



ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА МЕДНО-ПЕКТИНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Серикова Л. В., Худайбергенова Э. М., Ли С. П., Жоробекова Ш. Ж.

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

Наночастицы различных металлов оказывают выраженное действие на микробные клетки, вызывая повреждения мембран, воздействуют на окислительные процессы, повреждая белки и ДНК. Наночастицы меди являются очень привлекательными материалами с точки зрения высокого потенциала применения в различных практических областях; включение металлов, обладающих улучшенной специфической поверхностью в наноразмерном состоянии, обеспечивает улучшение комплексообразующих свойств пектиновых материалов и, следовательно, повышает антимикробную и противораковую активность. Получение наночастиц меди представляет собой относительную сложность, поскольку они легко окисляются. Для получения медно-пектиновых наноконкомпозитов в настоящей работе был использован метод химического осаждения *in situ* или метод самосборки. Медно-пектиновые наноконкомпозиты были получены путем восстановления Cu(II) до Cu(0) с использованием гидразина и свеколовичного пектина. Состав и структура комплекса меди (II) с пектином были изучены с помощью элементного и рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и ЭПР-спектроскопии, термогравиметрического анализа и ДСК-термического анализа. В спектрах поглощения УФ/видимого света полученных наночастиц меди присутствует характерный пик поглощения, появление этого пика указывает на восстановление ионов меди до металлических наночастиц. Присутствие карбоксильных групп и метилового эфира оказывает определяющее влияние на физико-химические свойства этих соединений, главным образом в плане комплексообразования и образования геля.

Ключевые слова: пектин, наноконкомпозиты, наночастицы, медь, металлокомплексы

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COPPER-PECTIN NANOCOMPOSITES

Serikova L. V., Khudaibergenova E. M., Li S. P., Jorobekova Sh. J.

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

Nanoparticles of various metals have a pronounced effect on microbial cells, causing membrane damage and influencing oxidative processes, damaging proteins and DNA. Copper nanoparticles are highly attractive materials due to their high potential for application in various practical fields. The incorporation of metals with enhanced specific surface properties in the nanoscale state improves the complexing properties of pectin materials and, consequently, enhances antimicrobial and anticancer activity. The production of copper nanoparticles is relatively challenging because they are easily oxidized. In this study, copper-pectin nanocomposites were prepared using *in situ* chemical precipitation or self-assembly. Copper-pectin nanocomposites were obtained by reducing Cu(II) to Cu(0) using sugar beet pectin. The composition and structure of the copper (II) complex with pectin were studied using elemental and X-ray diffraction analysis, IR and EPR spectroscopy, thermogravimetric analysis, and differential scanning calorimetry (DSC) thermal analysis. The UV/visible light absorption spectra of the obtained copper nanoparticles show a characteristic absorption peak, the appearance of which indicates the reduction of copper ions to metallic nanoparticles. The presence of carboxyl groups and methyl ester has a decisive influence on the physicochemical properties of these compounds, primarily in terms of complexation and gel formation.

Keywords: pectin, nanocomposites, nanoparticles, copper, metal complexes

Введение

В последние годы особое внимание направлено на поиск новых путей синтеза, изучение физико-металлокомпозитных материалов [1; 2]. В качестве полимерного компонента этих композитов используют полисахариды, в частности пектины [3; 4]. Хорошая растворимость полисахаридов в воде является важным фактором для получения на их основе высокоэффективных биомедицинских препаратов [5; 6]. Установ-

лено, что комплексообразование пектинов с металлами повышает терапевтическую активность препаратов, снижает токсичность, усиливает иммунопотенцирующие свойства [7; 8].

Специфическими свойствами, которые открывают широкие возможности для создания и применения новых композиционных материалов в медицине, технике, сельском хозяйстве и других отраслях, обладают наночастицы меди [9].

