

НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И МИЦЕЛЛОПОДОБНЫХ АГРЕГАТОВ ИЗ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ БРОМИДА

© 2024 г. Г. И. Романовская^a, *, М. В. Королева^a

^a Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук

ул. Косыгина, 19, Москва, 119991, Россия

* E-mail: Gromanovskaya@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.06.2023 г.

После доработки 28.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Предложен способ синтеза новых супрамолекулярных структур, состоящих из наночастиц (НЧ) серебра, поверхность которых покрыта самопроизвольно сформированными упорядоченными мицеллоподобными агрегатами из молекул цетилтриметиламмония бромида (ЦТМАБ). При изучении процессов самосборки молекул ЦТМАБ на поверхности наночастиц серебра и структуры ассоциатов, образующихся при этом, использован метод флуоресцентных зондов (молекулярный зонд — пирен). Определены оптимальные условия получения новых супрамолекулярных структур. Предложенные супрамолекулярные структуры могут найти применение для люминесцентного определения различных химических соединений. Формирование аналитического сигнала при этом будет определяться взаимодействием определяемого аналита с мицеллоподобными агрегатами, находящимися вблизи НЧ серебра, и зависеть как от структуры агрегата, так и от полярности аналита.

Ключевые слова: супрамолекулярная структура, наночастица серебра, мицеллоподобный упорядоченный агрегат, эксимер пирена, электромагнитное поле повышенной плотности, аналитический реагент.

DOI: 10.31857/S0044450224050048, EDN: utbhqx

Удачное сочетание необычных физических, химических, биологических свойств наночастиц (НЧ) серебра является причиной их широкого применения в различных областях науки и техники. Уникальные оптические свойства НЧ серебра обусловлены наличием локализованного плазмонного резонанса, положение, форма, интенсивность полос в спектре поглощения которого сильно зависят от морфологии частиц и состояния их поверхностного слоя [1]. Эти свойства, особенно состояние поверхностного слоя, могут сыграть решающую роль в разработке новых аналитических реагентов для люминесцентного определения химических соединений различных классов. Новые реагенты могут стать перспективной альтернативой традиционным аналитическим реагентам, обеспечивая лучшие метрологические характеристики. Наличие НЧ серебра в составе новых реагентов позволит использовать их для люминесцентного определения соединений разной полярности на уровнях содержаний ниже ПДК. Подтверждением этого служат результаты, полученные нами при исследовании спектрально-люминесцентных свойств ряда полициклических ароматических углеводов (ПАУ) как в растворах [2–4], так и на твердой поверхности [5, 6] в присутствии

молекул ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), аква- и органоэлей серебра.

Для получения новых супрамолекулярных структур на основе наночастиц наиболее часто используют способ направленного модифицирования их поверхности [7]. Способ заключается в создании на поверхности НЧ упорядоченных агрегатов из молекул ПАВ. Различного вида взаимодействия определяемых химических соединений с такими упорядоченными структурами лежат в основе действия новых аналитических реагентов.

Цель настоящей работы состояла в получении новых супрамолекулярных структур, образованных наночастицами серебра и упорядоченными агрегатами из ионных ПАВ на их поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза новых реагентов использовали 10^{-8} – 10^{-6} М аквазоли серебра, содержащие НЧ серебра. Исходные аквазоли серебра получали фотохимическим способом по методике, предложенной авторами ранее [8].

Для образования мицеллоподобных агрегатов на отрицательно заряженных поверхностях НЧ серебра использовали катионное ПАВ — бромид

цетилтриметиламмония (99%, Acros, Organic, Бельгия) при концентрациях от 1×10^{-5} до 1×10^{-2} М.

