

О.В. Маркітан

АДСОРБЦІЯ РИВАНОЛУ НА ПОВЕРХНІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Олега Мудрака, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: kamtar@ukr.net

Нанорозмірні оксидні системи все частіше стають основою для досліджень в біотехнологічній сфері, медицині та хімії навколишнього середовища. Багато уваги зосереджено навколо діоксиду титану завдяки його низькій токсичності, сталості фізико-хімічних параметрів та високій біосумісності. Відомо, що титан є досить інертним матеріалом і має здатність зв'язуватися з кістковою тканиною. Його використовують для виготовлення медичних імплантів, поверхня яких в організмі зазвичай покривається шаром його діоксиду. Цей шар безпосередньо контактує і взаємодіє з біологічними рідинами, в яких можуть бути присутні різні біологічно активні речовини. Відповідно, розуміння природи такої взаємодії є досить важливим питанням, оскільки включає в себе утворення різних за своєю природою зв'язків між групами біомолекул і поверхневими функціональними групами твердої речовини. Також завжди є актуальним питання пошуку потенційних носіїв біологічно активних речовин, які були б безпечними, біосумісними, стабільними та ефективними при розробці нових терапевтичних препаратів.

Маючи антимікробні, антивірусні та антибактеріальні властивості, діамінопохідні акридину широко застосовуються для лікування ран, шкіри та слизових оболонок при різного роду інфекціях. Метою даної роботи було вивчити адсорбцію риванолу, що є одним з діамінопохідних акридину, на поверхні нанокристалічного діоксиду титану та одержати кількісні характеристики такої взаємодії.

На основі експериментальних залежностей адсорбції риванолу від рН та іонної сили розчину за допомогою програми GRFIT з використанням моделі комплексоутворення Штерна було доведено залежність константи стійкості поверхневого комплексу TiO_2 – риванол від величини іонної сили розчину, що свідчить про електростатичну природу взаємодії у досліджуваній системі. Виходячи з термодинамічних характеристик, розрахованих на основі залежності адсорбції риванолу від його вихідної концентрації у розчині, процес адсорбції є самовільним для досліджуваної системи, має сприятливий характер на поверхні даного сорбента та відбувається за іонообмінним механізмом. Утворення стійкого поверхневого комплексу у досліджуваній системі вказує на перспективність використання нанокристалічного діоксиду титану як матеріалу для створення нових терапевтичних засобів, де він може слугувати носієм біологічно активних речовин.

Ключові слова: діоксид титану, риванол, теорія поверхневого комплексоутворення, модель Штерна, адсорбція, ізотерма, моделі адсорбції

ВСТУП

Все частіше до складу нових матеріалів, що знаходять застосування в різних галузях науки, техніки та медицини, входять нанорозмірні оксидні системи. Вони стають основою для досліджень та розробки каталітичних систем, сенсорів молекулярного розпізнавання, біочіпів, які широко використовуються в біотехнологічній сфері, медицині та хімії навколишнього середовища [1–8]. Функціоналізація нанорозмірних оксидних систем може сприяти створенню матеріалів з високою спорідненістю до природних біологічних систем. Нанокристалічний діоксид титану, завдяки низькій токсичності, стабільності фізико-хімічних

параметрів та високій біосумісності [9–15], широко використовується в біомедицині [16–18]. Титан є досить інертним матеріалом і має здатність зв'язуватися з кістковою тканиною, завдяки чому він використовується для виготовлення медичних імплантів, поверхня яких в організмі зазвичай покривається шаром його діоксиду. Цей шар безпосередньо контактує і взаємодіє з біологічними рідинами, в яких можуть бути присутні різні біологічно активні речовини. Ці взаємодії є досить складними, оскільки включають в себе утворення різних за своєю природою зв'язків між групами біомолекул і поверхневими функціональними групами твердої речовини.

Діоксид титану є також перспективним матеріалом для створення нових терапевтичних засобів, оскільки може слугувати носієм біологічно активних речовин. Адже питання пошуку потенційних носіїв біологічно активних речовин, які були б безпечними, біосумісними, стабільними та ефективними при розробці нових терапевтичних препаратів, є завжди актуальним. Відповідно, розуміння природи взаємодії поверхні оксиду металу з біологічно активними речовинами є важливим питанням.

Діамінопохідні акридину мають антимікробні, антивірусні та антибактеріальні властивості, бактерицидна дія яких ґрунтується на взаємодії з молекулами ДНК [19–23]. Для лікування ран, шкіри та слизових оболонок при інфекціях різного роду широко застосовується риванол (РВ). Він є антисептичним, профілактичним і лікувальним протимікробним засобом акридинового ряду. При аплікаційному застосуванні препаратів на основі риванолу його залишкові кількості є присутніми у біологічних рідинах, що можуть контактувати з імплантними системами в організмі, а отже взаємодіяти з шаром діоксиду титану на їхній поверхні.

Амінопохідні акридину присутні у водних розчинах у протонізованому стані, тому можна припустити, що вони будуть утримуватися на негативно заряджених поверхнях. Метою даної роботи було виявити закономірності та одержати кількісні характеристики взаємодії біологічно активної речовини риванолу з поверхневими групами нанокристалічного діоксиду титану.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження використовували нанокристалічний порошок діоксиду титану (TiO_2 , Aldrich) з питомою поверхнею $62 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ (Nova 1200, Quantachrome), який за даними рентгенофазового аналізу є анатазом з розміром частинок 30 нм, що відповідає заявленій виробником величині ($< 25 \text{ нм}$), риванол («ч.д.а.», Sigma-Aldrich). Розчини, для уникнення окиснення риванолу [24], готували безпосередньо перед дослідженнями.

Для встановлення необхідних значень рН розчинів та суспензій застосовували стандарт-титри HCl та NaOH (Titrisol, Merck). Необхідні значення йонної сили досягали,

використовуючи NaCl («ч.д.а.», Merck). Всі розчини та суспензії готували на бідистильованій воді. Значення рН розчинів та суспензій перевіряли за допомогою приладу «PHS-3С». Визначення концентрацій ДНК та РВ проводили спектрофотометрично з використанням спектрофотометра Specord M-40. Тверду фазу відокремлювали центрифугуванням протягом 20 хв при швидкості обертання 8000 об/хв. Всі дослідження проводили при кімнатній температурі ($\sim 20^\circ\text{C}$).