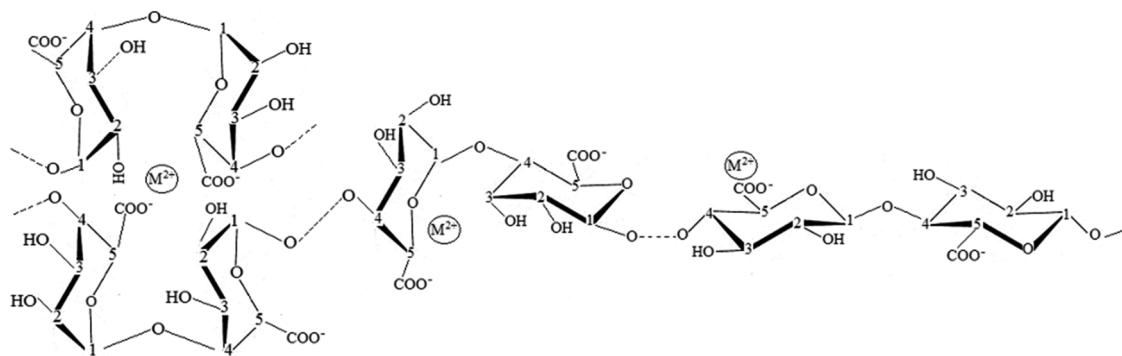


Рис. 1. Молекулярная структура полигалактуронатов металлов

Примечание: составлено авторами

Наночастицы меди могут быть получены на основе различных природных матриц и стабилизирующих агентов. Особенно важно, чтобы такие композиционные материалы сохраняли свою химическую и биологическую активность в течение длительного времени. Известно, что наночастицы меди обладают выраженными бактерицидными свойствами против различных типов организмов, такая антимикробная активность наночастиц по сравнению с солями меди обусловлена их уникальным свойством: большим соотношением площади поверхности к объему [10-12].

Кроме того, значительный интерес вызывает синтез металлических нульвалентных наночастиц в связи с их применением в различных областях, таких как оптика, электроника, магнитные материалы, катализ и биохимия [13; 14]. Размер и поверхностный заряд наночастиц определяют их взаимодействие с биологическими системами, включая абсорбцию, распределение, метаболизм и выведение [15].

В механизме гелеобразования при использовании пектина и его производных такие катионы, как ионы кальция, бария и меди, кооперативно взаимодействуют с блоками остатков G полигалактуроновой кислоты, образуя ионные поперечные связи между различными полимерными цепями. Последовательности полигалактуроната плотно упаковываются вместе с катионами, прочно координированными в полостях между цепями (рис. 1).

Цель настоящей работы – описание данных по получению двух образцов соединений меди с пектином: комплекс Cu-Пес (1) и комплекс пектина с частицами нульвалентной меди (Cu(0)/Пес-Н).

Материалы и методы исследования

Синтез комплекса Cu(II) с пектином. К 8,0 мл 25%-ного водного раствора пекто-

вой кислоты добавляли 10 мл водного раствора 0,01г $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Смесь перемешивали магнитной мешалкой при комнатной температуре в течение 0,5 ч. Затем добавляли 30% NaOH до достижения pH 10. Смесь перемешивали в течение 1 дня при 20°C, в результате чего образовывался синий осадок комплекса Cu(II)-пектин. Выход составил 60 мас.%. Содержание меди составляет 7,8%.

Протокол синтеза медно-пектиновых нанокомпозитов в присутствии гидразина. Систему нагревали до 90°C в течение 0,5 часа. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием при 12 000 об./мин. в вакууме. К комплексу Cu(II)-пектин по каплям добавляли 0,5% раствор NH_4OH для регулирования pH. Выпадение гидроксида меди (II) или оксидов меди не наблюдалось, поскольку pH был недостаточно высоким. После перемешивания раствора в течение 20 мин. при 40°C, при постоянном перемешивании добавляли концентрированный раствор N_2H_4 . Реакционную колбу помещали в водяную баню при 40°C на 30 минут, после чего частицы выдерживали в течение 2 часов при комнатной температуре.

Спектры поглощения ИК-спектроскопии регистрировались на ИК-спектрофотометре Specord 75 в диапазоне волновых чисел 200-4000 cm^{-1} с использованием образцов, приготовленных в виде таблеток KBr.

