

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ І МЕХАНІЗМУ УТВОРЕННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА В РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ Ag⁺-ЙОНІВ СИНТЕТИЧНИМИ ФУЛЬВАТАМИ

Бактерицидні та імуномодулюючі властивості наночастинок срібла добре відомі [1,2]. Однак, як було показано авторами [3], властивості срібних наночастинок приблизно однакового розміру дуже сильно залежать від природи зовнішньої стабілізуючої оболонки. У ролі відновників Ag⁺-йонів у синтезі таких систем використовуються різноманітні органічні та неорганічні речовини. Відомі, зокрема, спроби використовувати у ролі відновника природні гумінові речовини [4], оскільки їм також притаманна бактерицидна та бактериостатична дія і у комбінованого продукту можна очікувати синергетичного посилення цих властивостей. Однак використання речовин природного гумінового комплексу наштовхується на проблему стандартизації їх властивостей відповідно до вимог конкретних технологічних процесів. В даному дослідженні ми поставили задачу заміни природних фульвокислот їх синтетичними аналогами. Одним з давно відомих шляхів одержання синтетичних ФК є окиснювальна конденсація хінонів або фенолів. Автором [5] синтезовано і охарактеризовано велику кількість таких продуктів, попередниками яких були фенольні сполуки найрізноманітнішої будови. Було досліджено їх фізіологічну активність і показано, що більшості з них як і природним фульвокислотам, притаманна чітко виражена бактериостатична дія та здатність стимулювати регенеративні процеси у тканинах вищих організмів.

Нанодисперсне срібло сьогодні вводиться до складу багатьох полімерних та інших матеріалів, що застосовуються для виготовлення великої кількості виробів побутового та технічного призначення (корпуси мобільних телефонів, миючі засоби, спеціальні тканини, БАД-и тощо).

В нашій роботі як попередник синтетичних фульвокислот було використано природний барвник гематоксилін (7,11*b*-дигідро-*цис*-(+)-бенз(*b*)індено[1,2-*b*]піран-3,4,6*a*,9,10(6*H*)-пентол).

Одержання синтетичних фульватів. Синтез проводили в установці зображеній на рис 1. Гематоксилін моногідрат масою 3.203 г (10 ммоль), зважений у поліетиленовому бюксі, вмішували у колбу К'ельдаля місткістю 1 дм³. Обережно, по стінці, приливали розчин, що містить 3.2 г NaOH (80 ммоль) та дистильовану воду, до загального об'єму 100 см³. Повітря з системи витісняли слабким потоком чистого електролітичного кисню. Після герметизації апаратури вмикали механічне струшування колби-реактора, внаслідок якого відбувалось змішування реагентів, розчинення наважки гематоксиліну і розпочинався процес окиснення.

Процес вважали завершеним, коли споживання кисню знижувалося до рівня меншого за 0.01 моль O₂ з розрахунку на 1 моль гематоксиліну за одну годину. Після завершення окиснення реакційну суміш пропускали через колонку, заповнену катіонітом КУ-2-8 у Н-формі. Відбір елюату починали при появі коричневого забарвлення розчину, який витікає з колонки. Відбір елюату припиняли, як тільки його колір змінювався з темно-коричневого на світло-червоний. Об'єм одержаної при цьому фракції практично дорівнював об'єму введеної в колонку реакційної суміші.

Ми вважаємо, що саме ця фракція містить суміш синтетичних фульвокислот, так як при її підкисленні до рН < 2 не випадає осад високомолекулярних сполук.

Синтез срібного гідрозолу. Кінетика процесу утворення срібного гідрозолу вивчалася одночасно з проведенням його синтезу в установці, принципова схема якої наведена на рис. 2.

