

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В БИОПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Тихонов Г.А., Лантух Ю.Д., к. ф-м. н, доцент, Чайченко К.В.
Оренбургский государственный университет

Исследованы спектры поглощения и люминесценции красителей эозина, родамина С и их смеси в твёрдых биополимерных матрицах различного состава. Обнаружено явление индуктивно-резонансного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами красителей.

Ключевые слова: желатин, хитозан, биополимерные композиты, родамин С, эозин, индуктивно-резонансный перенос энергии.

Введение

Применение красителей, иммобилизованных внутри или адсорбированных на поверхности биополимеров, в технике и науках о жизни обуславливает интерес к фотофизическим и фотохимическим свойствам таких систем.

Биополимеры как материалы, получаемые из возобновляемых источников, обладают значительным потенциалом при использовании в современных технологиях. Они находят применение в медицине, аналитической и прикладной химии, в индустрии упаковочных материалов и др.

Желатин представляет собой линейный высокоасимметричный полипептидный полимер белковой природы, в котором отдельные звенья макроцепи связаны пептидной связью $-NH-CO$. Макромолекулы желатина состоят в среднем из 500-600 аминокислотных остатков, так что их молекулярная масса лежит в пределах 40000-100000 и более [1]. Полимерные матрицы на основе желатина, активированные органическими красителями, широко используются в настоящее время для создания высокоэффективных регистрирующих сред для голографии и оптической обработки информации, лазеров на красителях и других оптоэлектронных приложений.

Хитозан является β -(1-4)-2-амино-2-дезоксид-Д-гликополисахаридом, производным хитина – второго по распространенности (после целлюлозы) в природе полисахарида. Интерес к изучению свойств хитозана возник благодаря комплексу уникальных физико-химических и биологических свойств этого биополимера, обуславливающих многообразие областей его применения. Хитозан является поликатионным полимером. Благодаря биосовместимости с тканями человека и низкой токсичности хитозан предлагается на роль невирусного носителя в генной терапии. Способность усиливать регенеративные процессы в организме, подавлять рост бактерий привлекательны для использования хитозана в хирургии и других областях медицины. Известны применения хитозана в аналитической химии, текстильной, полиграфической промышленности, а также в качестве сорбентов в различных областях науки и техники.

Поскольку биополимеры, и хитозан в том числе, обладают большой способностью к межмолекулярным взаимодействиям, то одним из наиболее эффективных способов улучшения их характеристик является образование полимолекулярных комплексов с другими биополимерами и полярными синтетическими полимерами. Так, в кислых растворах хитозана в присутствии отрицательно заряженных полиэлектролитов возникает самосборка (био) полиэлектролитных комплексов [2]. Особый интерес вызывает комплекс желатина с хитозаном, ввиду того, что эти полимеры содержат в своем составе функциональные группы разной полярности, а, следовательно, имеется возможность управления распределением сайтов связывания в этих биополимерах с органическими красителями.

Одним из наиболее важных применений материалов на основе системы биополимер – органический краситель является создание высокоэффективных лазеров. Лазеры на красителях с плавной непрерывной перестройкой на протяжении многих лет используются для спектроскопических исследований, в том числе для диагностики медико-биологических объектов. Одним из важных преимуществ лазеров на красителях является возможность получать при соответствующем выборе красителя интенсивное когерентное излучение почти любой длины волны в диапазоне от 340 до 1175 нм. Кроме того, длину волны генерации лазера на одном и том же красителе можно перестраивать непрерывно в области нескольких сотен ангстрем [3].

Важной задачей в совершенствовании лазеров на красителях является увеличение мощности их излучения. Одним из способов её решения является использование двух- и многокомпонентных растворов красителей, в которых энергия электронного возбуждения молекул одного люминофора передаётся молекулам другого, обеспечивающего генерацию. При лазерном возбуждении использование Д–А (Д – донор, А – акцептор энергии возбуждения) растворов красителей позволяет получить лазерное вынужденное излучение таких веществ, которые имеют малую величину коэффициента поглощения на длине волны возбуждения и поэтому в однокомпонентных растворах не генерируют. Уже в первых работах, посвящённых исследованию переноса энергии электронного возбуждения и его влияния на генерацию двухкомпонентных систем, при накачке азотным лазером была получена генерация на второй компоненте в видимой области спектра (исследовалась система Р6Ж+крезил фиолетовый (КФ)) и даже в ближней ИК области [4].