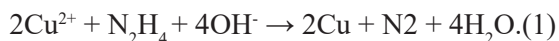
ЭПР-спектры регистрировались на спектрофотометре типа SE/X-2544 («Радиопан»). Измерения проводились в X-диапазоне на микрокристаллическом порошке при комнатной температуре с использованием DPPH в качестве стандарта.

Термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-сканирующий калориметрический (ДСК) анализы проводились на термоанализаторе (STA 409C Luxx), соединенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (NETZSCH, Германия), в атмосфере азота при скорости нагрева 5 °C/мин.

Рентгено-дифракционный (XRD) анализ порошка проводился на дифрактометре Philips PW 1050 с использованием излучения CuK_α (λ 1,54184 Å).

Результаты исследования и их обсуждение

Металлические наночастицы меди получали в результате окислительно-восстановительной реакции, приведенной в уравнении, в основных условиях:



В ИК-спектрах комплексов меди (II) с пектином наблюдались полосы при 3400 и 2930 cm^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям О-Н в полимерных соединениях и характерным колебаниям валентных колебаний С-Н, соответственно. Также наблюдались пики поглощения при 1425 и 1100 cm^{-1} вблизи области «отпечатков пальцев», которые представляют собой структурный фрагмент целлюлозы, присутствующей в спектре чистого пектина (рис. 2).

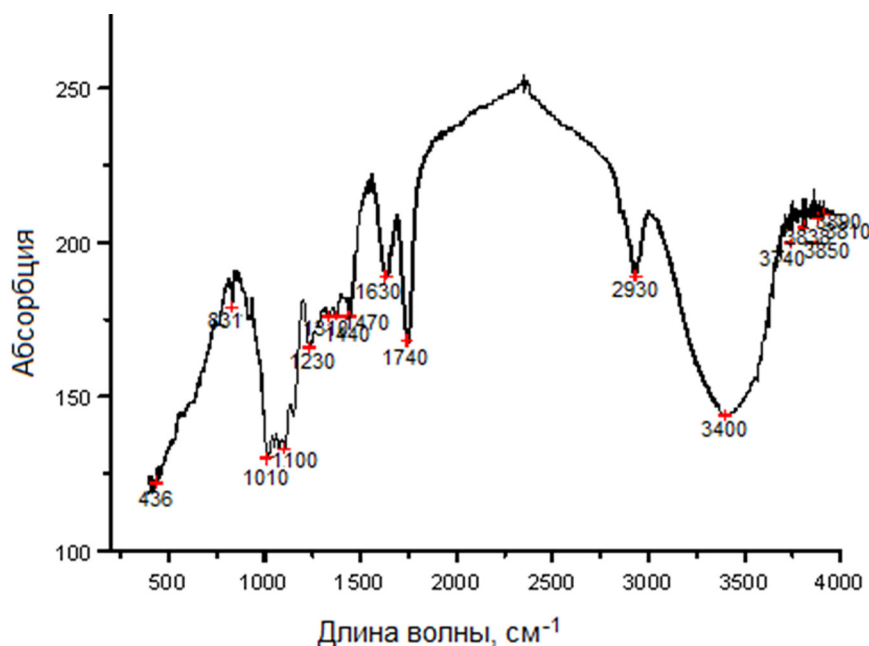


Рис. 2. ИК-спектр комплекса меди (II) с пектином
Примечание: составлено авторами по результатам данного исследования

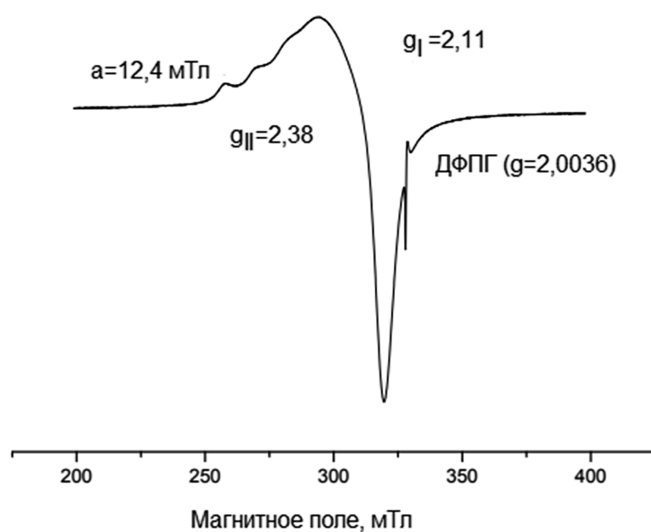


Рис. 3. Спектр ЭПР комплекса Cu(II) -пектин
Примечание: составлено авторами по результатам данного исследования

