

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНО- РАЗМЕРНОГО ЗОЛОТА В СРЕДЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

И.Д.Ахмедов, Н.Е.Мельникова, И.А.Джафарова, З.М. Алиева, Г.Г.Нуруллаев

Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана

e-mail: itpcht@itphct.ab.az

Разработан метод синтеза наноразмерных золотосодержащих композитов на основе камеди вишни (КВ). Изучены закономерности образования наночастиц Au(0) в растворах КВ и показана возможность регулирования оптических, размерных характеристик наночастиц при направленном изменении параметров процесса – pH реакционной среды, соотношения количеств реагентов и способов введения их в реакционную систему. Методами атомно-силовой микроскопии и гидродинамического светорассеяния изучены топография поверхности пленок нанокомпозита Au(0)/КВ, размерные характеристики и степень дисперсности наночастиц Au(0).

Ключевые слова: наночастицы, золотосодержащие нанокомпозиты, полисахариды

Повышенный интерес к наноразмерному состоянию металлов обусловлен огромными возможностями использования их в современных технологиях и медицине. Пограничное положение наночастиц между атомномолекулярным и макроскопическим состояниями вещества является причиной появления на этом уровне размерности необычных электрических, магнитных, оптических, биоактивных эффектов. К традиционным способам получения наноразмерных частиц металлов относятся методы химического восстановления, всевозможные виды пиролиза, различные варианты криохимических, электрохимических, плазмохимических методов [1–3]. Их общим недостатком является образование полидисперсных материалов с широким распределением частиц по размерам.

Метод синтеза наноразмерных частиц металлов в реакциях восстановления с участием специальных восстановителей, чаще всего водорода и водородсодержащих соединений, например, тетрагидроборатов и цитратов щелочных металлов, гипофосфитов, спиртов, металлоорганических соединений, воздействием высокоэнергетических излучений и др. в присутствии различных стабилизаторов получил наибольшее распространение. Он позволяет обеспечить устойчивость наноразмерных частиц, чрезвычайно чувствительных к примесям и легко вовлекаемых по этой при-

чине во всевозможные самопроизвольные и часто нежелательные и необратимые процессы. В качестве наностабилизирующих материалов используются низкомолекулярные органические соединения (карбоновые кислоты, спирты, амиды), природные и синтетические полимеры [1–3]. В последние два десятилетия активно разрабатываются возможности использования в этом качестве легко доступных природных полисахаридов (ПС). Применение ПС как матриц в синтезе нанокомпозитов металлов ограничено на сегодня относительно небольшим числом примеров, среди которых – целлюлоза, декстрин, хитин, хитозан и др. [4–6]. Особое внимание в этом ряду привлекает арабиногалактан лиственницы сибирской – широко распространённый ПС, который предлагается использовать как полимерную матрицу в синтезе нанокомпозитов с 0-валентными металлами – Ag, Au, Pt, Pd. Группа авторов во главе с акад. Трофимовым Б.Ф. [7] показала, что в случае с благородными металлами, помимо стабилизирующей функции полисахаридной оболочки, препятствующей агрегированию наночастиц и придающей им специфические свойства, составляющие её очевидные преимущества перед синтетическими аналогами (водорастворимость, нетоксичность, физиологическая активность, оптические свойства – плазмонный резонанс, способность вращать плоскость поляризованного

света), имеет место редокс-реакция полисахаридной матрицы с солями этих металлов, приводящая к восстановлению последних. Таким образом, полисахаридная матрица сочетает качества восстанавливающего агента ионов металла и стабилизатора образующейся суспензии наночастиц. При этом исключается применение загрязняющих целевой продукт дорогостоящих реагентов и высокоэнергетических воздействий.

Формирование наноразмерных частиц 0-валентного золота сопровождается ярко выраженным оптическими эффектами, что является основой для создания уникальных по своим свойствам материалов – высокочувствительных маркеров в оптической и электронной микроскопии, биосенсоров, для визуализации наночастиц внутри клетки, в иммунохимических методах экспериментальной биологии и медицины [1,8]. Нанокомпозиты с Au (0) проявляют

антибиотическую активность, оказывают эффективное противоартритное действие [1, 9-10]. Очевидно, существует возможность получения огромного разнообразия свойств нанокомпозитных материалов расширением ряда вовлекаемых в реакции полисахаридных матриц, варьированием условий синтеза. Для целенаправленного синтеза нанокомпозитов с заданными свойствами весьма важным является изучение влияния параметров процесса на размерные характеристики наночастиц, динамики формирования наноразмерной компоненты.

