

**АДСОРБЦІЙНА ІММОБІЛІЗАЦІЯ КОМПЛЕКСУ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{nic})_2]^{2+}$ НА
ПОВЕРХНІ РЕНТГЕНОЛЮМІНОФОРУ $\text{LaF}_3:\text{Tb}/\text{Citr}$**
О.Д. Щеглов^{1,2}, А.П. Кусяк¹, А.Л. Петрановська¹, В.В. Рудюк², П.П. Горбик¹

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України

²Акціонерне товариство «Фармак»

ol.shcheglov@gmail.com

Дослідження проведено в контексті розвитку концепції актуальних галузей медицини та фармакології, а саме фотофармакології та фотодинамічної терапії.

В якості люмінесцентного носія синтезовано наночастинки з хімічно активною поверхнею $\text{LaF}_3:\text{Tb}/\text{Citr}$ для подальшої іммобілізації фоточутливої речовини, а саме $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{nic})_2]^{2+}$ - (RuBiNic).

Синтез наночастинок проведено згідно з підходами запропонованими Sudarsan V. et al [1], шляхом співосадження солей лантану та тербію у водному розчині NH_4F . Для функціоналізації поверхні карбоксильними групами синтез проводили у присутності натрію цитрату.

Для вивчення морфології синтезованих наночастинок проведено дослідження методом трансмісійної електронної мікроскопії. Середній розмір наночастинок $7,13 \pm 2,46$ нм (рис. 2), утворюються агрегати розміром до 55 нм (рис. 1).

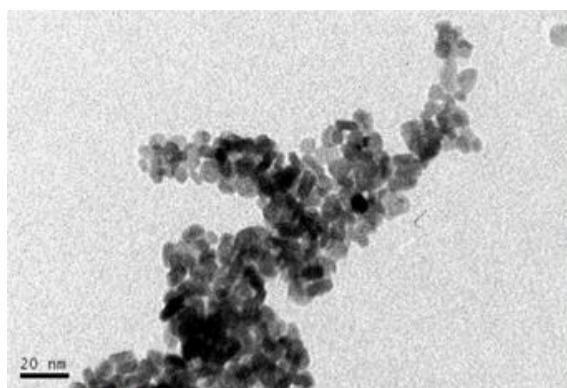


Рисунок 1 ТЕМ-зображення наночастинок $\text{LaF}_3:\text{Tb}/\text{Citr}$

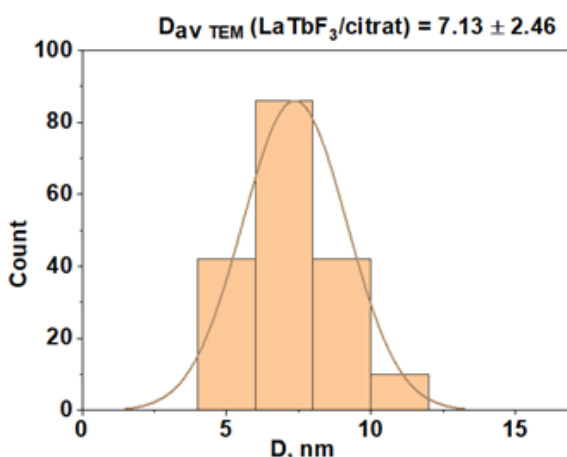


Рисунок 2 Розподіл за розміром наночастинок $\text{LaF}_3:\text{Tb}/\text{Citr}$

Для підтвердження модифікування поверхні наночастинок $\text{LaF}_3:\text{Tb}$ проведено дослідження зразків синтезованих в присутності натрію цитрату та немодифікованих зразків методом ІЧ-спектроскопії.