Для изучения процессов самосборки молекул ЦТМАБ на поверхности НЧ серебра и структуры ассоциатов, образующихся при этом, применяли метод флуоресцирующих зондов. В качестве молекулярного зонда выбрали пирен (5×10^{-8} М) — представитель ПАУ. При изменении структуры микрогетерогенной среды, в нашем случае при образовании упорядоченных агрегатов из молекул ЦТМАБ и внедрении в эти агрегаты за счет сольюбилизации молекул пирена, наблюдали изменение спектров флуоресценции молекул пирена.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord M40. Спектры флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции — на спектрофлуориметре Jobin Yvon 3CS. Относительная суммарная погрешность при регистрации оптических спектров не превышала 2%. Все исследование проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с общепринятой моделью сорбции молекул ионных ПАВ на неорганических коллоидных суспензиях различной природы [9] образование новых супрамолекулярных структур реализовали путем сорбции молекул ЦТМАБ на поверхности НЧ серебра, стабилизированных цитрат-ионами. Для этого дополнительно вводили в исходные растворы аквазолей серебра растворы молекул ЦТМАБ с зарядом полярной группы, противоположным заряду исходной поверхности НЧ серебра. Сорбция молекул ЦТМАБ на отрицательно заряженной поверхности НЧ серебра происходит за счет их электростатического и гидрофобного взаимодействия с последующим самопроизвольным образованием мицеллоподобных упорядоченных агрегатов. Формирование мицеллоподобных агрегатов зависит от концентрации вводимого раствора ЦТМАБ. При концентрациях ЦТМАБ < 1 мМ на гидрофильной отрицательно заряженной поверхности НЧ серебра происходит образование мономолекулярного слоя из молекул ЦТМАБ (гемимицелл). Гемимицеллы представляют собой упорядоченные структуры с монослоем из молекул ЦТМАБ, у которых полярная группа направлена к противоположно заряженной поверхности НЧ, а углеводородный “хвост” направлен в раствор. При концентрациях ЦТМАБ, превышающих значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ), происходит образование бимолекулярного слоя из молекул ЦТМАБ (смешанные мицеллоподобные агрегаты, адмицеллы). Значения ККМ для ЦТМАБ составляет 1.2 мМ [10]. Адмицеллы представляют собой структуры с двойным слоем из молекул ЦТМАБ. Они образуются по мере насыщения поверхности НЧ молекулами ЦТМАБ, когда при концентрации

ЦТМАБ выше ККМ формируется бимолекулярный слой посредством гидрофобного взаимодействия ПАВ—ПАВ между их углеводородными “хвостами”. В адмицеллах молекулы ЦТМАБ второго слоя оказываются ориентированными гидрофильной (полярной) частью от поверхности НЧ серебра, а поверхность НЧ приобретает заряд, противоположный исходному.

Смешанные мицеллоподобные агрегаты из молекул ЦТМАБ имеют поверхностную структуру, состоящую из сформированных адмицелл и гемимицелл.

Таким образом, природа упорядоченных агрегатов из молекул катионного ЦТМАБ на поверхности НЧ серебра определяется концентрацией вводимого ЦТМАБ. Следует заметить, что из-за отсутствия прочных химических связей между поверхностными атомами серебра и молекулами ЦТМАБ упорядоченные агрегаты из молекул ЦТМАБ наиболее устойчивы в области концентраций выше ККМ.

Поверхности исходных НЧ серебра при их модификации молекулами катионного ПАВ ЦТМАБ (за счет сорбции молекул ЦТМАБ) становятся гидрофобными. Доказательством этого служит уменьшение значения индекса полярности мономерных молекул пирена при переходе из полярной среды (воды) в неполярную (углеводородную часть упорядоченных мицеллоподобных агрегатов из молекул ионных ПАВ) от 1.0 до 0.9 для низких концентраций вводимых ионных ПАВ и до 0.76 для концентраций, превышающих значение ККМ. Полученные результаты совпадают с данными [11] и нашими данными [4]. Полученные индексы полярности свидетельствуют о сольюбилизации мономерных молекул пирена в упорядоченных мицеллоподобных структурах с последующим образованием в них различных ассоциатов (эксимеров) пирена.

