

УДК 541.64

НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ПОЛИСАХАРИДА**И.Д.Ахмедов, Н.Е.Мельникова, А.З.Салахова, В.М.Ахмедов***Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана**AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: itpcht@itpcht.ab.az*

Синтезирован содержащий наноразмерное серебро композит на полимерной матрице – камеди вишни (КВ). Изучен процесс формирования наночастиц Ag(0) в водных растворах КВ. Показана возможность регулирования оптических, размерных характеристик наночастиц при направленном изменении параметров процесса – pH реакционной среды, соотношения количеств исходных компонентов и способов введения их в реакционную систему. Методами проникающей электронной микроскопии и гидродинамического светорассеяния изучены морфология, пространственная организация металлических частиц, стабилизированных макромолекулами КВ, и распределение наночастиц по размерам.

Ключевые слова: наночастицы, серебросодержащие нанокompозиты, полисахариды.

Ноль-валентное серебро в наносостоянии обладает комплексом необычных физико-химических, оптических, антимикробных и др. свойств – в сравнении с более крупными коллоидными частицами Ag или массивным металлом. Это находит отражение и в особенном – аномальном – характере его биологического воздействия на живые клетки. Оно существенно – в тысячи раз – превосходит по эффективности обычные Ag-содержащие препараты и проявляет новые ценные терапевтические качества.

Синтез наночастиц благородных металлов, в том числе и Ag, в полимерных матрицах является на сегодня наиболее интенсивно развивающимся направлением получения наноструктурированных металлосодержащих систем.

Весьма многообещающим представляется применение в качестве полимерных матриц для наночастиц Ag(0) природных полисахаридов [1]. Восстанавливая металлы до 0-валентного состояния, полисахаридная матрица одновременно с этим оказывает стабилизирующее действие на образующиеся наночастицы металла. Полисахаридные матрицы биосовместимы, нетоксичны, водорастворимы, обладают физиологической активностью. Подобные композиции должны оказывать пролонгированное действие, являясь своеобразной депонированной формой Ag.

Детально разработан метод получения наноразмерных композитов Ag в полисахаридной матрице – микрокристаллической целлюлозе – путем восстановления его солей [2]. Однако процесс оказывается затруднен диффузией реагентов в структуру волокна, и в отсутствии дополнительной активации и специальных восстановителей целлюлозная матрица демонстрирует невысокую восстановительную способность. Максимальное количество восстановленного Ag(0) на ее поверхности не превышает 1.5%.

Сообщается о применении в качестве полимерной матрицы для наночастиц Ag(0) полисахаридов, выделяемых из морепродуктов – чрезвычайно труднодоступных и дорогих по себестоимости хитина, хитозана, альгиновой кислоты [1].

Авторы [3] получают нанокompозиты Ag(0) на арабиногалактане лиственницы сибирской (АГ). Количество Ag(0) варьирует в его составе от 1 до 58% в зависимости от условий синтеза, т.е. может быть доведено до соотношения 1 атом Ag(0) на 1 мономерное звено.

Вовлечение в процессы синтеза нанокompозитов Ag все новых биологически активных полисахаридных макромолекул в качестве матриц позволит расширить спектр возможных медицинских и иных назначений этих полимерных систем. В связи с этим был осуществлен синтез нано-

композитов Ag(0) на полисахаридной матрице – камеди вишни (КВ) *Gummi nostras*, культивируемой на Абшеронском полуострове Азербайджана, и исследован про-

цесс их формирования, выявлены факторы, влияющие на размерные и оптические характеристики нанокompозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали AgNO_3 , поставляемый фирмой Sigma Aldrich Chemical Co. КВ обрабатывали и готовили к экспериментам по методике, описанной в [4]. Синтез нанокompозита Ag(0)/КВ осуществляли смешением реагентов на магнитной мешалке в течение 30 минут на водяной бане. pH среды доводили до требуемых значений добавлением 20%-ного раствора NaOH при комнатной температуре. Полученный нанокompозит высушивали в вакууме.

Содержание Ag(0) в нанокompозите определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре Analyst 200, Perkin-Elmer.

Для спектрофотометрических исследований готовили серию растворов 1 г КВ в 100 мл деионизированной воды с увеличивающимися значениями pH – от 6 до

12. Добавляли 0.9 г (0.009 ммоль) AgNO_3 . Смесь перемешивали в течение 30 минут.

