

СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ КУМАРИНОВ С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

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

УДК 621.375.8

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-1-22-28>

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь;
e-mail: tarkovsky@grsu.by

(Поступила 13 октября 2022)

Исследованы спектральные и генерационные параметры красителей кумаринового класса и механизм образования их комплексов включения (КВ) с β -циклодекстрином (β -CD). Формирование КВ сопровождается существенным смещением спектров поглощения и флуоресценции. На основании квантово-химических расчетов и отнесения полос поглощения в ИК-спектрах установлен механизм комплексообразования кумаринов с β -CD. Показано, что исследуемые КВ кумаринов с β -CD характеризуются более высокой генерационной эффективностью и фотоустойчивостью и могут рассматриваться как новые активные среды перестраиваемых лазеров на красителях, генерационная эффективность и фотоустойчивость которых выше, чем у исходных красителей.

Ключевые слова: кумарины, β -циклодекстрин, спектры поглощения и флуоресценции, квантово-химический расчет, ИК-Фурье-спектроскопия, генерационные характеристики.

The spectral and generation parameters of coumarin class dyes and the mechanism of formation of their inclusion complexes (IC) with β -cyclodextrin (β -CD) have been studied. The formation of ICs is accompanied by a significant shift in the absorption and fluorescence spectra. Based on quantum-chemical calculations and the assignment of absorption bands in the IR spectra, the mechanism of complex formation of coumarins with β -CD has been established. It is shown that the studied ICs of coumarins with β -CD are characterized by a higher generation efficiency and photostability and can be considered as new active media for tunable dye lasers, the generation efficiency and photostability of which are higher than those of the initial dyes.

Keywords: coumarins, β -cyclodextrin, absorption and fluorescence spectra, quantum-chemical calculation, IR-Fourier spectroscopy, generation characteristics.

Введение. В настоящее время лазеры на растворах органических красителей широко используются в спектроскопии, нелинейной оптике, фотохимии, биологии и медицине. Реализация возможностей практического применения лазеров на красителях связана с улучшением их параметров, определяемых в первую очередь характеристиками растворов красителей. Молекулы циклодекстринов (CD) привлекают возможностью встраивания в их внутреннюю полость красителей, что изменяет свойства большого числа органических соединений [1—3]. Поскольку CD прозрачны во всей видимой области спектра, они не вносят дополнительных потерь в поглощение и люминесценцию красителей при формировании комплекса включения (КВ) типа гость—хозяин [2]. По внешней сфере они гидрофильные, по внутренней полости — гидрофобные, что позволяет повысить растворимость и сделать множество гидрофобных молекул красителей растворимыми в воде, а также защитить молекулы лазерных красителей от фотораспада при УФ-возбуждении [3]. В то же время возможности CD, а именно их способность модифицировать сольватную оболочку красителя и их фотофизические и фотохимические свойства, изучены недостаточно. CD, формируя КВ с лазерными красителями,

STRUCTURE AND SPECTRAL-GENERATION PROPERTIES OF COMPLEXES OF COUMARINS WITH β -CYCLODEXTRIN

S. S. Anufrik, V. V. Tarkovsky*, S. N. Anuchin (Grodno State University Yanka Kupala, Grodno, Belarus; e-mail: tarkovsky@grsu.by)

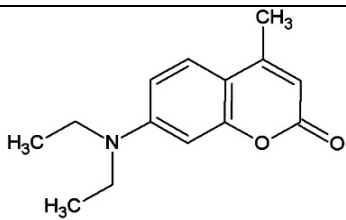
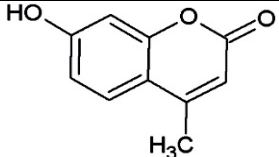
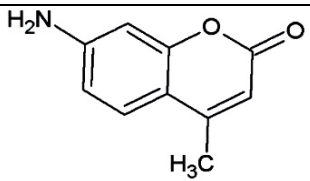
могут изменять их фундаментальные оптические и генерационные свойства. Хорошая растворимость CD позволяет создавать КВ с красителями в водной среде, улучшая пространственно-угловые и спектральные характеристики лазерных красителей. Создание высокоэффективных активных сред перестраиваемых лазеров на основе КВ с CD представляет интерес для получения новых лазерных сред с улучшенными генерационными характеристиками.