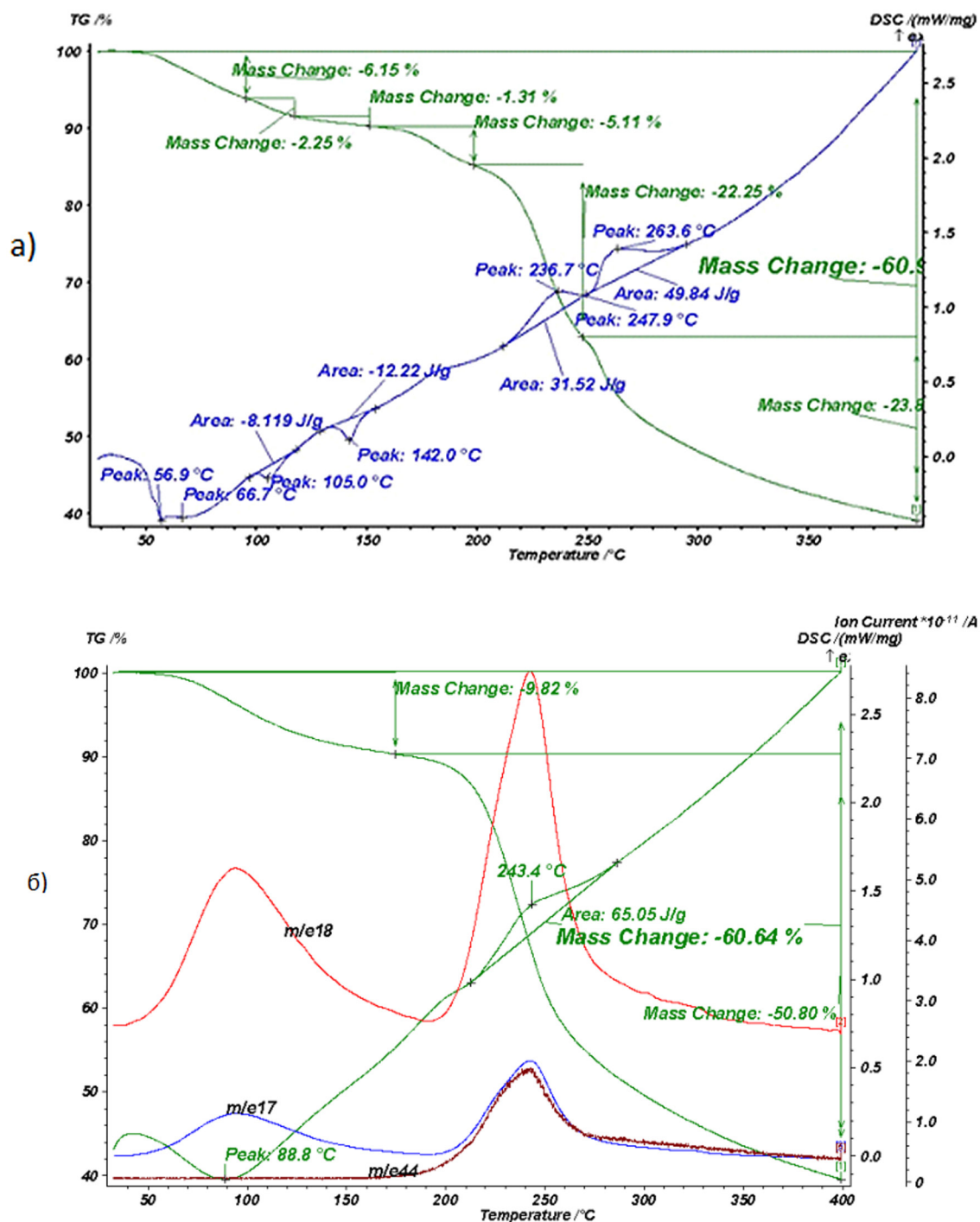


Рис. 4. Кривые ТГА-ДСК и масс-спектрометрии для пектина (а) и комплекса Cu(II)-пектин (б)
Примечание: составлено авторами по результатам данного исследования

