

Спектральные свойства комплексов включения кумаринов с β -циклодекстрином и наночастицами серебра

С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин, В.В. Тарковский

Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, Гродно

E-mail: Anufrik@grsu.by, Fxmioos@mail.ru, Tarkovsky@grsu.by

Молекулы циклодекстринов привлекают возможностью встраивать в их внутреннюю полость красители и, тем самым, изменять фотофизические и фотохимические свойства большого числа красителей. Вместе с тем, эти возможности циклодекстринов, особенно при добавлении наночастиц, изучены недостаточно.

Объектами исследований являлись комплексы включения кумарина 4 и кумарина 120 с β -циклодекстрином и наночастицами серебра. Синтез комплексов включения кумаринов с β -CD осуществлялся в соответствии с методикой, описанной в [1].

На рисунке 1 (1-2) представлены спектры поглощения (*a*) и флуоресценции (*б*) кумарина 4 и кумарина 120 в этаноле и их комплексы включения с β -циклодекстрином и наночастицами серебра в водно-этанольном растворе.

На рисунке 1-1 представлены спектры поглощения, флуоресценции кумарина 4 и его комплекса включения с β -CD. Как известно [2], 7-гидрокси-4-метилкумарин (кумарин 4) может находиться в двух формах в зависимости от степени поляризации (дипольного момента) молекулы и водородного показателя (pH) растворителя.

Спектр поглощения кумарина 4 (рисунок 1-1, *a*) при образовании комплекса включения обнаруживает значительное смещение (~ 30 нм) в коротковолновую область по сравнению с этанольным раствором. Это обусловлено преобладанием формы А в водно-этанольном растворе. Наличие гидроксильной группы в структуре кумарина 4 обеспечивает частичное встраивание молекулы в полость β -CD, что подтверждается меньшим объёмом и линейными размерами гидроксильной группы и фенильной части кумаринового ядра по сравнению с объёмом полости β -CD.

Спектр флуоресценции кумарина 4 в этанольном растворе испытывает значительное уширение, которое может интерпретироваться сложением двух спектров соответствующих центрам люминесценции различных форм красителя (рисунок 1-1, *б*).

Основной максимум в области 380 нм соответствует форме В кумарина 4 в этаноле, а побочный λ_{\max} 480 нм – форме А красителя в

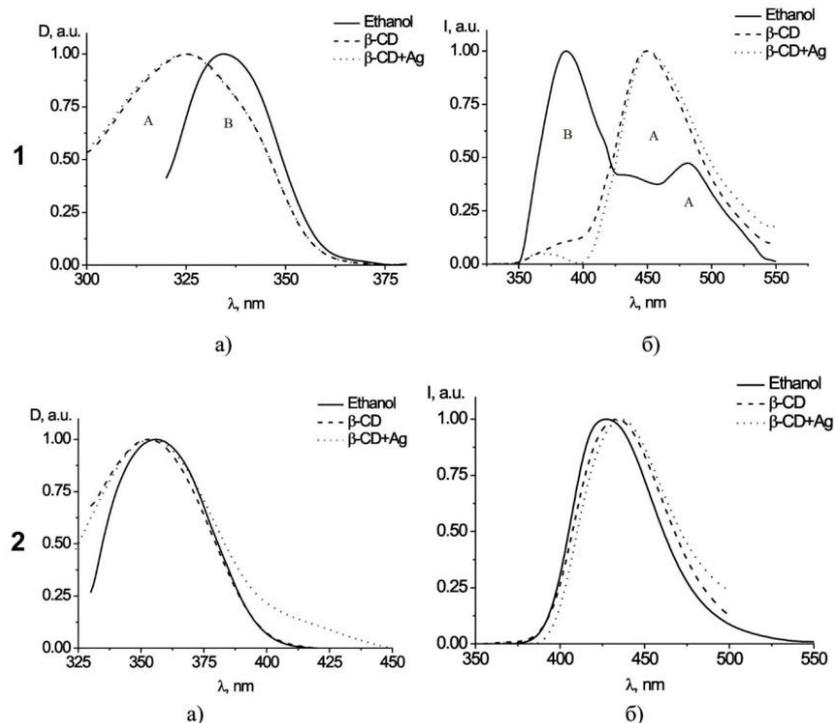


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) кумарина 4 (1) и кумарина 120 (2) в этаноле, комплексе включения с β -циклодекстрином и в комплексе, модифицированном наночастицами серебра

водно-этанольном растворе. Незначительное повышение рН раствора (добавка воды) приводит к возрастанию квантового выхода флуоресценции ($\eta_{\text{флу}} \approx 95\%$) кумарина 4. Добавка наночастиц серебра привела к изменению на коротковолновом краю спектра флуоресценции по сравнению с исходным комплексом включения. Эти изменения в спектре и провал в области 400 нм связаны, вероятно, с поглощением излучения флуоресценции наночастицами серебра и, соответственно, уменьшением её интенсивности в 1,3 раза с последующим переизлучением в длинноволновой области.

