

СЕКЦІЯ Х. ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТА БІОІНЖЕНЕРІЯ

АРОМАТИЧНИЙ АЛЬДЕГІД ВАНІЛІН У СИНТЕЗІ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА

Романенко Еліна Олександрівна

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

Науковий керівник: Литвин Валентина Анатоліївна

ORCID ID: 0000-0000-1236-6344

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

Наночастинки золота (AuNP) є важливим продуктом, який знаходить використання в багатьох галузях, включаючи електроніку, медицину та багато інших. Для синтезу AuNP найчастіше використовують хімічне відновлення $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ різноманітними органічними та неорганічними відновниками. Ароматичний альдегід ванілін до останнього часу мало використовувався у такій ролі. У Web-пошуку доступно тільки одне посилання на публікацію про використання ваніліну, як відновника у цьому процесі [1]. Автори публікації використали ванілін як відновник $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ та стабілізатор наночастинок у гідрозолі Au. В роботі було знайдено, що речовини вступають в реакцію в еквімолярних кількостях. Реакція повільно проходила у водному розчині без додавання лугу та без нагрівання.

Метою нашого дослідження було уточнення молярних відношень між реагентами в даному процесі та побудова можливої моделі механізму за участю гідроксид іонів, як третього реагенту. Згідно з загально прийнятою схемою попередником наночастинок у цьому випадку є атомарні кластери металу. Тому будь-яка гіпотетична модель механізму повинна вказувати шлях утворення таких кластерів. У нашому дослідженні натрій гідроксид був використаний як третій реагент та було проведено ряд синтезів з варіюванням молярного співвідношення реагентів для пошуку максимуму оптичної густини при довжині хвилі 520-530 нм, характерній для наночастинок золота (Таблиця 1).

Методика синтезу полягала в наступному: в стакан на 150 см³ наливали воду, в такому об'ємі, щоб з урахуванням об'ємів розчинів реактивів, що додаються, загальний об'єм розчину склав 50,0 см³. Розчини реактивів: 0,05 М розчин ваніліну, 0,1М розчин NaOH; 0,05 М розчин $\text{H[AuCl}_4\text{]}$. Дозування Спочатку додавали розчини ваніліну і лугу, а потім, при перемішуванні, розчин $\text{H[AuCl}_4\text{]}$. Стакан з реакційною сумішшю ставили у водяну баню за температури 80-90 °C і витримували протягом 20 хв. Далі вимірювали рН реакційної суміші та її оптичну густину при довжинах хвиль 450, 530 та 700 нм. За значенням λ_{max} можна оцінити діаметр наночастинок. Далі цю оцінку було використано для розрахунку молярного коефіцієнта екстинкції AuNP.

Таблиця 1

Варіації молярних відношень реагентів у 9 синтезах

№ досл.	V(Van)	V(NaOH)	V(HAuCl ₄)	pH _{кін.}	D ₄₅₀	D ₅₃₀	D ₇₀₀	V(H ₂ O)
1	1,00	3,0	1,0	3,32	0,510	0,110	0,021	45,00
2	0,70	3,0	1,0	3,25	0,527	0,120	0,015	45,30
3	0,50	3,0	1,0	3,45	0,065	0,128	0,017	45,50
4	0,70	4,0	1,0	4,50	0,070	0,140	0,022	44,30
5	0,70	2,0	1,0	3,15	0,075	0,145	0,016	46,30
6	0,75	2,0	1,0	3,05	0,079	0,147	0,009	46,25
7	0,75	2,0	1,2	3,07	0,083	0,135	0,010	46,10
8	0,70	2,0	0,8	3,21	0,078	0,130	0,015	46,50
9	0,70	2,5	1,4	3,52	0,070	0,123	0,018	45,40

Одержані гідрозолі у прохідному світлі мали глибокий пурпуровий колір та ледь помітну опалесценцію у відбитому. Для дуже розведеного гідрозолу спостерігали явище Тіндаля (Рис. 2.1.а), внаслідок розсіюння світла на наночастинках при пропусканні променя крізь гідрозоль.

Це явище може слугувати надійним індикатором наявності в середовищі частинок, співмірних з довжинами хвиль (λ) видимого електромагнітного випромінювання ($\lambda = 300-700$ нм). Як відомо, молекулярно-дисперсними системами це випромінювання не розсіюється. Але екстинкція (ослаблення) світлового потоку включає також поглинання світла наночастинками.

Спектри поглинання гідрозолів, зняті на спектрофотометрі СФ-26, характеризувалися потужною смугою поглинання з максимумом при 530 нм що, за літературними даними, відповідає середньому діаметру наночастинок золота 47 нм (Рис.2.1 б). За значенням діаметру обчислювали $\epsilon(\text{AuNP})$.