В представленной работе мы обратились к камеди вишнёвой как природной полисахаридной матрице в синтезе нанокомпозитов с 0-валентным золотом, поставив задачу изучения закономерностей образования наночастиц золота в растворе камеди вишни и возможностей регулирования их размерных характеристик в зависимости от параметров процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Камедь вишни (КВ) – вещество, выделяющееся в виде густеющих масс из надрезов и трещин вишнёвых деревьев. Непостоянство составов КВ, получаемых из деревьев, произрастающих в различных регионах, определяет различие их физико-химических и биологических свойств. В связи с этим представлялось необходимым изучить состав и строение КВ, культивируемой на Абшеронском полуострове Азербайджана.

КВ предварительно очищали от механических частиц, промывали дистиллированной водой, высушивали и измельчали на мельнице. После полного растворения в определённом количестве деионизированной воды высаждением в этиловом спирте выделяли 2 фракции – фракцию, высаждающуюся в этаноле (средневязкостная молекулярная масса $\bar{M}_n 6 \times 10^3$ кДа) и фракцию, растворяющуюся в осадителе ($\bar{M}_n 4$ кДа). Её выделяли в свободном виде испарением маточного раствора и использовали в экспериментах.

Методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (Varian 3600 FT – IR, диапазон измерений 4000 – 400 см⁻¹, образцы таблетировали с KBr). В составе КВ Абшерона обнаружены карбоксильные группы.

Известно, что по химическому составу все камеди представляют собой смесь полисахаридов C_mH_{2n}O_n и их натриевых, магниевых, кальциевых, калиевых солей. Водные растворы КВ Абшерона, как было установлено, имеют кислую реакцию (pH 4.66), что свидетельствует о количественном преобладании в её составе свободных полисахаридных кислот над их солями ~COOMt (здесь Mt –Na, Mg, Ca, K и др.). Количественное соотношение их определяли методом титрования: содержание свободных карбоксильных групп в КВ составляет 0.4%, солей полисахаридов -0.31%. При действии на водные растворы КВ минеральных кислот при обычных условиях количество свободных карбоксильных групп увеличивается и она становится нерастворимой:

$$\text{COOMt} + \text{H}^+ \text{A}^- \leftrightarrow \text{COOH} + \text{Mt}^+ \text{Cl}^-$$

Результаты комплексного исследования состава и строения КВ Абшерона совпадают с известными из литературы данными относительно состава и строения камедей [11].

Синтез нанокомпозита Au (0)/КВ осуществляли по следующей методике: 1 г КВ растворяли в 30 мл десориентированной воды, приливали 2.5 мл HAuCl₄ (0.02375 г/моль или 0.071 ммоль Au(111)). В реакции использовали HAuCl₄, поставляемый фирмой Sigma Aldrich Chemical Co. Смесь перемешивали в течение 25 минут магнитной мешалкой на водяной бане. Добавлением 20%-ого раствора NaOH доводили pH среды до 9.5-10 (pH среды до добавления щёлочи составляет 3). Реакционную систему выдерживали при комнатной температуре 8 часов. Полученный нанокомпозит высушивали в вакууме. Содержание золота в нанокомпозите определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре Analyst 200 фирмы Perkin Elmer.

Для спектрофотометрических исследований готовили серию растворов 0.5 г

КВ в 100 мл десориентированной воды с увеличивающимися значениями pH - от 6 до 12. Добавляли 0.119 г (0.35 ммоль) HAuCl₄. Смесь перемешивали в течение 30 минут. Величину pH регистрировали с помощью прибора PH Meter PH+⁰C фирмы Sper Scientific.

Спектрофотометрические исследования проводили на приборе SPECORD PLUS 250 Analitik. Электронные спектры регистрировали в диапазоне 350-850 нм в кюветах толщиной 1 см. В качестве растворов сравнения использовали растворы КВ и HAuCl₄ в концентрациях (%) и ммоль), соответствующих исследуемым растворам.