Эксперимент. Объекты исследования — КВ кумаринов различных видов с β -циклодекстрином (β -CD) в водно-этанольных растворах, имеющих более низкие термооптические искажения активной среды при возбуждении мощным излучением накачки, более высокую генерационную эффективность красителя по сравнению с водным раствором и хорошую растворимость β -CD в воде для формирования КВ даже нерастворимых красителей. Красители для эксперимента выбирались по высокой эффективности генерации, хорошей растворимости и различным размерам молекул с целью анализа их встраивания в полость CD. Эффективность встраивания в полость β -CD определялась по изменениям в спектрах поглощения, флуоресценции и ИК-спектрах КВ по сравнению с водно-этанольными растворами исходных красителей. В табл. 1 представлены характеристики кумаринов, используемых для синтеза КВ. Расчет размерных параметров молекул красителей осуществлен на основе данных о длинах химических связей, размерах атомов и молекулярных орбиталей [4—6].

В качестве комплексообразующего соединения использован β -CD, который содержит семь глюкопиранозных звеньев [7]. Объем внутренней полости β -CD равен 262 \AA^3 , ее диаметр $\sim 6.6 \text{ \AA}$, высота тора $\sim 7 \text{ \AA}$. OH-группы в CD расположены на внешней гидрофильной поверхности молекулы, а внутренняя полость является гидрофобной и способна образовывать в водных растворах КВ с другими молекулами органической и неорганической природы.

Синтез КВ кумаринов с β -CD осуществлялся методом термической активации [7]. Приготовленные раствор красителя определенной концентрации в этаноле и раствор β -CD той же концентрации в дистиллированной воде смешивали в соответствующих пропорциях и медленно нагревали до 60°C при непрерывном перемешивании с последующим охлаждением до комнатной температуры (25°C) и фильтрацией. Концентрация кумаринов в этаноле 10^{-4} моль/дм³ соответствовала оптимальной. Содержание β -CD в водно-этанольном растворе могло изменяться от 10^{-2} до 10^{-5} моль/дм³. Генерационные характеристики кумаринов и их КВ исследовались в лазере с лампой-кюветой конструкции Дзюбенко [3]. Электрическая энергия накачки ~ 300 Дж при длительности импульсов ~ 1 мкс (по полувысоте).

Т а б л и ц а 1. Структурные формулы, длины волн максимумов спектров поглощения, флуоресценции, квантовый выход флуоресценции кумаринов в этаноле и объемы их молекул

Структурная формула	$\lambda_{\text{полгл макс}}$, нм	$\lambda_{\text{фл макс}}$, нм	$\eta_{\text{фл}}$, %	$V_{\text{кр}}$, \AA^3
 Кумарин 1 ($\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$)	380	450	70	1432
 Кумарин 4 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$)	360	380	90	1367
 Кумарин 120 ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$)	354	435	75	1374

Спектры поглощения исследуемых соединений и их КВ зарегистрированы на спектрофотометре Specord 200 (Analytik Jena, Германия), спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре CM2203 SOLAR (“Солар”, Беларусь) при возбуждении в максимум основной полосы поглощения исследуемых соединений. ИК-спектры поглощения измерены на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet iS10 (ThermoFisher Scientific, США), спектры комбинационного рассеяния света (КР) — на модернизированном КР-спектрометре на базе установки ДФС-52.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены спектры поглощения и флуоресценции кумаринов 1, 4, 120 и аналогичные спектры их КВ с β -CD в водно-этанольном (1:1) растворе при их концентрации 10^{-4} моль/дм³. Как видно из рис. 1 (I), спектры поглощения и флуоресценции кумарина 1 при образовании КВ с β -CD испытывают bathochromный сдвиг на 10 нм, что обусловлено изменением сольватного окружения молекул красителей из-за взаимодействия их с полостью CD. Полное встраивание невозможно, поскольку объем молекулы кумарина 1 составляет $\sim 1432 \text{ \AA}^3$, а объем гидрофобной полости β -CD 262 \AA^3 (табл. 1), т. е. превышение в пять раз. Bathochromное смещение спектров поглощения и флуоресценции, вероятно, связано с комплексообразованием за счет возможного встраивания диэтиламинофенильной группы в полость β -CD. Поскольку линейный размер данной группы 16.81 \AA (длина) и 8.92 \AA (ширина), а объем 162.02 \AA^3 , то комплекс может образовываться за счет ее внедрения в полость β -CD. На рис. 1 (II) представлены спектры поглощения, флуоресценции кумарина 4 и его КВ с β -CD. Как известно [3], 7-гидрокси-4-метилкумарин может находиться в двух формах в зависимости от степени поляризации (дипольного момента) молекулы и показателя pH растворителя. Степень поляризующего действия электронодонорной гидроксильной группы зависит от pH растворителя: в нейтральной (водной) среде преобладает форма А ($\lambda_{\text{погл макс}}^{\text{погл}} = 325 \text{ нм}$), а в щелочной (этанол) — форма В ($\lambda_{\text{погл макс}}^{\text{погл}} = 360 \text{ нм}$) (табл. 1). В водно-этанольном растворе максимум спектра поглощения кумарина 4 расположен при $\lambda = 340 \text{ нм}$, что соответствует форме А. Формы А и В различаются