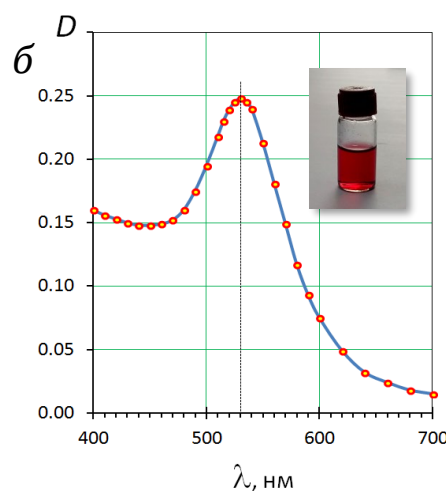
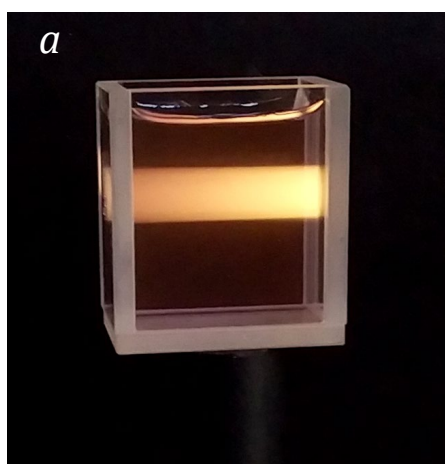


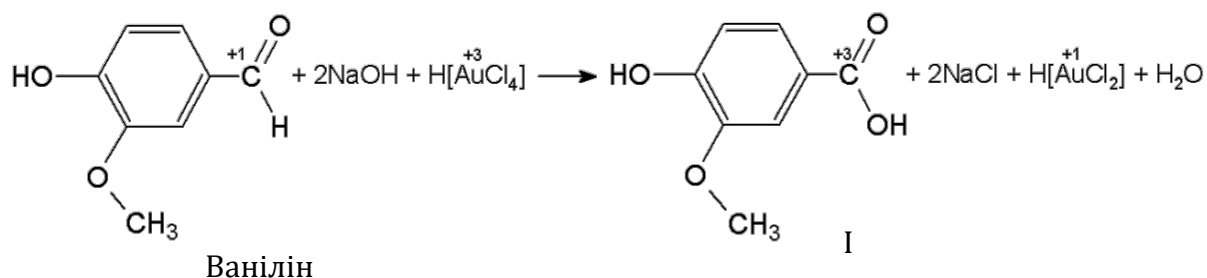
Рис. 2.1. Явище Тіндаля у гідрозолі золота при розведенні 500х (а) та спектр поглинання гідрозолу золота (б)

Нами була розроблена техніка знесолення, що ґрунтується на іонному обміні. Наночастинки золота мають на своїй поверхні адсорбовані аніони ванілінової кислоти, для яких протиіонами у розчині є катіони натрію. Вони утворюють нерозчинні солі з двозарядними катіонами, наприклад з Ca^{2+} , а отже при додаванні розчинної солі кальцію ці солі випадуть в осад разом з прив'язаними до них наночастинками.

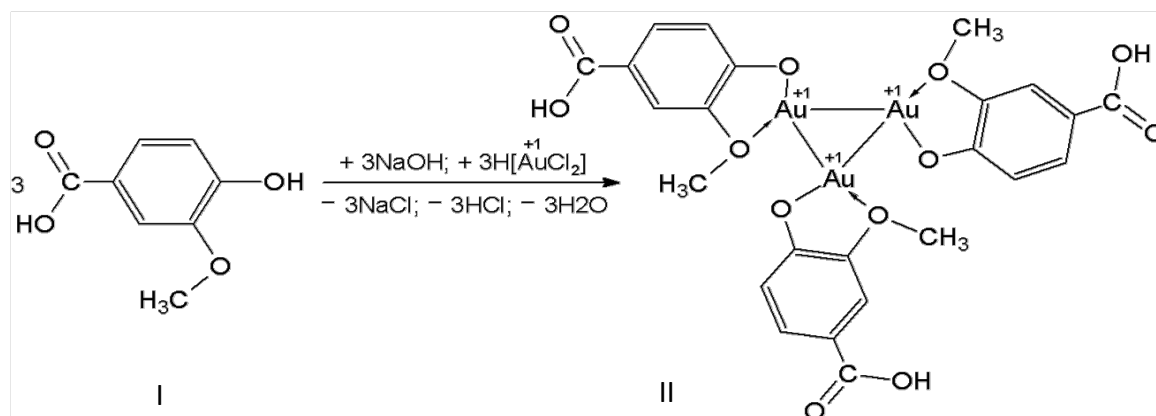
Після центрифугування на швидкості 3000 об/хв осад утворює щільний шар на дні центрифужної посудини. Після зливання надосадового розчину і промивки

дистильованою водою осад диспергували в невеликому об'ємі води та додавали підбрану зарані кількість катіоніту КУ-2-8 у Na формі. Суміш збовтували 5 хв. Катіоніт відфільтровували через скляний фільтр.