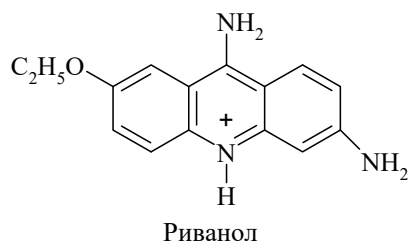
Адсорбцію риванолу на поверхні діоксиду титану вивчали, змішуючи рівні об'єми (10 мл) суспензії TiO_2 (2 г/л, 0.02 М NaCl) та розчину РВ (20 мкМ та 100 мкМ), так щоб в одержаних суспензіях концентрація діоксиду титану становила 1 г/л, риванолу – 10 мкМ та 50 мкМ, іонна сила 0.01 М NaCl . рН розчинів доводили до значень досліджуваного інтервалу додаванням розчинів кислоти або лугу. Об'єм зразків кожної серії зі значенням рН від 3 до 8 був постійним. Суспензії витримували, періодично перемішуючи, при кімнатній температурі протягом 1 год. Концентрацію адсорбованого РВ визначали за максимумом його смуги поглинання при 364 нм.

Для вивчення залежності адсорбції риванолу від його вихідної концентрації на поверхні діоксиду титану змішували по 10 мл суспензії TiO_2 (2 г/л та 10 г/л, 0.02 М NaCl) та розчину риванолу концентрацією від 10 мкМ до 100 мкМ (рН 4.6 та 5.1). Перемішували протягом 1 год, перевіряючи значення рН, для встановлення рівноваги. Після центрифугування відокремлювали рівноважний розчин для визначення концентрації РВ, що адсорбувався.

Зразки для дослідження методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) одержували, відокремлюючи тверду фазу центрифугуванням (8000 об/хв, 20 хв) після останнього циклу адсорбції та декантації. Тверду фазу сушили при кімнатній температурі до сталої маси. Перед дослідженнями тверді зразки ретельно розтирали без додаткової обробки. Морфологію поверхні оцінювали за допомогою скануючого електронного мікроскопа MA-10 (Karl Zeiss) із детекторами вторинних електронів (SE) та обернено розсіяних електронів (BSE).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Акридин проявляє основні властивості, схожі до піридину та аніліну. Його константа протонування у воді при 20 °С складає $\lg K_a = 5.6$ [22]. Введення двох аміногруп в положення 3 та 9 акридинового кільця приводить до суттєвого підвищення основності атома нітрогену гетероциклу, в результаті чого константа протонування риванолу збільшується, у порівнянні з цією ж константою для акридину, на 6 порядків і становить $\lg K_a = 11.49$ [25]. При цьому, внаслідок спряження їхніх електронних пар з ароматичною системою π -електронів акридинового циклу, аміногрупи проявляють дуже слабкі основні властивості [26]. У водному розчині риванол в інтервалі рН від 2 до 8 перебуває у вигляді катіонів, протонуваних по гетероциклічному атому нітрогену.



Було досліджено адсорбцію риванолу на поверхні діоксиду титану з водного розчину в залежності від рН, іонної сили розчину та вихідної концентрації адсорбату.

На поверхні діоксиду титану у водних розчинах електролітів в результаті взаємодії функціональних груп поверхні ($\equiv\text{TiOH}$) з протонами та іонами електроліту утворюється подвійний електричний шар. Методом потенціометричного титрування водних суспензій TiO_2 були розраховані константи рівноваги реакцій протонування, іонізації поверхневих функціональних груп та константи зв'язування їх з аніонами та катіонами електроліту. Встановлено, що точка нульового заряду (ТНЗ) для діоксиду титану знаходиться при рН = 6.5. Концентрація гідроксильних груп на поверхні становила 0.5 ммоль/г [27]. В кислому середовищі гідроксильні групи переважно протонувани. В точці нульового заряду кількість протонуваних та іонізованих поверхневих груп однакова, а сумарний заряд

поверхні дорівнює нулю. При рН > ТНЗ на поверхні сорбенту переважають іонізовані групи.

В УФ та видимій областях спектра розведеного водного розчину риванолу спостерігаються три смуги поглинання (рис. 1). Найбільш інтенсивною є смуга з максимумом при 270 нм, положення якої залишається незмінним лише в дуже розведених розчинах.

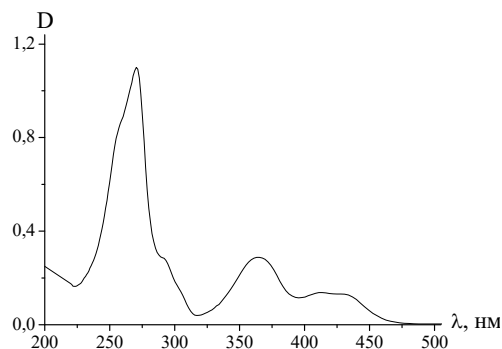


Рис. 1. Спектр поглинання розчину риванолу концентрацією 10 мкМ

При збільшенні концентрації риванолу інтенсивність смуги зменшується, а при концентрації 9 мМ вона повністю зникає, але одночасно виникає і росте за інтенсивністю смуга з максимумом при 250 нм. Інтенсивність смуги з максимумами поглинання при 364 та 420 нм є невеликою, але їхнє положення практично не змінюється при збільшенні концентрації. Залежність інтенсивності смуги поглинання та положення максимумів від концентрації розчину спостерігається у спектрах речовин, здатних до димеризації. В меншій мірі вид спектра поглинання риванолу залежить від рН розчину.

Було досліджено залежність молярного коефіцієнта поглинання (ϵ) риванолу від рН розчину (рис. 2 а).

Як бачимо з рисунка, ϵ смуги поглинання при 364 нм практично не залежить від рН, тому кількісні розрахунки адсорбції проводили за величиною інтенсивності саме цього максимуму. Оскільки риванол здатен до утворення димерів у розчині, то величина молярного коефіцієнта поглинання буде залежати від концентрації розчину РВ, що й було попередньо вивчено при даній довжині хвилі (рис. 2 б).