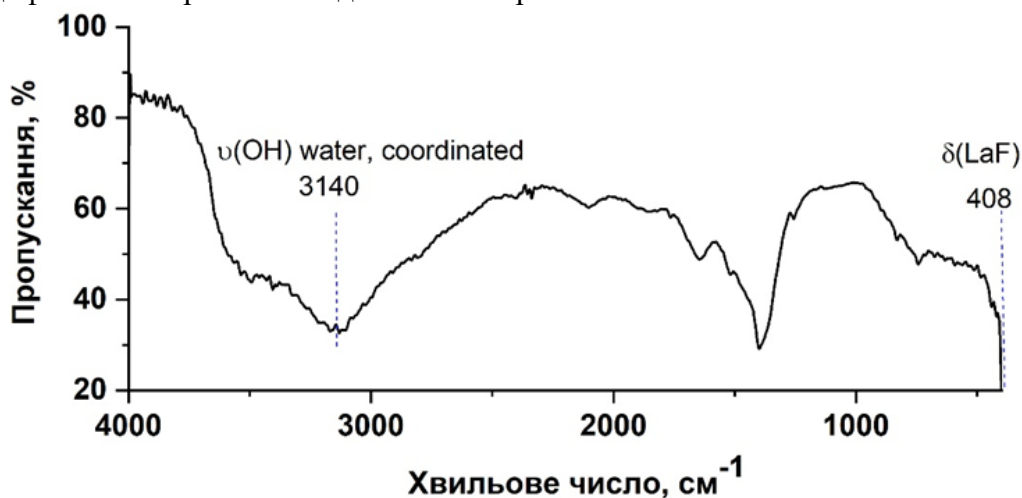


Рисунок 3 ІЧ-спектр зразків наночастинок $\text{LaF}_3:\text{Tb}$

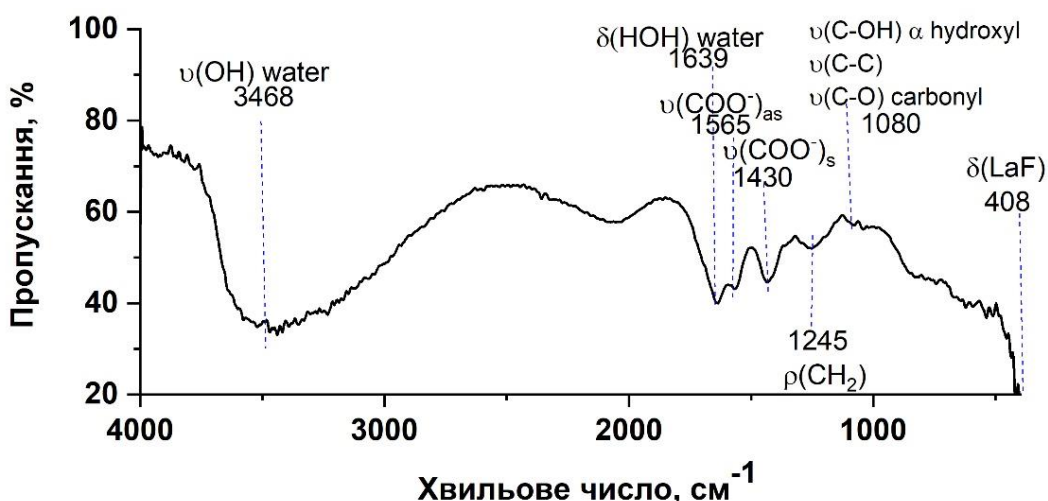


Рисунок 4 ІЧ-спектри зразків наночастинок $\text{LaF}_3:\text{Tb}/\text{Citr}$

Аналіз одержаних ІЧ-спектрів (рис. 3-4) свідчить про успішність проведеного модифікування. На ІЧ-спектрі немодифікованого зразка фіксуються максимуми валентних та деформаційних коливань молекул води, що утворюють кристалогідрат з фторидом лантану (при 3300–3100 cm^{-1}) та адсорбовані на поверхні (при 3500–3300 cm^{-1}) та коливань зв'язку La-F . На спектрі модифікованих зразків наявні максимуми, характерні для цитратної кислоти: 1080, 1245, 1430 та 1565 cm^{-1} [2, 3].

Кислотно-основні властивості поверхні отриманих зразків $\text{LaF}_3:\text{Tb}/\text{Citr}$ досліджено в середовищі 0,15 М розчину NaCl аналогічно [4, 5] (рис. 5). Форма кривої гідролітичної адсорбції свідчить про кислотну природу поверхні, що обумовлена здатністю до депротонування карбоксильних поверхневих груп.

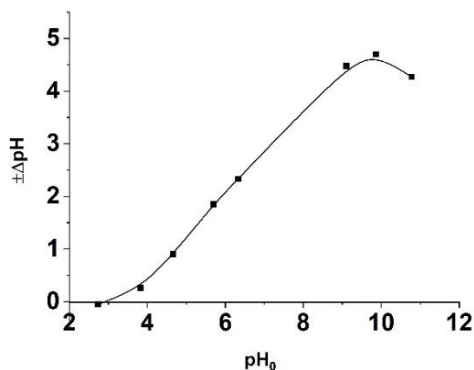


Рисунок 5 Крива залежності $\pm\Delta p\text{H}$ від $p\text{H}_0$

Дослідження адсорбції RuBiNіс з водного розчину та визначення статичної сорбційної ємності композиту проведено у статичному режимі протягом 2 годин у діапазоні початкових концентрацій 0,0095-0,32 мг/мл. Концентрацію RuBiNіс до та після адсорбції було використано для визначення адсорбційної ємності нанокompозиту (A, мг/г) за класичним рівнянням [6]. Отримані експериментальні дані було використано для аналізу відповідності моделям адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха [7-9]. В результаті визначення величин констант, що входять до рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха встановлено, що найбільший коефіцієнт кореляції ($r^2 = 0,99$) відповідає моделі Ленгмюра (рис. 6-7).

