

УДК 547.34

**НАНОБИОКОМПОЗИТЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
НА ОСНОВЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА: ПОЛУЧЕНИЕ И СТРОЕНИЕ**

© 2007 Б.Г. Сухов¹, Г.П. Александрова^{1*}, Л.А. Грищенко¹, Л.П. Феоктистова²,
А.Н. Сапожников², О.А. Пройдакова², А.В. Тьков³, С.А. Медведева¹, Б.А. Трофимов¹

¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

²Иркутский институт геохимии СО РАН

³Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск

Статья поступила 21 декабря 2006 г.

Простым универсальным методом синтезированы водорастворимые наночастицы благородных металлов с использованием гемицеллюлозы арабиногалактана как восстанавливающего и стабилизирующего агента. Полученные неорганно-органические нанобиокомпозиаты охарактеризованы с помощью методов электронной спектроскопии, рентгенографического анализа и сканирующей электронной микроскопии. Определены размеры блоков когерентного рассеяния металлической фазы полученных нанокмпозиатов и показано, что морфология их поверхности и размер гранул определяется типом наноразмерного металла.

Ключевые слова: нанобиокомпозиаты, арабиногалактан, серебро, золото, платина, палладий, рентгенографический анализ, электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых материалов на основе самоорганизованных наноструктурированных композиций является одной из фундаментальных проблем современного материаловедения [1]. Изучение закономерностей формирования наночастиц, исследование их специфических свойств, обусловленных размерными эффектами, служит источником получения принципиальной информации о наноразмерном состоянии вещества [2].

В литературе последних лет наблюдается лавинообразный рост публикаций, посвященных наноматериалам, в том числе исчерпывающие монографии и обзоры [1–8], где, в частности, особое внимание уделяется наноразмерным частицам металлов в силу их необычных свойств: магнитных, оптических, каталитических, биологической активности и др.

Металлополимерные нанокмпозиаты представляют собой особую группу гибридных композиционных материалов, в которых полимерная наностабилизирующая матрица играет значительную роль в формировании их агрегатной структуры [1]. При этом одной из важнейших задач является синтез стабильных ультрадисперсных частиц заданного размера, в течение длительного времени сохраняющих свою стабильность [2, 3].

Целью настоящей работы явилось создание и исследование физико-химических характеристик нанобиокомпозиатов благородных металлов, стабилизированных арабиногалактаном (гемицеллюлозой лиственницы сибирской).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокмпозиаты благородных металлов были получены взаимодействием металлического прекурсора с арабиногалактаном в водной среде.

* E-mail: alexa@irioch.irk.ru

Арабиногалактан выделен нами из древесины лиственницы сибирской *Larix sibirica* и охарактеризован ранее [9—11].

Синтез нанокompозита серебра. К 5,0 мл водного раствора с содержанием 0,176 г AgNO_3 приливали 4,0 мл 25%-го раствора арабиногалактана в дистиллированной воде при интенсивном перемешивании при комнатной температуре, добавляли 30 % гидроксид натрия до pH 11 и полученный раствор нагревали до 90 °С в течение 30 мин. Выделение и очистку продукта проводили осаждением этанолом. Выход полученного нанокompозита составил 1,050 г, содержание в нем серебра 9,7 %.

Синтез нанокompозита палладия проводили по вышеизложенной методике с использованием в качестве прекурсора 0,078 г PdCl_2 . Выход полученного нанокompозита составил 0,978 г, содержание в нем палладия 4,1 %.

Синтез нанокompозита золота проводили по вышеизложенной методике с использованием в качестве прекурсора 0,056 г HAuCl_4 . Выход полученного нанокompозита составил 0,948 г, содержание в нем золота 2,8 %.

Синтез нанокompозита платины проводили по вышеизложенной методике с использованием в качестве прекурсора 0,185 г $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выход полученного нанокompозита составил 0,976 г, содержание в нем платины 2,6 %.

Содержание металлов в нанокompозитах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре Analyst 200 фирмы Perkin-Elmer.

Спектры в УФ и видимой области записаны на спектрофотометре СФ-26. ИК спектры снимали на спектрофотометре UR-10.

Рентгеновское исследование проводили на дифрактометре ДРОН-3.0, Cu -излучение (Ni-фильтр), с записью на диаграммную ленту.

