

УДК 544:546.59

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ЗОЛОТА НА ОСНОВЕ ДИАЛЬДЕГИДА ПЕКТОВОЙ КИСЛОТЫ

Серикова Л.В.

*Институт химии и фитотехнологий Национальной академии наук Кыргызской Республики,
Бишкек, e-mail: luda-0729@mail.ru*

Синтезированы нанокomпозиты с наночастицами золота на основе диальдегида пектовой кислоты. Диальдегид пектовой кислоты – специфический носитель, полученный путем модификации свекловичного пектина. Образцы новых multifункциональных нанокomпозитов с наночастицами золота исследованы методами УФ-, ИК-спектроскопии. Изучение ИК-спектров полученных препаратов нанокomпозитов показало, что при данных условиях синтеза диальдегид пектовой кислоты сохраняется без каких-либо значительных изменений, вследствие этого сохраняются большинство физико-химических свойств и биологическая активность. Рассмотрено влияние pH среды на процесс восстановления ионов Au⁺. Наиболее оптимальным для получения нанометаллической фазы оказался диапазон pH 10–11. Появление наночастиц золота подтверждается изменением цвета растворов. Путем использования метода сканирующей электронной микроскопии определены размеры частиц. Определено, что полученные нанокomпозиты золота содержат наночастицы сферической формы с узкодисперсными размерами. Полученные образцы нанокomпозита с наночастицами золота проявляли стабильность в течение длительного отрезка времени, так как в их спектрах поглощения отсутствуют какие-либо значимые изменения. Так, использование диальдегида пектовой кислоты как восстановителя позволяет получать наночастицы металлов, обладающие определенным химическим составом, размерами и формами, однородностью и стабильностью.

Ключевые слова: нанокomпозиты, наночастицы, золото, диальдегид пектовой кислоты

PREPARATION OF GOLD NANOCOMPOSITES BASED ON PECTIC ACID DIALDEHYDE

Serikova L.V.

*Institute of Chemistry and Phytotechnologies of the National Academy of Sciences
of the Kyrgyz Republic, Bishkek, e-mail: luda-0729@mail.ru*

Nanocomposites with gold nanoparticles based on pectic acid dialdehyde have been synthesized. Pectic acid dialdehyde is a specific carrier obtained by modifying beet pectin. Samples of new multifunctional nanocomposites with gold nanoparticles were studied by UV and IR spectroscopy. The study of IR spectra of the obtained nanobiocomposites shows that under these conditions of synthesis the pectic acid dialdehyde is preserved without any significant transformations; consequently, most of the physicochemical properties and biological activity are preserved as well. The influence of the pH of the medium on the reduction of Au⁺ ions is shown. The pH range of 10–11 turned out to be the most optimal for obtaining a nanometallic phase. The appearance of gold nanoparticles is confirmed by a change in the color of solutions. The particle sizes were determined using the scanning electron microscopy method. It is determined that the obtained gold nanocomposites contain spherical nanoparticles with narrowly dispersed sizes. Thus, the use of pectic acid dialdehyde as a reducing agent makes it possible to obtain metal nanoparticles with a certain chemical composition, sizes and shapes, uniformity and stability.

Keywords: nanocomposites, nanoparticles, gold, pectic acid dialdehyde

Наночастицы благородных и переходных металлов представляют огромный интерес для исследователей в современном мире. Также весьма актуальны в настоящее время получение и изучение металлосодержащих полисахаридных нанобиокomпозитов, что способствует созданию новых наноразмерных материалов, обладающих особой уникальностью и широким спектром действия, которые находят все большее практическое применение. В частности, наночастицы золота имеют большое распространение среди других металлических наночастиц из-за своих уникальных оптических и биологических свойств. Наночастицы золота хорошо поглощают и рассеивают свет, не обладают токсичностью, химически более стабильны, чем наночастицы других металлов, имеют способность к самосборке.

При получении наночастиц большей частью используются химические восстановители и стабилизирующие вещества, которые весьма токсичны и агрессивны. Их негативное влияние на окружающую среду и здоровье человека, а также часто их дороговизна сильно уменьшают привлекательность таких методов [1, 2]. Наиболее перспективным является направление нанохимии, связанное с синтезом наночастиц в полимерных матрицах, в частности в водных растворах природных полимеров. К таким веществам относятся пектин и его производные.