Наблюдается сильный пик колебаний при 1740 см^{-1} , который представляет собой валентные колебания C=O метилового эфира и карбоновой кислоты в пектине, поскольку эти C=O и O-H (3400 см^{-1}) участвуют в связывании Cu^{2+} . В спектре также наблюдались симметричные и асим-

метричные валентные колебания групп COO^- , расположенные при $1440, 1630\text{ см}^{-1}$. Во всех природных пектинах некоторые карбоксильные группы находятся в форме метилового эфира. Для характеристики используемого пектина было определено общее количество карбоксильных групп (Kt),

количество свободных (K_{free}) и этерифицированных ($K_{methoxy}$) групп. Было установлено, что $K_t = 11,5$ мас.%, $K_{free} = 4,5$ мас.% и $K_{methoxy} = 7,8$ мас.%. Свободные карбоксильные группы составляют примерно 40% от общего количества. Пектин с высоким содержанием метоксильных групп. Такие пектины не так легко образуют гель в присутствии двухвалентных ионов из-за малого количества карбоксильных групп, которые необходимо связывать мостиками.

Спектроскопические исследования показали, что $Cu(II)$ образует внутрисферный комплекс с октаэдрическим окружением с двумя группами COO^- пектина в аксиальном положении, а остальные положения координированы молекулами воды. В нашем исследовании это подтверждается спектроскопией ЭПР (рис. 3). Спектр напоминает типичный сигнал ЭПР $Cu(II)$ со сверхтонкой структурой, возникающей из изолированных парамагнитных центров ($a=12,4$ мТл). Спектр показывает пики, соответствующие $g_1=2,38$. Также присутствует пик асимметричной производной, соответствующий $g^* = 2,11$ при более высоком поле, указывающий на удлинение вдоль оси z .

Среднее значение $1,22 \times 10^{-3}$ моль Cu на грамм пектина было получено из элементного анализа. Это значение в сочетании с концентрацией, найденной методом кислотно-щелочного титрования ($1,90 \times 10^{-3}$ моль COO^- на грамм пектина), указывает на то, что 1 моль $Cu(II)$ связан с двумя молями COO^- .

Результаты термогравиметрического и дифференциально-сканирующего калориметрического анализа комплекса $Cu(II)$ -пектин показаны на рисунке 4.

Кривая ТГ показывает, что комплекс $Cu(II)$ термически стабилен до $160^\circ C$. Потери массы 9,8% до этой температуры можно отнести к выделению воды при $T=95^\circ C$, что указано масс-спектрами (m/e 18). При более высокой температуре, помимо элиминации координированной воды примерно при $240^\circ C$ (второй пик в масс-спектрах), также наблюдаются органические потери с экзотермическим пиком при $243,4^\circ C$ (65,05 Дж/г) на кривой ДСК. За этим следует пиролиз карбоксилатного аниона, который соответствует потере массы диоксида углерода (m/e 44).

На рисунке 5 показаны типичные УФ-видимые спектры поглощения синтезированных пектин-медных наночастиц ($Cu-Pec$) и ($Cu(0)/Pec-H$), восстановленных гидразином. В спектрах поглощения медных наночастиц, полученных при восстановлении гидразином, присутствует пик поглощения в области $\lambda = 593$ нм. Этот пик поглощения относится к возбуждению плазмонного резонанса или межзонного перехода, что является характерным свойством металлической природы медных наночастиц. Появление этого пика поглощения указывает на восстановление ионов меди до медных наночастиц под воздействием гидразина. Следует также отметить, что при добавлении раствора гидразингидрата к реакционной смеси наблюдалось изменение цвета с синего на красновато-коричневый. При этом зеленоватый цвет, характерный для наночастиц оксидов меди (I) и меди (II), отсутствовал, что дополнительно указывает на то, что растворы содержали чистые наночастицы меди.