Величину pH регистрировали на приборе pH Meter pH⁺C, Sper Scientific.

Спектрофотометрические исследования проводили на приборе Specord Plus 250 Analytik. Электронные спектры регистрировали в диапазоне 350–850 нм в кюветках толщиной 1 см. В качестве кюветы сравнения использовали растворы КВ и AgNO_3 в концентрациях (% и ммоль), соответствующих исследуемым растворам.

Структура полученных нанокompозитов подтверждена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на трансмиссионном электронном микроскопе Leo906E (20000 кратное увеличение).

Распределение наночастиц по размерам определяли методом гидродинамического светорассеяния на приборе MALVERN Zetasizer Nano.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ немногочисленных литературных источников по проблеме окислительного превращения полисахаридов в реакциях с ионами металлов позволяет сделать заключение о крайней противоречивости приводимых авторами данных, часто не подкрепленных доказательствами. Высказываются предложения о том, что, в частности, целлюлоза и хитин как восстанавливающие матрицы осуществляют эту свою роль двояким образом – через предварительное отщепление моносахаридных фрагментов и непосредственное участие CH_2OH -групп [2,5].

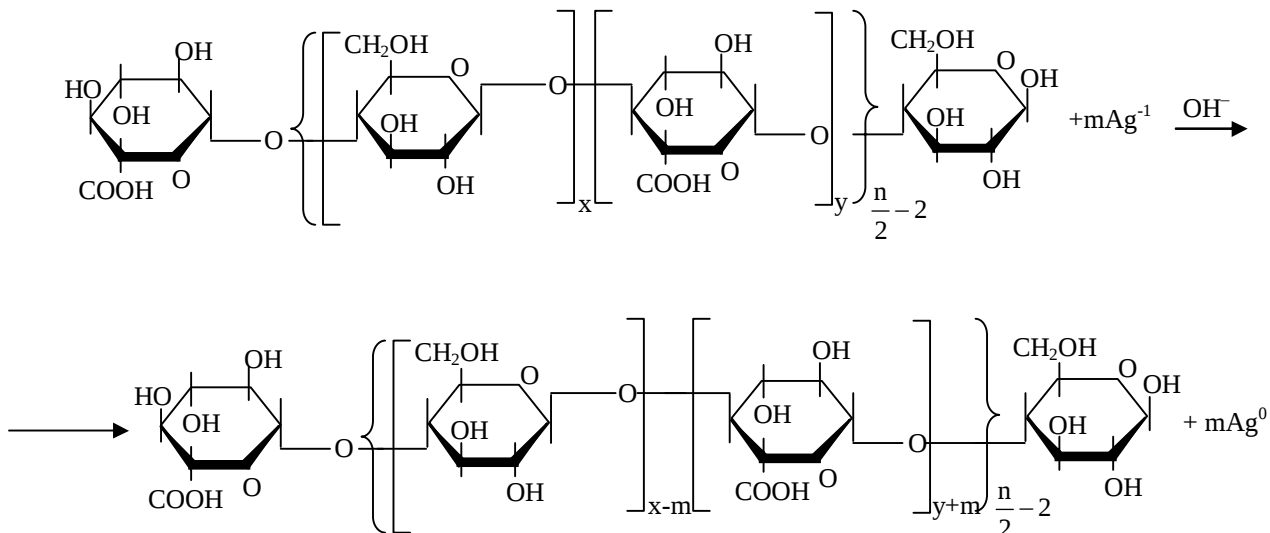
Авторы [3] сообщают, что по их данным, для АГ реакция по карбонильной группе в качестве единственного реакционного центра объясняет восстановление лишь небольшого количества ионов серебра: содержание альдегидных групп в АГ,

определенное методом Шомодьи-Нельсона, составляет 0.4% и может обеспечить восстановление только до 2.4% металла. Получение композитов со значительно большим содержанием металла (20% Ag), безусловно, свидетельствует об участии других восстанавливающих центров, которые авторами не определены.

