

БАРВНИК ГЕМАТОКСИЛІН У СИНТЕЗІ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

Штепа Юлія Олександрівна

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

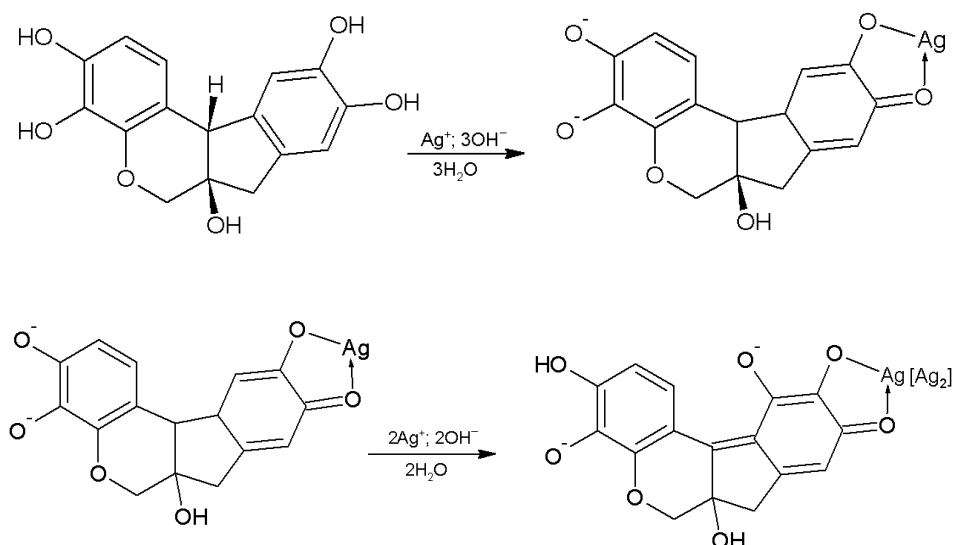
Науковий керівник: Лут Олена Артурівна

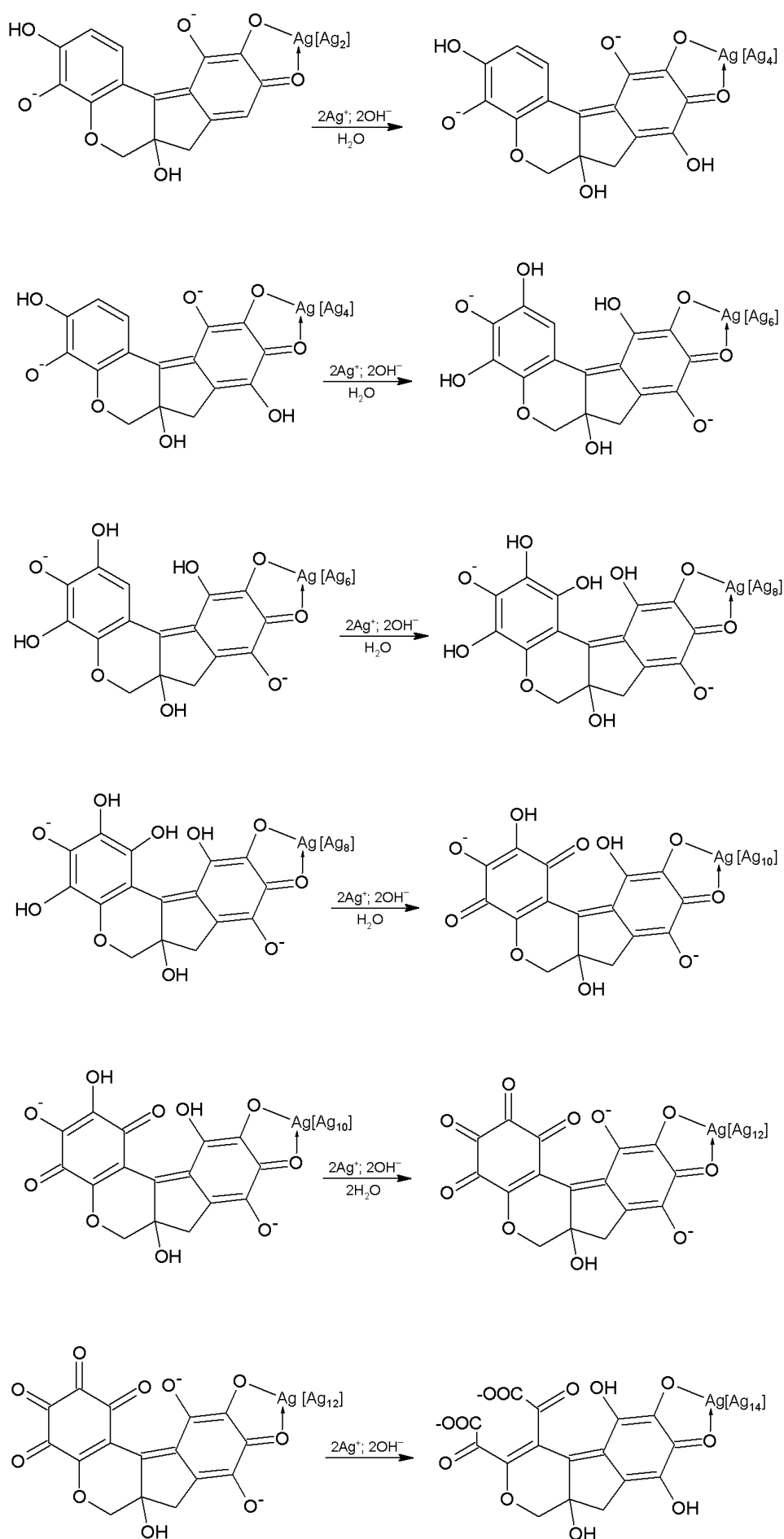
ORCID ID: 0000-0002-0288-4255

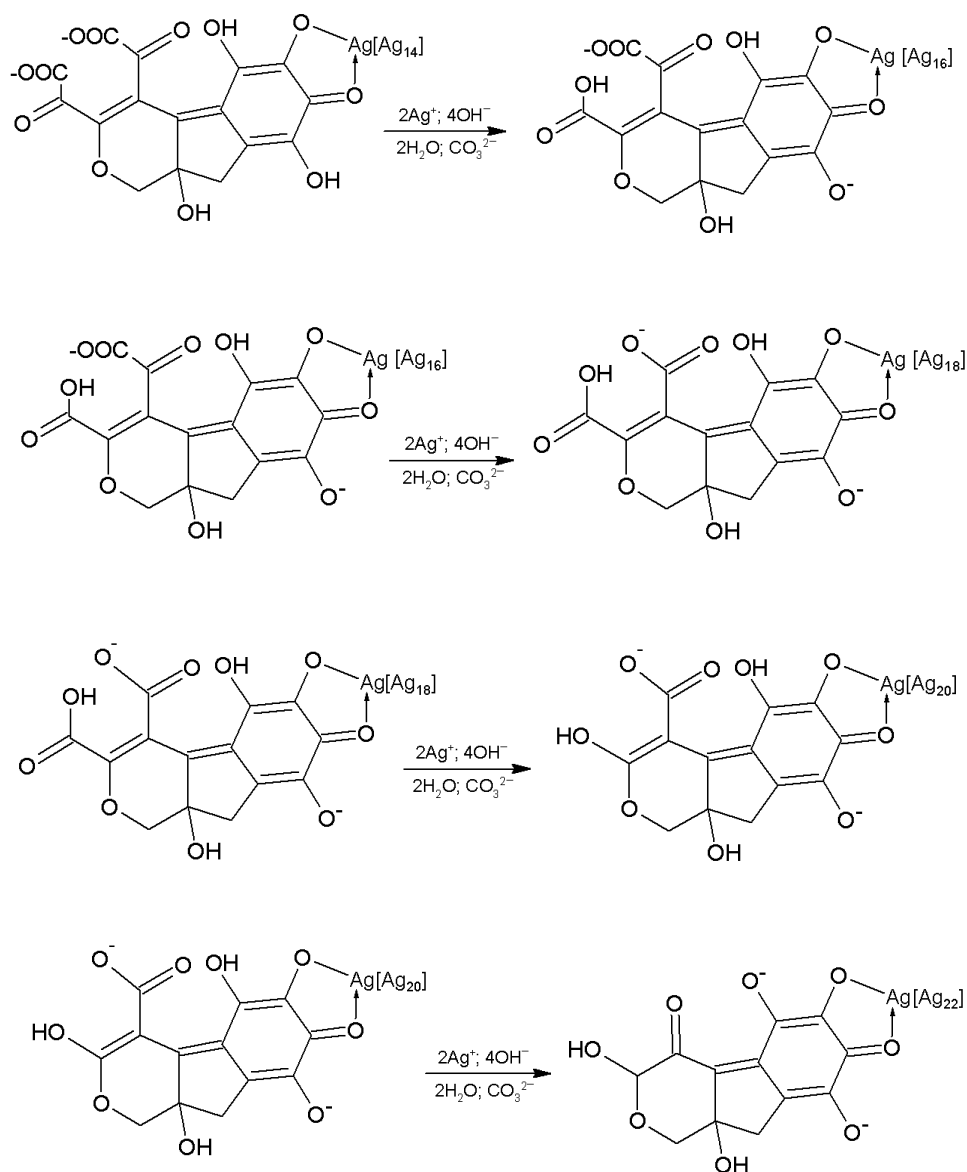
канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри хімії та наноматеріалознавства
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Україна

У хімічному синтезі наночастинок срібла використовують велику кількість органічних відновників. Серед них природні барвники, що належать до різних груп фенольних сполук, однак Web-пошук не дає інформації про використання з цією метою гематоксиліну (Hmx). Автори багатьох досліджень, наприклад [1], постулюють двохелектронний окисно-відновний процес за участю фенольних сполук. Однак, молекули речовин, подібних до гематоксиліну, як відновники можуть надавати значно більшу кількість електронів, і відповідно, в процесі відновлення трансформуватись через ряд проміжних продуктів окиснення до стану коли їх відновна здатність буде вичерпана.

