

## Адсорбция комплексов стирилового красителя и кукурбит[6]урилы на поверхности серебряных наночастиц

А.Д. Свирида<sup>1,2</sup>, Д.А. Иванов<sup>1</sup>, Н.Х. Петров<sup>1,2</sup>

1. Центр фотохимии Российской академии наук, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7А-1.
2. Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

Методами флуоресцентной спектроскопии исследована адсорбция комплексов включения стирилового красителя (DSMI) с кукурбит[6]урилом (CB[6]) (см. рис.1) на поверхности наночастиц серебра AgNPs в воде, которые синтезировались по боргидридной методике [1]. Характерный размер частиц составлял 15 нм, что определялось спектрофотометрически и методом трансмиссионной электронной микроскопии [2].

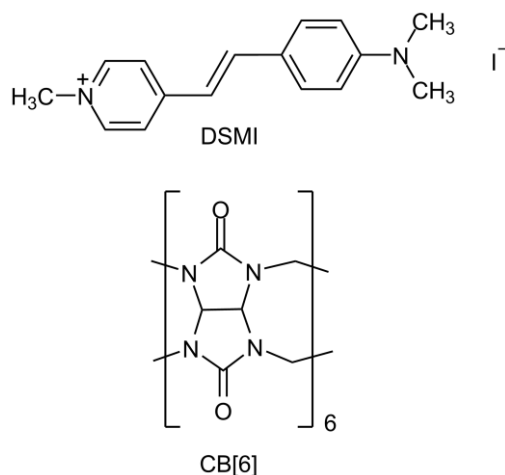


Рис.1 Стириловый краситель DSMI и кукурбит[6]урил.

В присутствии AgNPs флуоресценция комплексов DSMI@CB[6] тушится приблизительно на 40%. При этом наблюдаемый сигнал является флуоресценцией только свободных комплексов в объеме раствора, а флуоресценция адсорбированных на поверхность AgNPs комплексов потушена. Полное тушение флуоресценции адсорбированных комплексов подтверждается измерениями времени жизни флуоресценции, а также спектров анизотропии флуоресценции водных растворов комплексов DSMI@CB[6] в присутствии AgNPs и без них. Как анизотропия флуоресценции, так и время жизни не зависит от наличия AgNPs в растворе.

Для описания адсорбции на основании данных флуоресцентного титрования была построена зависимость объемной концентрации адсорбированных комплексов  $C_{ads}$  от концентрации свободных комплексов в объеме раствора. Объемная концентрация адсорбированных комплексов приводится к заполнению поверхности  $\Gamma$  [моль/см<sup>2</sup>] по формуле:

$$\Gamma = \frac{C_{ads}}{\langle S_{NP} \rangle C_{NP} N_A} \quad (1)$$

где  $\langle S_{NP} \rangle$  - средняя площадь наночастицы,  $C_{NP}$  – концентрация наночастиц,  $N_A$  – число Авогадро. Зависимость заполнения поверхности  $\Gamma$  от концентрации свободных комплексов есть классическая изотерма адсорбции. Полученная зависимость представлена на рис.2.

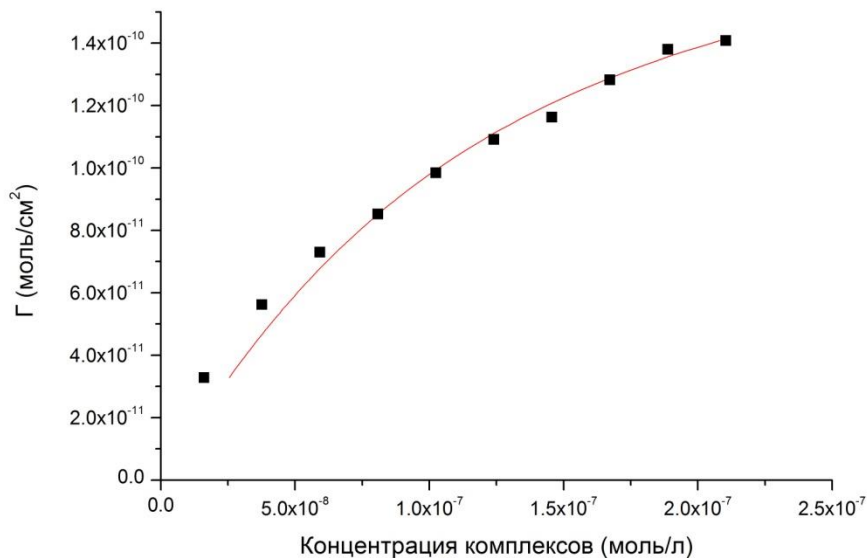


Рис.2 Изотерма адсорбции.

В рамках теории Фрумкина изотерма адсорбции описывается следующим уравнением:

$$Bx = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta). \quad (2)$$

Здесь  $B$  – константа адсорбции,  $a$  – параметр, описывающий взаимодействие между молекулами адсорбата;  $\theta$  – относительное заполнение,  $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m}$ , где  $\Gamma_m$  – предельное заполнение поверхности.

Аппроксимация экспериментальной кривой адсорбции (рис.2) по формуле (2) дает значение параметров  $a$  и  $B$  и величину предельного заполнения:  $a = 0.3$ ,  $B = 6.7 * 10^6$  л/моль ( $\ln B \approx 15.7$ ),  $\Gamma_m = 2.1 * 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup>. Кроме того было уточнено значение константы связывания комплексов включения DSMI@CB[6]:  $K = 10^6$  л/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00751).

#### Литература

1. X. Lu, E. Masson Formation and Stabilization of Silver Nanoparticles with Cucurbit[n]urils ( n = 5-8) and Cucurbituril-Based Pseudorotaxanes in Aqueous Medium // Langmuir. 2011. V. 27. P. 3051–3058
2. D. Paramelle [et al.] A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra // Analyst. 2014. V. 139. P. 4855.