Топографию поверхности плёнок, полученных испарением растворов нанокомпозита Au(0)/КВ, и размер частиц Au (0) исследовали методом атомно-силовой микроскопии на приборе Integra Prima в контактном режиме с использованием платиновых зондов. Распределение наночастиц по размерам определяли методом гидродинамического светорассеяния на приборе MALVERN Zetasizer Nano.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие Au(111) с КВ происходит уже в её водных растворах, имеющих, как ранее отмечалось, кислую реакцию. Однако выход Au(0) в этих условиях составляет менее 1.5% и большая часть ионов золота остаётся в растворе непрореагировавшей. Устойчивые, стабильные в течение длительного времени нанокомпозиты образуются при pH среды более 7 в условиях комнатных температур. Значительных количественных выходов Au(0)

удаётся достичь, работая при комнатной температуре в диапазоне pH 9-10. В этих условиях нанокомпозиты Au (0)/КВ образуются в обширной области соотношений количеств исходных реагентов – от 0.08 до 0.8 ммоль Au (111)/1 г КВ. Содержание Au(0) в полученных образцах варьирует от 1.5 до 14.1%. Результаты изучения состава и выхода нанокомпозита при различных количественных соотношениях Au(111) и КВ приведены в табл.1.

Таблица 1. Количественный состав нанокомпозита и его выход в зависимости от соотношения реагентов (pH 9.5)

№	Количество Au (111), ммоль/1 г КВ	Содержание Au (0), %	Выход нанокомпозита, %
1	0.08	1.5	90
2	0.12	2.3	82
3	0.25	5.2	85.5
4	0.80	14.1	89

Композиты, полученные при соотношениях более 0.8 ммоль Au(111)/1 г КВ, имеют ограниченную растворимость после

осаждения, что свидетельствует о недостаточной эффективности полимерной защиты и коагуляции металлической фазы.

Эксперименты показывают, что процесс формирования нанокомпозитов Au(0)/КВ зависит от pH реакционной среды и сопровождается ярко выраженным оптическими эффектами.

Реакция восстановления Au(III) в водных растворах КВ, имеющих кислую реакцию, длительный процесс, протекающий в течение нескольких суток. Слабо-желтая окраска реакционной системы постепенно приобретает желтовато-розовый бледно розовый цвет. С увеличением pH среды (>9.5) наблюдается более интенсивное окрашивание. Явно выраженная розовая окраска достигается в течение нескольких часов.

При $\text{pH} > 8.6$ в спектре появляются полосы поглощения с максимумом при 540 нм, отвечающие образованию устойчивых и хорошо изолированных частиц (рис.1

спектральная линия 1). С увеличением щёлочности раствора (до pH 9.5) интенсивность этого максимума растет, что свидетельствует об увеличении числа частиц (рис. 1, спектральная линия 2). Появление полосы при 540 нм вызвано явлением плазмонного резонанса [1–3, 12]. Подобные резонансные полосы в видимой и ближней ИК-области в диапазоне 250 – 800 нм наблюдаются для многих наноразмерных частиц металлов – щелочных, переходных, благородных. Это поглощение обусловлено возбуждением плазменных колебаний электронов (плазмонов) в наночастицах. Известно [13–16], что форма таких полос, их интенсивность и ширина крайне чувствительны к размеру и форме частиц, зависят от природы матрицы, морфологии композита. Отношение высоты полосы плазмонного поглощения к её ширине – показатель монодисперсности – характеризует степень дисперсности частиц (распределение их по размерам).

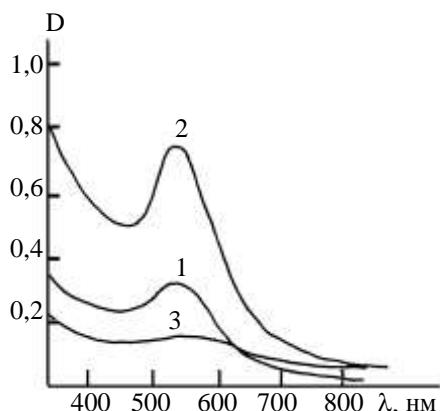


Рис.1. Спектры поглощения водных растворов, содержащих Au(111) 0.3 ммоль/л и КВ (0.6%), время реакции 50 минут; 1 – pH 5–8.9; 2 – pH 9.7; 3 – pH 9.8.

При $\text{pH} > 9.5$ реакционная система окрашивается в ярко синий цвет. Асимметричная спектральная линия 1 с широким максимумом поглощения при 580–620 нм и растянутым поглощением в области длинных волн может быть отнесена на счёт образования агрегатов из наночастиц восстановленного металла, так как известно [1], что дисперсии Au (0), в которых расстояние между наночастицами оказывается предельно минимизированным - до размеров

самых наночастиц, – имеют синюю окраску.