Образование эксимеров пирена различных конфигураций происходит за счет невалентного (трансаннулярного [12]) взаимодействия между π -электронами бензольных колец мономерных молекул пирена, сольюбилизированных в углеводородных областях мицеллоподобных агрегатов из молекул ЦТМАБ. Образование эксимеров происходит за счет перекрытия бензольных колец [13, 14]. Так, можно утверждать, что в случае полного перекрытия бензольных колец (с образованием низкоэнергетических эксимеров с длинноволновым максимумом в оптическом спектре) имеет место сольюбилизация мономерных молекул пирена в гемимицеллы. В случае неполного перекрытия бензольных колец (при образовании высокоэнергетических эксимеров с коротковолновыми максимумами в оптическом спектре) происходит сольюбилизация мономерных молекул пирена в адмицеллы.

Природу агрегатов из молекул ЦТМАБ определяли по спектрам флуоресценции соответствующих

эксимеров пирена. На рис. 1 приведены типичные спектры флуоресценции различных ассоциатов пирена, образованных при солюбилизации мономерных молекул (5×10^{-8} М) пирена в углеводородную часть агрегатов (из гемимицелл и адмицелл), образованных из молекул катионного ЦТМАБ на поверхности НЧ серебра при разных концентрациях ЦТМАБ и НЧ серебра. Спектр 1 соответствует флуоресценции эксимеров пирена, образованных при солюбилизации мономерных молекул пирена, когда концентрация молекул ЦТМА составляла 0.5 мМ. В этом случае на поверхности НЧ серебра происходит образование монослоя (гемимицелл) из молекул ЦТМАБ. Подобные спектры получены при концентрациях ЦТМАБ от 0.5 до 1.0 мМ. Спектры 2, 3 соответствуют флуоресценции эксимеров пирена, образованных при солюбилизации мономерных молекул пирена, когда концентрация молекул ЦТМАБ составляла 1.5 мМ, т.е. при образовании на поверхности НЧ серебра двойного слоя из молекул ЦТМАБ (адмицелл). Такой вид спектры имеют всегда при концентрациях ЦТМАБ, превышающих значение ККМ. Доказательством образования эксимеров пирена служит появление в спектрах возбуждения флуоресценции полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм при длинах волн 405, 425, 450, 470 нм. Такая характерная полоса всегда присутствует в спектрах возбуждения флуоресценции различных эксимерных конфигураций пирена [13]. В качестве примера на рис. 2 приведены спектры возбуждения флуоресценции пирена при длинах волн: 425 нм (спектр 1), 470 нм (спектр 2). В спектре возбуждения флуоресценции молекул пирена (5×10^{-8} М) в растворе молекул ЦТМАБ (1.5 мМ) в отсутствие аквазоля серебра при всех длинах волн наблюдения флуоресценции полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм отсутствует (рис. 2, спектр 3). Полученный спектр совпадает со спектром возбуждения флуоресценции мономерных молекул пирена при $\lambda_{\text{фл}} = 390$ нм. Остается предположить, что в данной системе высокоэнергетические эксимеры пирена не образуются или образуются в концентрациях, недостаточных для наблюдения их флуоресценции.

Установлено, что количество образующихся эксимеров пирена и, соответственно, образование гемимицелл и адмицелл растет с повышением концентрации вводимого ЦТМАБ. Для низкоэнергетических эксимеров пирена (с $\lambda_{\text{макс}} = 470$ нм) их количество становится максимальным при концентрациях ЦТМА ~ 1.0 мМ, для высокоэнергетических эксимеров пирена (с $\lambda_{\text{макс}} = 405, 425, 450$ нм) — при концентрациях ЦТМА, значительно превышающих 1.5 мМ [6].