Микрофотографии получены с использованием сканирующего электронного микроскопа SEM 525M фирмы PHILIPS.

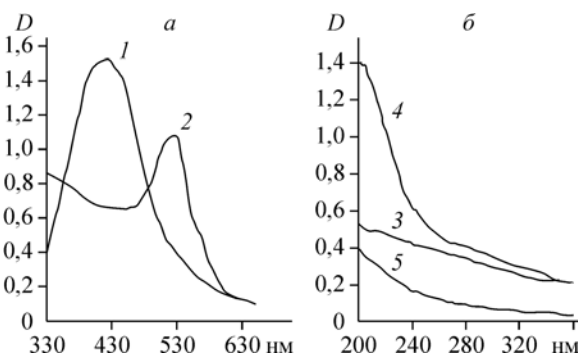
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами создан и развивается новый подход к синтезу гибридных наноразмерных материалов на основе уникальной стабилизирующей полимерной матрицы — водорастворимого биологически активного природного полисахарида арабиногалактана [9]. Этот подход основывается на специфической адсорбции из водного раствора макромолекул полисахарида на поверхности растущего (в результате стимулированной агрегации) неорганического ядра, что обеспечивает самоорганизацию получаемых гибридных наноструктур, включая регуляцию их размерности [10]. В развитии данного направления исследований получены неорганно-органические нанобиокompозиты, содержащие благородные металлы — золото, палладий, платину и серебро.

Особенностью создания новых нанокompозитов является перевод исходного металлического прекурсора из ионизированной окисленной формы в нульвалентное состояние путем взаимодействия водного раствора арабиногалактана в щелочной среде с ионами благородных металлов (серебра, золота, палладия, платины). Очевидно, восстановление металлов происходит за счет способных к окислению альдегидных и спиртовых групп полисахарида [11]. Полученные таким образом образцы нанокompозитов обладают длительной агрегативной устойчивостью в растворе и могут быть выделены в сухом порошкообразном виде, сохраняя при этом способность к повторному растворению, что весьма важно для их дальнейшего практического использования.

Нанокompозиты золота и серебра в видимой области имеют интенсивный максимум поглощения при длине волны 524 и 410 нм соответственно (рис. 1), что свидетельствует о существовании золота и серебра в этих нанокompозитах в нульвалентном металлическом состоянии [1, 12]. Указанные максимумы поглощения в спектрах металлокомпозитов обусловлены коллективным возбуждением электронов проводимости металла (плазмонный резонанс) [2], что может представлять интерес при создании водорастворимых высокоэффективных нелинейно-оптических материалов [1]. Наличие в синтезированных палладий- и платиносодержащих нанокompозитах нульвалентных металлов также подтверждено характером УФ спектров произ-

Рис. 1 (а, б). Электронные спектры поглощения наночастиц серебра (1, $c = 0,36 \cdot 10^{-4}$ моль/л), золота (2, $c = 0,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л), палладия (3, $c = 0,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и платины (4, $c = 0,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), стабилизированных арабиногалактаном, исходный арабиногалактан (5, $c = 0,08\%$)



водных, которые в данных случаях представляют собой широкую полосу в области 200—330 нм, плавно ниспадающую в длинноволновую область. В отличие от спектров нанокмпозитов золота и серебра, у этих наноматериалов отсутствует индивидуальная полоса поглощения плазмонов, что можно рассматривать как следствие менее выраженного свободного состояния электронов [12]. Исследование ИК спектров всех полученных нанобиокомпозиов показывает, что найденные условия синтеза дают возможность сохранить полимерную матрицу арабиногалактана без кардинальных трансформаций, что позволяет надеяться на сохранение большинства ее физико-химических свойств и биологической активности.

Структура "наноразмерное ядро металла — арабиногалактановая оболочка" установлена сопоставлением результатов рентгенографического анализа и сканирующей электронной микроскопии. Первым методом при этом детектировали фазовый состав и ориентировочно оценивали размер образовавшихся металлических частиц наноразмерного ядра в предположении равенства его области когерентного рассеяния (ОКР), вторым — размер окружающей биополимерной оболочки. Идентификация металлов в нульвалентном состоянии выполнена на основании данных дифрактограмм, на которых четко дифференцируются рефлексы металлической составляющей и аморфное гало арабиногалактана.

