

05

## Спектрально-генерационные свойства и механизм формирования интеркалированных наноконплексов краситель—циклодекстрин

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

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,  
230023 Гродно, Республика Беларусь

e-mail: anufrick@grsu.by

Поступила в редакцию 22.12.2021 г.

В окончательной редакции 17.03.2022 г.

Принята к публикации 17.03.2022 г.

Исследованы спектрально-генерационные свойства и механизм формирования комплексов включения „краситель-циклодекстрин“ для красителей разных классов (родамин 6G, феналемин 160, крезил-фиолет) с  $\beta$ -циклодекстрином. Методами электронной и ИК спектроскопии изучено влияние функциональных групп в структуре молекул красителей на спектральные, генерационные и фотохимические свойства их комплексов включения. Показано, что механизм формирования заключается во вхождении в полость  $\beta$ -CD лишь отдельных функциональных групп и заместителей молекул красителей. При этом могут формироваться мицеллярные комплексы, состоящие из нескольких молекул циклодекстрина и молекул красителя и частично интеркалированные комплексы. Методом АСМ показано, что характерные размеры сформированных наноконплексов составляют 100–600 нм.

**Ключевые слова:** лазерные красители,  $\beta$ -циклодекстрин, комплексы включения, спектрально-генерационные характеристики, ИК фурье-спектроскопия, фотостабильность.

DOI: 10.21883/OS.2022.08.52904.3065-21

### Введение

Одной из проблем, ограничивающих сферу практических применений лазеров на красителях (ЛК), является фотораспад их молекул, приводящий к недостаточному ресурсу работы активных сред данного класса. Особенно это актуально для лазеров на красителях с ламповой накачкой, где в излучении накачки присутствует достаточно жесткое УФ излучение. Под воздействием излучения накачки органические молекулы подвергаются обратимому или необратимому фотораспаду, продукты которого вносят значительные потери в области усиления активной среды.

Реализация возможностей практического применения лазеров на красителях связана с дальнейшим улучшением их генерационных параметров, определяемых в первую очередь характеристиками растворов красителей. Вода наиболее предпочтительна как растворитель, поскольку при возбуждении обладает наименьшими термооптическими искажениями. Однако в чистых водных растворах происходит димеризация и агрегация молекул красителей, что резко снижает КПД генерации и ресурс работы [1].

Для устранения эффекта агрегации и димеризации необходимо защитить молекулы красителя от водной сольватной оболочки и таким образом снизить потери на фотораспад и наведенное накачкой поглощение.

Ранее авторами работ [2–7] показано, что перспективными добавками в водной среде являются циклодекстрины (CD), молекулы которых имеют тороидальную

форму и полость, в которую могут внедряться молекулы красителя.

При правильном подборе геометрических размеров молекул красителя и полости циклодекстрина можно сформировать в растворе комплексы включения типа „гость—хозяин“ позволяющие полностью защитить краситель от нежелательного воздействия растворителя и УФ излучения накачки.

Молекулы красителя могут образовывать с молекулами циклодекстрина комплексы включения, находясь во внутренней гидрофобной полости CD, а также образуя ассоциативные комплексы с внешней гидрофильной оболочкой циклодекстрина путём межмолекулярных водородных связей.

Циклодекстрины, формируя комплексы включения с органическими молекулами, могут менять их фундаментальные оптические свойства. Наноструктуры комплексов включения (кавитаты) могут образовываться при смешивании веществ либо в сухом кристаллическом состоянии, либо в суспензиях, либо в растворах. Приготовление комплексов включения проводилось методом термической активации [5].

В цитируемых работах, а также в других публикациях авторами исследовались комплексы включения красителей с циклодекстринами в воде, причём концентрация циклодекстрина значительно ( $\sim 10^2$ ) превышала содержание красителя. В таких условиях молекулы красителя полностью окружены молекулами CD и возможна их агрегация. Кроме того, высокая концентрация CD ( $\sim 10^{-2}$  М) существенно изменяет физико-химические свойства воды и её положительные свойства как раство-

рителя лазерных сред, что и отражалось на сравнительно низкой эффективности генерации [4].

В этой связи создание новых лазерных сред на основе интеркалированных комплексов красителей с циклодекстринами представляет значительный научный и практический интерес.

Целью настоящей работы является исследование спектральных и генерационных свойств комплексов включения молекул различных классов красителей: родамина 6G (R6G), феналемина 160 и крезил-фиолета с  $\beta$ -циклодекстрином в водно-этанольных растворах и установление механизма формирования таких комплексов.

Водно-этанольные растворы использовались по следующим причинам. В этанольных растворах, как известно, генерационная эффективность большинства красителей наибольшая, однако велики и термооптические искажения. Водные среды предпочтительнее с точки зрения пространственно-угловых и термооптических характеристик, но в воде большинство лазерных красителей не растворяется и не генерирует. Циклодекстрины, напротив, хорошо растворяются в воде и практически не изменяют оптических свойств водно-этанольных растворов красителей.

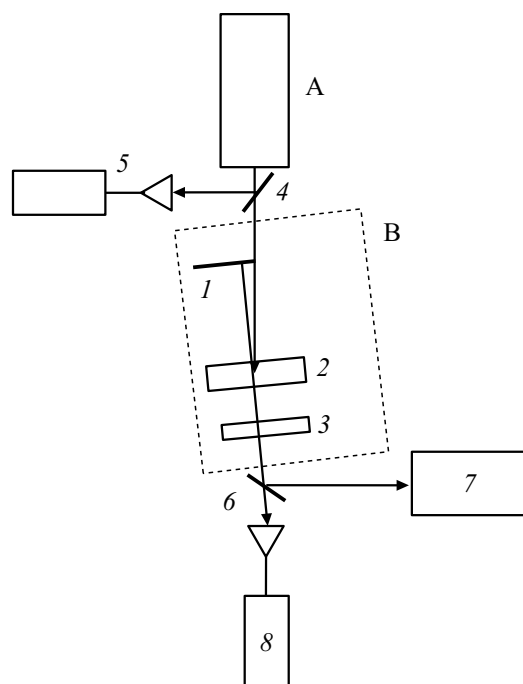
## Объекты, условия и методика эксперимента

В исследованиях применялись красители и реактивы следующих марок: родамин 6G (LC 5900) (производитель: Lambda Physik AG), феналемин 160 (ФН-70) (производитель: ФГУП „ГНЦ „НИОПИК“), крезил фиолет (LC 6700) (производитель: Lambda Physik AG),  $\beta$ -циклодекстрин (C 4767) (производитель: Sigma-Aldrich Chemie GmbH).

Вначале порошок  $\beta$ -CD растворяли в дистиллированной воде до необходимой концентрации, затем при перемешивании добавляли этанольный раствор красителя определённой концентрации до необходимого соотношения „вода-этанол“. Формирование комплексов включения осуществлялось путем нагревания приготовленного раствора до 60°C и с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры [5].

Молярное соотношение красителя и  $\beta$ -CD в растворе изменялось от 1:1 до 1:5, что соответствовало концентрациям  $10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$  М. Соотношение водной и этанольной составляющей раствора равнялось 1:1.

Красители для эксперимента выбирались с точки зрения высокой эффективности генерации и различных размеров (типов) молекул. Поскольку эффективное включение может происходить при соответствии линейных размеров молекулы красителя и объёма полости циклодекстрина, в работе проведен расчёт объёма молекул используемых красителей и линейных размеров их функциональных (ауксохромных) групп. Объём внутренней полости  $\beta$ -CD равен  $262 \text{ \AA}^3$ , диаметр —  $6.6 \text{ \AA}$ , а высота тора —  $8 \text{ \AA}$  [5].

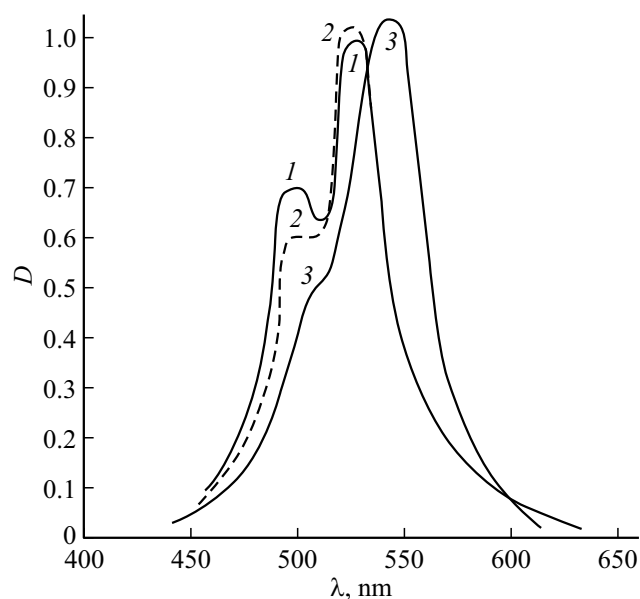


**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: А —  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG-лазер; В — лазер на красителях: 1, 3 — зеркала резонатора, 2 — кювета с исследуемым красителем, 4, 6 — стеклянные поворотные пластинки, 5, 8 — измерители энергии ИМО-2Н, 7 — дифракционный спектрограф ДФС-13.

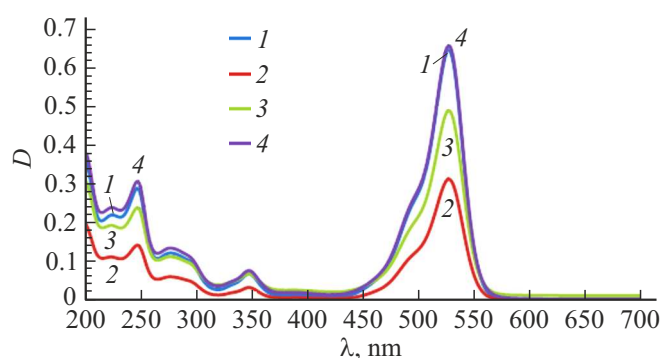
Эффективность образования комплексов включения красителей с  $\beta$ -CD определялась по изменениям их электронных спектров поглощения и флуоресценции, по спектрам ИК поглощения и генерационным свойствам в сравнении с водно-этанольными растворами исходных красителей. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Specord 200 (Analytik Jena, Германия). Спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре SOLAR CM2203 (ЗАО „Солар“, Беларусь) при возбуждении на длине волны максимума основной полосы поглощения исследуемых соединений. Спектры ИК регистрировались на ИК фурье-спектрометре Nicolet iS10 (ThermoFisher Scientific, США).

Размерные параметры интеркалированных наноккомплексов красителей исследовались на сканирующем зондовом микроскопе NT-206 (ОДО „Микротестмашины“, Беларусь). Исследуемые растворы комплексов красителей с  $\beta$ -CD каплями наносились на стеклянные подложки и высушивались при комнатной температуре до полного испарения.

Генерационные характеристики водно-этанольных растворов красителей и их комплексов включения исследовались при квазипродольном когерентном возбуждении 2-й гармоникой  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG-лазера LS-2147/3 Lotis Tii (СП „ЛОТИС ТИИ“, Беларусь) на установке [7], представленной на рис. 1.



**Рис. 2.** Спектры поглощения растворов R6G ( $10^{-4}$  М) (1) и комплекса R6G с  $\beta$ -CD ( $2 \cdot 10^{-3}$  М) (2) в воде, комплекса (1 : 1) R6G с  $\beta$ -CD ( $5 \cdot 10^{-4}$  М) в водно-этанольном растворе (3).



**Рис. 3.** Спектры поглощения водно-этанольных растворов R6G при отношении концентраций  $\beta$ -CD и R6G 1 : 1 (1), 1 : 2 (2), 1 : 4 (3), 1 : 5 (4).

## 1. Результаты экспериментальных исследований

Вначале исследовалось влияние циклодекстрина на спектр поглощения водного и водно-этанольного растворов родамина 6G.

Как видно из рис. 2, в спектре поглощения водного раствора родамина 6G (кривая 1) содержатся два максимума: коротковолновый ( $\lambda = 500$  nm) — димерный и более длинноволновый ( $\lambda = 526$  nm) — мономерный — соответствующие различным состояниям молекулы красителя. При добавлении и увеличении концентрации в растворе  $\beta$ -CD в водной среде димерный максимум постепенно исчезает (кривая 2). Учитывая, что димеризация R6G происходит за счёт взаимодействия карбоэтоксифенильной группы бензольного кольца и атома

кислорода ксантенового ядра [8], можно предположить, что процесс диссоциации димера связан с образованием комплекса включения по карбоэтоксифенильной группе.

Аналогичное действие оказывает и добавка этанола в водный раствор R6G. Увеличение процентного содержания этанола (до 50%) приводит к снижению интенсивности димерной формы и монотонному длинноволновому смещению (на 15 nm) мономерного максимума, вплоть до  $\lambda = 530$  nm, соответствующего чисто этанольному раствору (рис. 2, кривая 3). Спектр флуоресценции R6G также испытывает длинноволновое смещение на 15 nm, а её квантовый выход возрастает от 10 до 95%.

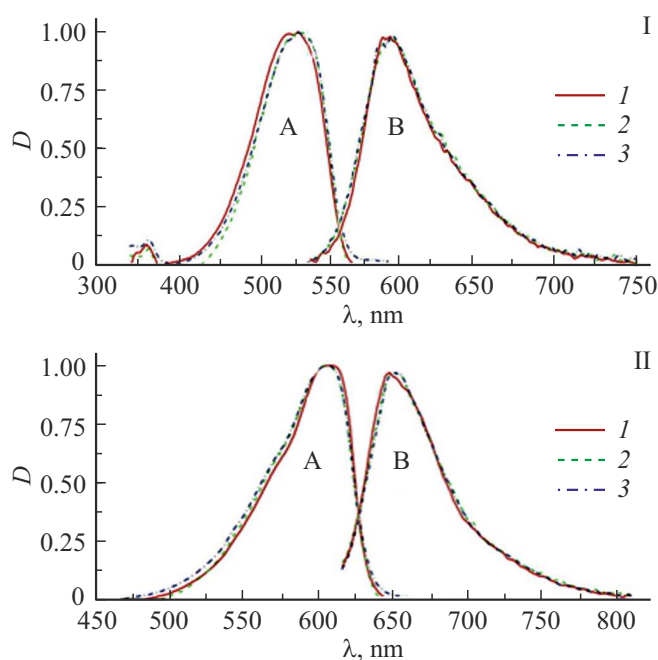
Далее исследовалось влияние концентрации циклодекстрина на спектральные свойства комплекса включения R6G. На рис. 3 приведены спектры поглощения R6G при различном содержании циклодекстрина в водно-этанольном растворе. Как видно из рисунка, увеличение концентрации циклодекстрина от  $10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  М практически не отражается на положении спектральных полос.

Однако по мере увеличения содержания  $\beta$ -CD в растворе (от 1 : 1 до 1 : 5 по отношению к R6G) возрастает оптическая плотность (интенсивность) полос поглощения в УФ и видимой областях спектра. При этом максимальная оптическая плотность соответствует концентрации CD  $5 \cdot 10^{-4}$  М. Дальнейшее увеличение концентрации CD не изменило спектр поглощения комплекса. Характерно, что при данной концентрации  $\beta$ -CD интенсивность основного максимума поглощения R6G наибольшая.

Находясь в сухом кристаллическом состоянии, циклодекстрины не обладают высокой гигроскопичностью [9]. Однако в процессе кристаллизации циклодекстринов из водных растворов молекулы воды активно включаются в полость тора, а также присутствуют в кристаллической структуре вещества, связываясь с внешней поверхностью молекул. При нормальных условиях удельное количество молекул воды, ассоциированных с одной молекулой циклодекстрина, составляет: для  $\alpha$ -циклодекстрина — 6.2 молекул, для  $\beta$ -циклодекстрина — 9.6 молекул, для  $\gamma$ -циклодекстрина — 14.2 молекул воды [10].

Структура кристаллов циклодекстринов стабилизирована межмолекулярными водородными связями. В кристаллогидратном состоянии агрегаты молекул циклодекстринов имеют трубчатую или сетчатую форму и вследствие различной ориентации образуют частицы, напоминающие по внешнему виду игловидные или призматические агломераты. Форма кристаллов зависит от степени гидратации. При удалении воды кристаллы переходят в аморфное состояние [10, 11]. При образовании комплексов включения происходит частичное вытеснение молекул воды из полостей тора циклодекстринов в результате встраивания соответствующей молекулы вещества „гостя“ [9].

Как отмечается в работе [9], удельное количество молекул воды, ассоциированных с молекулой циклодек-



**Рис. 4.** Спектры поглощения (А), флуоресценции (В) фенолемина 160 (I) и крезил-фиолета (оксазин-9) (II) в водно-этанольном растворе (1); с  $\beta$ -CD в соотношении 1 : 1 (2); с  $\beta$ -CD в соотношении 1 : 5 (3).

трина в её полости, может достигать 14. Поэтому в водно-этанольном растворе возможно сохранение этанольной сольватной оболочки у молекул R6G путём вытеснения молекул воды из полости  $\beta$ -CD, что может и объяснять отсутствие смещения исследуемых спектров в водном растворе. Встраивание молекулы R6G может происходить лишь частично, вследствие больших различий размеров молекулы красителя ( $V_{R6G} = 2564 \text{ \AA}^3$ ) и полости  $\beta$ -CD ( $262 \text{ \AA}^3$ ) [12].

На рис. 4 приведены спектры поглощения (А) и флуоресценции (В) фенолемина 160 (I) и крезил-фиолета (II) при вариации содержания  $\beta$ -CD в водно-этанольном растворе.

Сравнение спектров поглощения и флуоресценции фенолемина 160 и крезил-фиолета показывает, что при добавлении  $\beta$ -CD (в пределах от 1 : 1 до 1 : 5) происходит лишь незначительное длинноволновое смещение (на 2–3 nm) спектра поглощения фенолемина 160. Спектры поглощения и флуоресценции их комплексов включения с  $\beta$ -CD практически идентичны по форме и положению с водно-этанольными растворами. Причём увеличение концентрации  $\beta$ -CD приводит лишь к незначительному их уширению.

Отсутствие объёмных заместителей в структуре молекулы фенолемина 160 (одна аминогруппа) и сильная локализация заряда на фенолеминовом ядре (дополнительный бензольный цикл) обуславливает её слабое межмолекулярное взаимодействие с  $\beta$ -CD, что и отражается на слабом смещении спектра поглощения.

Для выяснения механизма формирования интеркалированных комплексов рассматриваемых красителей исследовались их ИК спектры поглощения. Для расчета молекулярной структуры применён гибридный функционал Бекке–Ли–Янга–Парра (B3LYP) [13].

В качестве расчетных использованы методы DFT (теория функционала плотности) и TDDFT (нестационарная теория функционала матрицы плотности). Для построения структурных формул исследуемых молекул и визуализации полученных результатов применялась программа Chemcraft 5.62, которая позволяет изображать объёмные структуры исследуемых молекул.

На рис. 5 приведены ИК спектры поглощения R6G, его комплекса включения с  $\beta$ -CD и чистого  $\beta$ -CD.

Как видно, в ИК спектре комплекса включения R6G с  $\beta$ -CD появляется несколько новых полос: при 1030, 1150 и 2900  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для  $\beta$ -CD. При этом наблюдается значительное снижение интенсивности всех полос. Частоты, соответствующие R6G, в спектре комплекса включения испытывают батохромное смещение относительно своего исходного положения на 5–50  $\text{cm}^{-1}$ . При этом наиболее значительное смещение присуще полосе при 1078  $\text{cm}^{-1}$  (–48  $\text{cm}^{-1}$ ), соответствующей симметричным валентным колебаниям С–О–С в ароматических эфирах, полосе 1190  $\text{cm}^{-1}$  (–40  $\text{cm}^{-1}$ ), соответствующей различным колебаниям ароматических колец, полосе 2942  $\text{cm}^{-1}$  (–42  $\text{cm}^{-1}$ ), соответствующей валентным колебаниям С–Н-групп, и полосе 3354  $\text{cm}^{-1}$  (–64  $\text{cm}^{-1}$ ), соответствующей валентным колебаниям групп –N–H.

В спектре комплекса включения присутствуют практически все сглаженные полосы, характерные для ИК спектра R6G, соответствующие различным колебаниям флуоронового ядра. Колебания эфирной группы и концевых этильных, amino- и иминогрупп R6G (3354, 2985, 2942, 1272, 1078  $\text{cm}^{-1}$ ) затухают, что может свидетельствовать об их встраивании в полость  $\beta$ -CD и экранировке (табл. 1).

Как уже отмечалось, при объёме молекулы  $\sim 2564 \text{ \AA}^3$  R6G может входить в полость  $\beta$ -CD либо одной из этиламиногрупп –NH–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (длина 8.16  $\text{ \AA}$ , ширина 3.96  $\text{ \AA}$ ) с фенильной частью родаминового (флуоронового) ядра (ширина 5.84  $\text{ \AA}$ ), либо карбоэтоксифенильной группой — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (ширина 6.39  $\text{ \AA}$ ). В [8] показано, что молекула R6G может содержать два изомера, отличающихся пространственной ориентацией этиламиногрупп, при этом плоскостная структура родаминового ядра сохраняется, а карбоэтоксифенильная группа ориентирована перпендикулярно плоскости остова молекулы. Вследствие этого встраивание карбоэтоксифенильной группы молекулы R6G возможно полностью, так как её линейные размеры (ширина  $\sim 6.39 \text{ \AA}$ ) меньше диаметра полости тора  $\beta$ -CD (8.4  $\text{ \AA}$ ).

Таким образом, формирование комплекса может происходить за счёт внедрения ауксохромных групп с разных сторон родаминового ядра в две молекулы  $\beta$ -CD, а карбоэтоксифенильной группы — в третью молекулу  $\beta$ -CD, что приводит к устойчивому равновесному состоя-

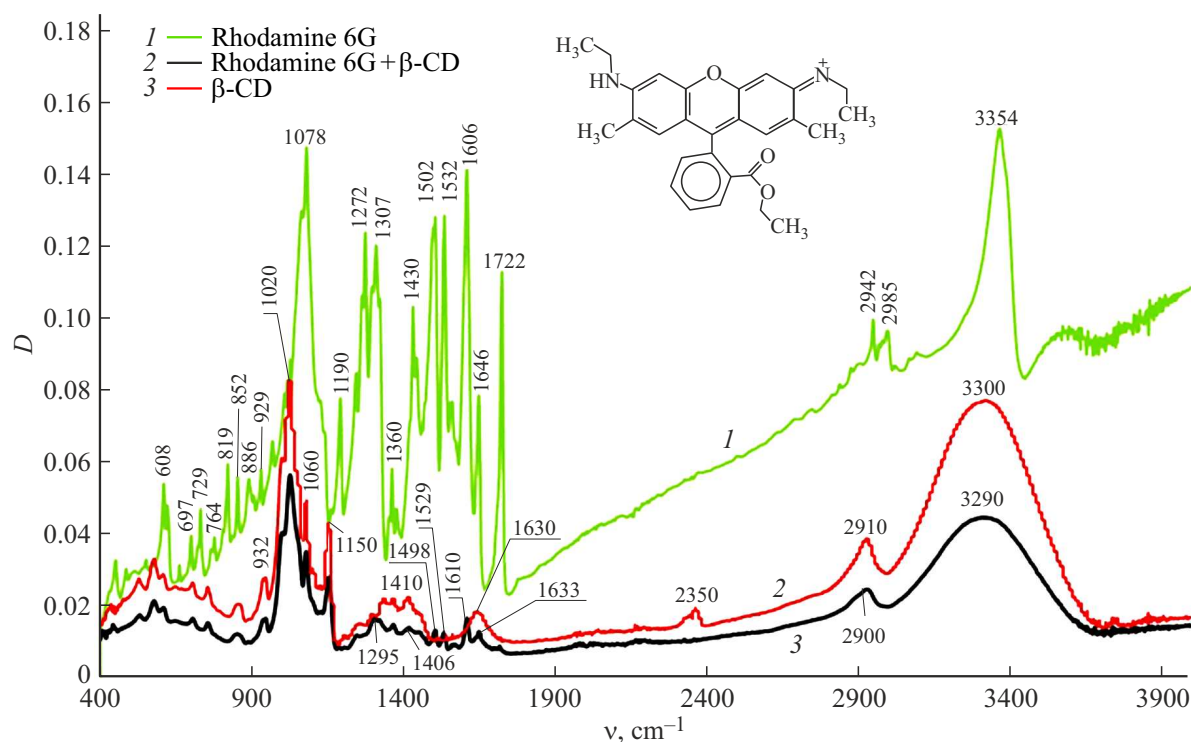


Рис. 5. ИК спектры поглощения R6G (1), комплекса включения R6G с  $\beta$ -CD (2),  $\beta$ -CD (3).

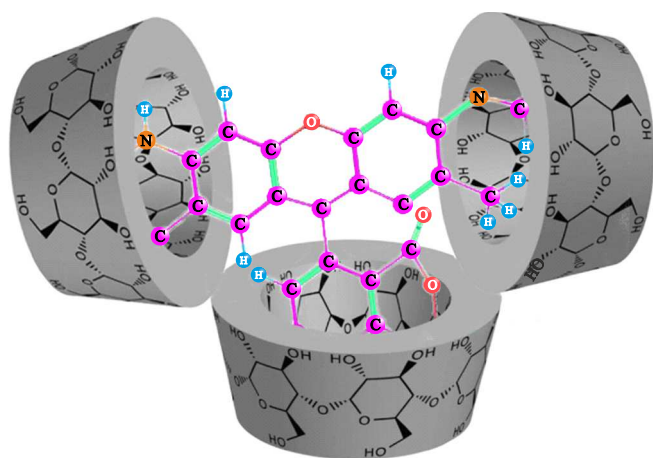


Рис. 6. Вероятная 3D-модель мицеллярного комплекса R6G с  $\beta$ -CD.

нию комплекса и подтверждается отсутствием смещения электронных спектров поглощения и флуоресценции и большей (в 3–5 раз) концентрацией циклодекстрина.

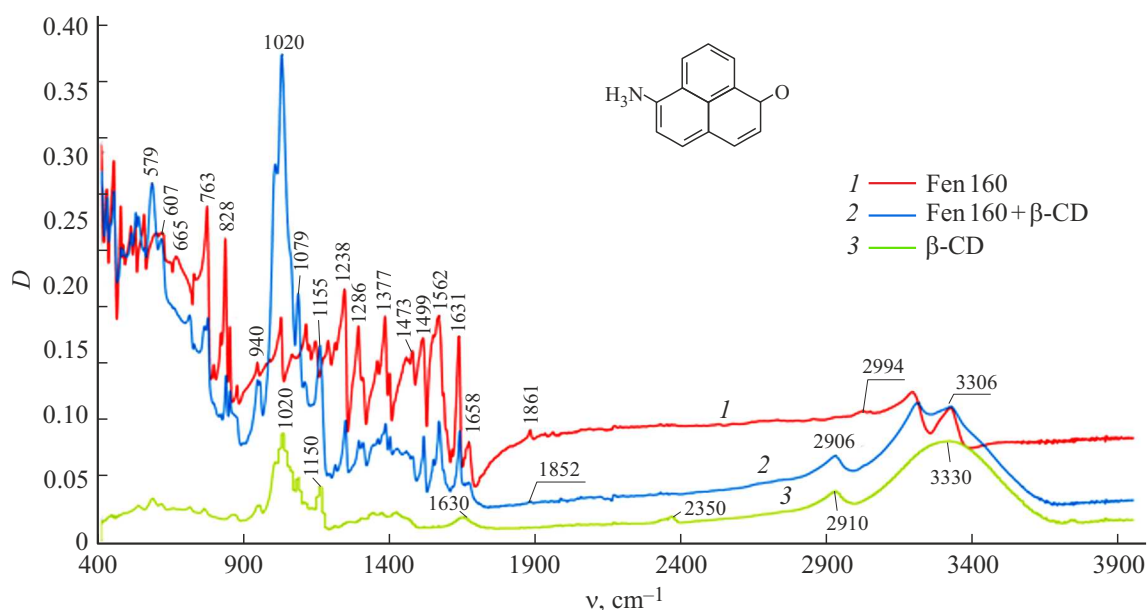
С учётом результатов анализа электронных и ИК спектров поглощения (сдвиг колебательных полос соответствующих групп) и данных расчётов молекулярной структуры вероятный вид интеркалированного комплекса R6G с  $\beta$ -CD может быть представлен мицеллой, внешняя оболочка которой образована молекулами  $\beta$ -CD в воде, а внутренняя содержит частично встро-

енную в макроцикл циклодекстрина молекулу R6G, сольватированную этанолом (рис. 6). Устойчивость комплекса обеспечивается гидрофобным и гидрофильным взаимодействиями, за счёт образования водородных и ван-дер-ваальсовых связей. Не исключена возможность присоединения к комплексу включения (КВ) и других молекул циклодекстрина по гидрофильной оболочке.

На рис. 7 приведены ИК спектр поглощения фенолемина 160, его комплекса включения и  $\beta$ -CD. Как видно, в спектре комплекса включения фенолемина 160 появляются новые полосы при частотах 1020 и 2906  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для  $\beta$ -CD. При этом в спектре КВ наблюдается снижение интенсивности всех полос. Полосы, соответствующие фенолемину 160, в спектре комплекса включения испытывают как гипсохромное, так и батохромное смещение относительно своего исходного положения. Наиболее значительное высокочастотное смещение присуще полосе при 3165  $\text{cm}^{-1}$  (+23  $\text{cm}^{-1}$ ), соответствующей колебаниям аминогруппы. Для полосы 2994  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается обратное батохромное смещение на –88  $\text{cm}^{-1}$ , связанное с валентными колебаниями фенолеминового ядра. Наблюдаемое высокочастотное смещение указанных полос валентных колебаний может быть обусловлено межмолекулярным взаимодействием с  $\beta$ -CD вследствие образования водородных связей с внешней оболочкой CD. Значительное снижение частот валентных колебаний фенолеминового ядра может свидетельствовать о встраивании его части в полость молекулы циклодекстрина.

**Таблица 1.** Отнесение колебаний полос ИК спектра R6G и его комплекса включения с  $\beta$ -CD

Частота $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$			Отнесение колебаний
R6G эксперимент	R6G теория [14]	R6G+ $\beta$ -CD	
3354	3450–3300	3290	Валентные колебания N–H
2985, 2942	3000–2840	2900	Валентные колебания C–H
1722	1718	1740	Колебания RCOH
1646	1649	1633	Колебания RCH=CH <sub>2</sub>
1606	1606	1610	Колебания ароматических колец
1532	1528	1529	Колебания ароматических колец
1502	1500	1498	Колебания производных пирилия
1430	1433	1406	Плоские деформационные колебания C–H
1360	1366	1359	Деформационные колебания C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1307	1305	1295	Веерные и крутильные колебания CH <sub>3</sub>
1272	1269	1270	Асимметричные валентные колебания C–O–C в эфирах
1190	1187	1150	Колебания ароматических колец
1078	1090	1030	Симметричные валентные колебания C–O–C в ароматических эфирах
929	930	932	Колебания ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
886	886	886	Колебания ароматических колец
852	851	850	Колебания монозамещённых ароматических колец с простыми заместителями (CH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> , Cl и пр.)
819	816	—	Колебания монозамещённых ароматических колец с простыми заместителями (CH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> , Cl и пр.)
764	768	770	Колебания ароматических колец
729, 697	1100–600	730	=C–H деформационные внеплоскостные колебания

**Рис. 7.** ИК спектры поглощения фенолемина 160 (1), комплекса включения (2),  $\beta$ -CD (3).

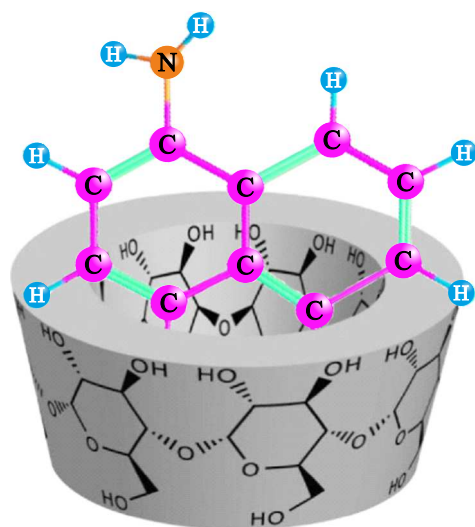
Колебания карбонильной группы фенолемина 160 ( $1861 \text{ cm}^{-1}$ ) заглушаются, что может быть связано с её встраиванием в полость  $\beta$ -CD и экранировкой (табл. 2).

Полное вхождение молекулы фенолемина 160 в полость  $\beta$ -CD ограничено стерическими факторами из-за больших размеров фенолеминового ядра. Поэтому комплексообразование может происходить за счёт ча-

стичного встраивания карбонильной группы с частью ядра молекулы красителя в полость циклодекстрина и образованием водородных связей между аминогруппой с внешней гидрофильной сферой  $\beta$ -CD. Это подтверждается также малым смещением спектра поглощения (рис. 4, 1А). Поэтому наиболее вероятной моделью КВ фенолемина 160 с  $\beta$ -CD может являться комплекс, представленный на рис. 8.

**Таблица 2.** Отнесение колебаний полос ИК спектра фенолемина 160 и его комплекса включения с  $\beta$ -CD [15]

Fen 160 эксперимент	Частота $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$		Отнесения колебаний
	Fen 160 теория	Fen 160+ $\beta$ -CD	
3306	3500–3300	3306	Валентные колебания O–H (гидратированные соли)
3165	3500–3000	3188	Валентные колебания N–H
2994	3000	2906	Валентные колебания C–H
1861	1800	1852	Валентные колебания C=O
1658	1650	1665	Валентные колебания C=O
1631	1650	1640	Валентные колебания C=C
1562	1560	1569	Деформационные внеплоскостные колебания ароматического кольца
1499	1500	1509	Симметричные валентные колебания =C–H
1473	1450	1466	Ножничные колебания =C–H
1452	1450	1455	Ножничные колебания =C–H
1371	1300	1377	Колебания колец (ядро)
1286	1250–800	1281, 1289	Колебания колец (ядро)
1238	1250–800	1244	Колебания колец (ядро)
1170	1250–800	1150	Асимметричные колебания колец (ядро)
1165	1250–800	1155	Асимметричные колебания колец (ядро)
1016	1100–600	1020	деформационные внеплоскостные колебания =C–H
940	940	934	Колебания колец производных бензола (C=C–C=O)
828	820	831	Валентные внеплоскостные колебания –C–N–
763	1100–600	764	Деформационные внеплоскостные колебания =C–H
607	700–600	609	Деформационные слабые колебания $\equiv$ C–H
	700–600	579	Деформационные слабые колебания $\equiv$ C–H

**Рис. 8.** Вероятная 3D-модель комплекса включения фенолемина 160 с  $\beta$ -CD.

На рис. 9 приведены ИК спектры поглощения крезил-фиолета,  $\beta$ -CD и комплекса включения.

Полосы, соответствующие крезил-фиолету, в спектре комплекса включения испытывают слабое (до  $5 \text{ cm}^{-1}$ ) батохромное смещение относительно своего исходного положения. Аналогично, как и для фенолемина 160, в спектре ИК комплекса включения крезил-фиолета появляется несколько новых полос, характерных для  $\beta$ -CD — при  $1000$  и  $2900 \text{ cm}^{-1}$ . При этом наблюдается незначительное падение интенсивности полос в области  $800$ – $1600 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующей различным колебаниям ядра молекулы крезил-фиолета. Широкая структурированная полоса в низкочастотной области спектра  $400$ – $600 \text{ cm}^{-1}$  обусловлена колебаниями перхлорат-иона и части молекулы красителя, соответствующей  $\beta$ -нафталину. Формирование комплекса включения приводит к увеличению интенсивности данной полосы и её структурированию (как и у  $\beta$ -CD), что может быть связано с колебаниями наружной оболочки циклодекстрина. Характерная для циклодекстрина полоса колебаний в

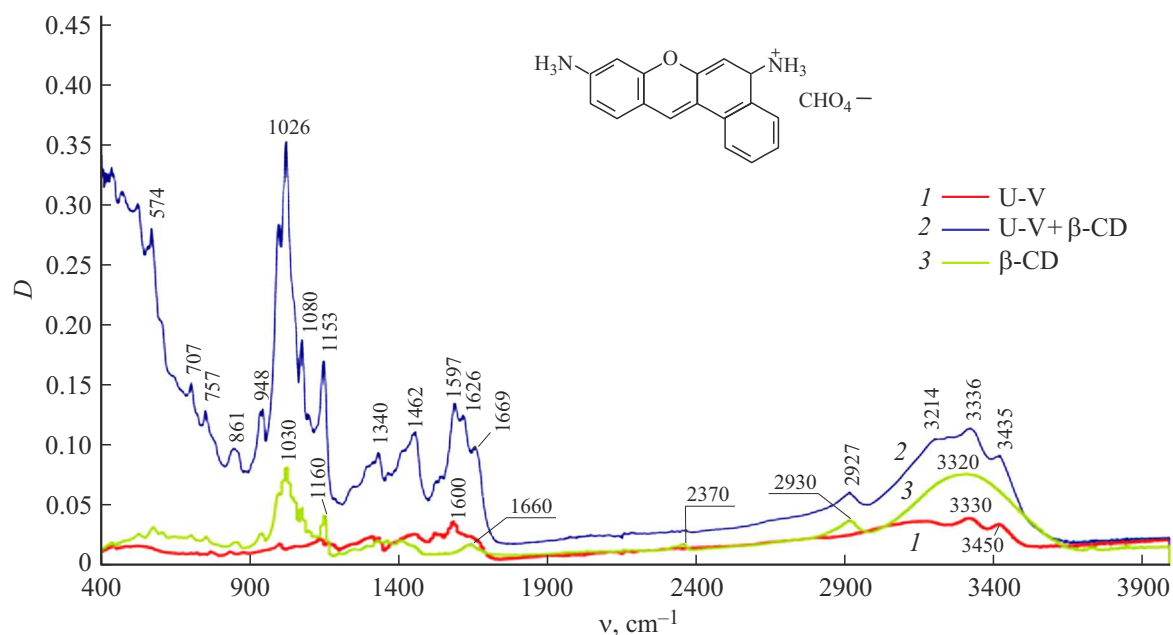


Рис. 9. ИК спектры поглощения крезил-фиолета (1), комплекса включения (2) и  $\beta$ -CD (3).

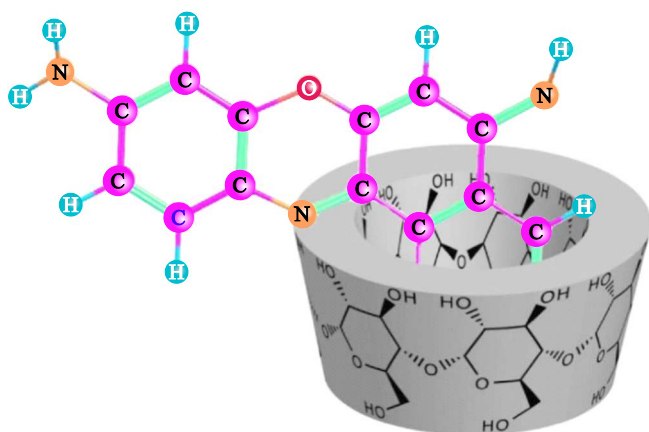


Рис. 10. Вероятная 3D-модель КВ крезил-фиолета с  $\beta$ -CD.

области  $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  при образовании комплекса включения усиливается двумя максимумами, которые соответствуют валентным колебаниям ауксохромных групп крезил-фиолета ( $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ). Возрастание их интенсивности и сохранение формы полос, аналогичной спектру крезил-фиолета, свидетельствует, что данные функциональные группы находятся снаружи комплекса включения и возбуждаются по цепи сопряжения молекулы. Об этом свидетельствуют также возрастание и батохромное смещение на  $20\text{ cm}^{-1}$  максимума полосы в области  $1580\text{ cm}^{-1}$ , соответствующей колебаниям ароматических колец ядра крезил-фиолета (табл. 3).

В ИК спектре комплекса включения крезил-фиолета с  $\beta$ -CD присутствуют также полосы (табл. 3), характерные для ИК спектра красителя, соответствующие колебани-

ям концевых аминогрупп и различным типам колебаний ядра молекулы.

Поскольку затухающих колебаний каких-либо частей молекулы крезил-фиолета не наблюдается, но есть усиление интенсивности ряда колебательных полос, соответствующих цепи сопряжения ( $\sim 700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ ), то можно предположить, что межмолекулярное взаимодействие осуществляется за счёт вхождения только фенильной группы красителя в полость циклодекстрина. При этом основная цепь сопряжения — флуороновое ядро молекулы — находится снаружи и влияние циклодекстрина на такой комплекс включения минимально, а сам он является неустойчивым.

Основанная на сказанном выше модель КВ крезил-фиолета с  $\beta$ -циклодекстрином представлена на рис. 10.

С целью установления характерных размеров сформированных наноконплексов красителей с  $\beta$ -CD исследовались их АСМ изображения. На рис. 11 приведены снимки АСМ исследуемых наноконплексов включения красителей с  $\beta$ -CD.

Как видно, для R6G (рис. 11,а) наблюдается ячеистая наноструктура, образованная множеством частиц овальной формы с размерами  $\sim 500\text{--}600\text{ nm}$  и высотой до  $600\text{ nm}$ . Данные типоразмеры могут соответствовать упомянутому ранее мицеллам КВ R6G с  $\beta$ -CD (рис. 6). АСМ изображение феналемина 160 с  $\beta$ -CD (рис. 11,б) содержит крупные продолговатые агрегированные конгломераты пирамидальной формы микрометрового размера. Данные наноструктуры соответствуют по размеру агрегированным молекулам  $\beta$ -CD (рис. 11,д). Для комплекса крезил-фиолета на снимке АСМ (рис. 11,с) наблюдаются отдельные сферические наноструктуры размерами  $\sim 400\text{ nm}$  и продолговатые, состоящие из



Таблица 3. Отнесение колебаний полос ИК спектра крезил-фиолета и его комплекса включения с  $\beta$ -CD [15]

Частота $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$			Отнесения колебаний
Кг-V эксперимент	Кг-V теория	Кг-V+ $\beta$ -CD	
3450	3500	3435	Валентные колебания N–H
3330	3000	3336	Валентные колебания C–H
3000	3000	321	Валентные колебания C–H
2800	3000–2840	2927	Валентные колебания C=N
1655	1600	1669	Валентные колебания –C=C–
1630	1630–1510	1626	Колебания C=T внеплоскостные
1600	1630–1510	1597	Внеплоскостные колебания C=N
1520	1630–1510	1521,1526	Внеплоскостные колебания C=N
1466	1465	1462	Плоскостные колебания =C–H
1440	1475–	1450	Плоские деформационные колебания –C=C–H
1346	1390–1260	1340	NO <sub>2</sub> симметричные валентные колебания
1282	1395–1265	1287	Симметричные деформационные колебания кольца
1233	1395–1265	1239	Симметричные деформационные колебания кольца (ядро)
1151	1300–1000	1147	Валентные асимметричные колебания кольца (ядро) C–O–C
1101	1170–1115	1088	Валентные колебания асимметричные C–C
1050	1100–600	1022	Деформационные внеплоскостные колебания =C–H
1016	1100–600	1026	Деформационные внеплоскостные колебания =C–H
940	1100–600	948	Деформационные внеплоскостные колебания =C–H
837	1100–600	861	Деформационные внеплоскостные колебания =C–H

цепочек ( $-1 - 1.5 \times 0.5 \mu\text{m}$ ) слипшихся наночастиц (вероятно, комплексов включения). Для сравнения, на снимке 11,  $d$  приведено АСМ изображение чистого  $\beta$ -CD. Как видно, покрытие является достаточно равномерным, но содержит отдельные крупные кольцевые ( $d \sim 4 \mu\text{m}$ ) и продолговатые ( $\sim 8 \times 2 \mu\text{m}$ ) образования высотой  $\sim 300-400 \text{ nm}$ , соответствующие, вероятно, ассоциированным конгломератам молекул циклодекстрина.