В реакційну посудину (1), оснащену мішалкою (2) вносили 24 мл дистильованої води, 5 мл розчину синтетичних фульвокислот з вмістом сухої речовини 0.1 г, і вмішували її у нагрітій до заданої температури термостат (5). Протягом всього синтезу температура підтримувалась сталою з точністю ± 0.5°C. Після

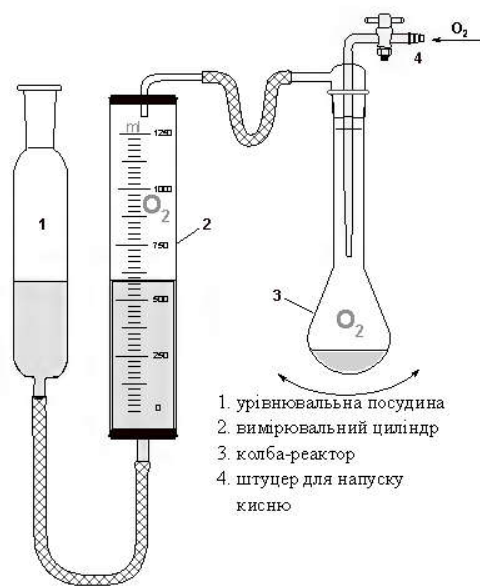


Рис. 1. Схема приладу для добування синтетичних фульватів

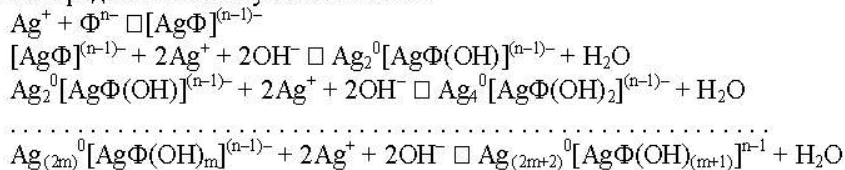
вмикання системи комп'ютерної реєстрації значень рН і окисно-відновного потенціалу срібного індикаторного електрода (7), у реакційну суміш за допомогою дозаторів (3, 4) вводили 15 мл 0.2 М розчину AgNO_3 та розрахований об'єм 1 М розчину NaOH . Електродом порівняння (8), як при вимірюванні рН за допомогою скляного електрода (6), так і активності Ag^+ -йонів, слугував аргентум-оксидний напівелемент. Внутрішній розчин цього напівелемента – 0,01 М NaOH на фоні 0,5 М розчину KNO_3 . Дані потенціометричних вимірювань у ході синтезу автоматично записувалися комп'ютером у текстовий файл. За одержаними даними будувалися кінетичні криві.

Частина введеного луку витрачається в реакції утворення аргентум (I) оксиду (мікрофаза), а частина на нейтралізацію синтетичних фульвокислот з утворенням фульват-аніонів. Реакційну суміш перемішували протягом двох годин, після чого проводили осадження дисперсної фази за одним із двох варіантів: взаємодія з йонами Cu^{2+} , або іншими багатозарядними метал-йонами; осадження шляхом заміни дисперсійного середовища (вода \square ацетон).

Кінетичні криві синтезу срібного гідрозолу наведено на рис. 3. Зростання потенціалу електрода на ділянці *ab* відповідає збільшенню рівноважної концентрації Ag^+ -йона внаслідок зміщення рівноваги дисоціації аргентум (I) оксиду через зниження концентрації OH^- -йонів у системі. Вони витрачаються у реакціях окиснення фенольних ядер йонами Ag^+ за типом реакції Елбса. Це веде до поступового розчинення мікрофази Ag_2O . Точка *b* кінетичних кривих відповідає повному розчиненню мікрофази. Відповідне значення потенціалу ми приймали за нуль відліку при будь-якій температурі.

На ділянці *bc* кінетичної кривої спостерігається лінійний спад потенціалу. Це може мати місце лише тоді, коли реакція проходить за першим кінетичним порядком за Ag^+ -йоном. На цій стадії, ймовірно, відбувається також агрегування первинних кластерів і формування частинок значно більшого розміру, кількість атомів у яких може відповідати одному з так званих «магічних» значень.

