

## ОСОБЕННОСТИ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСА "НАФТАЛИН-d8- $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИН" ПРИ 77 К

*В.Б.Назаров<sup>1)</sup>, В.И.Герко, М.В.Алфимов*

*Институт химической физики РАН*

*142432 Черноголовка Московской обл., Россия*

Поступила в редакцию 14 января 1997 г.

После переработки 6 марта 1997 г.

Обнаружено, что фосфоресценция нафталина-d8 при 77 К в комплексе включения в кристаллический  $\beta$ -циклодекстрин по сравнению с замороженными гомогенными растворами существенно отличается: более разрешенной становится колебательная структура спектра, уменьшен стоксов сдвиг в спектре, время жизни превышает известные до сих пор значения. Аналогичные эффекты обнаружены для нафталина-h8 и фенантрена.

PACS: 78.55.-m

При фотовозбуждении замороженных стеклообразных растворов ароматических молекул (AM) наблюдаются интенсивные флуоресценция и фосфоресценция этих растворов. Спектры люминесценции представляют собой широкие полосы со слабо разрешенной колебательной структурой [1–5].

Низкое разрешение структуры спектров поглощения и люминесценции ароматических углеводородов в стеклообразных матрицах обусловлено эффектом неоднородного уширения, связанного с тем, что в стеклообразных матрицах вследствие случайного расположения ароматических молекул относительно молекул растворителя существует широкое распределение по энергии локальных полей, создаваемых окружением ароматических молекул. Использование молекулярно-организованной системы может создать более однородное окружение вокруг AM и, соответственно, более узкое распределение по локальным полям по сравнению с гомогенными растворами. В предлагаемой работе рассматривается организованная система в виде комплексов включения AM в  $\beta$ -циклодекстрин с последующей организацией его в виде микрокристалла.

Циклодекстрины (ЦД) представляют собой циклические образования, имеющие форму усеченного полого конуса и состоящие из глюкозных звеньев, соединенных между собой кислородными мостиками:  $\alpha$ -,  $\beta$ -, и  $\gamma$ -ЦД содержат 6, 7 и 8 глюкозных звеньев, соответственно, с диаметрами полостей 5.7, 7.8 и 9.5 Å. Наличие гидрофобной полости и гидрофильтральной внешней поверхности определяет способность ЦД образовывать стабильные комплексы включения с неполярными молекулами в водной среде [6]. AM в полости ЦД приобретают в результате специфических взаимодействий новые свойства, в том числе и способность к фосфоресценции при комнатной температуре [7–9]. Однако в таких образцах долгоживущая фосфоресценция, спектры и времена жизни которой близки к тем, что наблюдаются в замороженных гомогенных растворах при 77 К [10], существует только в том случае, когда циклодекстрин организован в виде микрокристаллов.

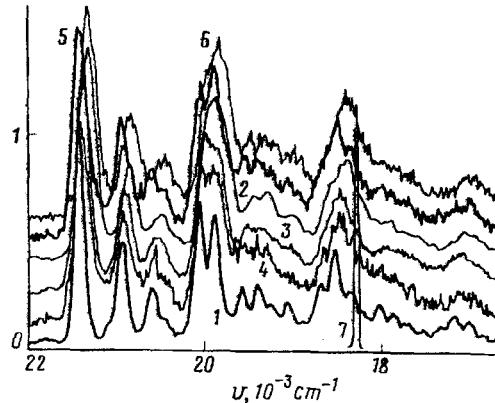
<sup>1)</sup>e-mail: nazarov@icp.ac.ru

Целью настоящей работы было сравнение спектров и времен жизни фосфоресценции октадайтерированного нафтилина в гомогенных замороженных растворах и в молекулярно-организованных системах при одинаковой температуре 77 К. Для гомогенных растворов использовали диэтиловый эфир, циклогексан, тексан. Молекулярно-организованные системы представляли собой: а) водный раствор комплекса "нафтилин-d8 -  $\beta$ -ЦД"; б) комплекс включения нафтилина-d8 в кристаллогидрат  $\beta$ -ЦД в воде; в) водную суспензию микрокристаллов, полученных добавлением циклогексана (осадителя) к водному раствору комплекса "нафтилин-d8 -  $\beta$ -ЦД".