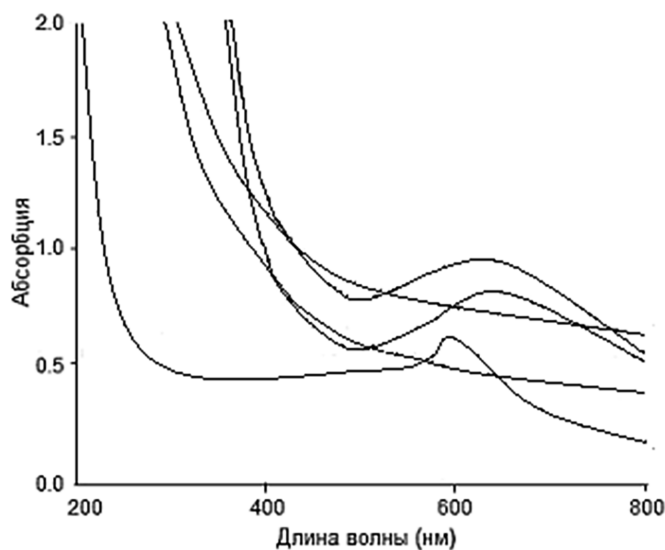


Рис. 5. Изменение спектра УФ-видимого-ИК-излучения при образовании нульвалентной меди путем восстановления ионов Cu^{2+} гидразином при $50^\circ C$