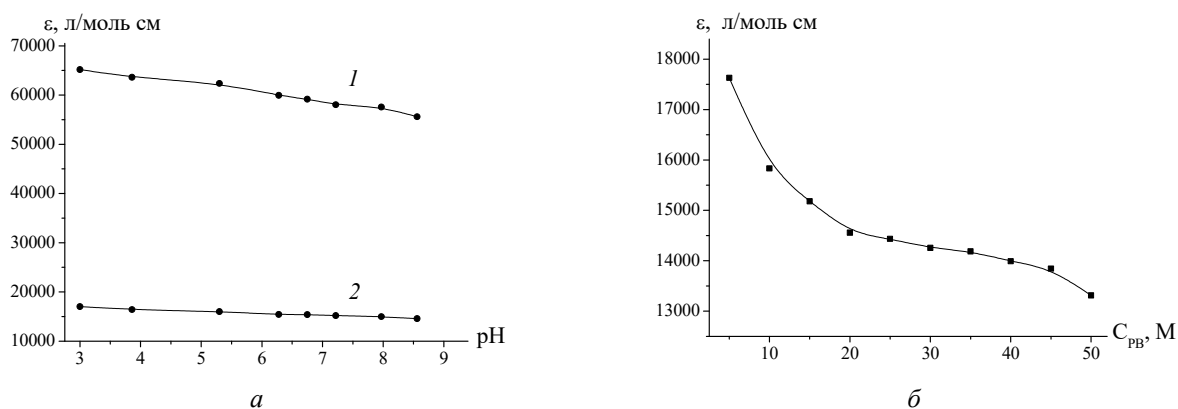
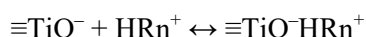


Рис. 2. Залежність молярного коефіцієнта поглинання (ϵ) риванолу при 270 нм (1) та 364 нм (2) від рН розчину (а) та концентрації РВ при 364 нм (б)

Результати дослідження адсорбції риванолу з розчину на поверхні діоксиду титану (1 г/л) в залежності від іонної сили та рН розчину представлені на рис. 3. Адсорбція риванолу залежить від рН: вона починається при рН > 5 і зростає із збільшенням рН, але при зростанні іонної сили розчину величина адсорбції зменшується. Зниження величини адсорбції при збільшенні іонної сили розчину пояснюється конкуренцією між іонами натрію та катіонами РВ. Можна припустити, що катіонні форми риванолу (HRn^+) у розчині взаємодіють з дисоційованими поверхневими гідроксильними групами діоксиду титану ($\equiv TiO^-$), концентрація яких починає зростати при рН > 6.5 (ТНЗ). Така взаємодія може відповідати реакції комплексоутворення, яка відбувається на поверхні відповідно до наступного рівняння:



Ймовірно, утворення таких комплексів відбувається за рахунок електростатичної взаємодії. Підтвердженням цього є зниження величини адсорбції риванолу при збільшенні іонної сили розчину, що свідчить про конкуренцію між іонами натрію фонового електроліту і катіонами досліджуваної речовини. При рН > 5 дисоційовані поверхневі групи діоксиду титану утворюють з іонами натрію фонового електроліту зовнішньосферні комплекси, а також можуть взаємодіяти з катіонами риванолу. Константа рівноваги приведеної вище реакції була розрахована з використанням моделі комплексоутворення Штерна (BSM) [28] за

допомогою програми GRFIT [29] для різної іонної сили розчину та вихідної концентрації сорбента 1 г/л (таблиця 1.). Підбір констант рівноваги реакції комплексоутворення за допомогою програми здійснювали так, щоб розраховані адсорбційні криві якнайкраще співпадали з експериментально одержаними залежностями адсорбції від рН.

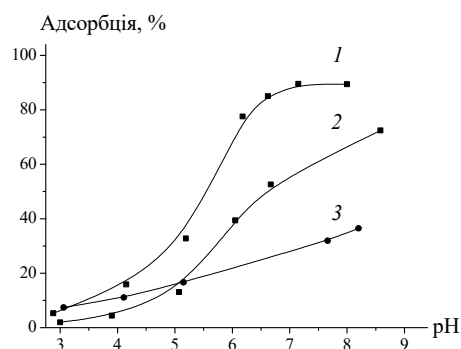


Рис. 3. Адсорбція риванолу (10 мкМ) з розчину на поверхні діоксиду титану (1 г/л) в залежності від рН та іонної сили: 1 – 0.01, 2 – 0.05, 3 – 0.1 н. NaCl

Крім даної реакції були враховані реакції дисоціації поверхневих гідроксильних груп, їхнє комплексоутворення з іонами натрію та реакція димеризації риванолу. Концентрація димерів риванолу для його вихідної концентрації 50 мкМ становить 1.4 мкМ (5.6 %). Ця величина практично не залежить від рН, але значно зростає при збільшенні вихідної концентрації риванолу. Припустивши, що утворені в результаті реакції комплекси є зовнішньосферними, було одержано найкраще співпадання

експериментальної (точки) та розрахованої (лінії) адсорбційної кривої (рис. 3). Порівняння констант, розрахованих для різної іонної сили розчину, показує, що найстійкіші комплекси утворюються при

меншій іонній силі. Така залежність є доказом того, що основою даного адсорбційного процесу є електростатична взаємодія.