По нашим наблюдениям, бесцветная прозрачная КВ под действием света и кислорода воздуха мутнеет и приобретает светло-кофейный цвет, при этом pH водных растворов КВ понижается – от 5.5–5.6 (у прозрачной) до 4.6 (у потемневшей). В составе обеих форм КВ присутствуют карбоксильные группы, регистрируемые при 1730 см^{-1} в ИК-спектрах и дающие химические сдвиги в области 170–180 м.д. в спектрах ^{13}C ЯМР. Интенсивность этих сигналов увеличивается в спектрах окисленных

форм КВ. Следовательно, в процессе окисления функциональный состав макромолекулы КВ изменяется в результате появления новых карбоксильных групп. Единственными восстанавливающими центрами

в макромолекуле КВ являются спиртовые группы и, таким образом, процесс восстановления металла /окисления полисахаридной матрицы в щелочной среде происходит по следующей схеме:



Основным параметром, определяющим восстановление ионов Ag(I) в водном растворе КВ, является pH среды. Величина pH влияет на количество и скорость восстановления ионов Ag(I) . Наибольшие скорости восстановления наблюдались в щелочных средах, причем в течение первых 10–15 минут восстановление происходит с большой скоростью, а затем затормаживается, и для полного восстановления Ag(I) требуется дополнительное время.

В кислых средах реакция протекает медленно, в течение нескольких суток. В

этих условиях КВ проявляет малую эффективность как восстановитель.

Повышением pH путем добавления NaOH процесс удается направить в сторону образования водорастворимых Ag -содержащих нанокмпозитов с большими количественными выходами. Подобного же эффекта – при определенном pH среды – можно достичь повышением температуры до $50\text{--}100^\circ\text{C}$.

Так, при кипячении растворов Ag(I)/КВ при pH 10.5 удается довести выход Ag(0) до 60.5% (против 35% при комнатной температуре).

Таблица 1. Влияние pH среды на содержание Ag(0) в нанокмпозите.

№№	pH	Содержание Ag(0) , %
1	4.5	5.8
2	6.5	9.0
3	8.5	35.0
4	10.5	60.5

Как свидетельствуют результаты экспериментов, приведенные в табл. 1, при исходных pH 4.5–6.5 количество восстановленных в реакции ионов Ag(I) не превышало 9.0% от их общего содержания в растворе.

При pH 6.5–8.5 даже в условиях длительного нагрева не происходило полного восстановления всех ионов и наряду с металлической фазой (выход по Ag(0) 35%) присутствовали не вступившие в реакцию ионы. Только при pH >10.5 и кипячении

раствора реакция происходила быстро – в течение 20 минут – и с количественным выходом (60.5% Ag(0)).

В условиях оптимальных pH и температуры устойчивость и выход нанокompозита Ag(0)/KB зависят от величины соотношения Ag(I)/KB. Анализ данных, приведенных в табл.2, позволяет выделить две области с различной стабилизацией металлической дисперсии. Увеличение соотношения от 0.4 до 2.36 сопровождается уве-

личением содержания Ag(0) от 5.6 до 29.2% в составе Ag(0)/KB при высоком (от 90.5 до 94.0%) выходе нанокompозита. Дальнейшее увеличение содержания Ag(I) в реакционной смеси приводит к развитию коагуляционных процессов с выделением нерастворимого осадка. В результате выход Ag(0)/KB падает от 94 до 82.8% при значительном возрастании содержания Ag(0) (до 50.3%).

Таблица 2. Зависимость содержания Ag(0) и выхода нанокompозита от величины соотношения Ag(I)/KB (pH 11, $\tau=15$ мин).

№№	Соотношение Ag(I)/ KB, моль/г	Ag(0), %	Выход нанокompозита, %
1	0.4	5.6	90.5
2	0.65	8.0	89.0
3	0.95	10.4	88.6
4	1.58	16.5	92.3
5	2.36	29.2	94.0
6	11.86	50.3	82.8

Применяя методику последовательного многократного введения в синтезируемый композит ионов Ag(I) в условиях щелочной среды, удастся получить нанокompозиты с содержанием металла от 50 до 85%. Очевидно, при таком способе ведения процесса концентрация образующихся металлических частиц постоянно держится на низком уровне. В этих условиях взаимодействие их исключается благодаря тому, что они оказываются изолированы друг от

друга макромолекулами KB. Таким образом, последовательное медленное введение ионов Ag(I) в реакционную систему обеспечивает возможность регулирования процессов агрегации и стабилизации частиц.

Процесс формирования наночастиц Ag(0) на KB был изучен методом спектрофотометрии. Характер электронных спектров водных растворов Ag(I)/KB зависит от pH среды (рис. 1).