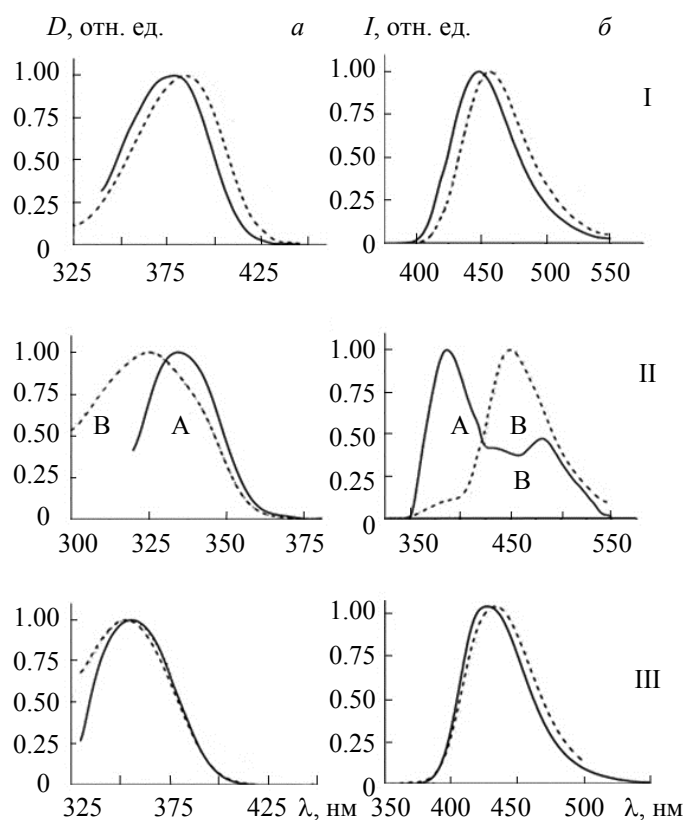


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) кумаринов 1 (I), 4 (II), 120 (III) (сплошная линия) и их комплексов включения с β -CD (штриховая) в водно-этанольном растворе

локализацией заряда на атоме кислорода карбонильной группы как в основном, так и в возбужденном состоянии при изменении положения двойных связей в цепи сопряжения кумаринового ядра. Максимум в спектре поглощения кумарина 4 при образовании КВ обнаруживает уширение и значительное смещение (~30 нм) в коротковолновую область. Это, вероятно, обусловлено наличием двух форм красителя в водно-этанольном растворе.

Спектр флуоресценции кумарина 4 в водно-этанольном растворе испытывает значительное уширение, которое может интерпретироваться сложением двух спектров, соответствующих центрам люминесценции различных форм красителя. Основным максимум в области 380 нм соответствует форме А кумарина 4 в этаноле, а побочный, меньшей интенсивности с $\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}} = 480$ нм, — форме В красителя в водной среде.

Формирование КВ кумарина 4 с β -CD сопровождается значительной трансформацией спектра флуоресценции. Наблюдается только один, уширенный по основанию максимум, сдвинутый на ~30 нм в коротковолновую сторону по отношению к спектру флуоресценции формы В кумарина 4. Значительное падение интенсивности максимума флуоресценции в области 380 нм (форма А) может свидетельствовать о преобладании центра люминесценции формы В кумарина 4 в КВ. Гипсохромный сдвиг спектров поглощения и флуоресценции КВ кумарина 4 с β -CD и преобладание формы В позволяют предположить, что КВ образуется путем вхождения в полость β -CD гидроксильной группы вследствие ее меньшего объема ($V \sim 28 \text{ \AA}^3$) и фенильной части ($V \sim 100 \text{ \AA}^3$) кумаринового ядра.

