

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.26,546.57

АССОЦИАТЫ ПИРЕНА – НОВЫЙ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ
СЕНСОР ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ НАНОЧАСТИЦ
СЕРЕБРА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2021 г. Г. И. Романовская^{а,*}, М. В. Королева^а, Б. К. Зуев^а

^а Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва, Россия

*e-mail: Gromanovskaya@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.02.2020 г.

После доработки 26.02.2020 г.

Принята к публикации 24.03.2020 г.

Изучены люминесцентные свойства молекул пирена, солюбилизованных в супрамолекулярной упорядоченной структуре, образованной в результате самоорганизации молекул катионного поверхностно-активного вещества – бромида цетилтриметиламмония (ЦТМАБ), в присутствии следовых количеств агрегированных наночастиц (НЧ) серебра. Исследование проводилось как в разбавленных водных растворах ЦТМАБ, так и при концентрации молекул ЦТМАБ, превышающих значение критической концентрации мицеллообразования. Обнаружено образование ряда ассоциатов пирена (высокоэнергетических эксимеров), обладающих свечением в коротковолновой области оптического спектра по сравнению со свечением низкоэнергетического димера (470 нм), причем интенсивность свечения образованных ассоциатов зависела от концентрации аквазоля серебра, вводимого в исследуемый раствор. Наблюдаемое явление объясняется расположением молекул пирена вблизи поверхности агрегированных наночастиц серебра, обладающих электромагнитными полями повышенной плотности, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом. Установлено, что ассоциаты пирена могут быть использованы как сенсоры для определения следовых количеств НЧ серебра в водных средах.

Ключевые слова: супрамолекулярные упорядоченные структуры, ассоциаты пирена (высокоэнергетические эксимеры), сенсор, агрегированные наночастицы серебра, молекулы бромида цетилтриметиламмония, цитрат-ионы, электромагнитные поля повышенной плотности, поверхностный плазмонный резонанс

DOI: 10.31857/S0044453721010246

В настоящее время интенсивное развитие нанотехнологий и наноплазмоники позволяет расширить область применения люминесцентных методов анализа на основе фотолюминесценции и существенно повысить их эффективность. Это стало возможным как за счет повышения технических возможностей аналитического оборудования, так и использования новых типов сред, так называемых организованных наногетерогенных сред [1]. Особое внимание привлекают организованные среды, содержащие мицеллярные супрамолекулярные системы. Такие системы представляют собой ансамбли из поверхностно-активных веществ (ПАВ) и других дополнительно введенных активных компонентов. Известно [2], что образование таких ансамблей происходит в результате самоорганизации компонентов без возникновения новых химических связей как в объеме водного или неводного растворителя, так и на соприкасающейся с раствором твердой поверхности с формированием адмицелл. В таких органи-

зованных средах наблюдается изменение физико-химических и спектральных характеристик присутствующих в них веществ. Благодаря особым свойствам этих ансамблей (упорядоченным структурам), зависящим от природы и концентрации ПАВ, становится возможным управление величиной аналитического сигнала, чувствительностью и селективностью фотолюминесцентного определения содержания активных компонентов, дополнительно введенных в эти системы.

Особого внимания заслуживают упорядоченные структуры, содержащие в качестве дополнительно введенных активных компонентов органические и неорганические люминофоры и наночастицы (НЧ) серебра.

Известно [3], что вблизи поверхности металлических наночастиц (НЧ) и их агрегатов образуются электромагнитные поля повышенной плотности, обусловленные поверхностным плазмонным резонансом, причем наиболее активные

электромагнитные поля возникают вблизи агрегатов НЧ. Наличие таких полей существенно меняет протекание ряда оптических процессов, в том числе люминесценции люминофоров, находящихся вблизи этих НЧ [4]. Ранее нами было обнаружено увеличение интенсивности флуоресценции молекул пирена, сорбированных на целлюлозной матрице, модифицированной НЧ серебра, и в концентрированных растворах ионных ПАВ в присутствии НЧ серебра различной морфологии [5].

Целью настоящей работы было изучение возможности создания сенсора для определения следовых количеств НЧ серебра по свечению ассоциатов одного из представителей полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) — пирена, образующихся в условиях его солюбилизации в супрамолекулярных системах на основе молекул катионного ПАВ — бромиды цетилтриметиламмония (ЦТМАБ) различной концентрации в присутствии дополнительно введенных аквазолей серебра.