Нахождение ассоциатов пирена вблизи НЧ серебра в пределах ферстеровского радиуса приводит к резкому увеличению интенсивности их свечения. Этот факт вызван наличием у НЧ серебра электромагнитных полей повышенной плотности [15]. Кроме того, установлено, что на интенсивность

свечения ассоциатов пирена влияет концентрация НЧ серебра в исходном аквазоле серебра (рис. 1, спектры 2 и 3). Установлено, что максимальная интенсивность свечения ассоциатов пирена наблюдается при концентрации НЧ серебра 1×10^{-6} М. К сожалению, при больших концентрациях НЧ серебра получить спектры флуоресценции не удастся из-за сильного окрашивания анализируемого раствора.

Полученные результаты указывают на то, что новые супрамолекулярные структуры, состоящие из наночастиц серебра с поверхностью, покрытой разными агрегатами из молекул катионного ЦТМАБ, могут найти применение в качестве новых аналитических реагентов при определении различных соединений люминесцентным методом анализа. В этом случае формирование аналитического сигнала будет определяться механизмом взаимодействия определяемого аналита с соответствующими упорядоченными мицеллоподобными агрегатами из молекул ЦТМАБ на поверхности НЧ серебра, обладающими электромагнитными полями повышенной плотности. Эти механизмы будут зависеть как от структуры агрегата, так и от полярности определяемых аналитов, адсолюбиризованных на границе раздела раствор—твердая фаза (НЧ серебра, модифицированные молекулами ЦТМАБ). Так, определение гидрофобных органических соединений, например ПАУ плоского строения, в том числе пирена; соединений с гетероатомами; некоторых координационных соединений с органическими лигандами и др. возможно по свечению их ассоциатов [13], образующихся при внедрении данных соединений за счет гидрофобных взаимодействий в неполярные части агрегатов из молекул ЦТМАБ. Люминесцентное определение гидрофильных соединений, имеющих заряд, например красителей, неорганических ионов и др., возможно либо за счет образования водородных связей, либо π -катионных и/или электростатических взаимодействий с гидрофильной частью агрегатов из молекул катионного ЦТМАБ.

Наличие НЧ серебра в новых супрамолекулярных структурах позволит проводить люминесцентное определение следовых содержаний различных соединений неорганической и органической природы в водных растворах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственным заданиям ФГБУН “Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук” (ГЕОХИ РАН) за счет бюджетного финансирования.

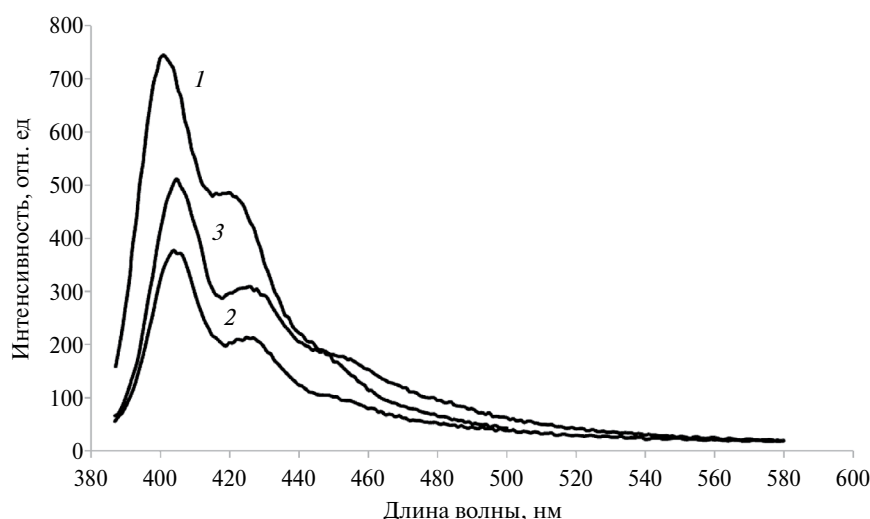


Рис. 1. Спектры флуоресценции систем, содержащих молекулы пирена (5.0×10^{-8} М) в присутствии растворов цетилтриметиламмоний бромида (ЦТМА) и ацвазоля серебра различных концентраций, полученные при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм. 1 – концентрация ЦТМА 0.5 мМ, концентрация ацвазоля серебра 1.0×10^{-6} М; 2 – концентрация ЦТМА 1.5 мМ, концентрация ацвазоля серебра 1.0×10^{-7} М; 3 – концентрация ЦТМА 1.5 мМ, концентрация ацвазоля серебра 5.0×10^{-7} М.

