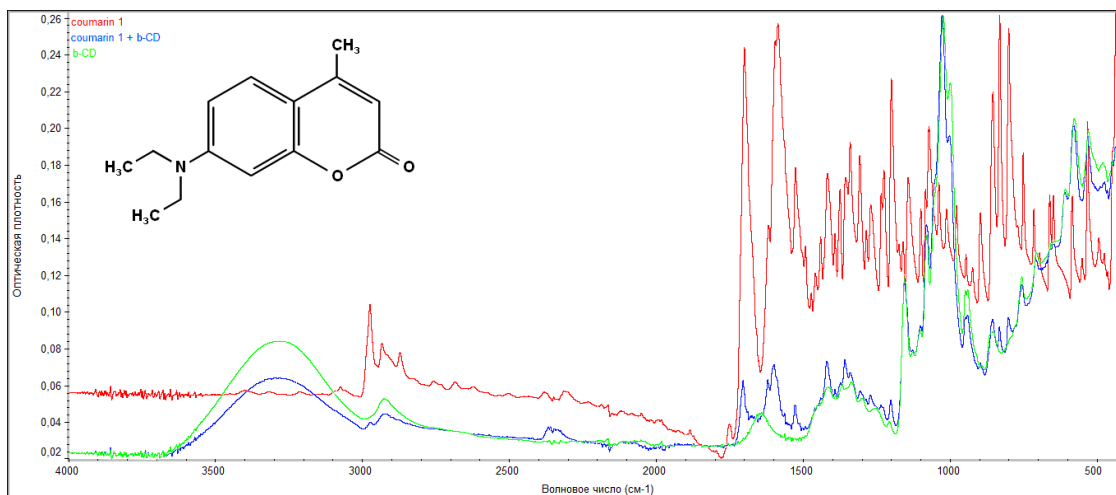


Рис. 2. – Спектры ИК кумарина 1, его комплекса включения и β -CD.

этом наблюдается резкое падение интенсивности всех полос. Полосы, соответствующие кумарину 1 в спектре комплекса включения испытывают гипсохромное смещение относительно своего исходного положения. Наиболее значительное смещение присуще полосам при $1600 (+21) \text{ см}^{-1}$, $1700 (+25) \text{ см}^{-1}$, соответствующим симметричным валентным колебаниям кумаринового ядра. В ИК спектре комплекса включения присутствует только одна полоса (2957 см^{-1}) из триплета, характерного для спектра ИК кумарина 1, которая соответствует крутильному деформационному колебанию внешней этильной группы. Колебания внутренней этильной группы и метильной группы в положении 4 кумаринового ядра ($2800\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$) затухают, что может свидетельствовать об их встраивании в полость β -CD и их экранировке.

Анализ ИК спектров молекулы кумарина 1 и его комплекса включения с β -CD позволяет заключить что, встраивание осуществляется посредством вхождения части кумаринового ядра со стороны метильной группы в 4-ом положении в полость циклодекстрина, при этом часть диметильной и карбонильная группы остаются снаружи. Дальнейшее встраивание молекулы кумарина 1 ограничивается, по-видимому, гидрофильным взаимодействием этих групп с внешней оболочкой циклодекстрина.

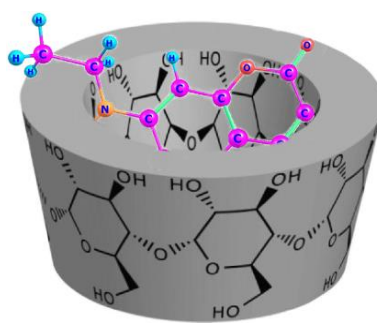


Рис. 3. – Пространственная модель КВ кумарина 1+ β -CD.

Полученные результаты ИК спектроскопии подтверждаются также спектрами комбинационного рассеяния комплекса включения кумарина 1 с β -CD (рис. 4).