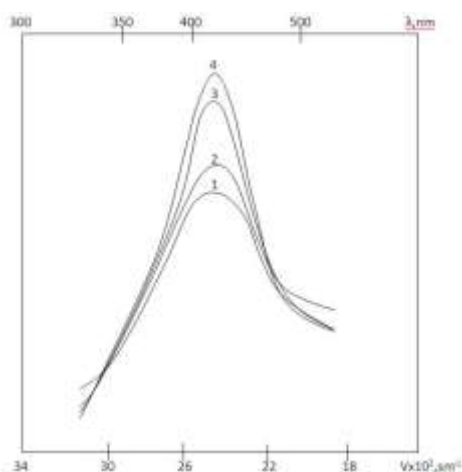


Рис.1. Спектры поглощения водных растворов, содержащих AgNO₃ (0.95 ммоль) и KB (1%) при различных pH: 1 – 8.5 (8 часов), 2 – 10.5 (1.5 часа), 3 – 11 (45 минут), 4 – 13 (30 минут).

В условиях низких значений pH спектр поглощения водных растворов Ag(I)/КВ представляет собой кривую с широким максимумом при 410–430 нм (рис. 1, спектральная кривая 1). Можно заключить, что реакция восстановления Ag(I) протекает уже в слабокислой среде, но не получает существенного развития, и число образующихся восстановленных наночастиц Ag(0) незначительно. С увеличением pH среды спектральные кривые начинают сужаться, одновременно начинает возрастать интенсивность максимумов поглощения.

В условиях $\text{pH} > 13$ формируется симметричная колоколообразная спектральная линия с максимумом при 420 нм, характеризующая состояние плазмонного резонанса (спектральная кривая 4) [6].

Процесс формирования композитов и взаимодействия между КВ и наночастицами Ag(0) был изучен с привлечением ПЭМ, позволяющей видеть особенности морфологии, пространственной организации металлических частиц,

стабилизированных макромолекулами КВ (рис. 2), и данных по распределению частиц Ag(0) в композите по размерам (рис.3).

Наличие наноразмерных частиц подтверждается микрофотографиями ПЭМ, на которых видны частицы сферической формы со средними размерами до 15 нм.

При рассмотрении пространственной локализации частиц обращает на себя внимание тот факт, что расстояние между ними в большинстве случаев существенно больше их размеров, что подтверждает представление об образовании объемных стабилизирующих полисахаридных оболочек вокруг металлических ядер, изолирующих их друг от друга. Вместе с тем, на ПЭМ явно просматривается присутствие полиядерных ассоциатов более крупного размера, составленных из двух и более ядер Ag(0), расстояние между которыми меньше их среднего диаметра. Т.е. внутри одной полисахаридсодержащей глобулы расположены несколько металлических ядер.

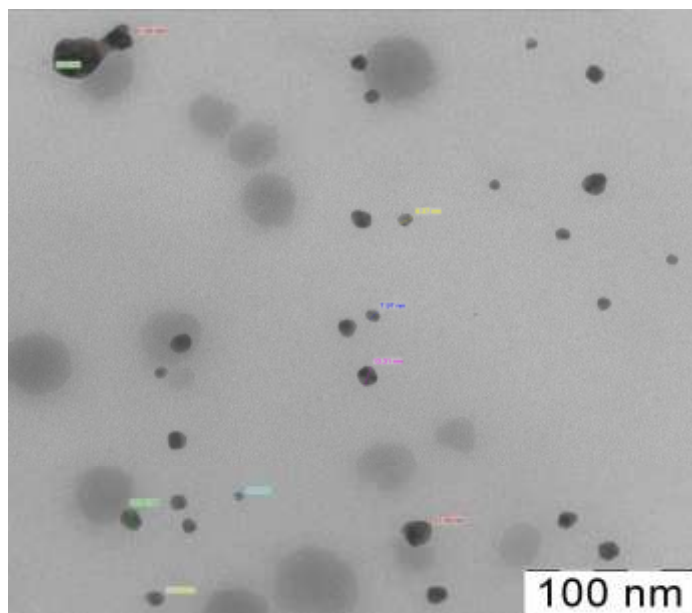


Рис.2. Типичная фотография (ПЭМ) наночастиц Ag(0) в матрице КВ.