Ранее, в работе [5] нами были исследованы спектры поглощения и люминесценции красителя акридинового оранжевого в биополимерных матрицах желатина, хитозана и в смешанной желатин-хитозановой матрице. Выявлено, что состав желатин-хитозановой матрицы позволяет влиять на выход люминесценции лиганда – красителя акридинового оранжевого, введенного в матрицу.

Целью настоящей работы являлось исследование особенностей люминесценции красителей родамин С (РС), эозин (Э) и их смеси (РС+Э) в пленках желатина и хитозана.

Материалы и методы исследования

В работе использовался фотографический желатин марки А, хитозан фирмы MP Biomedicals, красители эозин и родамин С фирмы Sigma-Aldrich. Методика приготовления растворов и плёнок полимеров описана в работе [5]. В качестве анализатора спектров поглощения и люминесценции плёнок с красителями использовался оптоволоконный спектрометр AvaSpec-2048-2. Для возбуждения люминесценции красителей использовался твердотельный лазер с диодной накачкой KLM-473. Длина волны возбуждения люминесценции 473 нм, мощность лазерного излучения 640 мкВт.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены нормированные спектры поглощения родамина С, и эозина (молярная концентрация красителей в пленке $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Здесь же представлен спектр поглощения смеси этих красителей с соотношением (по концентрации) РС/Э = 0,25. Матрицей служила смешанная желатин-хитозановая пленка состава ж/х = 0,67.

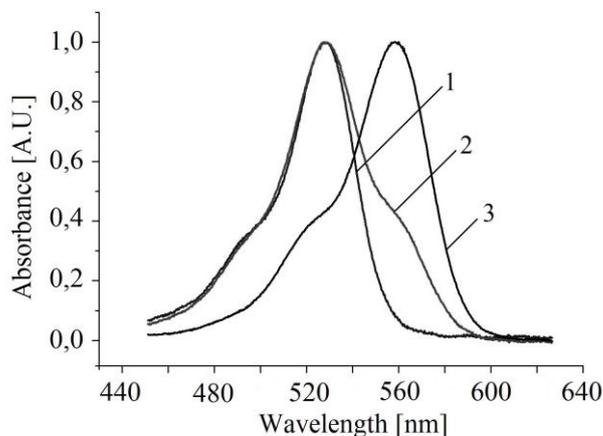
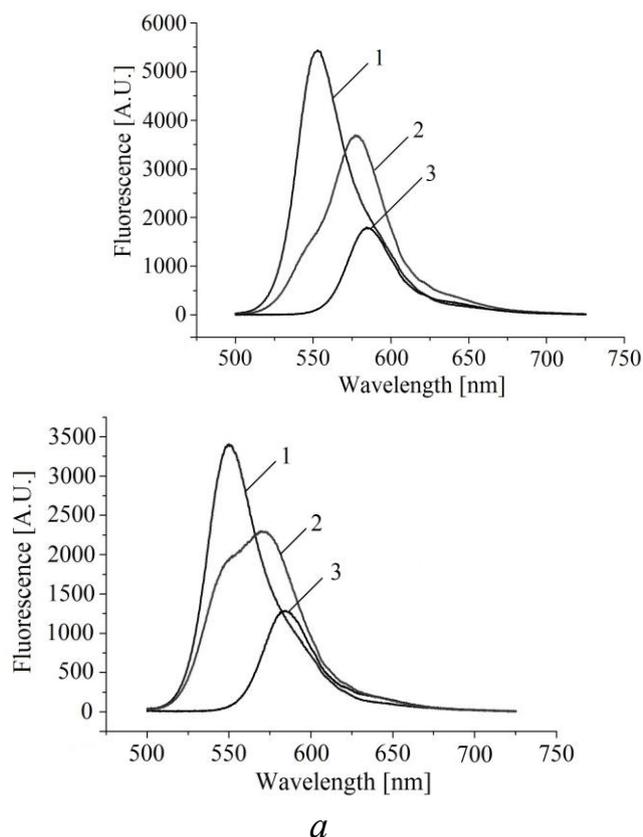


Рисунок 1 – Нормированные спектры поглощения родамина С, эозина и смеси красителей в желатин-хитозановой матрице.

- 1 – эозин;
- 2 – смесь красителей РС/Э = 0,25;
- 3 – родамин С

Из рисунка видно, что в смеси красителей при данном их соотношении в поглощении преобладает вклад эозина, доля родамина С в поглощении мала.