Таблиця 1. Константи рівноваги реакцій на поверхні діоксиду титану ($C_{TiO_2} = 1$ г/л; 0.01 н NaCl, $C_{PB} = 10$ мкМ) при різній іонній силі розчину (C_{NaCl} , н)

Реакції на поверхні	I	$lgK \pm 0.05$
$\equiv TiOH \leftrightarrow \equiv TiO^- + H^+$	0.01	-7.80
$\equiv TiOH + Na^+ \leftrightarrow \equiv TiO^-Na^+ + H^+$	0.01	-6.80
	0.01	5.27
$\equiv TiO^- + HRn^+ \leftrightarrow \equiv TiO^-HRn^+$	0.05	4.57
	0.1	4.17

На рис. 4 приведені результати дослідження адсорбції риванолу на поверхні діоксиду титану (1 г/л) з розчинів концентрацією 10 мкМ і 50 мкМ в залежності від рН розчину. Як видно з рисунка, адсорбційна крива при меншій концентрації сорбата при $pH > 6.5$ (ТНЗ) виходить на полицю при майже повному вилученні досліджуваної речовини з розчину ($\approx 90\%$). При підвищенні концентрації вихідного розчину РВ до 50 мкМ спостерігається стрімкий ріст адсорбційної кривої при $pH > ТНЗ$. Можна припустити, що при адсорбції риванолу з розчину меншої концентрації не відбулося повного насичення моношару поверхні при концентрації сорбента 1 г/л. Тому при збільшенні концентрації вихідного розчину спостерігається стрімкий ріст величини адсорбції. Крім того, молекули риванолу здатні до асоціації шляхом стекінг-взаємодії, тому не можна виключати той факт, що при підвищенні концентрації вихідного розчину можливе нашарування молекул на поверхні адсорбента.

З адсорбційних залежностей видно, що молекули риванолу також адсорбуються на поверхні діоксиду титану і при $pH < ТНЗ$. Іонізація (депротонування) поверхневих груп діоксиду титану починається ще до точки нульового заряду. В ТНЗ кількість іонізованих і протонуваних груп на поверхні сорбента однакова (зрівноважується), а після $pH > ТНЗ$ зростає кількість іонізованих груп. Оскільки риванол у досліджуваному інтервалі, починаючи з $pH = 2$, перебуває у

катионній формі, то адсорбційна крива починає зростати при появі негативно заряджених груп на поверхні ще до точки нульового заряду. В досліджуваній системі також можуть реалізуватися й інші способи зв'язування досліджуваної речовини з поверхнею сорбента, наприклад, за участі екзоциклічних аміногруп молекул риванолу, які здатні до утворення водневих зв'язків з нейтральними гідроксильними групами поверхні оксиду. Стеричні перешкоди може створювати етоксигрупа у складі молекули при підході риванолу до поверхні сорбента навіть у тих випадках, коли взаємодія є можливою, оскільки вона не здатна до утворення водневих чи електростатичних зв'язків.

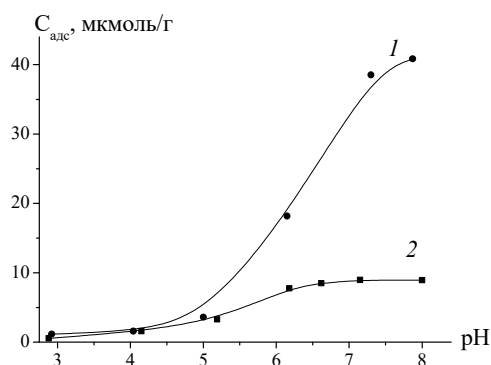


Рис. 4. Залежність адсорбції риванолу від рН при іонній силі розчину 0.01 NaCl ($C_{TiO_2} = 1$ г/л) та концентрації риванолу 50 мкМ (1) та 10 мкМ (2)

На знімках, зроблених за допомогою скануючого електронного мікроскопа у режимах топографічного (SE) та композиційного контрастів (BSD) (рис. 5), видно, що сферичні частинки TiO_2 (чітко окреслені агломерати сорбента) рівномірно покриті риванолом, наче напиленням, що може бути підтвердженням реалізації адсорбційної взаємодії у досліджуваній системі.

Для розрахунку кількісних характеристик процесу було вивчено залежність адсорбції

риванолу від його вихідної концентрації у розчині при $\text{pH} = 4.6$ та 5.1 (рис. 6) та проаналізовано отримані результати з використанням різних ізотермічних моделей (табл. 2.). Результати, розраховані за моделями з величиною параметра кореляції лінійних залежностей ($R^2 = 0.97\text{--}0.99$), можуть бути використані для характеристики даного процесу адсорбції.

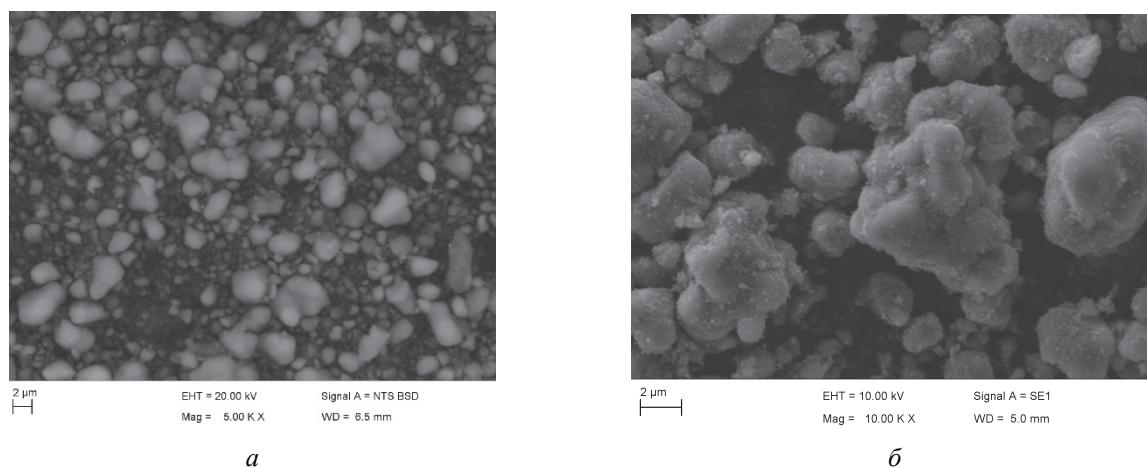


Рис. 5. СЕМ-зображення поверхонь діоксиду титану (а) та бінарної системи TiO_2 -риванол (б)