Першою стадією механізму, на нашу думку, може бути утворення Ag -фульватного комплексу за рахунок хелатування Ag^+ -йона *o*-розміщеними йонізованими гідроксигрупами, присутніми у молекулі компонента фульвокислотної суміші H_nF . Початковий негативний заряд цього компонента зменшується при цьому на одиницю. Подальше формування первинного металокластера можна представити наступною схемою:



Максимальне значення індексу *m* залежить від відновлюючої здатності конкретної молекули фульвокислоти. Логічно також припустити, що швидкість росту первинних кластерів буде більшою для тих з них, індекс *m* у яких більший. Через цю обставину саме ці кластери досягнуть межі зростання, обумовленої відновною здатністю органічної компоненти, кластери ж меншого розміру, навпаки, деградуватимуть, вивільняючи у середовище частково окиснені фульват-аніони і позитивно заряджені первинні кластери, які беруть участь у процесі подальшої нуклеації, формуючи позитивно заряджене ядро наночастинок.



Оскільки сумарний заряд аніонів $[\text{F}(\text{OH})_{(m+1)}]^{n-}$ більший від заряду ядра, вони за рахунок сил електростатичного притягання можуть покрити ядро суцільним шаром, надавши йому негативного заряду. Цей надлишковий негативний заряд і обумовлює агрегативну стійкість утвореної наносистеми.

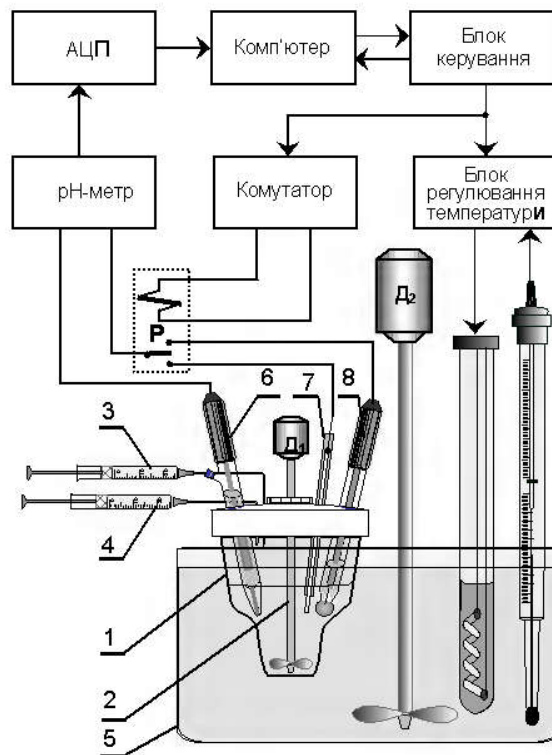


Рис. 2. Блок-схема установки для синтезу гідрозолу срібла

Полівалентні катіони (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+}), введені в систему реагують стехіометрично, переводячи в осад весь аргентум-фульватний комплекс.

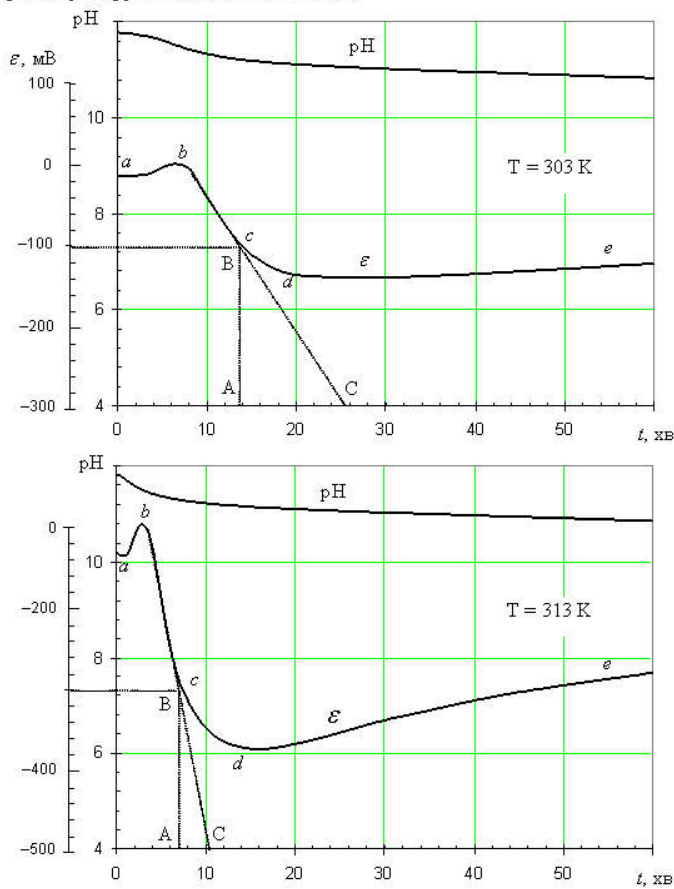


Рис. 3. Кінетичні криві у координатах $\text{pH}-t$ та $\epsilon-t$ при температурі 303 і 313 К