Поскольку пектиновые вещества – растительные полисахариды, можно предположить, что значительный потенциал в качестве наностабилизирующей матрицы будет иметь диальдегид пектовой кислоты, обладающий уникальным комплексом био-

логических свойств. И, как следствие, наноконкомпозиты золота на основе диальдегида пектовой кислоты также будут иметь ряд ценных биологических свойств, характерных для данного класса веществ: бактерицидные, кровоостанавливающие, иммуномоделирующие и др. [3].

Целью данной работы было изучение возможности использования диальдегида пектовой кислоты для синтеза и последующей стабилизации наночастиц золота.

Материалы и методы исследования

В качестве металлического прекурсора использовали HAuCl_4 , диальдегид пектовой кислоты, стандартизированные растворы гидроксида натрия, этанол.

Получение диальдегида пектовой кислоты. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, помещали 1 г пектовой кислоты и 0,3 г йодной кислоты в буферной смеси: 0,05М бура и 0,05М янтарной кислоты (рН 4,0). Смесь перемешивали в течение 10–15 часов при 25°C в темноте. Реакцию останавливали добавлением 5%-ного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Полученный продукт (диальдегид пектовой кислоты) осаждали из раствора холодным изопропиловым спиртом. Осадок отфильтровывали и промывали изопропиловым спиртом.

Синтез наноконкомпозита золота. К 8,0 мл 25%-ного раствора диальдегида пектовой

кислоты в дистиллированной воде приливали 2,0 мл водного раствора, содержащего 0,018–0,34 г (0,06–1,03 моль) HAuCl_4 , выдерживали 30 минут при комнатной температуре, добавляли 30% гидроксид натрия до рН 10 реакционной среды, раствор перемешивали при комнатной температуре 5–6 часов. Выделение и очистку конечного продукта проводили двукратным промыванием этанолом, сушку проводили в вакууме над CaCl_2 . Выход полученного наноконкомпозита золота составил 0,956 г, содержание в нем металла 2,3%.

Концентрация наночастиц $\text{Au}(0)$ определялась методом атомно-адсорбционной спектроскопии на спектрофотометре СФ-46 в области длин волн 250–800 нм.

ИК спектры снимали на спектрофотометре UR-10, полученные образцы прессовали вместе с KBr в таблетки.

Распределение наночастиц по размерам изучено методом сканирующей микроскопии.

Результаты исследования и их обсуждение

Специфическим окислителем гликольных группировок является йодная кислота. Периодатное окисление пектовой кислоты до диальдегида происходит по схеме 1.

Ионы золота восстанавливаются до нульвалентного состояния за счет альдегидных групп ДАПК (схема 2).

Схема 1

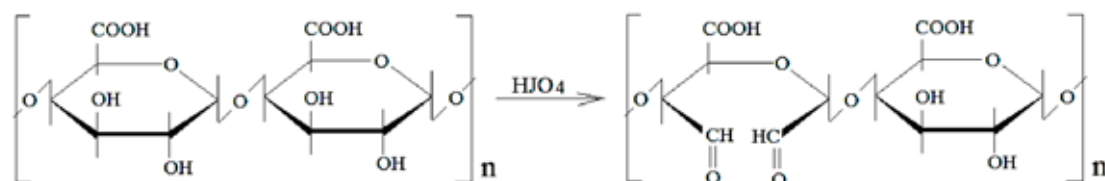
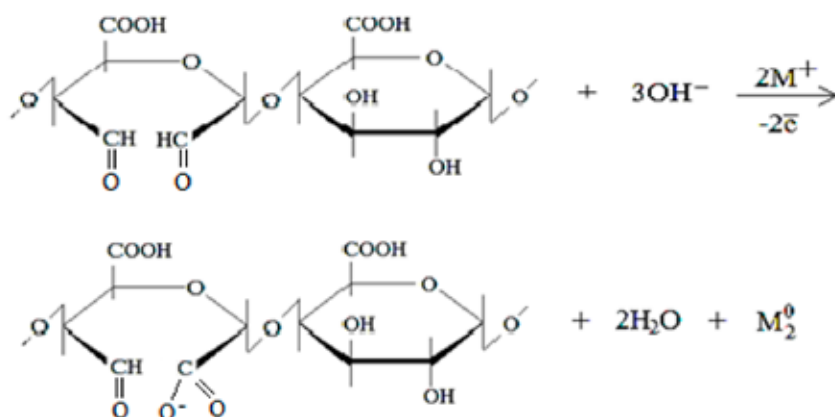


Схема 2



Au(III) начинает взаимодействовать с диальдегидом пектовой кислоты в кислой среде pH 2–4, о чем свидетельствовало окрашивание реакционной смеси сразу же после смешивания реагентов в растворе. При этом выход Au(0) в данных условиях невысок, а в растворе присутствует значительная часть непрореагировавших ионов. При pH > 5 наблюдался выход устойчивым нанокompозитом нульвалентного золота с пектовой кислотой, образовавшейся при восстановлении Au(III), которые были устойчивы длительное время при комнатной температуре.