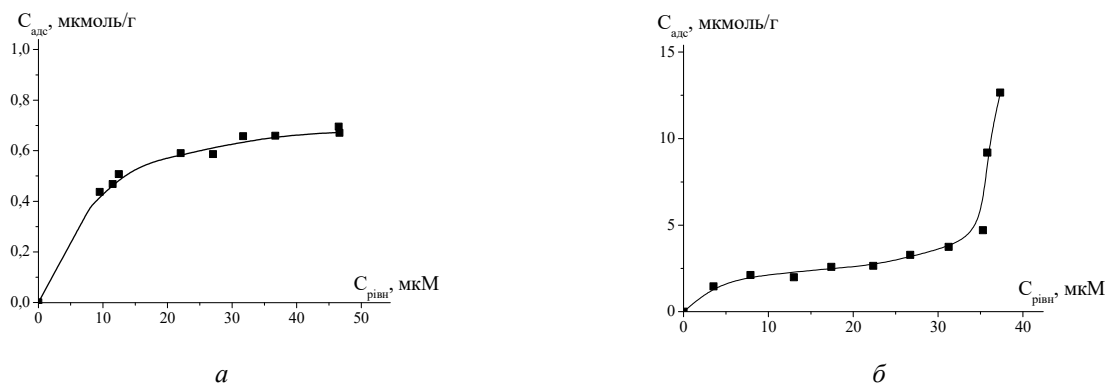


Рис. 6. Ізотерми адсорбції риванолу ($C_{\text{рв}} = 5\text{--}50 \text{ мкМ}$) на поверхні діоксиду титану: $\text{pH} = 4.6$, $C_{\text{TiO}_2} = 5 \text{ г/л}$ – (а), $\text{pH} = 5.1$, $C_{\text{TiO}_2} = 1 \text{ г/л}$ – (б)

Ізотерми адсорбції мають різний характер, хоча в області початкових концентрацій хід кривих схожий і вони задовільно описуються рівнянням Ленгмюра [30]. Сила зв'язування молекул риванолу з поверхневими групами в обох системах практично однакова і зв'язок є досить міцним. Про це свідчать величини константи, розраховані за рівнянням Ленгмюра, які

добре узгоджуються також з константою стійкості поверхневого комплексу діоксид титану-риванол, розрахованою за програмою GRFIT на основі залежності величини адсорбції від pH . За рівнянням Тьомкіна [31, 32] константа зв'язування дещо вища для системи з більшою концентрацією сорбента. Тобто, в області даних концентрацій в системі існує рівновага адсорбція/десорбція і

при концентрації сорбента 5 г/л при максимальній концентрації РВ в системі 50 мкМ у процесі адсорбції відбувається утворення мономолекулярного шару. При меншій концентрації діоксиду титану (1 г/л) характер процесу адсорбції переходить з мономолекулярного у полімолекулярний при підвищенні концентрації сорбату в результаті насичення моношару. За відсутності «вільних» сорбційних центрів на поверхні сорбенту та завдяки здатності молекул РВ до асоціації, попередньо адсорбовані молекули речовини виступають адсорбційними центрами для молекул риванолу, що є в

розчині. Вилучення сорбату з розчину відбувається за рахунок дисперсійних сил, тобто взаємодії паралельно розміщених π -електронів ароматичних кілець (стекинг-взаємодії), при цьому між молекулярними іонами можливе утворення додаткових водневих зв'язків або безпосередньо, або через молекули води. Параметри міри інтенсивності сорбції $1/n$ та R_L [33], розраховані за моделями Фрейндліха [34] та Ленгмюра відповідно, вказують на сприятливий характер адсорбції РВ на поверхні діоксиду титану.

Таблиця 2. Параметри адсорбції риванолу на поверхні діоксиду титану, розраховані за ізотермами

Модель адсорбції	Параметри моделі	Значення параметрів	
		pH = 4.6 C _{тiо2} = 5 г/л	pH = 5.1 C _{тiо2} = 1 г/л
Ленгмюра	K_L , л/моль	133293.83	101887.39
	$\log K_L$	5.13	5.01
	A_{\max} , моль/г	$7.87 \cdot 10^{-7}$	$5.09 \cdot 10^{-6}$
	ΔG° , кДж/моль	-28.75	-28.09
	R_L , (C ₀ , моль/л)	0.6001	0.6625
	R^2	0.9890	0.8292
Фрейндліха	K_F , г/моль	$9.43 \cdot 10^{-6}$	0.0072
	$\log K_F$	-5.03	-2.14
	$1/n$	0.263	0.7009
	R^2	0.9775	0.7954
Дубініна-Радушкевича	K_{DR} , моль ² /кДж ²	0.0021	0.0052
	$\log K_{DR}$	-2.68	-2.29
	A_{\max} , моль/г	$2.32 \cdot 10^{-6}$	$1.32 \cdot 10^{-4}$
	E , кДж/моль	15.542	9.85
	R^2	0.9799	0.7832
Тьомкіна	K_T , кДж·г/моль ²	$2.25 \cdot 10^6$	242517.62
	$\log K_T$	6.35	5.38
	B_T , кДж/моль	16.51	829.02
	R^2	0.9811	0.6251
Редліха-Петерсона	K_{RP} , л/г	2952.47	0.2231
	α , л/моль	$6.06 \cdot 10^8$	0.1218
	β	0.7991	$1 \cdot 10^{-16}$
	R^2	0.8153	0.6155
БЕТ	K_S , л/моль	0.3105	$7.78 \cdot 10^9$
	K_L , л/моль	-31044.89	24259.60
	A_{\max} , моль/г	0.2622	$1.04 \cdot 10^{-6}$
	R^2	0.7212	0.9963

Ізотерма адсорбції, одержана при меншій концентрації діоксиду титану (рис. 6 б), найкраще описується моделлю БЕТ, про що свідчить значення коефіцієнта кореляції ($R^2 = 0.996$). Отже, для системи після формування мономолекулярного шару на

поверхні сорбента характерним є прояв взаємодії адсорбат-адсорбат, сила якої значно менша, ніж сила взаємодії сорбент-адсорбат ($K_S \gg K_L$). Дана модель описує полімолекулярні адсорбційні процеси з рідкої фази, використовуючи в розрахунках

рівняння, скориговане для адсорбційних процесів у системі рідина-тверде тіло [35].