Спектры фосфоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Элюмин-2М при спектральной ширине щелей перед монохроматором наблюдения 1.5 нм и не исправляли, поскольку образцы обладали значительным светорассеянием и измерения были сравнительными. При указанной ширине щелей происходит некоторое уширение линий спектра фосфоресценции, но оно одинаково для всех образцов и потому позволяет делать сравнение спектров. Использование более узких щелей значительно уменьшало сигнал и препятствовало сравнению спектров из-за больших шумов.

Методика приготовления образцов для измерения времени затухания и спектров фосфоресценции описана в работе [11]. При получении мелкокристаллических образцов, содержащих агрегаты "ароматическая молекула -  $\beta$ -ЦД - осадитель", в качестве осадителя использовали циклогексан (ЦГ), который, согласно недавним исследованиям [11,12], обладает способностью формировать микрокристаллы с максимальным выходом долгоживущей фосфоресценции при комнатной температуре. Это свойство молекул ЦГ связано, вероятно, с их способностью эффективно образовывать смешанные микрокристаллы " $\beta$ -ЦД - осадитель" с плотной упаковкой внутри полостей  $\beta$ -ЦД ароматических молекул, что обеспечивает эффективную защиту от тушения фосфоресценции ароматических молекул растворенными в воде молекулами кислорода. Точная структура таких образований еще не установлена. Кристаллогидраты размером до 0.5 мм получали из нагретого до 90°C пересыщенного по ЦД водного раствора комплекса "нафтилин-d8 -  $\beta$ -ЦД" медленным охлаждением его до комнатной температуры.

Использованные растворители, кроме диэтилового эфира, при замораживании становились поликристаллическими.



Неисправленные спектры фосфоресценции нафтилина-d8 ( $C = 1 \cdot 10^{-4}$  М) при 77 К в: 1) в микрокристаллах, содержащих  $\beta$ -ЦД ( $C = 5 \cdot 10^{-3}$  М) и ЦГ ( $C = 9 \cdot 10^{-2}$  М) в воде, 2) эфире, 3) циклотроне, 4)  $\beta$ -ЦД ( $C = 5 \cdot 10^{-3}$  М) в воде, 5) кристаллогидратах  $\beta$ -ЦД ( $C = 0.18$  М) в воде и 6) тексане. По оси ординат – относительные единицы. Возбуждение светом ксеноновой лампы на  $\lambda = 295$  нм при спектральной ширине щелей монохроматора 18 нм. Аппаратная функция прибора показана на  $\lambda = 546$  нм (7) при спектральной ширине щелей на наблюдении 1.5 нм

На рисунке приведены спектры фосфоресценции октадейтеронфталина при 77 К в различных матрицах. Для наглядности спектры смещены друг относительно друга по вертикальной оси.

Для всех образцов, содержащих комплекс включения нафтилина в  $\beta$ -ЦД (кривые 1, 4 и 5) по сравнению с образцами растворов нафтилина-d8 в органических растворителях (кривые 2, 3, 6) наблюдаются следующие особенности спектров фосфоресценции:

1) спектры смещены в коротковолновую сторону ( $\Delta\nu \approx 100 \text{ см}^{-1}$ ), что может быть связано с уменьшением стоксовых потерь в молекулярно-организованной системе;

2) пик в области  $20000 \text{ см}^{-1}$  разрешен (кривые 1 и 5);

3) наиболее узкие электронно-колебательные линии наблюдаются в спектре микрокристаллов, содержащих агрегаты "нафтилин-d8 -  $\beta$ -ЦД - ЦГ" (кривая 1, тогда как при использовании в качестве матриц отдельно ЦГ (кривая 3) или замороженных водных растворов ЦД (кривая 4) разрешенность структуры наблюдаемых спектров меньше;

4) спектры в кристаллогидрате (кривая 5) и в замороженном водном растворе  $\beta$ -ЦД (кривая 4) практически совпадают, но отношение сигнал/шум в последнем случае гораздо ниже, так как нафтилин-d8 в полости  $\beta$ -ЦД менее изолирован от контакта с молекулами воды, а в замороженном водном растворе нафтилина-d8, по нашим наблюдениям, фосфоресценция отсутствует.