Спектры поглощения и флуоресценции кумарина 120 и его КВ с β -CD представлены на рис. 1 (III). Как видно, спектр поглощения КВ кумарина 120 с β -CD испытывает гипсохромный сдвиг (~2—3 нм), при этом возрастает поглощение на коротковолновом крае спектра. Незначительное коротковолновое смещение спектра поглощения кумарина 120 по сравнению с кумарином 4 при комплексообразовании может быть связано с иным характером специфических межмолекулярных взаимодействий с β -CD из-за наличия аминогруппы ($-\text{NH}_2$) в структуре молекулы. Спектр флуоресценции при формировании КВ кумарина 120 незначительно смещается в длинноволновую область.

Для выяснения механизма встраивания и образования КВ кумаринов с β -CD исследованы их ИК-спектры поглощения. Отнесение полос в ИК-спектрах осуществлялось на основе рассчитанных методами DFT и TDDFT (нестационарная теория функционала матрицы плотности) колебательных спектров кумаринов и их функциональных групп с применением гибридного функционала Бекке—Ли—Янга—Парра (B3LYP) [8]. Расчеты молекул проводили 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.

Спектры ИК-поглощения кумаринов 1, 4 и 120, их КВ и β -CD приведены на рис. 2 [9—11]. Как видно, в ИК-спектре КВ кумарина 1 (рис. 1, а) появляются несколько новых полос при 1000, 2350 и 3300 см^{-1} , характерных для β -CD. При этом наблюдается резкое падение интенсивности всех полос. Полосы, соответствующие кумарину 1, в спектре КВ испытывают гипсохромное смещение относительно исходного положения. Наиболее значительно смещение полос при 1600 (+21) и 1700 (+25) см^{-1} , соответствующих симметричным валентным колебаниям кумаринового ядра. В ИК-спектре КВ присутствует только одна полоса (2957 см^{-1}) из триплета, характерного для ИК-спектра кумарина 1, которая соответствует крутильному деформационному колебанию внешней этильной группы. Колебания внутренней этильной и метильной групп в положении 4 кумаринового ядра (2800—3100 см^{-1}) затухают, что может свидетельствовать об их встраивании в полость β -CD и их экранировке.

Анализ электронных и ИК-спектров молекулы кумарина 1 и его КВ с β -CD показывает, что встраивание осуществляется посредством вхождения метильной группы в четвертом положении и части кумаринового ядра в полость CD, при этом часть диэтильной ($-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$) и карбонильная ($-\text{C}=\text{O}$) группы остаются снаружи. Дальнейшее вхождение молекулы кумарина 1 ограничивается стерическим фактором, поскольку размеры кумаринового ядра с метильной группой больше диаметра полости β -CD. Стабилизация комплекса осуществляется гидрофобным взаимодействием в полости макроцикла.

На рис. 2, б представлены ИК-спектры кумарина 4 и его КВ. В ИК-спектре кумарина 4 при наличии β -CD появляются несколько новых полос, соответствующих β -CD, при 1000, 2900 и 3200 см^{-1} . При этом незначительно снижаются их интенсивности. Полосы, соответствующие кумарину 4 в спектре КВ, испытывают коротковолновое смещение вследствие взаимодействия с молекулами CD. Наиболее значительно смещение полос 1590 (+36) и 1690 (+20) см^{-1} , соответствующих симметричным

валентным колебаниям кумаринового ядра. Наблюдаемый в ИК-спектре КВ дуплет (3100 и 3160 см^{-1}) характерен и для кумарина 4, что соответствует антисимметричным валентным колебаниям метильной группы в положении 4 кумаринового ядра. Колебания гидроксильной группы в положении 7 кумаринового ядра (деформационные $1206\text{—}1234\text{ см}^{-1}$ и валентные $3790\text{—}3800\text{ см}^{-1}$) затухают, что может свидетельствовать о ее встраивании в полость β -CD. Сравнение ИК-спектров молекулы кумарина 4 и его КВ с β -CD показывает, что встраивание осуществляется посредством вхождения части кумаринового ядра со стороны гидроксильной группы в полость CD, при этом метильная и карбонильная группы остаются снаружи. Дальнейшее встраивание молекулы кумарина 4 ограничивается, по-видимому, гидрофильным взаимодействием этих групп с внешней оболочкой CD. Это отражается на форме и смещении спектров поглощения и флуоресценции КВ.