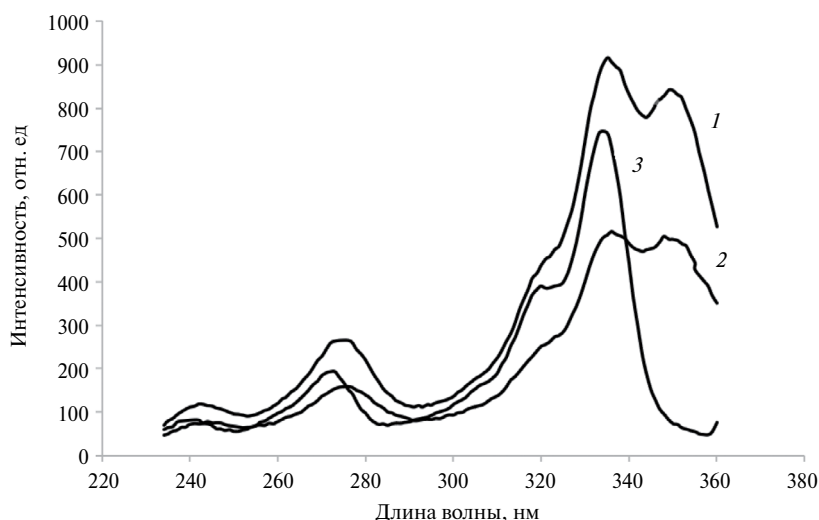


Рис. 2. Спектры возбуждения флуоресценции систем, содержащих молекулы пирена (5.0×10^{-8} М) в присутствии водных растворов цетилтриметиламмоний бромида (ЦТМА) и ацвазоля серебра различных концентраций, полученные при разных длинах волн наблюдения свечения. 1 – концентрация ЦТМА 1.5 мМ, концентрация ацвазоля серебра 1.0×10^{-6} М при $\lambda_{\text{фл}} = 425$ нм; 2 – концентрация ЦТМА 0.5 мМ, концентрация ацвазоля серебра 1.0×10^{-6} М при $\lambda_{\text{фл}} = 470$ нм; 3 – концентрация ЦТМА 1.5 мМ, в отсутствие ацвазоля серебра при $\lambda_{\text{фл}} = 425$ нм.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что конфликта интересов не существует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Наука, 2010. 480 с.
2. Романовская Г.И. Люминесцентные свойства супрамолекулярных систем на основе зольей серебра и полициклических ароматических углеводородов / Проблемы аналитической химии. Т. 19. Люминесцентный анализ / Под ред. Романовской Г.И. М.: Наука, 2015. С. 156.
3. Романовская Г.И., Казакова С.Ю., Королева М.В., Зуев Б.К. Пирен – как новый детектор для определения состава дисперсий наночастиц серебра в водных растворах // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 429. (Romanovskaya G.I., Kazakova S.Yu., Koroleva M.V., Zuev B.K. Pyrene as a new detector for determination the composition of silver nanoparticle dispersions in aqueous solutions // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 3. P. 522.)
4. Романовская Г.И., Королева М.В., Зуев Б.К. Ассоциаты пирена – новый высокочувствительный сенсор для контроля содержания наночастиц серебра в водных средах // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. №1. С. 113. (Romanovskaya G.I., Koroleva M.V., Zuev B.K. Pyrene associates as a new