Оптимальным для генерирования наноразмерных частиц Au(0) на КВ является диапазон pH 9–10. В этих условиях максимальная интенсивность полосы плазмонного поглощения достигается за 90 минут. Спектральные характеристики водных растворов Au (111) и КВ существенно зависят от соотношения реагентов и способа введения их в реакционную систему (рис.2).

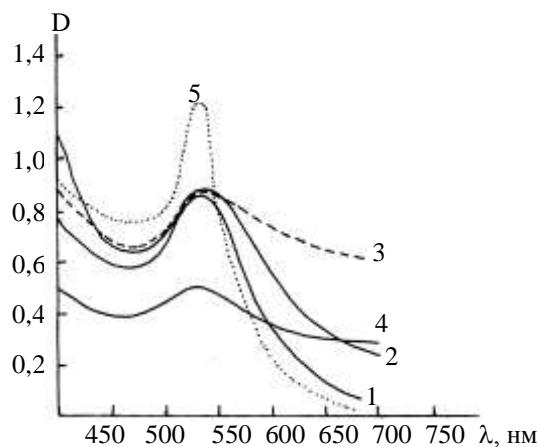


Рис.2. Спектры поглощения водных растворов при соотношениях Au(111)/КВ, ммоль/1г: 1-0.0800; 2-0.12; 3-0.25; 4-0.80; 5-0.60 (дисперсия получена при последовательном 5-кратном введении ионов Au (111), концентрация Au (111) 0.027 мг/мл .

При соотношениях Au (111) /КВ до 0.08 ммоль/1 г образуются дисперсии красного цвета с относительно симметричной полосой поглощения с максимумом при 525–530 нм (рис 2, спектральная линия 1).

В диапазоне концентраций 0.12–0.8 ммоль/1 г форма плазмонной полосы меняется – наблюдается сдвиг максимума поглощения до 525–540 нм и появляется длинноволновое крыло (рис.2, спектральные линии 2, 3).

При соотношениях Au (111) /КВ \geq 0.8 ммоль/1 г наблюдается широкий размытый максимум при 520–560 нм и значительное поглощение в длинноволновой области (рис. 2, спектральная линия 4).

Представленные спектральные характеристики позволяют судить об особенностях образующихся дисперсий.

Сравнительно узкие полосы плазмонного поглощения, наблюдаемые при соотношениях до 0.1 ммоль/1г, и отсутствие длинноволнового крыла в спектре свидетельствуют о высокой монодисперсности генерируемых наночастиц и отсутствии процессов агломерации. Отношение высоты полосы плазмонного поглощения к её ширине составляет для этих дисперсий 0.6. Частицы, полученные в этих условиях, сохранили свои спектральные характеристики при длительном выдерживании в растворах и после высушивания.

При соотношениях Au (111) /КВ 0.12–0.8 ммоль/1г отмечаемое изменение формы кривой и сдвиг максимума плазмонного поглощения в длинноволновую область отражают процессы укрупнения

частиц [1,2]. При этом первоначально наблюдаемая красная окраска реакционной смеси меняется на вишнёвую и сиреневую.

При соотношениях Au (111)/КВ \geq 0.8 ммоль/1г доля изолированных наноразмерных частиц невелика, на что указывает низкая интенсивность максимума плазmons на фоне широкой полосы поглощения в длинноволновой части спектра. Отношение высоты полосы плазмонного поглощения к её ширине равно в этом случае 0.3. Оптические свойства этих растворов свидетельствуют о появлении значительного числа агрегированных структур и небольшой степени монодисперсности частиц в составе дисперсий.

Рассмотренные спектральные характеристики позволяют сделать вывод об очевидной склонности наноразмерных частиц Au(0) к агрегированию. При увеличении соотношения Au (111)/КВ оптические показатели нанокомпозитов снижаются. Их удается существенно повысить, если исходное количество ионов золота вводить в систему многократно, небольшими порциями (рис.2, спектральная линия 5). При этом образуется дисперсия красного цвета с максимальным значением оптического поглощения. Можно полагать, что в этих условиях обеспечивается большая экранированность наноразмерных частиц от взаимодействий друг с другом. В результате отношение высоты полосы плазмонного поглощения к её ширине достигает своего максимального значения - 1.8. Следовательно, применяя различные способы ведения процесса, можно контролировать и

регулировать свойства синтезируемых нанокомпозитов.