Рентгенографическое исследование препаратов проводили в два этапа. Сначала снимали дифрактограммы препарата в интервале углов 5—65° 2θ со скоростью 1 град./мин, по которым определяли фазовый состав образца. Затем к препарату добавляли внутренний стандарт (Si, $a = 5,4305 \text{ \AA}$ при 18 °С) и со скоростью 0,5 град./мин снимали интервал углов 2θ от 35 до 50°, в котором находятся линии 111 и 200 исследуемых металлов и линия 220 кремния. Интервал снимали три раза, при этом, чтобы уменьшить влияние возможной неоднородности препарата, образец каждый раз готовили заново. Параметр a рассчитывали по линии 111, так как она имеет самую большую интенсивность. Положение максимума дифракционной линии определяли на половине высоты по точкам пересечения линии профиля отражения с линией параллельной линии фона; за положение максимума принимали середину отрезка, соединяющего эти точки. Значение параметра a усредняли по трем измерениям, погрешность рассчитывали среднеарифметическую $(\sum |a_{cp} - a_i|)/n$. Размеры ОКР определяли по формуле Селякова—Шеррера, $L = 0,94\lambda/(\Delta 2\theta \cos\theta)$ [13, 14]. Коэффициент 0,94 выбран потому, что Ag, Au, Pt и Pd относятся к кубической сингонии. Поправку на приборное уширение не вводили, потому что она существенно меньше величины случайной погрешности измерений. В таблице приведены значения параметра решетки a , размер кажущихся областей когерентного рассеяния L , усредненные по трем измерениям.

Параметры элементарной ячейки и средние размеры областей когерентного рассеяния наночастиц благородных металлов, стабилизированных арабиногалактаном

№	Металл композита	Содержание, вес. %	Параметр ячейки $a_{\text{экср}}$, нм	Параметр ячейки $a_{\text{станд}}$, нм (№ карточки PDF)	Полуширина линии 111, град.	L , нм
1	Серебро	9,7	0,4079(5)	0,40862 (4-0783)	1,5(1)	6,2(2)
2	Палладий	4,1	0,3919(8)	0,38808 (5-0681)	1,9(1)	4,8(2)
3	Золото	2,8	0,4062(5)	0,40786 (4-0784)	1,7(1)	5,2(2)
4	Платина	2,6	0,3923(5)	0,39231 (4-0802)	1,6(1)	5,6(2)

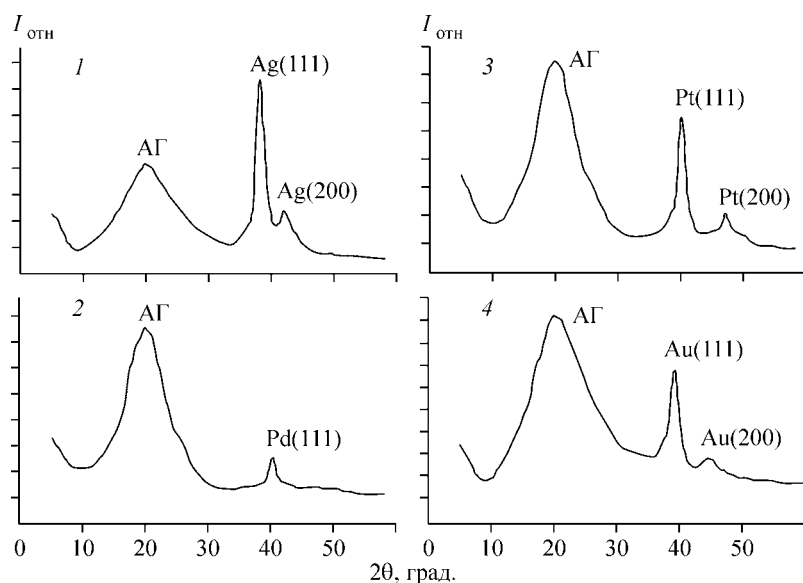


Рис. 2 (1, 2, 3, 4). Фрагменты дифрактограмм наноконкомпозитов серебра (1), палладия (2), платины (3) и золота (4)

Введение металлов в макромолекулярную структуру арабиногалактана приводит к изменению вида дифрактограммы (рис. 2). Так, при введении серебра на фоне широкого отражения от арабиногалактана в интервале углов от 32 до $65^\circ 2\theta$ ($\text{CuK}\alpha$) наблюдали дополнительные линии, характерные для серебра (см. рис. 2, 1), при этом максимум интенсивности отражения от арабиногалактана оставался на том же месте, при $d = 4,4 \text{ \AA}$. Для других исследованных металлов прослеживалась аналогичная картина (см. рис. 2). Отсутствие дифракционных линий исходных прекурсоров в ионной форме подтверждает полноту их восстановления. Межплоскостные расстояния линий на дифрактограммах исследованных композитов указывают на нульвалентное состояние металлов в образцах 1—4, которое также подтверждается приведенными выше данными спектров электронного поглощения. Рассчитанные нами параметры ячейки металлов несколько отличаются от приведенных в картотеке PDF (см. таблицу), что можно объяснить существованием металлов в изученных композитах в наносостоянии или же неточностью расчета параметров, вызванной недостаточной статистикой выполненных измерений.

Для полученных образцов наноконкомпозитов методом внутреннего стандарта определено значение параметров решетки a (см. таблицу) и средние размеры блоков когерентного рассеяния частиц металлической фазы L , что также является важнейшей характеристикой металлической фазы наноразмерного ядра.

Таким образом, наноконкомпозиты на основе благородных металлов и арабиногалактана формируются в виде нульвалентных металлических частиц со средними размерами кристаллитов металлической фазы для серебра и платины $5,6$ — $6,2$ нм, для палладия и золота $4,8$ — $5,2$ нм, что позволяет отнести все полученные металлопроизводные арабиногалактана к классу нанобиоконкомпозитов.

Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности нанобиоконкомпозитов благородных металлов, определена форма частиц и размер окружающей биополимерной оболочки. На электронных микрофотографиях поверхность наноконкомпозитов представлена гранулами различной формы. Образовавшиеся гранулы композитов имеют форму, подобную глобулам макромолекул арабиногалактана с размерами $0,17$ — $0,25$ мкм. Размеры и форма гранул, образующихся при стабилизации наночастиц, зависят от типа металла, включаемого в процесс. Для гранул серебросодержащего наноконкомпозита (рис. 3), образовавшего свернутые структуры, определены размеры отдельных частиц, которые варьируют в интервале $0,42$ — $0,50$ мкм. Отметим, что на рис. 3 четко различается слоистая структура агломератов, состоящих из агрегированных и одиночных гранул. У большинства этих структурных образований форма приближается к овальной с соотношением диаметров примерно $1:1,5$. Микрофотография позволяет оценить дисперсность образца: доля гранул, имеющих размеры менее

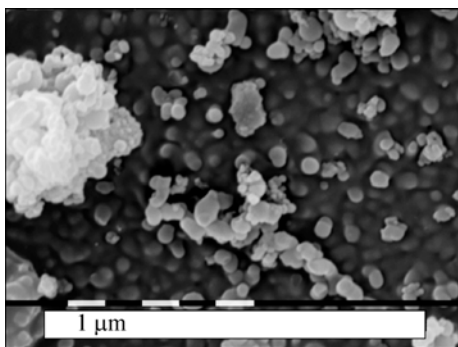


Рис. 3. Микрофотография слоистой структуры сереброарабиногалактана, представленной агрегированными и одиночными гранулами (увеличение 10 000)

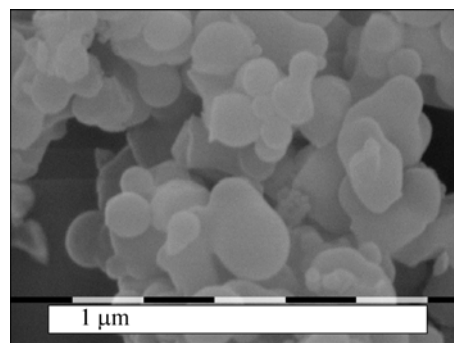


Рис. 4. Микрофотография структуры композита палладийарабиногалактана (увеличение 20 000)

0,50 мкм, составляет 80 %, доля частиц крупнее 0,50 мкм составляет примерно 8 %. Нанокompозит палладия, представленный на микрофотографии (рис. 4), образован частицами 0,55—0,62 мкм, превосходящими по размеру частицы серебросодержащего нанокompозита. Преимущественная форма гранул близка к форме шестиугольника или неправильной окружности. Доля кристаллитов палладия, покрытых арабиногалактановой матрицей, с общими размерами 0,50—0,60 мкм составляет около 80 %, гранулы крупнее 0,65 мкм составляют всего 4—5 %, т.е. как серебро-, так и палладийсодержащие нанокompозиты имеют узкое распределение дисперсности.