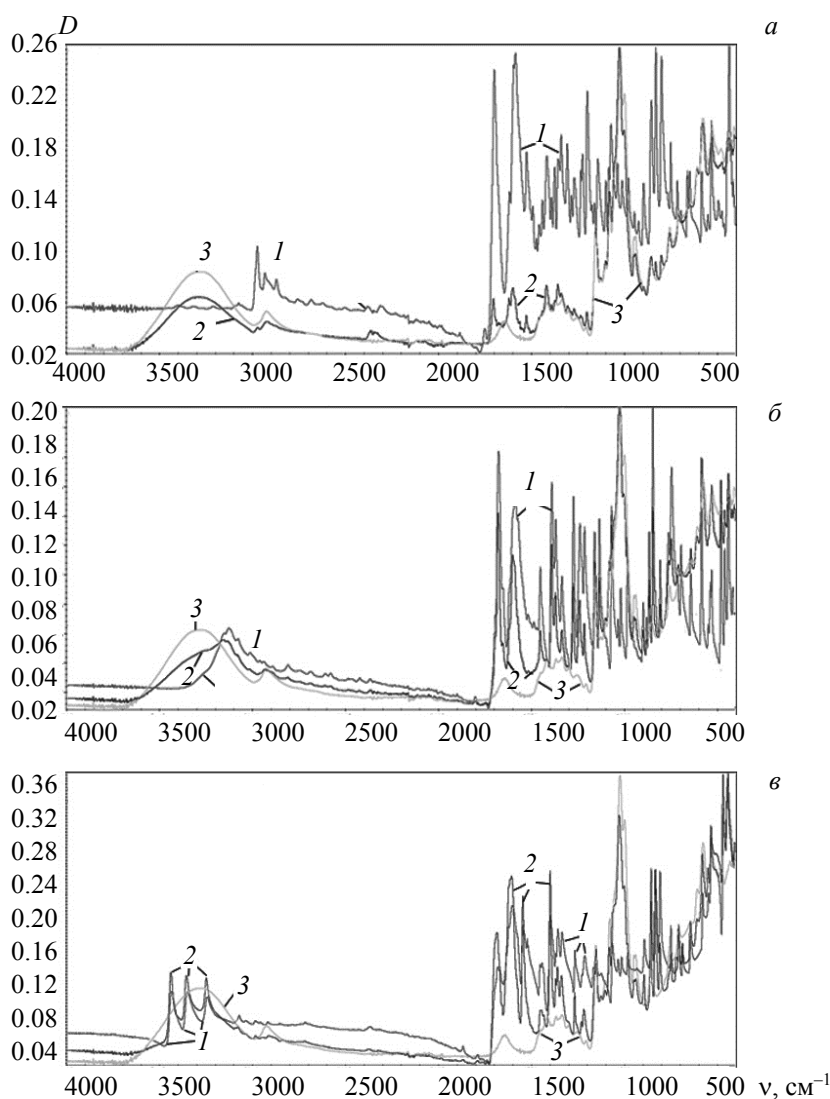


Рис. 2. ИК-спектры поглощения кумаринов 1 (а), 4 (б) и 120 (в):
1 — исходный краситель, 2 — КВ с β -CD, 3 — β -CD

Спектры ИК-поглощения кумарина 120 и его КВ с β -CD представлены на рис. 2, в. Как видно, в ИК-спектре комплекса кумарина 120 с β -CD появляются новая полоса при 1050 см^{-1} , характерная для β -CD, интенсивность которой незначительно снижается, и структурированная полоса (триплет) в области $3050\text{—}3500\text{ см}^{-1}$, являющаяся бесструктурной для чистого β -CD. Полосы, соответствующие кумарину 120, в спектре КВ испытывают гипсохромное смещение относительно своего исходного положения. Наибольшее смещение характерно для полос при 1620 ($+20$) и 1710 ($+26$) см^{-1} , которые