Примечание: составлено авторами по результатам данного исследования

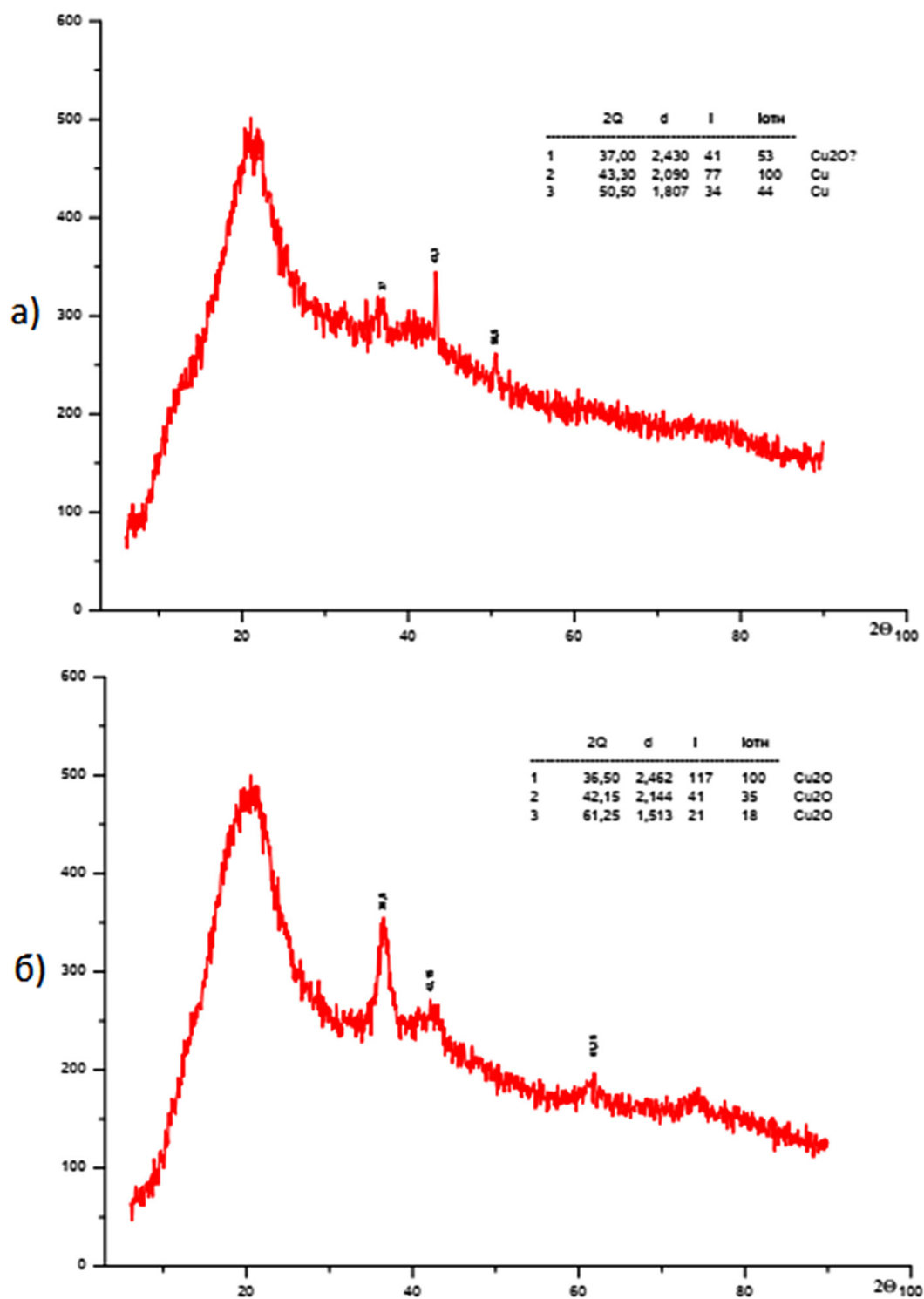


Рис. 6. Рентгенограммы дифракции (XRD) наночастиц меди, стабилизированных пектином:
 а) продукт, выделенный в вакууме; б) продукт, выделенный осаждением этанолом
 Примечание: составлено авторами по результатам данного исследования

На рентгенограмме (XRD) наночастиц меди (рис. 6), стабилизированных пектином и выделенных в вакууме, отсутствуют дифракционные пики, вызванные окисленными

атомами меди, а наночастицы, выделенные осаждением этанолом, характеризуются появлением дополнительных пиков, отвечающие наночастицам Cu_2O .

Заключение

Были синтезированы два образца медь-содержащих пектиновых композиций, включающая комплекс Cu(II) с пектином и композит нульвалентной меди с пектином. Композиты были охарактеризованы по составу и структуре с использованием различных методов анализа. Рентгенофазовое исследование нанокомпозитов Cu(0)/Пес(Н) показало, что включение металлов в полимерную структуру пектина вызывает изменения формы дифрактограмм. Межплоскостные расстояния линий на исследованных дифрактограммах нанокомпозитов указывают на нулевое валентное состояние металлов.

Список литературы

1. Maxwell E. G., Colquhoun I. J., Chau H. K., Hotchkiss A. T., Waldron K. W., Morris V. J., Belshaw N. J. Modified sugar beet pectin induces apoptosis of colon cancer cells via an interaction with the neutral sugar side-chains // *Carbohydrate Polymers*. 2016. Vol. 136. P. 923-929. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.09.063.
2. Fang T., Liu D. D., Ning H. M., Dan L., Sun J. Y., Huang X. J., Dong Y., Geng M. Y., Yun S. F., Yan J., Huang R. M. Modified citrus pectin inhibited bladder tumor growth through downregulation of galectin-3 // *Acta Pharmacol Sin*. 2018. № 39(12). P. 1885-1893. DOI: 10.1038/s41401-018-0004-z.
3. Mei X., Yi C., Huang G. Preparation methods and antioxidant activities of polysaccharides and their derivatives // *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 2017. Vol. 17. № 10. P. 863-868. DOI: 10.2174/1389557517666170116114657.
4. Wang R., Liang R., Dai T., Chen J., Shuai X., Liu C. Pectin-based adsorbents for heavy metal ions: A review // *Trends in Food Science & Technology*. 2019. Vol. 91. P. 319-329. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.07.033.
5. Hassan E. A., Abou Elseoud W. S., Abo-Elfadl M. T., Hassan M. L. New pectin derivatives with antimicrobial and emulsification properties via complexation with metal-terpyridines // *Carbohydrate Polymers*. 2021. Vol. 268. Article 118230. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118230.
6. Kudaibergenova I., Zhorobekova S., Sitnikova Y., Serikova L., Kylchykbaev A., Chakeyev I., Prokhorenko V., Duvvuri S. P., Meduri K. Ch., Vityala Y. Enhancing the efficacy of radiation therapy and chemotherapy in cancer treatment with modified citrus pectin and metformin // *Asian Journal of Pharmaceutics*. Jan-Mar 2024. Vol. 18 (1). P. 200-204. DOI: 10.22377/ajp.v18i01.5280.