Величина вільної енергії Гіббса ($\Delta G^\circ < 0$), розрахована на основі величини константи Ленгмюра, свідчить про самовільність процесу. Адсорбція проходить за іонообмінним механізмом, оскільки значення енергії адсорбції, розраховані за моделями Дубініна-Радускевича [36] та Тьомкіна, знаходяться в межах $8 < E < 16$ кДж/моль. Модель Редліха-Петерсона [37] передбачає поряд з гетерогенністю поверхні сорбента також наявність певного числа адсорбційних центрів з однаковим адсорбційним потенціалом. Вона поєднує в собі моделі Фрейндліха та Ленгмюра, що виражається через параметр β . Для ізотерми при рН = 4.6 розраховане значення цього параметра наближається до 1, а отже процес адсорбції краще описується моделлю Ленгмюра і менше відповідає закону Генрі.

ВИСНОВКИ

Досліджено адсорбцію риванолу, що є похідним діаміноакридину, на поверхні нанокристалічного діоксиду титану в залежності від іонної сили та рН розчину, а також вихідної концентрації сорбату. На основі експериментальних залежностей адсорбції риванолу від рН та іонної сили розчину за допомогою програми GRFIT з використанням моделі комплексоутворення Штерна було розраховано константу

стійкості адсорбційного комплексу $\text{TiO}_2 - \text{RV}$. Показано залежність цієї константи від величини іонної сили розчину, що свідчить про електростатичну природу взаємодії у досліджуваній системі.

На основі залежності адсорбції риванолу від його вихідної концентрації у розчині при рН = 4.6 та 5.1 з використанням різних ізотермічних моделей розраховано кількісні характеристики процесу, які свідчать про досить сильну взаємодію в системі. Процес адсорбції є самовільним для досліджуваної системи ($\Delta G^\circ < 0$) і має сприятливий характер, про що свідчать параметри міри інтенсивності сорбції $1/n$ та R_L , розраховані відповідно за моделями Фрейндліха та Ленгмюра. Іонообмінний механізм адсорбції підтверджено розрахунками за моделями Дубініна-Радускевича та Тьомкіна: значення енергії адсорбції знаходяться в межах $8 < E < 16$ кДж/моль. Утворення стійкого поверхневого комплексу у досліджуваній системі вказує на те, що нанокристалічний діоксид титану є перспективним матеріалом для створення нових терапевтичних засобів, де він може слугувати основою для фіксації біологічно активних речовин. Питання пошуку біосумісних та ефективних носіїв і досі є актуальним, оскільки в останні роки досить поширеними є створення та дослідження біосенсорів для виявлення різних аналітів.

Adsorption of rivanol onto nanocrystalline titania surface

O.V. Markitan

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 Oleh Mudrak Str., 03164, Kyiv, 03164, Ukraine, kammar@ukr.net

Nanoscale oxide systems become the basis for research in the biotechnology field, medicine and environmental chemistry more frequently. Much attention is focused on titanium dioxide due to its low toxicity, stability of physicochemical parameters and high biocompatibility. It is known that titanium is a fairly inert material and has the ability to bind to bone tissue. It can be used for the manufacture of medical implants, the surface of which in the body is completely covered with a layer of its dioxide. This layer contacts and interacts with biological liquids directly, in which various biologically active substances may be present. In addition, understanding the nature of such interaction is very important issue, because it includes the formation of bonds of different nature between groups of biomolecules and surface functional groups of solids. Also, the issue of creation of potential carriers of biologically active substances that would be safe, biocompatible, stable and effective in the development of new therapeutic drugs is always relevant.

Diamino derivatives of acridine are widely used for the treatment of wounds, skin and mucous membranes in various types of infections due to the antimicrobial, antiviral and antibacterial properties. The aim of this work was to study the adsorption of rivanol, which is one of the diamino derivatives of acridine, on the surface of nanocrystalline titanium dioxide and elucidate qualitative characteristics of such interaction.

The dependence of the stability constant of the surface complex TiO₂-rivanol from the value of the ionic strength of the solution confirming the electrostatic nature of the interaction in the studied system was shown based on the experimental dependences of rivanol adsorption on pH and ionic strength of the solution established by GRFIT program using Stern complexation models. According to the thermodynamic characteristics calculated on the basis of the effect of rivanol adsorption on its initial concentration in solution, the adsorption process is spontaneous for the studied system, has a favorable character on the surface of this sorbent and is carried out by the ion-exchange mechanism. The formation of a stable surface complex in the studied system indicates the prospects for using nanocrystalline titanium dioxide as a material for the creation of new therapeutic agents, where it can serve as a carrier of biologically active substances.

Keywords: titanium dioxide, rivanol, theory of surface complexation, Stern model, adsorption, isotherm, adsorption models