Выбор люминофора — пирена ($\text{Fluka} > 99\%$ для флуоресценции) обусловлен эффективностью его использования в качестве зонда для изучения различных физико-химических свойств его микроокружения по изменению спектра флуоресценции. Аквазоли НЧ серебра, стабилизированные цитрат-ионами, получали предложенным ранее нами фотохимическим способом [6]. Концентрацию аквазолей НЧ серебра варьировали в пределах от 1×10^{-9} М до 1×10^{-6} М. Для образования супрамолекулярных упорядоченных структур использовали водные растворы ЦТМАБ (Acros, 99%) при концентрациях от 1×10^{-5} М до 1×10^{-2} М. В таких структурах исследовали водные растворы пирена (5×10^{-8} М), флуоресцирующие в фиолетовой (360–400 нм) области спектра. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре SpecordM40. Спектры возбуждения и флуоресценции — на спектрофлуориметре JobinYvon 3CS. Относительная суммарная погрешность при регистрации оптических спектров не превышала 2%. Все исследования проводили при комнатной температуре.

Обнаружено, что при введении аквазоля серебра в водный раствор пирена (5×10^{-8} М) происходит некоторое уменьшение интенсивности свечения мономеров пирена в фиолетовой области спектра (360–400 нм) (рис. 1, спектры 1, 2). Установлено, что в случае введения аквазоля серебра в водные растворы пирена (5×10^{-8} М), содержащие катионный ПАВ ЦТМАБ, исходные спектры сдвигаются в длинноволновую область. В случае разбавленных растворов ЦТМАБ (2×10^{-5} – 5×10^{-4} М) в синей области оптического спектра (400–500 нм) появляются интенсивные полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 400, 420, 450$ нм (рис. 1, спектр 4),

а в растворах ЦТМАБ с концентрацией, превышающей значение ККМ (1×10^{-3} М– 1×10^{-2} М) — полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 405, 425, 455$ нм (рис. 1, спектр 6). Согласно литературным данным [7], новые наблюдаемые полосы характерны для излучения ассоциатов пирена (высокоэнергетических эксимеров) сэндвичевой конфигурации. Следует заметить, что на рис. 1–4, в качестве примеров, приведены типичные спектры, наблюдаемые в данном исследовании.

Возникновение ассоциатов пирена обусловлено солюбилизацией молекул пирена в углеводородную часть супрамолекулярных самоорганизующихся структур, образованных молекулами ЦТМАБ в результате их гидрофобного взаимодействия с молекулами воды без возникновения новых химических связей [8]. Подтверждением солюбилизации может служить уменьшение значения индекса полярности (J_1/J_5) пирена в исследуемых растворах при увеличении концентрации ЦТМАБ. Из сравнения спектра пирена в воде (рис. 1, спектр 1) со спектрами пирена в разбавленном растворе ЦТМАБ (5×10^{-5} М) (рис. 1, спектр 3) и в растворе ЦТМАБ с концентрацией большей ККМ (1.5×10^{-3} М) (рис. 1, спектр 5) видно уменьшение значения отношения интенсивностей полос (J_1/J_5) с 0.94 до 0.90 и 0.78 соответственно, где J_1 — интенсивность свечения на длине волны 370 нм и J_5 — на длине волны 392 нм. Известно [9], что значение индекса полярности (J_1/J_5) пирена уменьшается при переходе от полярного окружения его молекул к неполярному. Можно предположить, что в зависимости от концентрации ЦТМАБ в исследуемом растворе солюбилизация молекул пирена осуществляется в разные супрамолекулярные структуры.

Следует отметить, что агрегирование НЧ серебра, стабилизированных цитрат-ионами, происходит в результате адсорбции на них молекул ЦТМАБ (при всех исследуемых концентрациях), изменения значения дзета-потенциала поверхности исходных наночастиц и дестабилизации исходной коллоидной системы [8]. Интенсивность свечения образующихся ассоциатов пирена обусловлена их нахождением в электромагнитном поле, создаваемом локальным поверхностным плазмонным резонансом именно агрегированных НЧ серебра [1, 4].

В первом случае, при концентрациях ЦТМАБ от 2×10^{-5} М до 5×10^{-4} М молекулы катионного ПАВ, адсорбируясь на поверхности агрегированных НЧ серебра, делают ее гидрофобной, позволяя солюбилизироваться молекулам пирена. Подобное явление наблюдали авторы [8].