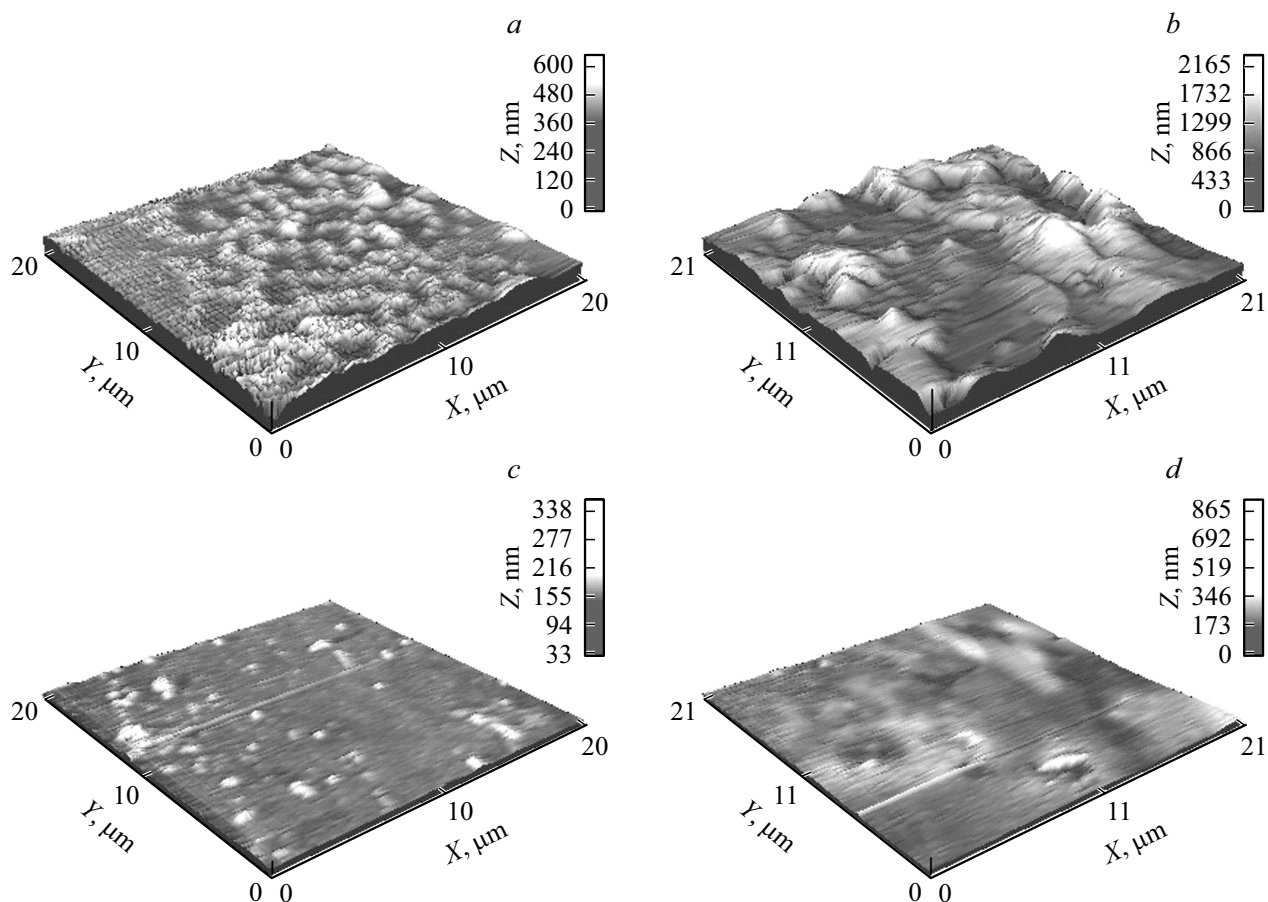
Далее исследовались генерационные характеристики комплексов включения указанных красителей в зависимости от процентного содержания воды и концентрации  $\beta$ -CD в растворе (рис. 12).

Как видно из рисунка, ход зависимости энергии генерации KB R6G и феналемина 160 от концентрации циклодекстрина имеет оптимум при 50% растворе и содержании циклодекстрина  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  (кривая 3). Разбавление этанола водой до 50% раствора слабо отражается на эффективности генерации R6G и феналемина 160, однако дальнейшее уменьшение содер-

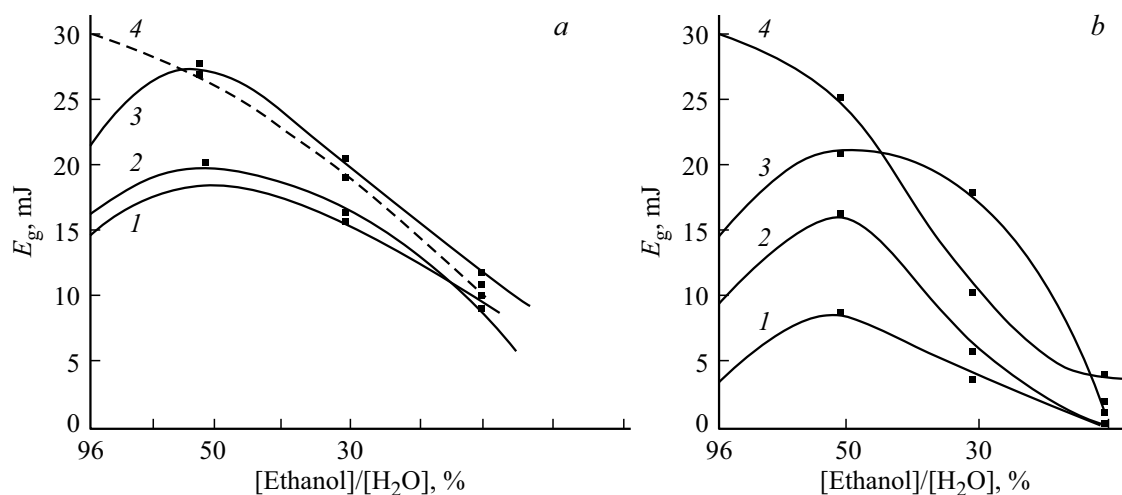
жания этанола приводит к резкому снижению энергии генерации (рис. 12, кривая 4). Наличие оптимальной концентрации  $\beta$ -CD в комплексе включения свидетельствует об участии нескольких молекул циклодекстрина в формировании мицеллярного комплекса с красителем. Однако дальнейшее увеличение концентрации (свыше  $10^{-3} \text{ M}$ )  $\beta$ -CD приводит к падению энергии генерации. Возможной причиной может быть изменение физико-химических свойств раствора и характера комплексообразования (при больших концентрациях CD) за счёт формирования димеров, рассеяния и тушения флуоресценции [16].

Генерационные параметры R6G, феналемина 160, крезил-фиолета и их комплексов включения с  $\beta$ -CD в водно-этанольных растворах представлены в табл. 4.

Из табл. 4 следует, что в чистом этанольном растворе наибольший КПД (71.4%) соответствует R6G, для феналемина 160 он равен 50%, а для крезил-фиолета — 25%.



**Рис. 11.** АСМ изображения комплексов включения R6G (a), фенолфталеина 160 (b), кризил-фиолета (c) при соотношении „краситель–циклодекстрин“ — 1 : 3 и чистого  $\beta$ -CD (d).



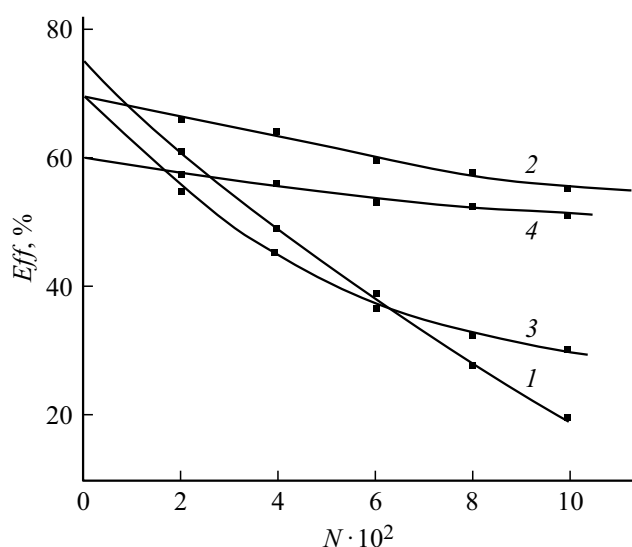
**Рис. 12.** Зависимость энергии генерации комплексов включения R6G (a) и фенолфталеина 160 (b) от процентного содержания воды и концентрации  $\beta$ -CD: 1 —  $10^{-4}$  М; 2 —  $3 \cdot 10^{-4}$  М; 3 —  $5 \cdot 10^{-4}$  М; 4 — без  $\beta$ -CD.