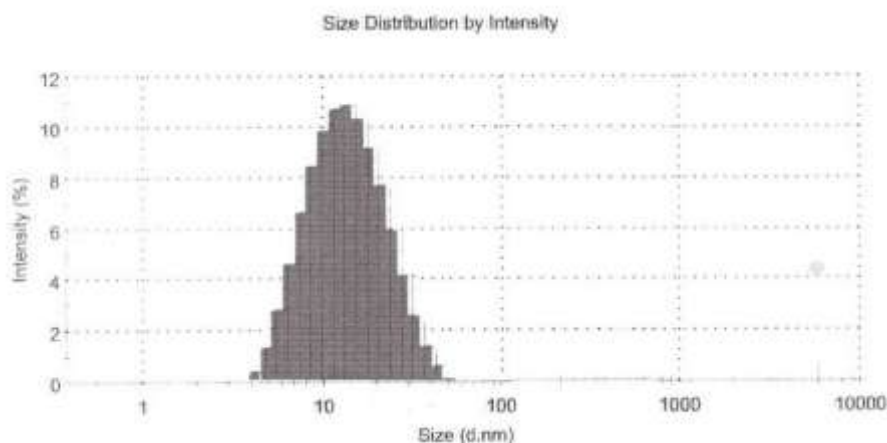


Рис.3. Гистограмма образцов нанокompозита Ag(0)/КВ.

Дисперсии Ag(0) в водном растворе КВ отличаются высокой монодисперсностью – определяемые диаметры частиц располагаются в диапазоне 15–60 нм с преобладанием – до 60–65% – частиц размером 10–30 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Благитко Е.М., Бурмистров В.А., Колесников А.П. и др. Серебро в медицине. Новосибирск: Наука-центр. 2004. 251 с.
2. Котельникова Н.Е., Демидов В.Н., Вегенер Г., Виндайзен Е. Механизм диффузионно-восстановительного взаимодействия микрокристаллической целлюлозы с ионами серебра. //ЖОХ. 2003. Т.73. Вып.3. С. 456–463.
3. Грищенко Л.А., Медведева С.А., Александрова Г.П. и др. Окислительно-восстановительные реакции арабиногалактана с ионами серебра и формирование композитов. //ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 7. С. 1159–1166.
4. Ахмедов И.Д., Мельникова Н.Е., Джафарова И.А. и др. Исследование процесса формирования наноразмерного золота в среде природных полисахаридов. //Kimya problemləri. 2010. №4. S. 688–694.
5. Huang H., Yang X. Synthesis of chitosan gold nanoparticles in the absence/presence of tripolyspate. //J. Am. Chem. Soc. 2004. V.3. P. 1203-1209
6. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. 671 с.

TƏBİİ POLİSAXARİD MÜHİTİNDƏ NANOÖLÇÜLÜ GÜMÜŞÜN FORMALAŞMA PROSESİ

İ.D.Əhmədov, N.Y.Melnikova, A.Z.Salahova, V.M.Əhmədov

Polisaxarid-matrisid albalı kamedindən ibarət nanoölçülü gümüş kompozitın sintezi həyata keçirilmişdir. Albalı kitrəsinin (AK) su məhlulunda nanoölçülü Ag(0) formalaşması prosesi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya mühitinin pH-nı, reagentlərin mol nisbətini və onların reaksiya mühitinə daxil edilmə üsulunu məqsədli dəyişdirməklə, nanohissəciklərin optiki və ölçü xüsusiyyətlərini tənzimləmək mümkündür. Hidrodinamiki işıqsəpələmə və nüfuzedici elektron spektroskopiyaya üsullarına əsasən AK makromolekulu tərəfindən stabilləşdirilən gümüş hissəciklərinin fəza formalaşması və morfologiyası öyrənilmişdir.

Açar sözlər: nanohissəcik, gümüş nanokompazit, polisaxarid.

NANOCOMPOSITES OF SILVER ON THE BASIS OF NATURAL POLYSACCHARIDES

I.D.Akhmedov, N.Y.Melnikova, A.Z.Salakhova, V.M.Akhmedov

A composite on the polymeric matrix gum of cherry (GC) containing nanodimensional Ag has been synthesized. The process of formation of nanoparticles of Ag(o) in water solution of GC has been studied. The possibility of regulation of optical, dimensional characteristics of nanoparticles under the directed change of the parameters of the process, such as pH of the reactionary medium, ratio of quantities of the reagents and the ways of their introducing into the reactionary system has been shown. Morphology spatial organization of the particles of silver stabilized by the molecules of GC and distribution of nanoparticles according to their sizes have been studied by the method of penetrating electron microscopy and hydrodynamical light scattering.

Keywords: nanoparticles, argentic nanocomposites, polysaccharides.

Поступила в редакцию 16.03.2012.