Сравнительный анализ данных спектров подтверждает, что механизм образования КВ осуществляется путём вхождения метильной группы в положении 4 и части кумаринового ядра в полость циклодекстрина. Это отражается на смещении полос КР метильной группы (1214 см^{-1} – маятниковые деформационные колебания; 1403 см^{-1} – колебания CH_3 группы; 1584 см^{-1} – колебания $\text{C}=\text{C}$ связей; колебания $\text{C}-\text{N}$ связи) и

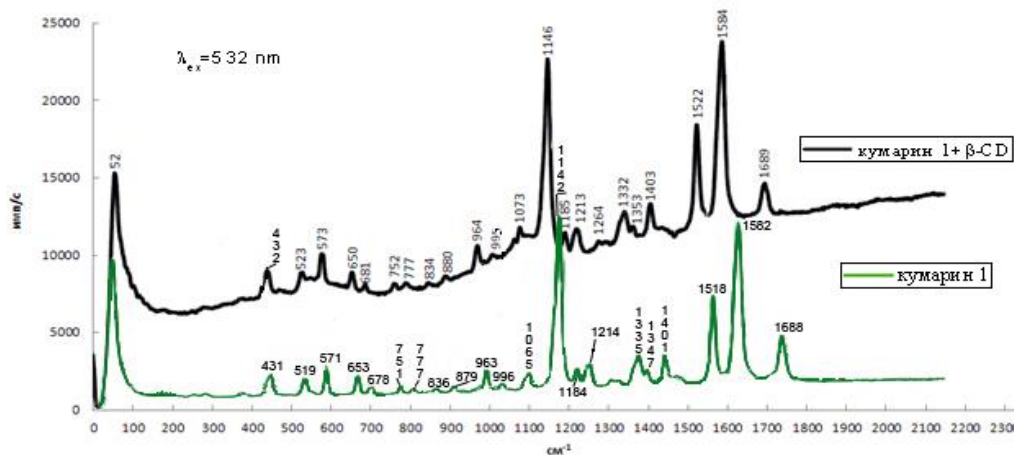


Рис. 4. – Спектры комбинационного рассеяния кумарина 1 и его комплекса включения с β -CD.

кумаринового ядра (752 см^{-1} – деформационные колебания угла C-C-H; 1146 см^{-1} – деформационные колебания ароматических колец; 1689 см^{-1} – колебания C=C ароматических колец) на $1\text{--}6\text{ см}^{-1}$.

Литература

1. Лазеры на красителях. (под ред. Ф.П. Шефера). Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 360 с.
2. Ануфрик, С.С., Анучин С.Н., Тарковский В.В. Спектральные особенности комплексов включения родаминов с β -циклодекстрином. Балтийский морской форум. Т. 1. Инновации в науке, образовании и предпринимательстве - 2018 : материалы VI Междунар. Балтийского морского форума, XVI Международная научная конференция, Калининград, 3-6 сентября 2018 г. /оргкомитет: В.А. Волкогон, Н.А. Кострикова, и др.; сост.: Н.А. Кострикова. Калининград: БГАРФ, 2018 . С. 11–20.
3. Ануфрик, С.С., Анучин С.Н., Тарковский В.В. Спектральные свойства комплексов включения кумаринов В-циклодекстрином и наночастицами серебра. Квантовая электроника: материалы XII Междунар. науч.-техн. конф.; Минск, 18-22 нояб. 2019 г. Минск: РИВШ, 2019. С. 110–112.
4. Андреева, Т.А., Бедрина М.Е. Влияние гибридных потенциалов метода DFT на результаты исследования жидкокристаллической фазы вещества. Вестник СПбГУ, Сер. 10, Вып. 1, 2015. С. 16–24.

Features of the complexation of coumarin 1 with β -cyclodextrin

S.S. Anufriuk, S.N. Anuchin

*Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus,
e-mail: anufriuk@grsu.by, anuchin_sn@grsu.by*

The paper considers the features of the formation of the inclusion complex of coumarin 1 with β -cyclodextrin. Based on the analysis of electronic, IR and Raman spectra, a mechanism for the formation of partially intercalated dye-cyclodextrin complexes is proposed and a possible spatial model of the complex is presented. Such inclusion complexes can be used as active media for dye lasers with improved lasing characteristics (spatial-angular and operational parameters).

Keywords: coumarin, β -cyclodextrin, laser media, inclusion complexes (IC), FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy.