

СЕКЦІЯ XII. ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТА БІОІНЖЕНЕРІЯ

DOI 10.62731/mcnd-12.04.2024.002

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА НА ОСНОВІ АЛІЗАРИНУ S

Штепа Юлія Олександрівна

здобувач вищої освіти ННІ природничих та аграрних наук
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Україна

Науковий керівник: Лут Олена Артурівна

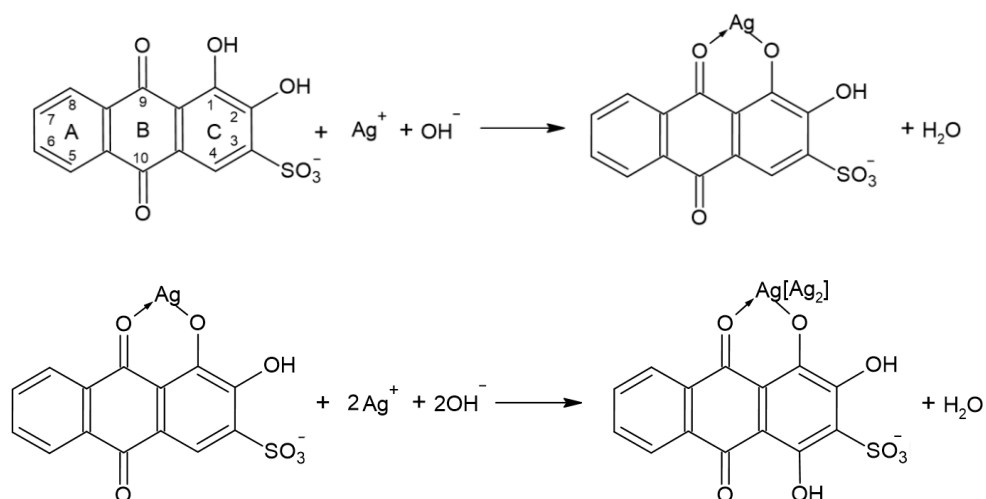
ORCID ID: 0000-0002-0288-4255

канд. хім. наук, доцент кафедри хімії та наноматеріалознавства
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Україна

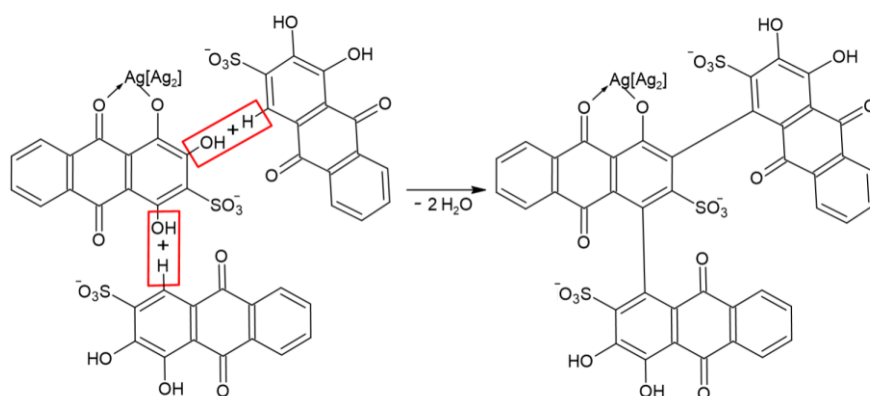
Наночастинки срібла одержані хімічним відновленням його солей органічними відновниками знайшли сьогодні широке застосування у багатьох галузях, зокрема в медицині. З огляду на це важливо розуміти ті трансформації, яких зазнає відновник у ході синтезу, оскільки продукти цих трансформацій не лише залишаються у реакційній суміші після завершення процесу синтезу, але і перебувають в адсорбованому стані на поверхні самих наночастинок.

Відновниками можуть бути різноматні природні та синтетичні сполуки, однак у Web-пошуку не вдається знайти інформацію про використання з цією метою Алізаринового червоного S (Алізарину S, ARS). Як правило, автори подібних досліджень, наприклад [1], постулюють двохелектронний окисно-відновний процес за участю фенольних сполук. Однак, молекули речовин, подібних до Алізарину S, як відновники, можуть надавати значно більшу кількість електронів, і відповідно, трансформуватись через ряд проміжних продуктів окиснення до стану коли їх відновна здатність буде вичерпана.

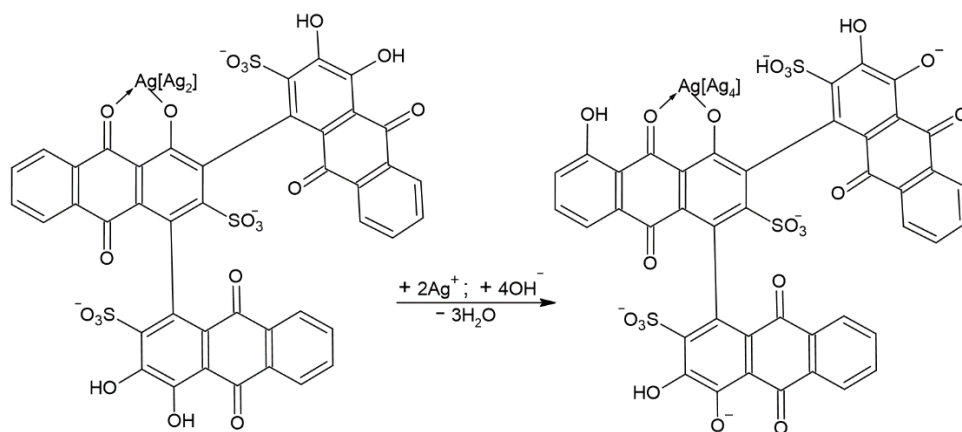
Завданням нашого дослідження було запропонувати гіпотетичну модель реакційного процесу на основі даних про його стехіометрію. Пропонована нами модель передбачає на першій стадії формування реакційного центру у вигляді хелатного комплексу органічного відновника з іоном Ag^+ . Відновлення іонів з розчину відбувається саме на цьому центрі. В результаті послідовних реакцій на ньому формуються первинні кластери з атомів Аргентуму, наступна агрегація яких і приводить до утворення наночастинок металу. На поверхні наночастинок існує шар з хемосорбованих продуктів трансформації молекул ARS, які мають іонізовані – OH групи, та забезпечують агрегативну стійкість частинок утвореного гідрозолу. Метою дослідження було запропонувати модель транс-формації молекули ARS у ході відновлення іонів Ag^+ при формуванні атомного кластера Ag^0_n . Синтези проводили при варіюванні відношення $n(\text{Ag}^+) / n(\text{ARS})$. Рівняння перших двох реакцій пропонованого механізму мають такий вигляд:

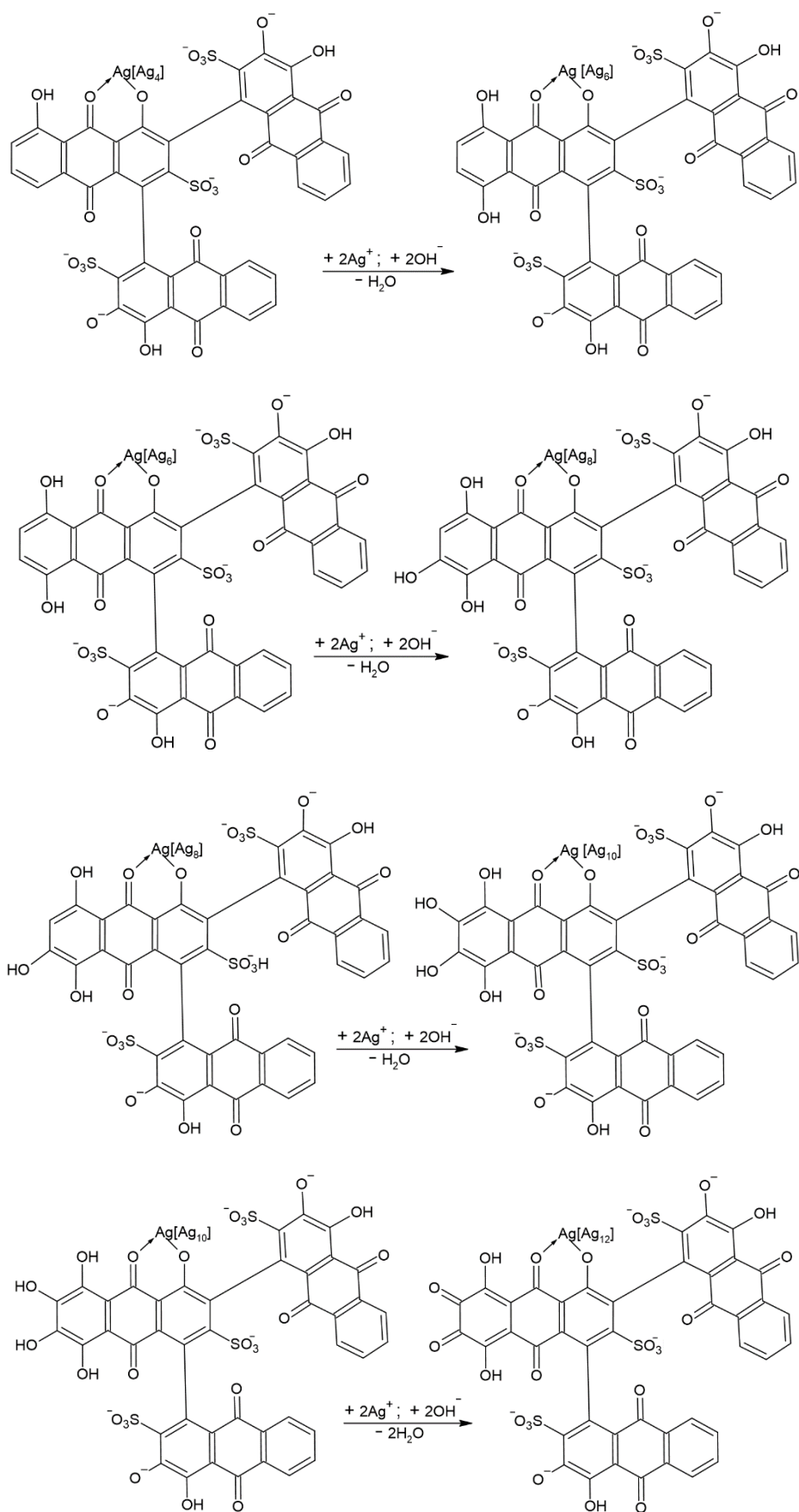


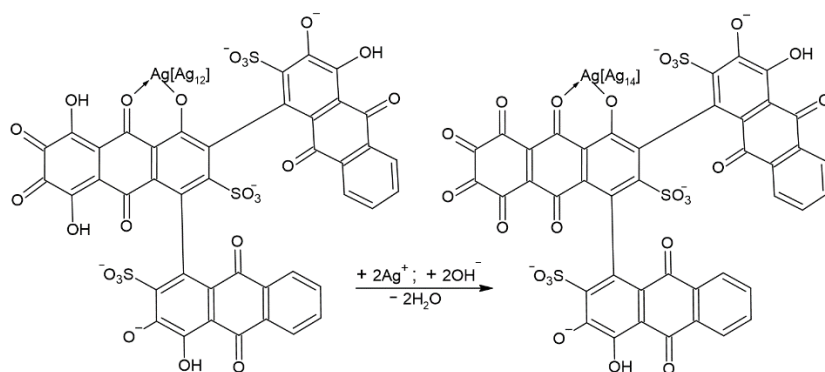
Було встановлено, що граничне молярне відношення $n(\text{Ag}^+)/n(\text{ARS}) = 7$, що втричі менше ніж було знайдено в роботі [2] для нессульфованого алізарину. Для пояснення цього факту ми приймаємо гіпотезу, згідно з якою електронна густина зв'язків гідроксигруп з атомами Карбону в положенні 2 і 4 ядра С ослаблюється під впливом індуктивного ефекту сульфогрупи, що створює можливість для конденсації з двома іншими молекулами ARS:



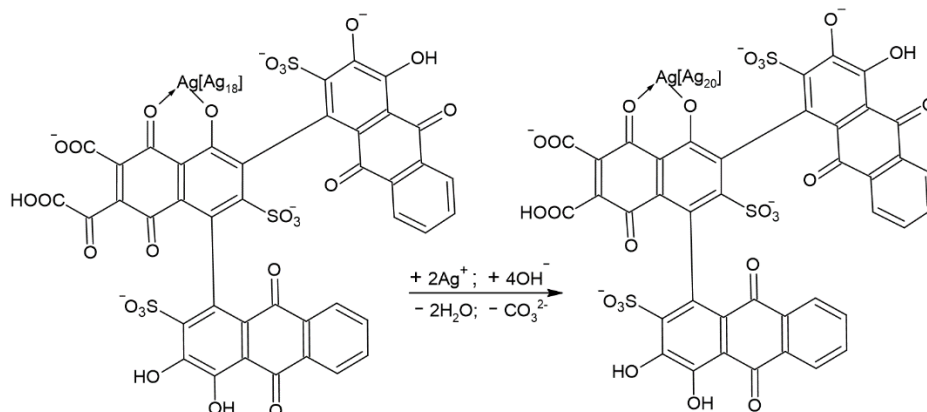
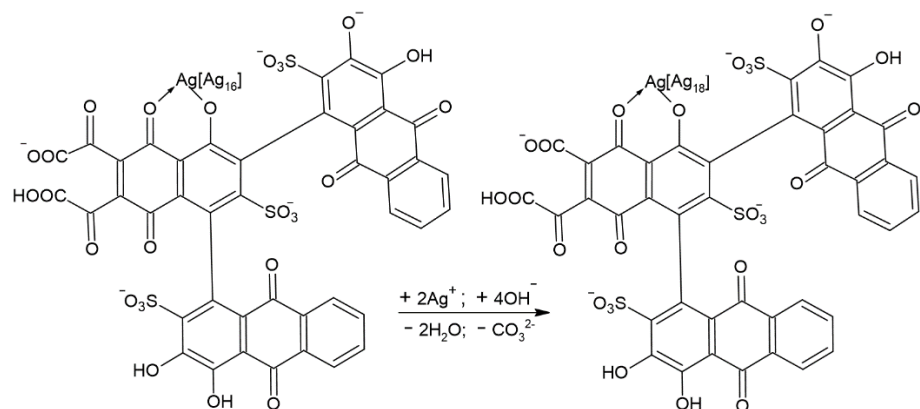
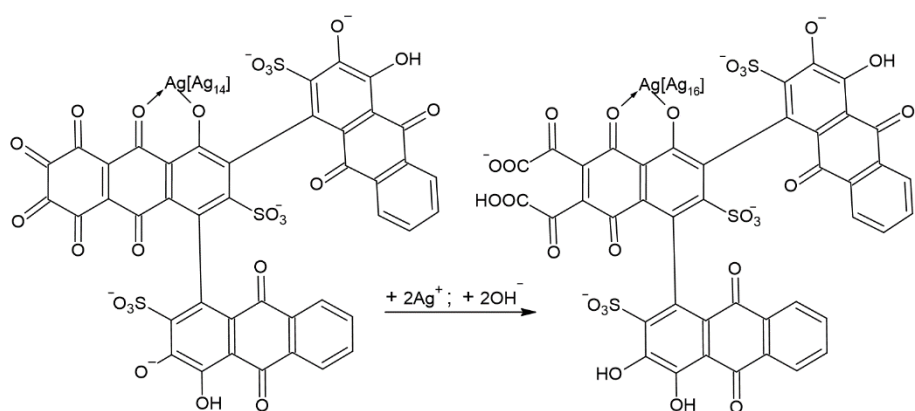
Утворений тример не є копланарним, що унеможливорює перехід електро-нів з двох субодиниць тримеру на реакційний центр, а отже реакції формування первинного металокластера за рахунок цих субодиниць не протікатимуть.







Шість останніх рівнянь описують процеси гідроксикування ядра А та перетворення бензоїдної структури у хіноїдну. Подальша трансформація відновника полягає у розкритті циклу А з наступними реакціями декарбоксилювання.



Кількість речовини карбонат-іонів, утворених в ході синтезу термінальної системи визначали за методом потенціометричного титрування системи складу $n(\text{Ag}^+) : n(\text{ARS}) : n(\text{OH}^-) = 1 : 7 : 13$, для якої відновна здатність органічної молекули вже вичерпана. Попередньо рН розчину доводили до значення 11,5 для забезпечення повної дисоціації присутнього динатрій карбонату. Крива потенціометричного титрування і результат обробки первинних даних у про-грамі MathCAD наведені на Рис. 1.