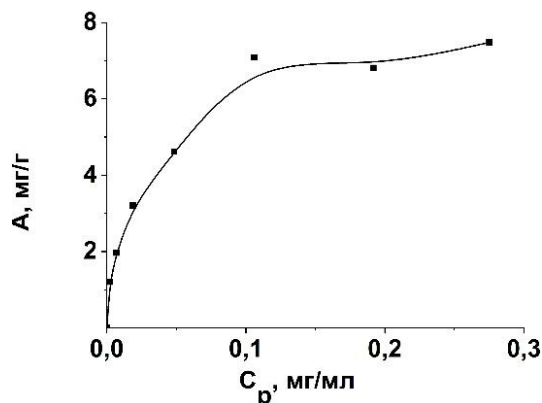


Рисунок 6 Крива ізотерми адсорбції (RuBiNіс) на поверхні LaF₃:Tb/Citr

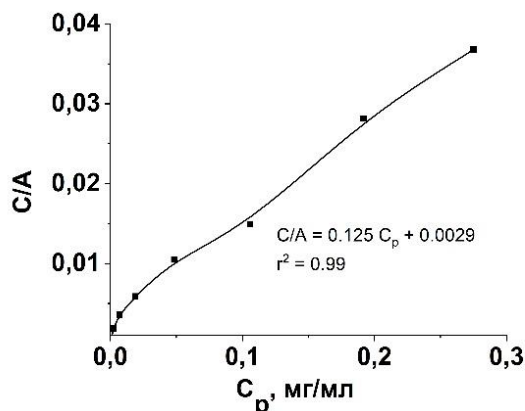


Рисунок 7 Крива лінеаризації ізотерми адсорбції $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{nic})_2]^{2+}$ на поверхні LaF₃:Tb/Citr в координатах моделі Ленгмюра

Отримані результати можуть бути використані для оптимізації умов адсорбційної іммобілізації молекул фоточувливих речовин на поверхні люмінофорів на основі фториду лантану та створення систем доставки та дистанційного контролю речовин специфічної дії для іонних каналів та рецепторів плазматичної мембрани.

Список літературних джерел

- 1 Sudarsan, V.; van Veggel, Frank C. J. M.; Herring, Rodney A.; Raudsepp, Mati (2005) Surface Eu^{3+} ions are different than “bulk” Eu^{3+} ions in crystalline doped LaF_3 nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 15(13), 1332–1342. <https://doi.org/10.1039/B413436B>
- 2 G. Vanhoyland, J. Pagnaer, J. D’Haen, S. Mullens, J. Mullens (2005) Characterization and structural study of lanthanum citrate trihydrate $[\text{La}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, *J. Solid State Chem.*, 178 (1), 166 – 171. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.10.042>
- 3 G.B. Deacon; R.J. Phillips (1980) Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination, *Coord. Chem. Rev.*, 33(3), 227 – 250. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(00\)80455-5](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(00)80455-5)
- 4 A. Kussyak et al. (2023) Synthesis and Properties of Nanodispersed Luminescent Structures Based on Lanthanum Fluoride and Phosphate for Optopharmacology and Photodynamic Therapy of Tumor Diseases, *What to Know about Lanthanum 65 – 94*, Nova Science Publishers Inc., New York
- 5 N. V. Kussyak, A. P. Kussyak, K. P. Svyrydiuk, A. L. Petranovska & P. P. Gorbyk (2021) Evaluation of the acid–base surface properties of nanoscale Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ by potentiometric method, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 719:1, 140-152, <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1878744>
- 6 Kussyak NV, Kussyak AP, Dudarko OA, Korniiichuk NM., Petranovska AL, Gorbyk PP (2022) Adsorption of doxorubicin on the surface of magnetically sensitive nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$. *Mol Cryst Liq Cryst*, <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073525>
- 7 Ho YS, McKay G (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochem* 34:451 – 465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- 8 Ho YS, Ng JCY, McKay G (2000) Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Sep Purif Methods* 29:189 – 232. <https://doi.org/10.1081/spm-100100009>
- 9 Douven S, Paez CA, Gommers CJ (2015) The range of validity of sorption kinetic models. *J Colloid Interface Sci*, 448: 437–450. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.053>