- highly sensitive sensor for monitoring the content of silver nanoparticles in aqueous media // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2021. V. 95. № 1. P. 183.)
5. Романовская Г.И., Королева М.В., Бронский В.С., Зуев Б.К. Новые наноматериалы для управления люминесценцией полициклических ароматических углеводородов. // Докл. АН. 2016. Т. 467. № 3. С. 296.
 6. Романовская Г.И., Бронский В.С. Флуоресценция пирена в присутствии наночастиц серебра на целлюлозе, модифицированной поверхностно-активными веществами // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1805. (Romanovskaya G.I., Bronskii V.S. Fluorescence of pyrene in the presence of silver nanoparticles on cellulose modified by surface-active substances // *Russ. J. Phys. Chem.* 2017. V. 91. № 10. P. 2029.)
 7. Augusto F., Hantao L.W., Mogollon N.G.S., Braga S.C.G.N. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction // *Trends Anal. Chem.* 2013. V. 43. P. 14.
 8. Романовская Г.И., Королева М.В., Зуев Б.К. Фотохимическое получение анизотропных наночастиц серебра в водных растворах в присутствии цитрата натрия. // Докл. АН. 2018. Т. 480. № 3. С. 300. (Romanovskaya G.I., Koroleva M.V., Zuev B.K. Photochemical synthesis of anisotropic silver nanoparticles in aqueous solutions in the presence of sodium citrate // *Doklady Chemistry. Part 1*. 2018. V. 480. P. 96.)
 9. Atkin R., Craig V.S.J., Wanless E.J., Biggs S. Mechanism of cationic surfactant absorption at the solid-aqueous interface // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 103. № 3. P. 219.
 10. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука. 1991. 251 с.
 11. Kalyanasundaram K., Thomas J.K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 2039.
 12. Нурмухаметов Р.Н., Шаповалов А.В., Сергеев А.М. Абсорбционные и люминесцентные свойства 2,2-парациклофана, обусловленные сильным трансаннулярным взаимодействием // Журн. прикл. спект. 2014. Т. 81. № 1. С. 52. (Nurmukhametov R.N., Shapovalov A.V., Sergeev A.M. Absorption and luminescence properties of 2,2-paracyclophane due to strong transannular interaction // *J. Appl. Spectrosc.* 2014. V. 81. № 1. P. 49.)
 13. Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хухель О.А. Экцимеры органических молекул // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 6. С. 579.
 14. Winnik F.M. Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and other organized media // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 587.
 15. Lacowicz J.R., Ray K., Chowdhury M., Szmajewski H., Fu Yi., Zhang J., Nowaczyk K. Plasmon-controlled fluorescence: A new paradigm in fluorescence spectroscopy // *Analyst*. 2008. V.133. P.1308.

ORIGINAL ARTICLES

NEW SUPRAMOLECULAR STRUCTURES BASED ON SILVER NANOPARTICLES AND MICELLE-LIKE AGGREGATES OF CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE

G. I. Romanovskaya*, M. V. Koroleva

^aVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,
Russian Academy of Sciences 119991 Russia, Moscow

*e-mail: Gromanovskaya@yandex.ru

Received 22 June, 2023. Revised 28 July, 2023. Accepted 1 August, 2023

Abstract. A method for synthesizing new supramolecular structures consisting of silver nanoparticles (NPs) whose surfaces are covered with spontaneously formed ordered micelle-like aggregates of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) molecules is proposed. The study of the self-assembly processes of CTAB molecules on the surface of silver nanoparticles and the structure of the resulting associates was carried out using the fluorescence probe method (molecular probe – pyrene). Optimal conditions for obtaining new supramolecular structures were determined. The proposed supramolecular structures can be used for the luminescent determination of various chemical compounds. The formation of the analytical signal in this case will be determined by the interaction of the analyte with micelle-like aggregates located near the silver nanoparticles and will depend on both the structure of the aggregate and the polarity of the analyte.

Keywords: supramolecular structures, silver nanoparticles, micelle-like ordered aggregates, pyrene excimers, high-density electromagnetic fields, analytical reagent