ЛІТЕРАТУРА

1. Subhan Md A., Neogi N., Choudhury K.P., Rahman M.M. Advances in biosensor applications of metal/metal-oxide nanoscale materials // *Chemosensors*. – 2025. – V. 13, N 2. – Article number 49.
2. Shahcheraghi N., Golchin H., Sadri Z. et al. Nano-biotechnology, an applicable approach for sustainable future // *3 Biotech*. – 2022. – V. 12, N 3. – Article number 65.
3. Patra J.K., Das G., Fraceto L.F. et al. Nano based drug delivery systems: recent developments and future prospects // *J. Nanobiotech*. – 2018. – V. 16, N 1. – Article number 71.
4. Shemetov A.A., Nabiev I., Sukhanova A. Molecular interaction of proteins and peptides with nanoparticles // *ACS Nano*. – 2012. – V. 6, N 6. – P. 4585–4602.
5. Ai J., Biazar E., Jafarpour M. et al. Nanotoxicology and nanoparticle safety in biomedical designs // *Int. J. Nanomed.* – 2011. – V. 6. – P. 1117–1127.
6. Moghimi S.M., Hunter A.C., Murray J.C. Nanomedicine: current status and future prospects // *FASEB J.* – 2005. – V. 19, N 3. – P. 311–330.
7. Paunesku T., Rajh T. Biology of TiO₂-oligonucleotide nanocomposites // *Nat. Mater.* – 2003. – V.2, N 5. – P. 343–346.
8. Fahrenkopf N.M., Rice P.Z., Bergkvist M. et al. Immobilization mechanism of deoxyribonucleic acid (DNA) to hafnium dioxide (HfO₂) surface for biosensing applications // *ACS. Appl. Mater. Interfaces*. – 2012. – V. 4, N 10. – P. 5360–5368.
9. Stoch A., Jastrzebski W., Brozek A. et al. FTIR absorption–reflection study of biomimetic growth of phosphates on titanium implants // *J. Mol. Struct.* – 2000. – V. 555, N 1–3. – P. 375–382.
10. Engholm-Keller K., Larsen M.R. Titanium dioxide as chemoaffinity chromatographic sorbent of biomolecular compounds– applications in acidic modification-specific proteomics // *J. Proteomics*. – 2011. – V. 75, N 2. – P. 317–328.
11. Lee J., Mahendra S., Alvarez P.J.J. Nanomaterials in construction industry: A review of their applications and environmental health and safety considerations// *ACS Nano*. – 2010. – V. 4, N 7. – P. 3580–3590.
12. Moyano D.F., Rotello V.M. Nano meets biology. Structure and function of the nanoparticle interface // *Langmuir*. – 2011. – V. 27, N 17. – P. 10276–10385.
13. Fishre J., Egerton T.A. Titanium compounds. In: *Inorganic kirk-othmer encyclopedia of chemical technology*. – New York: Wiley-Interscience. – 2001.
14. Gagner J.E., Shrivastava S., Qian X. et al. Engineering nanomaterials for biomedical applications requires understanding the nano-bio interface: A perspective // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – V. 3, N 21. – P. 3149–3158.
15. Stark W.J. Nanoparticles in biological systems // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50, N 6. – P. 1242–1258.
16. Jafari S., Mahyad B., Hashemzadeh H. et al. Biomedical Applications of TiO₂ Nanostructures: Recent Advances // *Int J Nanomedicine*. – 2020. – V. 15. – P. 3447–3470.
17. Hashemzadeh H., Allahverdi A., Sedghi M. et al. PDMS nano-modified scaffolds for improvement of stem cells proliferation and differentiation in microfluidic platform // *Nanomaterials*. – 2020. – V. 10, N 4. – Article number 668.

18. *Molaeirad A., Janfaza S., Karimi-Fard A., Mahyad B.* Photocurrent generation by adsorption of two main pigments of halobacterium salinarum on TiO₂ nanostructured electrode // *Biotechnol. Appl. Biochem.* – 2015. – V. 62, N 1. – P. 121–125.
19. *Wainwright M.* Acridine-a neglected antibacterial chromophore // *J. Antimicrob. Chemother.* – 2001. – V. 47, N 1. – P. 1–13.
20. *Lerman L.S.* Structural consideration of the interaction of DNA and acridines // *J. Mol. Biol.* – 1961. – V. 3, N 1. – P. 18–30.
21. *Lenglet G., David-Cordonnier M.-H.* DNA-destabilizing agents as an alternative approach for targeting DNA: Mechanisms of action and cellular consequences // *J. Nucleic Acids.* – 2010. – V. 2010. – P. 1–17.
22. *Elderfield R.* Heterocyclic compounds. V. 4. – New York: Publishing WILEY, 1952. – 674 c.
23. *Albert A.* Selective Toxicity: The physico-chemical basis of therapy. – London: Chapman&Hall, 1979. – 662 c.
24. *Dawson R.M.C., Elliot D.C., Elliot W.H., Jones K.M.* Data for Biochemical Research. – Oxford: Clarendon Press, 1986. – 580 c.
25. *Haugen G.H., Melhuish W.H.* Association and self-quenching of proflavine in water // *Trans. Faraday Soc.* – 1964. – V. 60, N 60. – P. 386–394.
26. *Schulman S.G., Naik D.V., Capomacchia A.C., Roy T.* Electronic spectra and electronic structures of some antimicrobials derived from proflavine // *J. Pharm. Sci.* – 1975. – V. 64, N 6. – P. 982–986.
27. *Vlasova N.M., Markitan O.V.* Surface complexation modeling of biomolecule adsorptions onto titania // *Colloids and Interfaces.* – 2019. – V. 3, N 28. – P. 1–16.
28. *Westall J.C., Hohl H.* A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1980. – V. 12. – P. 265–294.
29. *Ludwig Chr.* GRFIT, a program for solving speciation problems, evaluation of equilibrium constants, concentrations, and other physical parameters. – Internal Report of University of Bern, 1992. – 29 p.
30. *Langmuir I.* The constitution and fundamental properties of solids and liquids // *J. Am. Chem. Soc.* – 1916. – V. 38. – P. 2221–2295.
31. *Temkin M.I., Pyzhev V.* Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst // *Acta Phys. Chim. USSR.* – 1940. – V. 12. – P. 327–356.
32. *Dada A.O., Olalekan A.P., Olatunya A.M., Dada O.* Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk // *J. Appl. Chem.* – 2012. – V. 3, N 1. – P. 38–45.
33. *Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T.* Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* – 1966. – V. 5. – P. 212–223.
34. *Freundlich H.M.F.* Über die adsorption in lösungen // *Z. Phys. Chem.* – 1906. – V. 57. – P. 385–470.
35. *Ebabi A., Mohammadzadeh J.S.S., Khudiev A.* What is correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? // *Adsorption.* – 2009. – V. 15. – P. 65–73.
36. *Dubinin M.M., Radushkevich L.V.* On the equation of the characteristic curve for active coals // *Proceedings of the USSR Academy of Sciences.* – 1947. – V. 55. – P. 331–334.
37. *Redlich O., Peterson D.L.* A useful adsorption isotherm // *J. Phys. Chem.* – 1959. – V. 63, N 6. – P. 1024–1026.