соответствуют симметричным валентным колебаниям кумаринового ядра. Триpletная полоса, характерная для ИК-спектра кумарина 120, соответствует веерным деформационным колебаниям атомов водорода в положениях 5, 6 и 8 кумаринового ядра ($3250, 3350 \text{ см}^{-1}$) и антисимметричным валентным колебаниям аминогруппы в положении 7 (3430 см^{-1}). Колебания метильной группы в положении 4 кумаринового ядра (деформационные $1490\text{—}1500 \text{ см}^{-1}$ и валентные $3040\text{—}3100 \text{ см}^{-1}$) значительно снижаются по интенсивности, что может свидетельствовать о ее встраивании в полость β -CD. Таким образом, различия в положении и интенсивностях колебательных полос кумаринового ядра, метильной и аминогруппы молекулы кумарина 120 и его KB с β -CD свидетельствуют о том, что встраивание осуществляется посредством вхождения части кумаринового ядра со стороны метильной группы в полость CD, при этом амино- и карбонильная группа остаются снаружи. Дальнейшее встраивание молекулы кумарина 120 ограничивается, по-видимому, гидрофильным взаимодействием этих групп с внешней оболочкой CD и стерическими факторами.

На рис. 3, а представлены зависимости энергии генерации KB кумаринов 1 и 120 от концентрации β -CD в водно-этанольном (1:1) растворе. Оптимальная концентрация β -CD составляет $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что соответствует содержанию красителя в растворе.

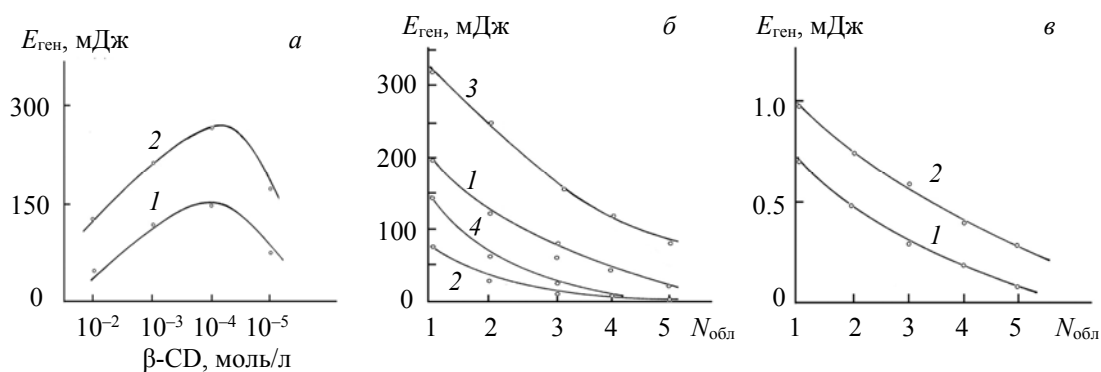


Рис. 3. Зависимости энергии генерации: а — кумаринов 1 (1) и 120 (2) от концентрации с β -CD в водно-этанольном растворе; б — кумаринов 120 (1) и 1 (2) и их KB (3, 4) от количества импульсов облучения; в — кумарина 4 (1) и его KB с β -CD (2) от количества импульсов облучения

Генерационная эффективность KB в лазере с ламповой накачкой исследована при оптимальном соотношении краситель:CD. В табл. 2 приведена энергия генерации ($E_{\text{ген}}$) исследуемых KB и исходных красителей в воде и водно-этанольных растворах. Видно, что энергия генерации исследуемых кумаринов в чистой водной среде значительно (в десятки и более раз) ниже их водно-этанольных растворов, а их KB обладают более высокой (в 1.5—2 раза) энергией генерации по сравнению с исходными красителями, причем максимальная энергия генерации — у KB кумарина 120, минимальная — у KB кумарина 4. Меньшая генерационная эффективность кумарина 4 в условиях ламповой накачки, возможно, связана с наличием воды в водно-этанольном растворе и существованием двух форм красителя (рис. 1, II), а также экранировкой 7-гидроксигруппы кумарина молекулой CD в KB. Кумарины 1 и 4 хорошо генерируют только в этанольном растворе [12].