Во втором случае, при концентрациях ЦТМАБ от 1×10^{-3} М до 1×10^{-2} М, равных или превышающих значение критической концентрации ми-

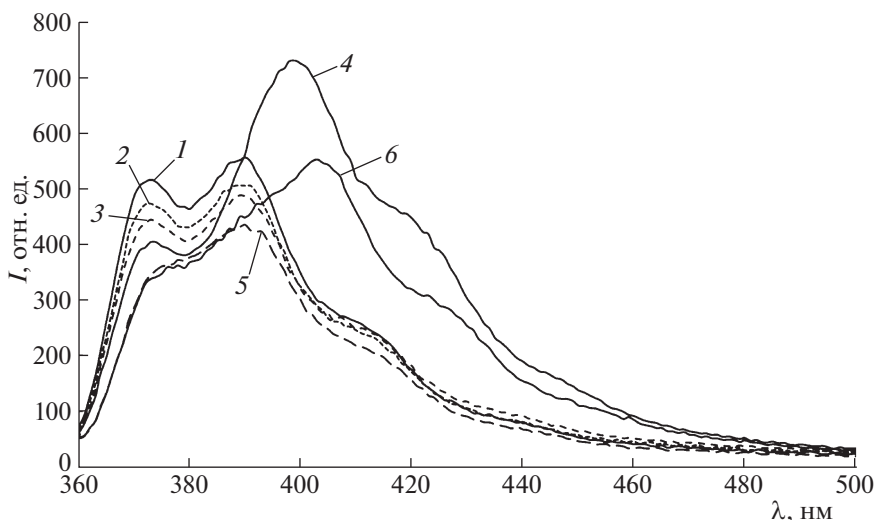


Рис. 1. Спектры флуоресценции систем, содержащих пирен (5×10^{-8} М) в воде в отсутствие (1) и в присутствии аквазоля серебра (1×10^{-6} М) (2); в разбавленном водном растворе ЦТМАБ (5×10^{-5} М) в отсутствие (3) и в присутствии аквазоля серебра (1×10^{-6} М) (4); в концентрированном водном растворе ЦТМАБ (1.5×10^{-3} М) в отсутствие (5) и в присутствии аквазоля серебра (1×10^{-6} М) (6), измеренные при $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм.

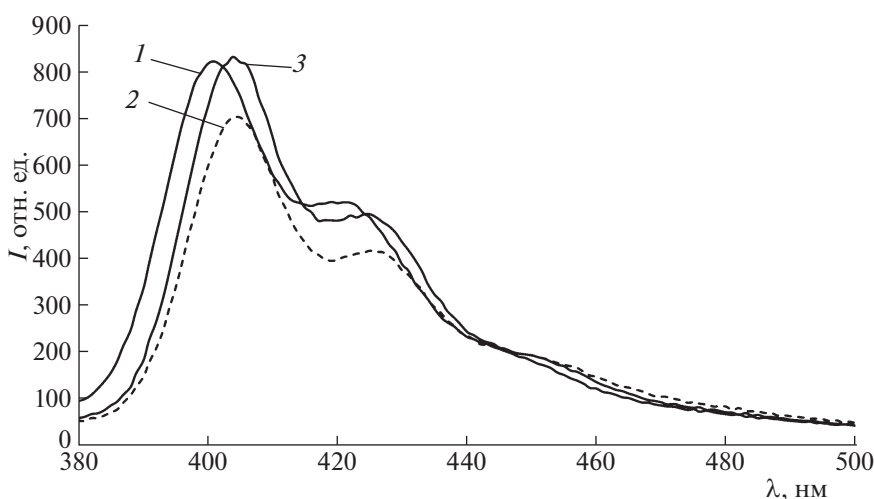


Рис. 2. Спектры флуоресценции систем, содержащих пирен (5×10^{-8} М) и аквазол серебра (1×10^{-6} М) в разбавленном водном растворе ЦТМАБ (5×10^{-5} М), измеренный при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм (1); в концентрированном водном растворе ЦТМАБ (1×10^{-3} М), измеренный при $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм (2); в концентрированном водном растворе ЦТМАБ (1.5×10^{-3} М), измеренный при $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм (3).

целлообразования, солюбилизация молекул пирена из водных растворов происходит в углеводородное ядро мицеллы, находящейся вблизи агрегированных НЧ серебра.

Наличие нескольких полос свечения пирена в обоих случаях (рис. 2) обусловлено как неполным перекрыванием орбиталей ароматических ядер молекул пирена, так и различным пространственным расположением этих молекул [7, 9, 10]. Не-

большое батохромное смещение полос ассоциатов пирена во втором случае (рис. 2, спектры 2, 3) можно объяснить наличием невалентного (трансаннулярного) взаимодействия между π -электронами бензольных колец молекул пирена в концентрированных растворах ЦТМАБ [11]. Также следует отметить, что во всех исследуемых супрамолекулярных структурах молекулы пирена находятся на некотором оптимальном расстоянии от