Формирование комплекса включения кумарина 4 с β -CD сопровождается батохромным смещением на 70 нм (по сравнению с этанольным раствором). Это может быть связано с преобладанием формы А кумарина 4 в комплексе включения с β -CD. При этом, максимум спектра флуоресценции $\lambda_{\text{max}} = 450$ нм, смещается на 30 нм гипсохромно, по сравнению с формой А кумарина 4 в этаноле (рисунок 1-1, б).

Спектр поглощения кумарина 120 (рисунок 1-2, а), при переходе от этанольного раствора к комплексу включения в водно-этанольном растворе, испытывает гипсохромный сдвиг (~ 2 -3 нм). Такой небольшой сдвиг спектра по сравнению с кумарином 4 при комплексообразовании может быть связано с иным характером специфических межмолекуляр-

ных взаимодействий с β -CD из-за наличия аминогруппы ($-\text{NH}_2$) в структуре молекулы.

Добавка наночастиц серебра приводит к значительному возрастанию поглощения в длинноволновой области (400 – 430 нм), что соответствует максимуму спектра поглощения наночастиц серебра (рисунок 1-2, а).

Характерно, что спектр флуоресценции комплекса включения (рисунок 1-2, б) при этом испытывает длинноволновое смещение на ~ 10 нм. Добавка наночастиц сопровождается возрастанием интенсивности флуоресценции и батохромным уширением спектра.

Данные результаты для рассмотренных комплексов подтверждаются спектрами ИК (рисунок 2).

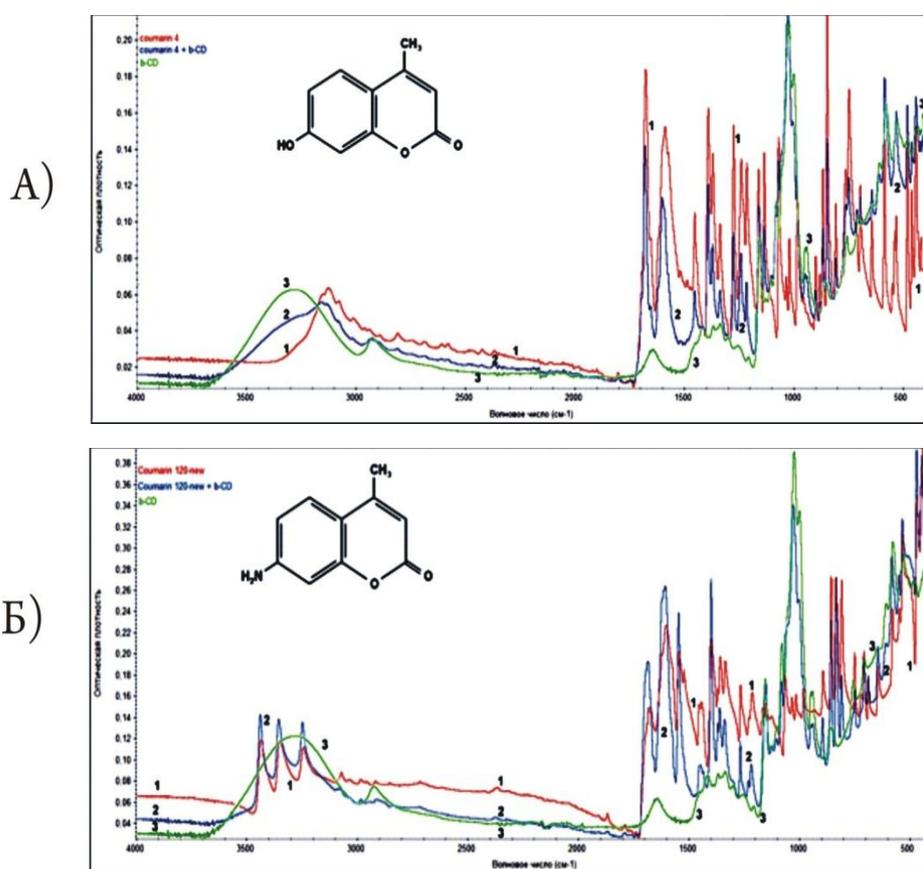


Рис. 2. ИК спектры кумарина 4 (А) и кумарина 120 (Б) и их комплексы включения с β -CD: 1(А) – ИК спектр поглощения кумарина 4; 2(А) – ИК спектр комплекса включения с β -CD; 3(А) ИК спектр β -CD; 1(Б) – ИК спектр поглощения кумарина 120; 2(Б) – ИК спектр комплекса включения с β -CD

1. Капустин М.А., Чубарова А.С., Головач Т.Н., и др. // Труды БГУ 2016. Том 11, часть 1. 2016. С. 73–100.
2. Лазеры на красителях / под ред. Ф.П. Шефера // М.: Мир, 1976. 360 с.