В останньому варіанті протийонами, які нейтралізують негативний заряд наночастинок є катіони лужного металу, що присутні в реакційній суміші. Катіоном-осаджувачем за першим способом в наших дослідках був Cu^{2+} -йон. Одержані осадки являють собою порошки чорно-зеленого кольору з металічним блиском. Продукт осадження катіоном Cu^{2+} нерозчинний у воді, але розчиняється у розчині амоніаку, а продукт виділений шляхом заміни розчинника (вода-ацетон) легко розчиняється у воді.

На ділянці *de* спостерігається деяке зростання потенціалу, яке в рамках запропонованого механізму не має поки-що розумної інтерпретації. Дані спостережень за системою, захищеною від контакту з повітрям, показують, що остаточна стабілізація pH та встановлення рівноважного окисно-відновного потенціалу відбувається протягом досить тривалого часу (порядку кількох десятків годин).

За кутовим коефіцієнтом нахилу кінетичних кривих до осі часу було також розраховано константи швидкості процесу при двох температурах та розраховано енергію активації процесу. Вона виявилася рівною 92.286 кДж/моль

Після завершення реакції одержаний розчин містить наночастинок срібла, про що свідчить поява у його видимому спектрі інтенсивної смуги поглинання при довжині хвилі 400 нм. Дана смуга характерна для золів з нанорозмірними частинками металічного срібла (3×8 нм) і її поява пояснюється резонансним поглинанням поверхневих плазмонів.

Для визначення розмірів срібних нанокристалів їх необхідно виділити в тверду фазу, що можна зробити одним з двох способів: хімічним осадженням при взаємодії з багатозарядними катіонами (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} та ін.) або шляхом заміни розчинника.

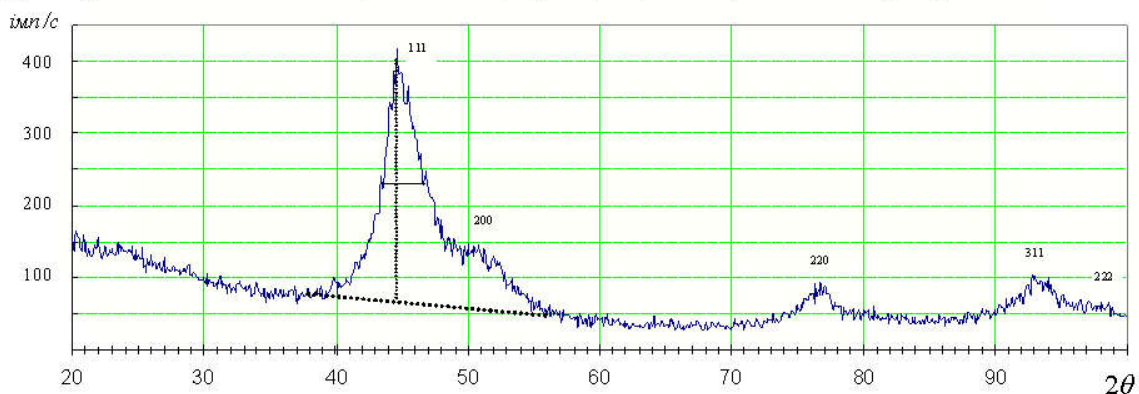


Рис. 4. Рентгенівська дифрактограма нанорозмірних кластерів Ag , одержаних шляхом заміни розчинника (вода-ацетон)

Розмір наночастинок в одержаних осадах визначали за розширенням ліній на рентгенівських дифрактограмах знятих за методом порошку. Дифрактограми знімали на рентгенівському гоніометрі ГУР-8, у якому використано схему фокусування променя $\square - 2\square$ (схема Брега-Брентано).