nal of Pharmaceutics. Jan-Mar 2024. Vol. 18 (1). P. 200-204. DOI: 10.22377/ajp.v18i01.5280.

7. Kapoor S., Dharmesh S. M. Pectic Oligosaccharide from tomato exhibiting anticancer potential on a gastric cancer cell line: Structure-function relationship // *Carbohydrate Polymers*. 2017. Vol. 160. P. 52-61. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.12.046.
8. Ai L., Chung Y. C., Lin S. Y., Lee K. C., Lai P. F. H., Xia Y., Wang G., Cui S. W. Active pectin fragments of high in vitro antiproliferation activities toward human colon adenocarcinoma cells: Rhamnogalacturonan II // *Food Hydrocolloids*. 2018. Vol. 83. P. 239-245. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.05.017.
9. Liang X., Shi L., Zhang R., Zhang M. Pectin mediated green synthesis of CuO nanoparticles: evaluation of its cytotoxicity, antioxidant and anti-human cervical cancer properties // *Journal of Experimental Nanoscience*. 2022. Vol. 17. № 1. P. 315-325. DOI: 10.1080/17458080.2021.2013470/
10. Pei-jun Li., Jin-ye Liang., Dong-lin Su., Ying Huang, Jiang-juan Pan, Ming-fang Peng, Gao-yang Li, Yang Shan. Green and efficient biosynthesis of pectin-based copper nanoparticles and their antimicrobial activities // *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2020. Vol. 43. P. 2017-2026. DOI: 10.1007/s00449-020-02390-w.
11. Nguyen T. D., Nguyen H. T., Phung H. T. et al. Investigating the antifungal activity of the pectin-stabilized copper nanoparticles against *Fusarium solani* and *Rhizoctonia solani* // *Int. J. Environ. Sci. Technol*. 2025. Vol. 22. P. 1497-1510. DOI: 10.1007/s13762-024-05737-y.
12. Shahrzad Zirak Hassan Kiadeh, Azadeh Ghatee, Mehdi Farokhi, Jhamak Nourmohammadi, Addie Bahi, Frank K. Ko. Electrospun pectin/modified copper-based metal-organic framework (MOF) nanofibers as a drug delivery system // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. Vol. 173. P. 351-365. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.01.058.
13. Kenzheyeva A. M., Zharmagambetova A. K., Talgatov E. T., Zamanbekova A. T., Jumekeyeva A. I., Auyezkhanova A. S., Myltykbayeva Z. K., Koca A. Effect of Pectin and Copper Modification on the Performance of Pd/ZnO Catalyst in Liquid-Phase Hydrogenation and Photocatalytic Hydrogen Evolution. // *Molecules*. 2025. Vol. 30. Is. 18. 3806. DOI: 10.3390/molecules30183806.
14. Ismail N., Shameli K., Che W. N., Ali R. R. Effect of size and shape dependent of synthesized copper nanoparticle using natural honey // *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 808 (1). 012033. DOI: 10.1088/1757-899X/808/1/012033.
15. Самадун А. И., Таусарова Б. Р., Набиева Ж. С., Дарибаева Г. Т. Разработка антимикробных упаковочных материалов для пищевых продуктов на основе наночастиц меди // *Вестник КазУТБ*. 2024. Т. 3. № 24. DOI: 10.58805/kazutb.v.3.24-304.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest.

Финансирование: Авторы заявляют об отсутствии внешнего финансирования.

Financing: The research was performed without external funding.