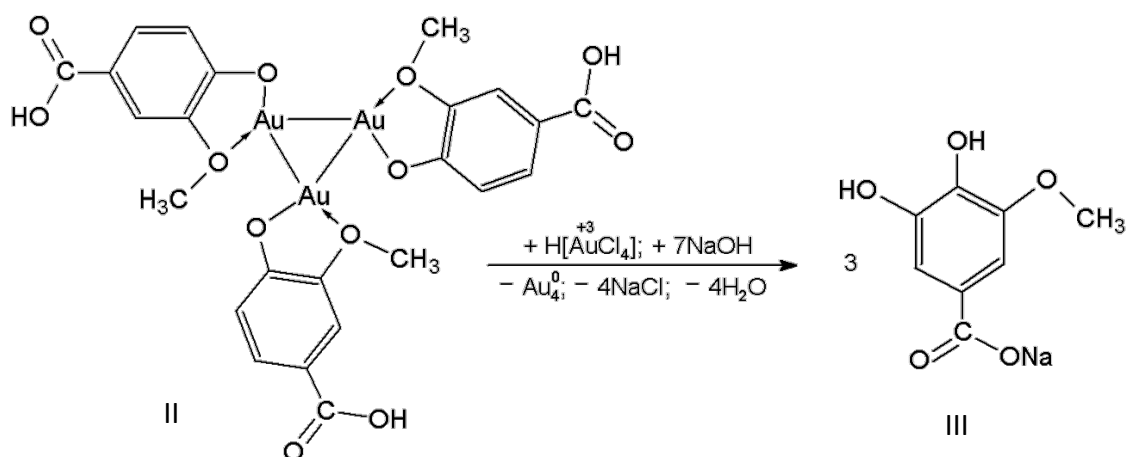
Першою стадією процесу, на нашу думку, може бути окиснення ваніліну тетрахлорауратною кислотою до 3-метокси-4-гідроксибензенової (ванілінової) кислоти (I). Продуктом відновлення $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ у цій реакції є $\text{H[AuCl}_2\text{]}$.



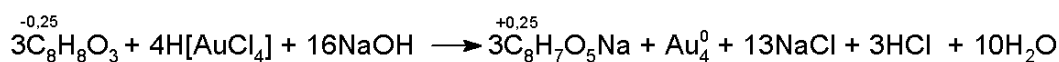
Окисник у цій стадії відновлюється до гідроген дихлораурату, який у третій реакції утворює з ваніліновою кислотою триядерний кластерний комплекс (II)



У наступній стадії, в результаті окиснення сполуки (II) тетрахлорауратною кислотою цей комплекс руйнується, вивільняючи кластер з чотирьох атомів Au_4 . Органічні ліганди комплексу при цьому зазнають двоелектронного окиснювального гідроксидування за Елбсом. Продуктом цієї реакції є 3-метокси 4,5-дигідроксибензенова кислота (III):



Сумарне рівняння в молекулярній формі можна записати так:



Ми припускаємо, що саме сіль органічної кислоти III, адсорбуючись на поверхні наночастинок, утворює їх захисну оболонку.

Для одержаного гідрозолу визначено важливу оптичну характеристику - наночастинок – молярний коефіцієнт їх екстинкції [2]. Розмір AuNP було оцінено за положенням максимумом поглинання при довжині хвилі 530 нм. Розрахований молярний коефіцієнт поглинання AuNP виявився рівним $\varepsilon(\text{AuNP}) = 9,43 \cdot 10^9 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$. Цей коефіцієнт має важливе практичне значення. Його використовують у лабораторіях медичних установ для визначення частинкової концентрації гідрозолів методом фотометрії.

Висновки. На основі експериментального дослідження загальної стехіометрії багатостадійного процесу запропоновано можливий механізм відновлення $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ваніліном, продукти окиснення якого також виконують роль стабілізатора наночастинок. Механізм передбачає відновлення Au(III) до Au(I) у формі комплексної кислоти $\text{H}[\text{AuCl}_2]$. Аніон цієї кислоти, реагуючи з ваніліновою кислотою дає триядерний кластерний комплекс, який далі окиснюється тетрахлороауратною кислотою вивільняючи кластер Au_4 .

Розроблено іонообмінний спосіб очистки та концентрування гідрозолу на катіоніті КУ-2-8 у Na формі. Наночастинок з гідрозолу осаджували Ca ацетатом і після центрифугування надосадову рідину зливали, а осад диспергували у малій кількості води і збовтували з катіонітом, який потім відділяли на скляному фільтрі.

Встановлено значення молярного коефіцієнта екстинкції для AuNP який дорівнює $9,43 \cdot 10^9 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$, що узгоджується з даними літератури.

Список використаних джерел:

1. Arya S. S. & Sharma M. M. & Das R. K. et all. (2019) Vanillin mediated green synthesis and application of gold nanoparticles for reversal of antimicrobial resistance in clinical isolates of *Pseudomonas aeruginosa*. Heliyon, V.5, 10 – 21. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02021>.
2. Litvin V. A. & Minaev B. F. (2014) The size-controllable, one-step synthesis and characterization of gold nanoparticles. Mater. Chem.&Phys., V. 144, N 2, 168 – 178. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.12.039>.