На рисунке 2 приведены спектры флуоресценции родамина С, эозина и смеси этих красителей с соотношением РС/Э = 0,25 в матрицах желатина и хитозана.



a *б*

Рисунок 2 – Спектры флуоресценции родамина С, эозина и смеси красителей: *a*) в матрице желатина, *б*) в матрице хитозана.

1 – эозин;
 2 – смесь красителей РС/Э = 0,25;
 3 – родамин С

Из рисунка 2 видно, что:

- 1) возбуждение на $\lambda = 473$ нм в системе желатин – РС и хитозан – РС позволяет получить слабую флуоресценцию красителя;
- 2) выход такой флуоресценции возрастает при добавлении в систему донора энергии электронного возбуждения (эозина). Рост люминесценции акцептора (РС) составляет около 30%.
- 3) в целом в пленке хитозана эффективность флуоресценции ниже по сравнению с желатином.

На рисунке 3 приведены спектры люминесценции родамина С, эозина и смеси красителей с соотношением РС/Э = 0,25 в желатин-хитозановой матрице.

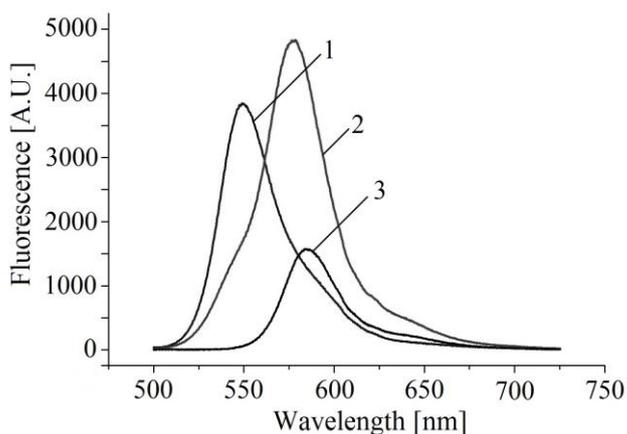


Рисунок 3 – Спектры люминесценции родамина С, эозина и смеси данных красителей в желатин-хитозановой матрице, отношение ж/х = 0,67.

1 – эозин;

2 – смесь красителей РС/Э = 0,25;

3 – родамин С

Из рисунка видно, что смешанной желатин – хитозановой матрице происходит резкое (200%!) увеличение флуоресценции родамина С. Максимум этой флуоресценции приходится на 580 нм, а флуоресценция донора (Э) практически полностью потушена.

Полученный эффект свидетельствует о существенной перестройке структуры полимерной матрицы, что позволяет формировать комплексы связывания краситель биополимер наиболее благоприятные для повышения выхода флуоресценции в целом и реализации эффекта переноса энергии электронного возбуждения в частности.

Заключение

В работе исследованы электронные спектры поглощения и люминесценции органических красителей (Э, РС, РС+Э) в биополимерных пленках хитозана, желатина и смешанной желатин-хитозановой матрице. На основе желатин-хитозановой матрицы создана сложная двухкомпонентная эозин (донор энергии) – родамин С (акцептор) система с повышенным выходом флуоресценции, действующая на основе эффекта безызлучательного индуктивно-резонансного переноса энергии электронного возбуждения.

Список литературы

1. Джеймс, Т.Х. Теория фотографического процесса / Т.Х. Джеймс; пер. с англ. А. Л. Картужанский. – Москва: Химия, 1980. – 672 с.
2. Воронько, Н.Г. Взаимодействие желатин с хитозаном: влияние концентрации полисахарида / Н.Г.Воронько, С.Р. Деркач, Н.И. Соколан // Вестник МГТУ, Мурманск, 2015. – Т. 18. – № 1. – С. 80 – 89.
3. Басс, М. Лазеры на красителях / М. Басс, Т. Дейч, М. Вебер // Успехи физических наук, Москва, 1971. – Т. 105 – вып. 3. – С. 521 – 571.

4. Лёвшин, Л.В. Лазеры на основе сложных органических соединений / Л.В. Лёвшин, А.М. Салецкий. – Москва: Изд-во МГУ, 1992. – 329 с.

5. Тихонов, Г. А. Спектры поглощения и люминесценции акридинового оранжевого в смешанной желатин-хитозановой матрице / Г.А. Тихонов, Ю.Д. Лантух, К.В. Чайченко // 21 век: фундаментальная наука и технологии - материалы XIV международной научно-практической конференции, Nort Charleston, USA, 2017. – Т. 2 – С. 96 – 99.