Таким образом, спектроскопические исследования подтверждают факт образования наночастиц Au(0) при окислительно-восстановительном взаимодействии KB с ионами золота. Процесс формирования наноразмерной фазы металла, интенсивность, ширина и высота полосы плазмонного поглощения зависят от PH раствора, величин мольных соотношений Au(111)/KB,

способа введения реагентов. Наибольшая монодисперсность достигается при соотношениях Au(111)/KB ≤ 0.08 ммоль/1г и при ступенчатом последовательном введении ионов золота. Увеличение соотношения реагентов приводит к появлению агрегированных структур и образованию полидисперсных продуктов.

Топография поверхности плёнок Au(0)/KB, снятая методом атомно-силовой микроскопии, представлена на рис.3.

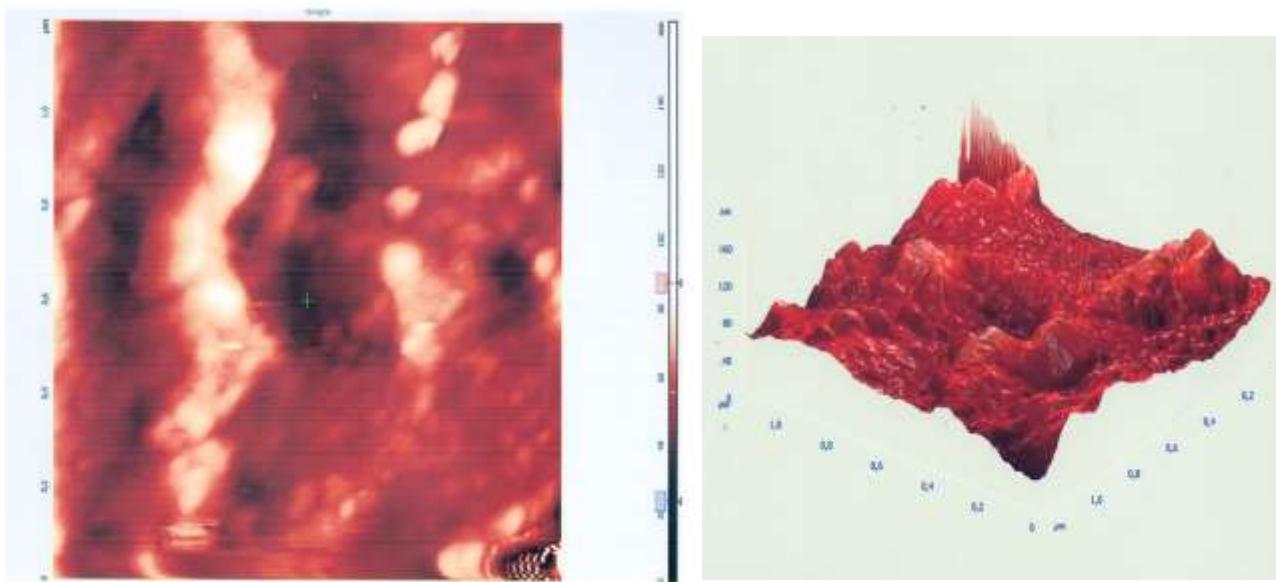


Рис. 3. Топография поверхности плёнок нанокомпозита Au (0) /KB (красная дисперсия).

Гистограммы распределения по диаметрам частиц в растворе синтезированного нанокомпозита, полученные методом гидродинамического светорассеяния, приведены на рис.4(а, б). «Красные» дисперсии характеризуются высокой монодисперсностью – определяемые диаметры частиц

располагаются в диапазоне 20–70 нм с преобладанием – до 25% - частиц диаметром 35 нм. «Синие» дисперсии отличаются широким разбросом частиц по диаметрам – от 50 до 500 нм, что подтверждает вывод о протекании интенсивных процессов агрегирования в этих системах.