REFERENCES

1. Subhan Md A., Neogi N., Choudhury K.P., Rahman M.M. Advances in biosensor applications of metal/metal-oxide nanoscale materials. *Chemosensors*. 2025. **13**(2): 49.
2. Shahcheraghi N., Golchin H., Sadri Z., Tabari Y., Borhanifar F., Makani S. Nano-biotechnology, an applicable approach for sustainable future. *3 Biotech*. 2022. **12**(3): 65.
3. Patra J.K., Das G., Fraceto L.F., Campos E.V.R., Rodriguez-Torres M. del P., Acosta-Torres L.S., Diaz-Torres L.A., Grillo R., Swamy M.K., Sharma S., Shin H.-S. Nano based drug delivery systems: recent developments and future prospects. *J. Nanobiotech*. 2018. **16**(1): 71.
4. Shemetov A.A., Nabiev I., Sukhanova A. Molecular interaction of proteins and peptides with nanoparticles. *ACS Nano*. 2012. **6**(6): 4585.
5. Ai J., Biazar E., Jafarpour M., Montazeri M., Majdi A., Aminifard S., Zafari M., Akbari H.R., Hadi Gh Rad H.G. Nanotoxicology and nanoparticle safety in biomedical designs. *Int. J. Nanomed*. 2011. **6**: 1117.
6. Moghimi S.M., Hunter A.C., Murray J.C. Nanomedicine: current status and future prospects. *FASEB J*. 2005. **19**(3): 311.
7. Paunesku T., Rajh T. Biology of TiO₂-oligonucleotide nanocomposites. *Nat. Mater*. 2003. **2**(5): 343.

8. Fahrenkopf N.M., Rice P.Z., Bergkvist M., Deskins N.A., Cady N.C. Immobilization mechanism of deoxyribonucleic acid (DNA) to hafnium dioxide (HfO₂) surface for biosensing applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. **4**(10): 5360.
9. Stoch A., Jastrzebski W., Brozek A., Stoch J., Szaraniec J., Trybalska B., Kmita G. FTIR absorption–reflection study of biomimetic growth of phosphates on titanium implants. *J. Mol. Struct.* 2000. **555**(1–3): 375.
10. Engholm-Keller K., Larsen M.R. Titanium dioxide as chemoaffinity chromatographic sorbent of biomolecular compounds– applications in acidic modification-specific proteomics. *J. Proteomics*. 2011. **75**(2): 317.
11. Lee J., Mahendra S., Alvarez P.J.J. Nanomaterials in construction industry: A review of their applications and environmental health and safety considerations. *ACS Nano*. 2010. **4**(7): 3580.
12. Moyano D.F., Rotello V.M. Nano meets biology. Structure and function of the nanoparticle interface. *Langmuir*. 2011. **27**(17): 10276.
13. Fishre J., Egerton T.A. Titanium compounds. In: *Inorganic kirk-othmer encyclopedia of chemical technology*. (New York: Wiley-Interscience, 2001).
14. Gagner J.E., Shrivastava S., Qian X., Dordick J.S., Siegel R.W. Engineering nanomaterials for biomedical applications requires understanding the nano-bio interface: A perspective. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. **3**(21): 3149.
15. Stark W.J. Nanoparticles in biological systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. **50**(6): 1242.
16. Jafari S., Mahyad B., Hashemzadeh H., Janfaza S., Gholikhani T., Tayebi L. Biomedical Applications of TiO₂ Nanostructures: Recent Advances. *Int. J. Nanomedicine*. 2020. **15**: 3447.
17. Hashemzadeh H., Allahverdi A., Sedghi M., Vaezi Z., Tohidi Moghadam T., Rothbauer M., Fischer M.B., Ertl P., Naderi-Manesh H. PDMS nano-modified scaffolds for improvement of stem cells proliferation and differentiation in microfluidic platform. *Nanomaterials*. 2020. **10**(4): 668.
18. Molaeirad A., Janfaza S., Karimi-Fard A., Mahyad B. Photocurrent generation by adsorption of two main pigments of halobacterium salinarum on TiO₂ nanostructured electrode. *Biotechnol. Appl. Biochem.* 2015. **62**(1): 121.
19. Wainwright M. Acridine—a neglected antibacterial chromophore. *J. Antimicrob. Chemother.* 2001. **47**(1): 1.
20. Lerman L.S. Structural consideration of the interaction of DNA and acridines. *J. Mol. Biol.* 1961. **3**(1): 18.
21. Lenglet G., David-Cordonnier M.-H. DNA-destabilizing agents as an alternative approach for targeting DNA: Mechanisms of action and cellular consequences. *J. Nucleic Acids*. 2010. **2010**: 1.
22. Elderfield R. *Heterocyclic compounds*. V. 4. (New York: Publishing WILEY, 1952).
23. Albert A. *Selective Toxicity: The physico-chemical basis of therapy*. (London: Chapman&Hall, 1979).
24. Dawson R.M.C, Elliot D.C., Elliot W.H, Jones K.M. *Data for Biochemical Research*. (Oxford: Clarendon Press, 1986).
25. Haugen G.H., Melhuish W.H. Association and self-quenching of proflavine in water. *Trans. Faraday Soc.* 1964. **60**(60): 386.
26. Schulman S.G., Naik D.V., Capomacchia A.C., Roy T. Electronic spectra and electronic structures of some antimicrobials derived from proflavine. *J. Pharm. Sci.* 1975. **64**(6): 982.
27. Vlasova N.M., Markitan O.V. Surface complexation modeling of biomolecule adsorptions onto titania. *Colloids and Interfaces*. 2019. **3**(28): 1.
28. Westall J.C., Hohl H. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1980. **12**: 265.
29. Ludwig Chr. *GRFIT, a program for solving speciation problems, evaluation of equilibrium constants, concentrations, and other physical parameters*. (Internal Report of University of Bern, 1992).
30. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 1916. **38**: 2221.
31. Temkin M.I., Pyzhev V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim. USSR*. 1940. **12**: 327.
32. Dada A.O., Olalekan A.P., Olatunya A.M., Dada O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *J. Applied Chem.* 2012. **3**(1): 38.
33. Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1966. **5**: 212.
34. Freundlich H.M.F. Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.* 1906. **57**: 385.
35. Ebabi A., Mohammadzadeh J.S.S., Khudiev A. What is correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption*. 2009. **15**: 65.
36. Dubinin M.M., Radushkevich L.V. On the equation of the characteristic curve for active coals. *Proceedings of the USSR Academy of Sciences*. 1947. **55**: 331.
37. Redlich O., Peterson D.L. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* 1959. **63**(6): 1024.

Надійшла 19.03.2025, прийнята 04.09.2025