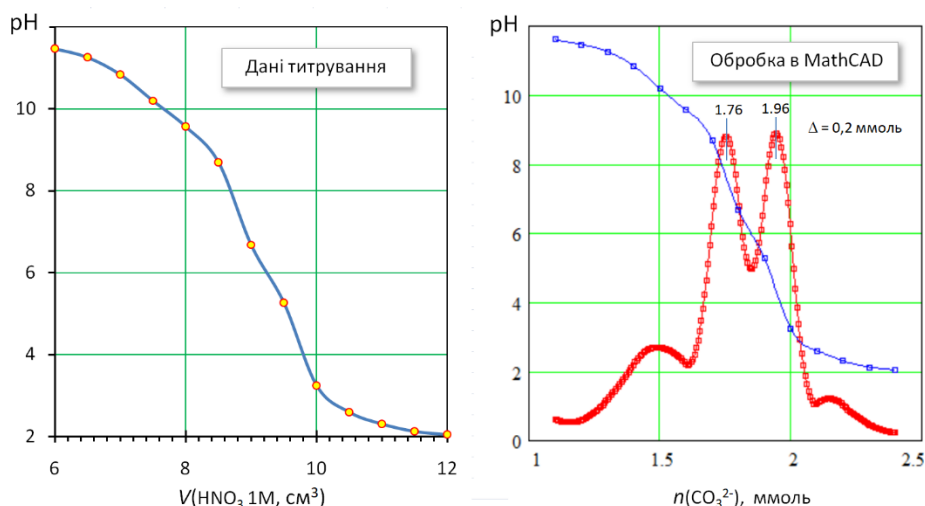


Рис. 1. Результати визначення карбонату в гідрозолі з $r(\text{Ag}^+/\text{ARS}) = 7$

Той факт, що 0,2 ммоль карбонату утворилися з 0,1 ммоль ARS дозволяє зробити висновок, про розкриття окисненого циклу вихідної молекули, без чого протікання реакції декарбоксилування було б неможливим. Реакції ж нуклео-фільного заміщення атомів Гідрогену на OH-групу в присутності окисника – це типове для фенолів заміщення за Елбсом. Спираючись на ці факти ми і пропонуємо гіпотетичний механізм формування первинних металокластерів, агрегація яких приводить до утворення металічних наночастинок, вкритих оболонкою з продуктів часткового окиснення Алізарину S. Ці продукти є хемосорбованими на поверхні металу завдяки іону Ag^+ , який одночасно входить як до складу наночастинок, так і до складу комплексу з органічним лігандом. Оболонка має від'ємний заряд через те, що гідроксигрупи ліганда іонізуються в лужному середовищі. Подібний механізм раніше вже було запропоновано в роботі [2].

Реакції в пропонованій схемі розташовані в порядку зростання середнього ступеня окиснення Карбону у продуктах часткового окиснення Алізарину S. Це не стосується реакцій, в яких відщеплюються $(\text{CO}_3)^{2-}$ -іони, які виводять з реакційного комплексу Карбон у найвищому ступені окиснення, рівного +4.

Спектр гідрозолу, знятий на спектрофотометрі СФ-26 має максимум смуги поглинання при $\lambda = 403$ нм. Положення максимуму дало змогу на основі теорії Г. Мі оцінити середній діаметр наночастинок. Його величина склала 46 нм. За середнім діаметром було розраховано молярну концентрацію наночастинок у розчині: $c(\text{НЧ}) = 1,75 \cdot 10^{-11}$ моль/дм³. За виміряною оптичною густиною також визначили молярний коефіцієнт екстинкції гідрозолу (ϵ_{ext}). Його значення добре узгоджується з літературними даними [3] і дорівнює $2,92 \cdot 10^{10}$ дм³/(моль·см)

Висновок. На основі експериментального дослідження загальної стехіометрії багатостадійного процесу в системі $\text{ARS} : \text{Ag}^+ : \text{OH}^-$ запропоновано можливий механізм трансформації молекул Алізарину S в процесі синтезу наночастинок срібла. В рамках

пропонованої моделі механізму пояснено природу захисної оболонки наночастинок як шару хемосорбованих молекул продукту часткового окиснення Алізарину S. Від'ємний заряд оболонки забезпечують іонізовані гідроксигрупи у складі продукту окиснення.

Список використаних джерел:

1. Susanthi D. Santosa S. (2019) The performance of p-aminosalicylic acid as reducing and stabilizing agent in silver nanoparticles synthesis. *Orient. J. Chem.*, V. 35, N.1, 56 – 63. doi.org/10.13005/ojc/350106.
2. Литвин В. А. & Галаган Р. Л. & Б. П. Мінаєв (2010) Експериментальне і теоретичне дослідження механізму формування срібних нанокластерів у реакції відновлення Ag⁺-йона 1,2-дигідроксиантрахіноном. *Укр. Хім. журн.* Т. 76, №7, 24 – 28.
3. Paramelle D., Sadovoy S., Gorelik P. (2014) Free rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. *Analyst*, V. 139, 4855 – 4861.