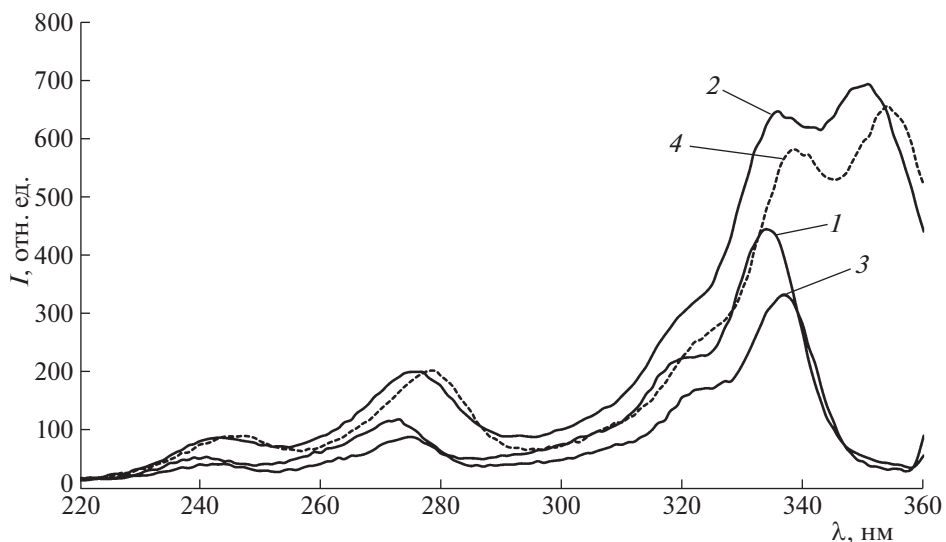


Рис. 3. Спектры возбуждения флуоресценции систем, содержащих пирен (5×10^{-8} М) в разбавленном растворе ЦТМАБ (5×10^{-5} М) в отсутствие (1) и в присутствии аквазоля серебра (1×10^{-6} М) (2); в концентрированном растворе ЦТМАБ (1.5×10^{-3} М) в отсутствие (3) и в присутствии аквазоля серебра (1×10^{-6} М) (4), измеренные при длинах волн флуоресценции: $\lambda_{\text{фл}} = 373$ (1), 400 (2), 373 (3), 405 нм (4).

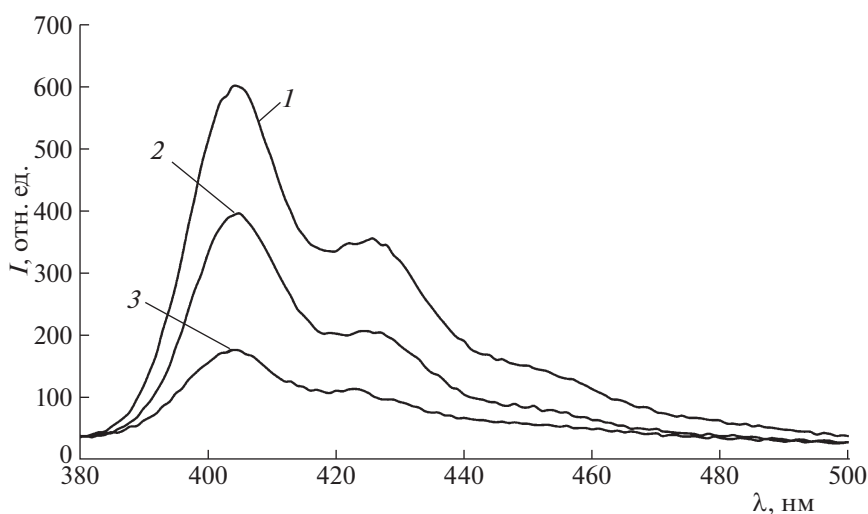


Рис. 4. Спектры флуоресценции систем, содержащих пирен (5×10^{-8} М) в концентрированном растворе ЦТМАБ (1.5×10^{-3} М) в присутствии аквазоля серебра при концентрациях: 1×10^{-6} М (1), 1×10^{-7} М (2), 1×10^{-8} М (3), измеренные при $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм.

НЧ серебра, на котором отсутствует тушение возбужденных молекул пирена и проявляется влияние поверхностного плазмонного резонанса агрегированных НЧ серебра. Тушение флуоресценции мономерных молекул пирена исходными неагрегированными НЧ серебра наблюдается только в отсутствие ЦТМАБ при введении аквазоля серебра в водный раствор пирена (рис. 1, спектры 1, 2).

