

Функционализация поверхности тороидального нанокластера Mo₁₃₈: исследование адсорбционных равновесий в системе «тороидальный POM Mo₁₃₈ – ксантеновый краситель родамин-Б»

Фазылова В.В.¹

Научный руководитель: Гржегоржевский К.В.², н.с., Остроушко А.А., д.х.н., проф.
Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет
¹victoria27061995@gmail.com; ²kirillica5@mail.ru

Гигантские нанокластерные полиоксомолибдаты (ПОМ) тороидального строения Mo₁₃₈=(NH₄)₃₂[Mo^{VI}₁₁₀Mo^V₂₈O₄₁₆H₆(H₂O)₅₈ (CH₃COO)₆]·(≈250)H₂O=Mo₁₃₈ могут служить основой для создания новых гибридных материалов благодаря своей высокоорганизованной симметричной структуре. ПОМ хорошо растворимы в полярных средах (воде) с образованием полиоксоанионов с зарядом ≤ -32. Последние в растворах спонтанно агрегируют с образованием одностенных полых сферических глобул, стабилизированных водородными связями и катионами NH₄⁺/H⁺. С целью создания функциональных надмолекулярных структур на основе Mo₁₃₈ мы использовали молекулы ксантенового красителя родамина-Б (РдБ). Была приготовлена серия водных растворов с мольными соотношениями Mo₁₃₈:РдБ = 1:1-1:35 с шагом в 5 мольных единиц (C[Mo₁₃₈]= 4.2·10⁻⁶ моль/л), после чего свободные (неадсорбированные) молекулы красителя экстрагировались в хлороформ, где их концентрация была определена спектрофотометрически (с учетом нормировки на коэффициент распределения молекул красителя в обеих фазах (K=C[РдБ] в H₂O/ C[РдБ] в CHCl₃). В результате нами получена изотерма адсорбции РдБ (рисунок 1).

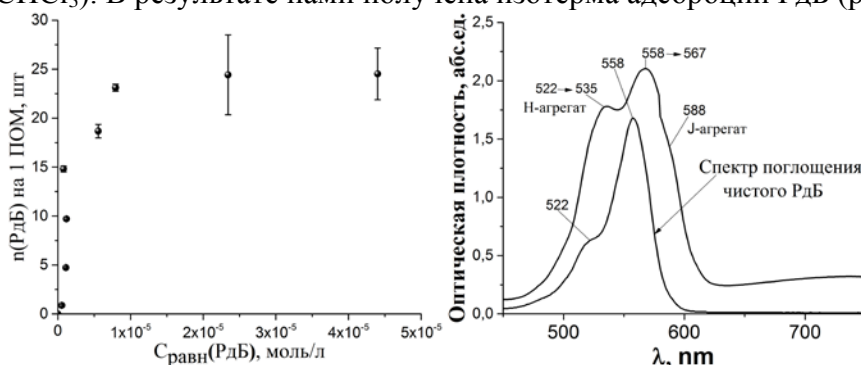


Рисунок 1 – а. Изотерма адсорбции РдБ на поверхности Mo₁₃₈ (усредненное значение по трем параллелям); б. ЭСП водного раствора ионного ассоциата «Mo₁₃₈-РдБ».

Путем линеаризации изотерм адсорбции в рамках модели Ленгмюра был проведен расчет параметров процесса адсорбции: A₀ – величина предельной адсорбции составила 23,8 ± 1,3 молекул РдБ на 1 ПОМ). Энергия Гиббса, рассчитанная с учетом нормировки константы сорбции на концентрацию молекул воды в 1 литре по формуле ΔG= - RTln(55,5K) [1], равна -45,5 ± 1,8 кДж/моль. По данным ЭСП и флуориметрии обнаружено образование на поверхности ПОМ димеров красителя: Н- и J-агрегаты, причем последние впервые получены при комнатной температуре (ранее сообщалось об их формировании при 77 К [2]). Образование J-агрегатов подтверждается наличием батохромного сдвига максимума люминесценции (569→612 нм) и появлением новых полос ~507 нм и 588 нм в спектрах возбуждения люминесценции и ЭСП соответственно. В спектрах электронного поглощения (рисунок 1. б) наблюдаются батохромные сдвиги (558→567 и 522→535 нм), указывающие на сильное взаимодействие ксантенового фрагмента молекулы красителя с ПОМ. Таким образом, можно сделать о способности тороидального нанокластера выступать в роли темплата при создании гибридных высокоорганизованных наносистем на его основе.

Литература

1. Milonjić S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption //Journal of the Serbian chemical society. – 2007. – Т. 72. – №. 12. – С. 1363-1367.
2. Setiawan D., Kazaryan A., Martoprawiro M. A. et al. A first principles study of fluorescence quenching in rhodamine B dimers: how can quenching occur in dimeric species? // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – V. 12, №. 37. – P. 11238-11244.