Ионы золота вступают во взаимодействие с диальдегидом пектовой кислоты, при этом в зависимости от условий реакции образуются водорастворимые золото-содержащие соединения с различным содержанием металла в них. Количество металла может изменяться от 1 до 58%. Зависимость процесса от pH позволяет предположить для процесса взаимодействия диальдегида и ионов золота двухстадийный механизм, когда сначала происходит щелочная деструкция макромолекулы альдегида пектовой кислоты, а затем следует стадия восстановления металла с формированием наночастиц. Распад полисахарида в щелочной среде происходит путем постепенного отщепления моносахаридных звеньев, при этом образуются дополнительные альдегидные группы [4].

Полученные образцы соединений диальдегида пектовой кислоты и Au(0) имеют различное молекулярно-массовое распределение, характеризуются бимодальностью и появлением пика в области низких молекулярных масс (рис. 1).

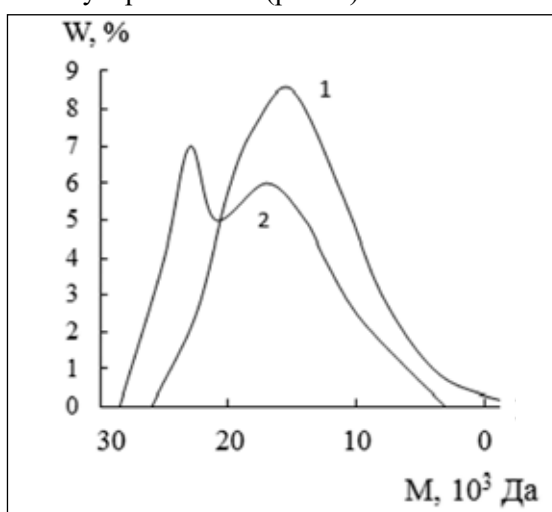


Рис. 1. Кривые молекулярно-массового распределения: 1 – диальдегид пектовой кислоты; 2 – диальдегид пектовой кислоты после окисления Au(III); W – массовая доля

Смещение данной полосы в область низких молекулярных масс может объясняться некоторой деструкцией макромолекулы пектовой кислоты при окислении ее до диальдегид производной.

При условиях pH 7–10 и комнатной температуре водорастворимые композиты Au(0)-ПК могут образовываться в широкой области соотношений Au(III)/ДАПК до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/1 г ДАПК и не имеют четкого предела по стабильности частиц (таблица). Содержание металла в составе полученных образцов варьируется от 1,0 до 16,2%.

Состав и выход нанокompозитов Au(0)-ПК в зависимости от соотношения Au(III)/ДАПК

№	Количество Au(III), ммоль на 1 г ДАПК	Содержание Au(0), %	Выход, %
1	0,06	1,0	95
2	0,15	2,6	88
3	0,27	4,5	88
4	0,68	11,3	91
5	1,0	16,2	98

На рисунке 2 представлены диаграммы распределения частиц по размерам, видно, что полученные нанокompозиты золота состоят в основном из наночастиц размерами 15–17 и 22–24 нм.

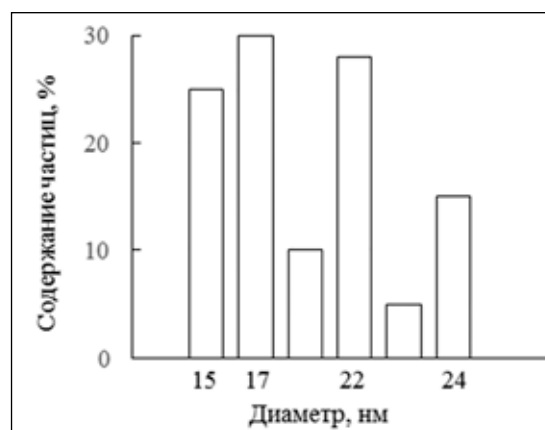


Рис. 2. Распределение частиц по размерам

Были изучены ИК-спектры синтезированных соединений. При процессе образования наноразмерных частиц Au(0) pH раствора является решающим фактором. При pH 5,0–9,5 раствор окрашивается в синий цвет, при 600–800 нм появляется широкая полоса поглощения (рис. 3).