Доказательством образования новых эксимерных конфигураций пирена служит появление в спектрах возбуждения флуоресценции пирена новых полос с $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм на длинах волн 400, 420, 450 нм (рис. 3, спектр 2), и с $\lambda_{\text{макс}} = 355$ нм на длинах волн 405, 425, 455 нм (рис. 3, спектр 4). Такие характерные полосы обычно присутствуют в спектрах возбуждения флуоресценции как высокоэнергетических, так и низкоэнергетических ассоциатов пирена [7]. На рис. 3 приведены спек-

тры возбуждения флуоресценции, относящиеся к мономерным молекулам пирена на $\lambda_{\text{фл}} = 373$ нм (спектры 1, 3) и спектры возбуждения флуоресценции на одной из полос, характерных для высокоэнергетических ассоциатов пирена на $\lambda_{\text{фл}} = 400$ нм для разбавленных (2×10^{-5} М– 5×10^{-4} М) (спектр 2), на $\lambda_{\text{фл}} = 405$ нм для концентрированных растворов ЦТМАБ (1×10^{-3} М– 1×10^{-2} М) (спектр 4). В спектрах возбуждения флуоресценции мономерных молекул пирена (спектры 1, 3) такие полосы отсутствуют.

Установлено, что интенсивность флуоресценции ассоциатов пирена при возбуждении на длине волны, относящейся к их поглощению ($\lambda = 350$ нм, либо 355 нм) и не затрагивающей возбуждение мономеров пирена, зависит от концентрации вводимых в исследуемые растворы аквазолей серебра (1×10^{-9} – 1×10^{-6} М), содержащих НЧ, стабилизированные цитрат-ионами (рис. 4). Необходимо отметить, что при количественной оценке интенсивности свечения ассоциатов пирена на длинах волн 400 и 405 нм следует учитывать некоторый вклад интенсивности полос комбинационного рассеяния (КР) воды на $\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм и на $\lambda_{\text{макс}} = 405$ нм при $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм, который существенно уменьшается при увеличении концентрации пирена.

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые обнаружено, что введение в водные растворы ЦТМАБ пирена (5×10^{-8} М) и малых количеств аквазоля серебра (1×10^{-9} М– 1×10^{-6} М) приводит к образованию самоорганизующейся супрамолекулярной упорядоченной структуры, включающей в себя агрегированные наночастицы серебра, молекулы ЦТМАБ и ассоциаты пирена, для которой характерно появление новых полос флуоресценции в длинноволновой области спектра (400–500 нм), относящихся к высокоэнергетическим эксимерам пирена. Показано, что ассоциаты пирена могут служить сенсорами для определения содержания наночастиц серебра, стабилизированных цитрат-ионами, так как интенсивность флуоресценции эксимеров пирена (аналитический сигнал) зависит от концентрации вводимых в исследуемые растворы аквазолей серебра (1×10^{-9} – 1×10^{-6} М). Кроме то-

го, эксимерная флуоресценция в присутствии агрегированных наночастиц серебра может быть применена для определения веществ, влияющих на агрегацию аквазолей серебра.

Данные результаты могут быть также использованы для разработки новых способов получения высокоэнергетических эксимерных конфигураций различных монокромофорных молекул (например, ароматических углеводородов плоского строения, соединений с гетероатомами, некоторых координационных соединений с органическими лигандами) для создания эффективных устройств, концентрирующих излучение [7]. Также следует отметить повышенный интерес к подобным системам при решении различных прикладных задач, основанных на анализе эксимерной флуоресценции, например, при исследовании структуры полимеров и определении различных свойств биологических систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штыков С.Н. Люминесцентный анализ в организованных средах. С. 121. В кн. Люминесцентный анализ / Под ред. Г.И. Романовской. Проблемы аналитической химии. Т. 19. М.: Наука, 2015. 285 с.
2. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1018.
3. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Наука, 2010. 480 с.
4. Lacowicz J.R., Malicka J., Gryczynski J. et al. // J. Phys. D: 2003. V. 36. P. 240.
5. Романовская Г.И., Казакова С.Ю., Королева М.В., Зуев Б.К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 429. <https://doi.org/10.1134/S0036024418030238>
6. Романовская Г.И., Королева М.В., Зуев Б.К. // Докл. АН. 2018. Т. 480. № 3. С. 300. <https://doi.org/10.1134/S0012500818050075>
7. Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 6. С. 579.
8. Li-Qing, Xiao-Dong Yu., Jing-Juan Xu., Hong-Yuan Chen // Talanta. 2014. V. 118. P. 90.
9. Kalyanasundaram K., Thomas J.K. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2039.
10. Winnik F.M. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 587.
11. Vala M.T., Hillier I.H., Ric S.A. et al. // Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 23.