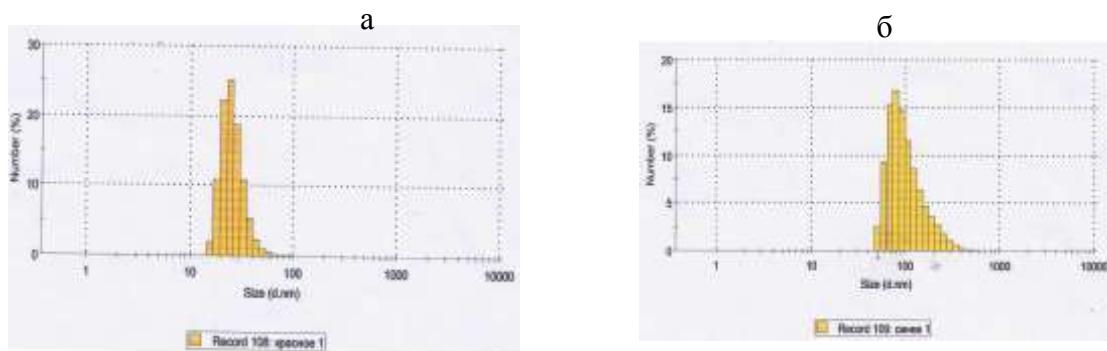


Рис. 4. Гистограммы образцов нанокомпозита Au(0) /KB: а – «красная дисперсия», б – «синяя» дисперсия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.:Химия. 2000. 671 с.
2. Rao C.N., Muller A., Cheetham A.K. The Chemistry of Nanomaterials. Darmstadt.WILEY-VCH GmbH &Co.KgaA. 2004. P.741.
3. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2003. С.288.
4. Котельникова Н.Е., Демидов В.Н., Вегенер Г., Виндайзен Е. //ЖХХ. 2003. Т.73. Вып.3. С.456-463.
5. Толмачёв В.Н., Луговая З.А. //ВМС. 1976. Т.18. №7. С.548-549.
6. Huang H., Yang X. //J.Am.Chem.Soc. 2004. Vol.3. P.1203-1209.
7. Трофимов Б.А., Сухов Б.Г., Александрова Г.П. и др. //ДАН. 2003. Т.393. №5. С.634-635.
8. Masaharu T., Masayuki H., Yuki N. at al.// Chemistry.A European Journal. 2005. №10. P.440-452.
9. Паддефет Р. Химия золота. М.:Мир. 1982. 264 с.
10. Пятницкий И.В. //Украинский химический журнал. 1959. Т.25. Вып.1. С.125-128.
11. Ботанико-фармакогностический словарь. / Под ред. Блиновой К.Ф. и Яковлева Г.П. М.: Высшая школа. 1990. 270 с.
12. Суздалев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига. 2005. С.589.
13. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука. 1982. 360 с.
14. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука. 1986. С.124.
15. Henglein A. // Chem.Rev. 1989. 89(8). P.1861-1873.
16. Arul Dhas N., Gohen H., Gedanken A . // J.Phys.Chem. 1997(B). 101. P.6834.

TƏBİİ POLİSAXARİDLƏR MÜHİTİNDƏ NANOÖLÇÜLÜ QIZILIN FORMALAŞMA PROSESİNİN TƏDQİQİ***I.D.Əhmədov, N.Y.Melnikova, İ.A.Cəfərova, Z.M.Əliyeva, H.Q.Nurullayev***

Albalı kitrəsi (AK) əsasında nanoölcülü Au(0) tərkibli kompozitlər sintezi üsulu işlənmişdir. Au(0) nanozərrəciklərinin AK məhlulunda əmələgəlmə qanunauyğunluqları öyrənilmiş və prosesin parametrlərinin mühitinin PH-ni, reagentlərin nisbətinin və onların reaksiya mühitinə verilmə üsulunu, istiqamətlənmiş dəyişməklə nanohissəciyin optiki və ölçü xarakteristikalarını nizamlanmasının mümkünüyü göstərilmişdir. Atom güc mikroskopiya və hidrodinamiki işıqsəpilmə üsulları ilə Au(0)/ AK nanokompozit təbəqənin səthi topoqrafiyası, ölçü xarakteristikaları və dispersliyi öyrənilmişdir.

THE STUDY OF THE PROCESS OF FORMATION OF NANOSIZED GOLD IN THE MEDIUM OF NATURAL POLYSACCHARIDES***I.D.Akhmedov, N.E.Melnikova, I.A.Dzhafarova, Z.M.Aliyeva, G.G.Nurullayev***

The method of synthesis of nanosized Au(o)-contained composites on the basis of natural polysakharide of cherry gum (CG) has been worked out. The regular nature of formation of Au(0) nanoparticles in the solutions of CG have been studied and the possibility of the regulation of optical and dimentional characteristics of nanoparticles at the directed changing of the parameters of the process, i.e. of the PH reactionary medium, the alignment of the quantity of the reagents and the ways of their bringing into the reactionary system has been shown. The topography of the films' surface of the Au(0)/CG nanocomposite , dimentional characteristics and degree of dispersion of the Au(0) nanoparticles have been studied by the methods of atomic-force microscopy and hydrodynamical light scattering.