Т а б л и ц а 2. Эффективность генерации ($E_{\text{ген}}$, мДж) кумаринов и их комплексов включения в водном и водно-этанольном растворах

Раствор	Кумарин 1	Кумарин 4	Кумарин 120
Вода	4.0	0.4	10
Вода-этанол (1:1)	80	0.7	410
Вода-этанол (1:1)+ β -CD	200	1.0	590

Как отмечалось, CD при образовании KB способны создавать защитную оболочку для встроенных в них молекул красителя. Сравнительно низкая эффективность лазеров на красителях с ламповой накачкой обусловлена возникновением наведенных потерь от фотораспада молекул активной среды. В связи с этим исследована генерационная эффективность KB кумаринов в зависимости от количества импульсов облучения. Электрическая энергия каждого импульса возбуждения длительно-

стью ~3 мкс составляла ~400 Дж (рис. 3, б, в). Как видно, для КВ кумаринов 120 и 1 характерно монотонное снижение $E_{\text{ген}}$ с ростом количества импульсов облучения. Это связано с фотораспадом молекул красителя вследствие их частичного встраивания в β -СД и, возможно, с деградацией самого комплекса вследствие наличия мощного УФ-излучения накачки. Однако по сравнению с исходным красителем начальная и конечная энергии генерации исследуемых КВ кумаринов значительно выше и их снижение составляет ~50 % после пяти импульсов облучения, что соответствует ~2 кДж вложенной электрической энергии. При этом конечная $E_{\text{ген}}$ облученного раствора КВ практически соответствует начальной $E_{\text{ген}}$ необлученного раствора исходного красителя.

Заключение. Показано, что формирование комплексов включения кумаринов с β -циклодекстрином приводит к длинноволновому смещению спектров поглощения и флуоресценции в водно-этанольных растворах. Проведены квантово-химические расчеты и на их основе выполнено отнесение полос поглощения в колебательных спектрах комплексов включения исследуемых кумаринов. Механизм комплексообразования кумаринов с β -циклодекстрином заключается в частичном вхождении молекулы красителя в полость макроцикла циклодекстрина. Исследованы генерационная эффективность и фотоустойчивость комплексов включения кумаринов с β -циклодекстрином. Показано, что комплексы включения обладают более высокой генерационной эффективностью и фотоустойчивостью и могут рассматриваться как новые активные среды перестраиваемых лазеров на красителях.

- [1] **В. С. Burdet.** Stud. Phys. Theor. Chem., **26** (1983) 241—270
- [2] Лазеры на красителях, под ред. Ф. П. Шефера, пер. с англ., Москва, Мир (1976)
- [3] **М. М. Асимов, В. П. Чуев, С. Н. Коноваленко, В. М. Никитченко, А. Н. Рубинов, О. Д. Каменева, С. Г. Степанян.** Квант. электрон., **18**, № 11 (1991) 1308—1310
- [4] **Ulrich Brackmann.** Lambdachrome Laser Dyes/Lambda Physik AG D-37079, Goettingen, Germany (2000)
- [5] **С. С. Ануфрик, С. Н. Анучин, В. В. Тарковский.** Материалы VI междунар. науч. конф. Балтийского морского форума “Инновации в науке, образовании и предпринимательстве-2018”, 3—6 сентября 2018 г., Калининград, БГАРФ (2018) 11—20
- [6] **С. С. Ануфрик, С. Н. Анучин, В. В. Тарковский.** Квантовая электроника: материалы XII междунар. науч.-техн. конф., Минск, 18—22 ноября 2019 г., Минск, РИВШ (2019) 110—112
- [7] **М. А. Капустин, А. С. Чубарова, Т. Н. Головач, В. Г. Цыганков, А. М. Бондарук, В. П. Курченко.** Тр. БГУ-2016, **11**, ч. 1, Минск, БГУ (2016) 73—100
- [8] **Т. А. Андреева, М. Е. Бедрина.** Вестн. СПбГУ, сер. 10, вып. 1 (2015) 16—24
- [9] **E. Sabadini, T. Cosgrove, F. D. C. Egidio.** Carbohydrate Res., **341**, N 2 (2006) 270—274
- [10] Справочные таблицы основных спектроскопических данных (ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия), КОХ ХФ БГУ, Минск (2001)
- [11] **С. С. Ануфрик, С. Н. Анучин, В. В. Тарковский.** Опт. и спектр., **130**, № 8 (2022) 1181—1192
- [12] **В. В. Тарковский, С. С. Ануфрик.** Опт. и спектр., **105**, № 5 (2008) 794—800