Оцінка розміру блоків когерентного розсіяння осаду проводилась за формулою Шеррера:

$$\beta_{1/2}(2\theta) = \frac{0,89 \lambda}{d \cdot \cos(\theta)}$$

де: $\beta_{1/2}$ – ширина дифракційної лінії на половині її висоти для кута 2θ , рад;
 λ – довжина хвилі застосованого рентгенівського випромінювання, Å;
 d – розмір кристаліту, Å;
 $\cos(\theta)$ – косинус кута при якому спостерігається даний дифракційний максимум.

Обчислення, проведене для довжини хвилі 1,79 Å (Co-анод), дало розмір кристаліту рівний 26,9 Å або 2,69 нм.

$$d_{(111)} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta} = \frac{0,89 \cdot 1,7902}{6,405 \cdot 10^{-2} \cdot \cos 22,4} = 26,9 \text{Å}$$

РЕЗЮМЕ

Одержано суміш продуктів окиснення гематоксиліну, які за властивостями є аналогами природних фульвокислот. Досліджено можливість використання цієї суміші як відновлюючого прекурсора у синтезі наночастинок срібла у реакції відновлення Ag^+ -йонів. На основі потенціометричного вивчення кінетики процесу, запропоновано механізм цієї реакції. Розмір частинок срібла в наносистемі оцінено на основі аналізу рентгенівської дифрактограми за формулою Шеррера. Середній розмір блоку когерентного розсіяння, за даними рентгенівської дифракції дорівнює 2,69 нм.

РЕЗЮМЕ

Получена смесь продуктов окисления гематоксилина, которые по свойствам являются аналогами природных фульвокислот. Исследована возможность использования этой смеси как восстанавливающего прекурсора для синтеза наночастиц серебра в реакции восстановления Ag^+ -ионов. На основе потенциометрического изучения кинетики процесса, предложен механизм этой реакции. Размер частиц серебра в наносистеме оценен на основе анализа рентгеновской дифрактограммы по формуле Шеррера. Средний размер блока когерентного рассеивания, по данным рентгеновской дифракции, равняется 2,69 нм.

SUMMARY

The mix of oxidation hematoxylin products which are analogues of natural fulvic acid according to their properties is obtained. Possibility of mix usage as a reducing precursor for silver nanoparticles synthesis in reaction Ag^+ -ions reduction is investigated. The mechanism of this reaction is proposed on the basis of potentiometric studying of kinetics process. The silver particles size in nanosystem is estimated on the basis of X-ray diffraction analysis for Sherrer formula. The average size of cogherent scattering block is 2.69 nanometers according to X-ray diffraction.

ЛІТЕРАТУРА

1. Баранова Е.К., Мулюкин А. Л., Козлова А. Н. и др. Взаимодействие ионов и кластеров серебра в водных и водно-органических растворах с клетками *Candida utilis* и *Saccharomyces cerevisiae* // Наукоемкие технологии. - 2005. - №5. - С. 103-108.
2. E. J. Rentz Viral Pathogens and Severe Acute Respiratory Syndrome: Oligodynamic Ag^+ for Direct Immune Intervention // Journal of Nutritional & Environmental Medicine. - 2003. - V.13(2). - P. 109-118.
3. Elechiguerra J. L., Burt J. L., Morones J. R., et al. Interaction of silver nanoparticles with HIV1 // Journal of Nanobiotechnology. - 2005. - N3. - P.6.
4. Pat.US №6478946, Int.Cl⁶ C25C 001/00; A01N 025/00. Method of Producing Fulvic, Humic, and Ulmic Acid for Use as an Electrolyte in Producing Ionized Bactereacides from Precious Metals and Organic Acids / Westwood, Kenneth D.; Fil.D. 07.03.2001. - Publ.D. 12.11.2002.
5. Pat.US №5945446, Int.Cl⁶ A61K31/35; A01N 35/78. Process for Preparing Synthetic Soil-Extract Materials and Medicaments Based Thereon / Richard J. Laub; Fil.D. 10.02.1997. - Publ.D. 31.08.1999.

Поступило до редакції 05.12.2007 р.