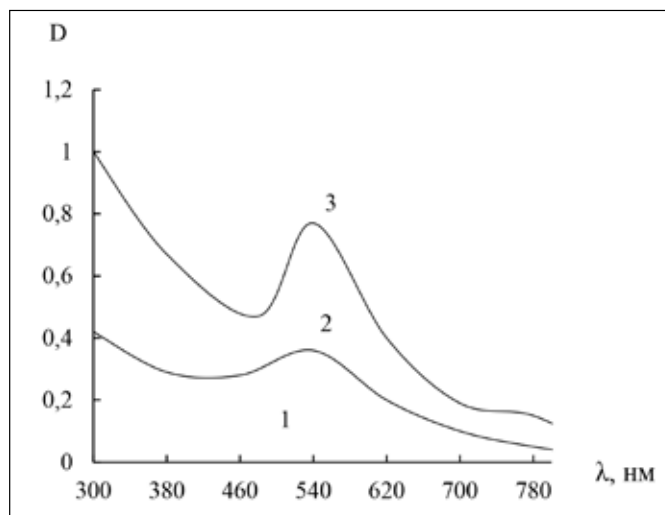


Рис. 3. Спектры поглощения нанокмпозитов золота на основе диальдегида пектовой кислоты, рН 1 – 5,0–8,9; 2 – 9,7; 3 – 9,8

Появление этой полосы свидетельствует об образовании глобул восстановленного металла, так как известно, что дисперсии Au(0), в которых расстояние между наночастицами значительно меньше их среднего диаметра, имеют синюю окраску. Полоса плазмонного поглощения, возникающая при рН > 9,7 свидетельствует об образовании устойчивых наночастиц. Положение полосы плазмонного поглощения зависит от характеристик индивидуальных частиц и диэлектрических свойств реакционной смеси. Параметры полосы плазмонного поглощения отражают степень распределения частиц по размерам. Поэтому наблюдаемые различия в ширине пика и интенсивности поглощения говорят о различиях в составе образующихся композитов. Кроме того, в видимой области спектра наблюдалась полоса поглощения с λ_{max} 540 нм. При дальнейшем повышении рН раствора наблюдался рост интенсивности максимума, что свидетельствует об увеличении числа частиц. Наиболее оптимальными условиями для получения наночастиц оказался диапазон рН 10–11, когда предельные значения оптической плотности при данных выбранных концентрациях достигались в течение 40 минут [5]. С увеличением размера наночастиц наблюдается заметное смещение полосы плазмонного поглощения в область длинных волн.

Заключение

Изучение оптических свойств растворов позволило подтвердить образование наночастиц Au(0) при окислительно-восста-

новительном взаимодействии диальдегида пектовой кислоты с ионами металла. Образование наночастиц золота в сильной степени зависит от рН раствора. Интенсивность и ширина плазмонного поглощения зависят от соотношений Au(III)/ДАПК. При увеличении соотношений реагентов реализуется процесс агрегации частиц, а значит, снижается их монодисперсность.

Таким образом, на основе диальдегида пектовой кислоты получены нанокмпозиты золота с равномерным распределением наночастиц по размерам. Пектовая кислота, которая образуется при восстановлении золота до нульвалентного состояния, служит стабилизирующей матрицей для наночастиц.

Список литературы

1. Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г. Методы химического синтеза коллоидного золота // Успехи химии. 2019. Т. 88, № 3. С. 229-247.
2. Саломатина Е.В., Смирнова Л.А., Мочалова А.Е., Кузьмичева Т.А., Грачева Т.А. Влияние природы полимера-стабилизатора на размерные характеристики наночастиц золота // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 2 (1). С. 107-112.
3. Серикова Л.В. Получение и характеристика нанокмпозита на основе пектина // Известия НАН КР. №4. Бишкек. 2017. С. 37-41.
4. Грищенко Л.А., Медведева С.А., Александрова Г.П., Феоктистова Л.П., Сапожников А.Н., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Окислительно-восстановительные реакции арабиногалактана с ионами серебра и формирование нанокмпозитов // ЖОХ. 2006. Т. 76, № 7. С. 1159-1165.
5. Оленин А.Ю. Химически модифицированные наночастицы золота и серебра в спектрофотметрическом анализе // Журнал аналитической химии. 2019. Т. 74. № 4. С. 254-278.