В водно-этанольном растворе максимальный КПД генерации — 71.4% получен для фенолфталеина 160, который по сравнению с этанольным раствором увеличился на 21.4%. Для R6G и кризил-фиолета КПД генерации упал на  $\sim 20$  и 50% соответственно.

Увеличение эффективности генерации фенолфталеина 160 в водно-этанольном растворе может быть связано с наличием в структуре молекулы карбонильной группы. При содержании воды в этанольном растворе за счёт межмолекулярных взаимодействий возможно образова-

**Таблица 4.** Генерационные параметры R6G, феналемина 160, крезил-фиолета и их комплексов включения с  $\beta$ -CD в водно-этанольных растворах

Название соединения	Этанольный раствор		Водно-этанольный раствор (1 : 1)			Водно-этанольный раствор (1:1) с $\beta$ -циклодекстрином		
	$E_g$ , mJ	$\eta_g$ , %	$E_g$ , mJ	$\eta_g$ , %	$\Delta\lambda$ , nm	$E_g$ , mJ	$\eta_g$ , %	$\Delta\lambda$ , nm
Родамин 6G	100	71.4	83	59.3	562–572	104	75.3	561–575
Феналемин 160	70	50	100	71.4	603–630	85	60.7	598–614
Крезил-фиолет	35	25	17	12.1	636–648	24	17.1	631–641

**Рис. 13.** Зависимость КПД генерации R6G (1) и феналемина 160 (3) и их комплексов включения с  $\beta$ -CD (2, 4) от количества импульсов возбуждения в водно-этанольном растворе.

ние водородных связей и формирование гидроксильной группы в структуре молекулы, что обеспечивает её лучшую растворимость. Снижение КПД генерации R6G и крезил-фиолета обусловлено особенностями их молекулярной структуры и частичной агрегацией в водной среде, что подтверждается также и меньшим квантовым выходом флуоресценции.

Для комплекса включения R6G с  $\beta$ -циклодекстрином в водно-этанольном растворе эффективность генерации возросла до 75%, что превысило КПД генерации в чистом этанольном растворе (71.4%). По сравнению с водно-этанольным раствором эффективность генерации комплекса включения R6G с  $\beta$ -CD также возросла (на 16%). Увеличение энергии генерации KB R6G, как уже отмечалось, связано со встраиванием его ауксохромных заместителей в гидрофобную полость  $\beta$ -CD и экранировкой внешней гидрофильной оболочкой циклодекстрина. Для KB с феналеминем 160 и крезил-фиолетом наблюдается незначительное изменение КПД генерации (на 5–10%), которое может быть связано с частичным встраиванием их функциональных групп в полость  $\beta$ -CD.

Спектр генерации KB R6G с  $\beta$ -CD практически не изменился, а для KB феналемина 160 и крезил-фиолета наблюдается незначительное сужение и смещение в коротковолновую область (соответственно на 16 и 7 nm).

Важной проблемой лазеров на красителях также является фотораспад молекул активной среды при их возбуждении мощным излучением накачки. Как показано ранее [17,18], при образовании комплекса включения с красителем возможна экранировка молекул красителя внешней оболочкой циклодекстрина при их полном или частичном встраивании в макроцикл. Поэтому далее исследовалась фотоустойчивость интеркалированных комплексов красителей в водно-этанольном растворе при многократном импульсном облучении 2-й гармоникой Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазера. Энергия импульсов облучения равнялась 100 mJ при длительности импульсов 15 ns. На рис. 13 представлена зависимость КПД генерации R6G и феналемина 160 и их комплексов включения от количества импульсов облучения.

Из рис. 13 видно, что КПД генерации водно-этанольного раствора R6G и феналемина 160 (кривые 1, 3) падает примерно в три раза после облучения 10<sup>3</sup> импульсов излучения. В то же время генерационная эффективность интеркалированных комплексов включения R6G и феналемина 160 с  $\beta$ -CD снижается менее чем на 10% за данное количество импульсов и КПД сохраняется на уровне 60% (кривые 2, 4).

Таким образом, проведенные исследования спектральных и генерационных свойств R6G, феналемина 160 и крезил-фиолета показали, что механизм формирования их комплексов включения заключается во вхождении в полость  $\beta$ -CD лишь отдельных функциональных групп и заместителей молекул красителей. При этом могут формироваться мицеллярные комплексы, состоящие из нескольких молекул циклодекстрина и молекул красителя и частично интеркалированные комплексы. Образование интеркалированных комплексов позволяет повысить генерационную эффективность и фотоустойчивость исследованных красителей в водно-этанольных растворах.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] В.С. Burdet. *Stud. Phys. Theor. Chem.* **26**, 241–270 (1983).
- [2] С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин. *Оптика и спектроскопия конденсированных сред* (материалы XXIV Международной научной конференции, Краснодар), (КубГУ, Краснодар, 2018) под науч. ред. В.А. Исаева, А.В. Лебедева., Т. 1, С. 123–129.
- [3] Л.В. Левшин, А.М. Салецкий, В.И. Южаков. *Квант. электрон.*, **10** (7), 1413–1419 (1983).
- [4] М.М. Асимов, В.П. Чуев, С.Н. Коваленко, В.М. Никитченко, А.Н. Рубинов. *Опт. и спектр.*, **70** (3), 544–546 (1991).
- [5] М.А. Капустин, А.С. Чубарова, Т.Н. Головач, В.Г. Цыганков, А.М. Бондарук, В.П. Курченко. *Труды БГУ*, **11** (1), 73–100 (2016).
- [6] М.М. Асимов, В.П. Чуев, С.Н. Коваленко, В.М. Никитченко, А.Н. Рубинов, О.Д. Каменева, С.Г. Степанян. *Квант. электрон.*, **18** (11), 1308–1310 (1991).
- [7] В.В. Тарковский, С.С. Ануфрик. *Опт. и спектр.*, **105** (5), 794–800 (2008).
- [8] М.М. Асимов, Б.А. Бушук, М.А. Сенюк, А.П. Ступак, А.Н. Рубинов. *Журн. прикл. спектр.*, **66** (5), 619–622 (1999).
- [9] E. Sabadini, T. Cosgrove, F.D.C. Egidio. *Carbohydrate Research*, **341** (2), 270–274 (2006).
- [10] S.K. Das, R. Rajabalaya, S. David, N. Gani, J. Khanam, A. Nanda. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, **4** (2), 1694–1720 (2013).
- [11] K. Frumming, J. Szejtli. *Cyclodextrins in Pharmacy* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston, 1994).
- [12] С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин, В.В. Тарковский. Балтийский морской форум. *Инновации в науке, образовании и предпринимательстве-2018 (материалы VI Международного Балтийского морского форума, XVI Международной научной конференции, Калининград)*, (БГАРФ, Калининград, 2018), под ред. В.А. Волкогон, Н.А. Кострикова и др. Т. 1, С. 11–20.
- [13] Т.А. Андреева, М.Е. Бедрина. *Вестник СПбГУ*, **10** (1), 16–24 (2015).
- [14] M. Majoube, M. Henry. *Spectrochimica Acta*, **41A** (9/10), 1459–1466 (1991).
- [15] *Справочные таблицы основных спектроскопических данных (ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия)* (КОХ ХФ БГУ, Минск, 2001).
- [16] А.Ф. Абрамов, С.С. Ануфрик, Г.Р. Гиневич, В.А. Мостовников, А.Н. Рубинов. *Журн. прикл. спектр.*, **6** (25), 10–22 (1977).
- [17] Г.Е. Кричевский. *Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов* (Химия, М., 1986).
- [18] В.В. Тарковский, С.С. Ануфрик. *Опт. и спектр.*, **105** (5), 794–800 (2008).