На основе сопоставления результатов сканирующей электронной микроскопии и рентгенографического анализа можно предположить следующую структуру нанокompозитов благородных металлов, защищенных арабиногалактаном, — это гранула (микросфероид) с общими размерами 0,4—0,7 мкм, состоящая из биополимерной арабиногалактановой оболочки, покрывающей наноразмерные ядра нульвалентного металла.

Таким образом, в условиях эксперимента арабиногалактан выступает одновременно в качестве наностабилизирующей дисперсионной среды и восстановителя благородных металлов, исключая тем самым использование дополнительных дорогих и небезопасных восстановителей, а также неизбежное загрязнение ими целевых нанокompозитов. Водорастворимый биополимерный восстановитель, он же и стабилизатор, равномерно распределен по всему объему раствора, что позволяет избежать локальных пересыщений, приводящих к образованию более крупных агломератов. Арабиногалактан прозрачен в ультрафиолетовой и видимой области спектра, что позволяет применять для исследования образующихся наночастиц спектроскопию электронного поглощения. Очевидно, что этот способ получения может быть универсальным для направленного синтеза агрегативно высокоустойчивых наночастиц других металлов, чьи потенциалы восстановления катионов сравнимы с используемыми в данной работе металлами. Важнейшими свойствами нанокompозитов, придаваемыми биогенной матрицей, являются водорастворимость, потенциальная биосовместимость и пролонгированность биологического действия [11], что крайне необходимо при создании новых многофункциональных материалов медицинского назначения [3]. Сочетание в одном объекте водорастворимой оптически активной матрицы и наноразмерного ядра переходного металла делает перспективным их применение в качестве водорастворимых энантиоселективных нанореакторов многих каталитических процессов.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в рамках нового общего подхода к созданию гибридных наноразмерных материалов на основе арабиногалактана созданы водорастворимые высокоустойчивые металлополисахаридные нанокompозиты благородных металлов, имеющие большой потенциал применения в качестве новых перспективных многоцелевых наноразмерных материалов для науки

и техники. Применение метода рентгенографического анализа позволило охарактеризовать параметры металлической фазы полученных гибридных неорганико-органических нанобиокмозитов и оценить их размеры, отнеся их к классу нанокомозитов. С помощью сканирующей электронной микроскопии охарактеризована морфология поверхности металлополисахаридных комозитов, определены размеры частиц и распределение полидисперсности. Установлено, что морфология поверхности (форма гранул) нанокомозитов определяется типом наноразмерного металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ РАН (проект 4.4.1) и интеграционных проектов СО РАН 146 и 150.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003.
3. Роко М.К., Уильямс Р.С., Аливисатос П. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. – М.: Мир, 2002.
4. Мелихов И.В. // Вестник РАН. – 2002. – 72, № 10. – С. 900 – 909.
5. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. // Успехи химии. – 2004. – 73, № 9. – С. 974 – 998.
6. Katz E., Willner I. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – 43. – P. 6042 – 6108.
7. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // Успехи химии. – 2004. – 73, № 5. – С. 542 – 558.
8. Rao S.N.R., Muller A., Cheetham A.K. The Chemistry of Nanomaterials. – Darmstadt: WILEY-VCH GmbH & Co.KGaA, 2004.
9. Медведева С.А., Александрова Г.П., Дубровина В.И. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – № 7. – С. 45 – 49.
10. Трофимов Б.А., Сухов Б.Г., Александрова Г.П. и др. // Докл. АН. – 2003. – 293, № 5. – С. 634 – 635.
11. Медведева С.А., Александрова Г.П. Панорама современной химии России. Синтез и модификация полимеров. – М.: Химия, 2003. – С. 328 – 352.
12. Еришов Б.Г. // Рос. хим. журн. – 2001. – XLV, № 3. – С. 20 – 30.
13. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977.
14. Липсон Г., Стилл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир, 1972.