В таблице приведены времена жизни  $\tau$  фосфоресценции изучаемых молекул, измеренные в тех же матрицах при 77 К. Значение времени жизни определялось усреднением не менее чем десяти измерений, и поскольку приготовление образцов и измерения осуществлялись в одинаковых условиях, то относительная ошибка измерений была достаточно мала.

Времена жизни фосфоресценции нафтилина-d8 при 77 К в различных матрицах<sup>2)</sup>

Матрица	Эфир	$\beta$ -ЦД + $\text{H}_2\text{O}$	ЦГ	$\beta$ -ЦД + $\text{H}_2\text{O}$ + ЦГ	Гексан
$\tau, \text{s}$	$21.7 \pm 0.3$	$18.1 \pm 0.4$	$20.1 \pm 0.3$	$25.1 \pm 0.5$	$17.2 \pm 0.3$

Сопоставление данных таблицы свидетельствует о том, что максимальное время жизни фосфоресценции при 77 К достигается в микрокристаллах, содержащих агрегированные комплексы "нафтилин-d8 -  $\beta$ -ЦД + ЦГ" в  $\text{H}_2\text{O}$ . Аналогичные закономерности обнаружены для нафтилина-h8 и фенантрена.

Таким образом, спектры фосфоресценции и времена ее затухания при 77 К в образцах с нафтилином-d8, образующим комплекс включения типа "гость - хозяин" в полости  $\beta$ -ЦД, который организован затем в виде микрокристаллов ЦГ или из пересыщенного раствора, заметно отличаются по сравнению с образцами с гомогенными растворами. Полученные таким способом образцы имеют два уровня организации: комплекс включения и микрокристалл. В этом случае получается более высокое разрешение структуры спектров фосфоресценции по сравнению с гомогенными растворами за счет уменьшения неоднородного уширения линий.

Вопрос о структуре комплекса при такой организации среды и о том, какие взаимодействия ароматической молекулы с окружением в нем отвечают за наблюдаемые эффекты, еще предстоит решить.

<sup>2)</sup> Концентрации: нафтилина-d8 –  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\beta$ -ЦД –  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  и ЦГ в агрегированном комплексе –  $9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\beta$ -ЦД в кристаллогидратах –  $0.18 \text{ M}$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 94-03-09961а.

- 
1. J.Czekalla, G.Brieger, W.Herre, and H.J.Vahlensieck, Z.Elektrochem **63**, 715 (1959).
  2. J.Czekalla and K.J.Mager, Z.Elektrochem **66**, 65 (1962).
  3. I.Zimmermann and H.W.Zimmermann, Berichte der Bunsen-Gesellschaft **80**, 991 (1976).
  4. K.Gustav and M.Storch, Monatshefte für Chemie **117**, 1007 (1986).
  5. A.P.Marchetti and D.R.Kearns, J. Am. Chem. Soc. **89**, 768 (1967).
  6. J.Szejtli, *Cyclodextrins and their inclusion complexes*, Akademiai Klado-Budapest, 1982.
  7. M.D.Richmond and R.J.Hurtubise, Anal. Chim. Acta **255**, 335 (1991).
  8. A.M.Alak and T.Vo-Dinh, Anal. Chem.. **60**, 596 (1988).
  9. F.J.DeLucia and L.J.Cline Love, Anal. Chem. **56**, 2811 (1984).
  10. M.D.Richmond and R.J.Hurtubise, Anal. Chem. **61**, 2646 (1989).
  11. В.Б.Назаров, В.И.Герко, М.В.Алфимов, Известия АН, сер. хим. N9, 2225 (1996).
  12. W.Jin, Y.Wei, A.Xu et al., Spetrochim. Acta **50A**, 1769 (1994).