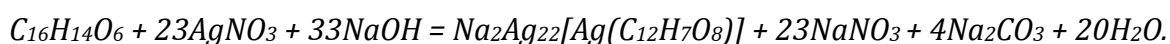
Пропонована нами модель процесу передбачає на першій стадії формування реакційного центру у вигляді хелатного комплексу органічного відновника з іоном Ag^+ . Відновлення іонів з розчину відбувається саме на цьому центрі. В результаті послідовних реакцій на ньому формуються первинні кластери з атомів Аргентуму, агрегація яких і приводить до утворення наночастинок металу. На поверхні наночастинок існує шар з хемосорбованих продуктів трансформації молекул гематоксиліну, які мають іонізовані – OH групи, та забезпечують агрегативну стійкість частинок утвореного гідрозолу. Завданням нашого дослідження було запропонувати модель трансформації молекули гематоксиліну у ході відновлення іонів при формуванні атомного кластера Ag_n . Процес проводили при варіюванні відношення $n(\text{Hmx}) / n(\text{Ag}^+)$ від 1 до 25 в лужному середовищі. Структурний запис процесу може мати вигляд:







а сумарне брутто-рівняння, згідно цієї схеми, може бути записане таким чином:



Стадіями процесу, крім утворення реакційного центру, є чотири реакції нуклеофільного заміщення гідрогену ароматичних ядер на гідроксигрупи, дві реакції утворення хіноїдної структури, одна реакція розкриття циклу і чотири реакції декарбоксилювання. Карбонат є єдиним продуктом окиснення вихідної органічної сполуки, який ми визначили експериментально.

Кількість речовини карбонат-іонів, утворених в ході синтезу термінальної системи визначали за методом потенціометричного титрування системи складу $n(\text{Hmx}) : n(\text{Ag}^+) : n(\text{OH}^-) = 1 : 25 : 35$, для якої відновна здатність органічної молекули вже вичерпана. Попередньо рН розчину піднімали до значення 11,5 для забезпечення повної дисоціації динатрій карбонату (Рис. 1). У термінальній системі відношення $n(\text{Hmx}) : n(\text{Ag}^+) : n(\text{OH}^-) = 1 : 23 : 33$, перевищення якого веде до втрати агрегативної стійкості системи і оптична густина у максимумі поглинання ($\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$) перестає зростати.

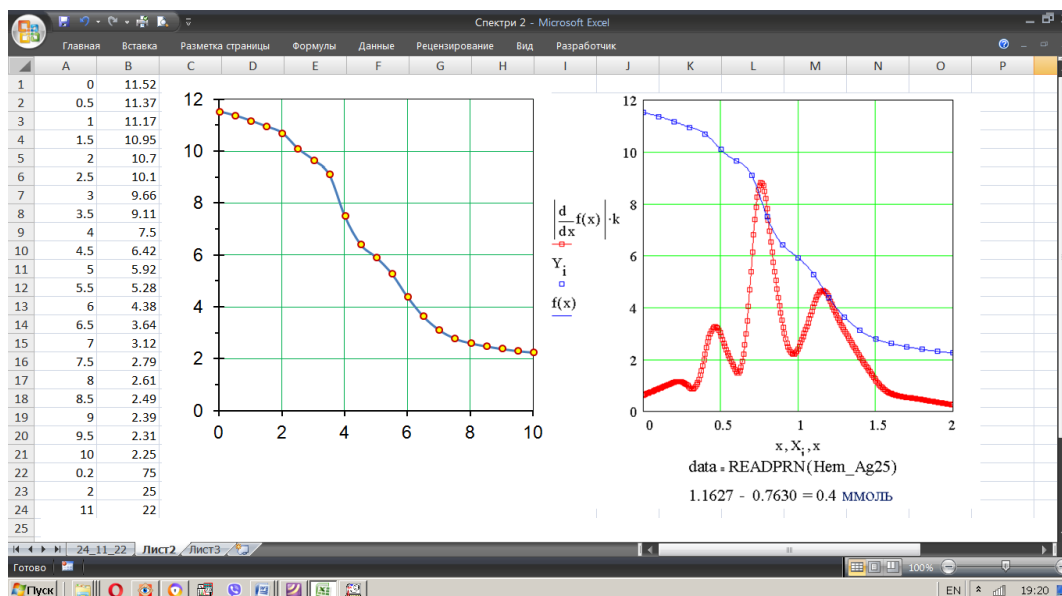


Рис.1. Результати потенціометричного титрування

Той факт, що з 0,4 ммоль карбонату утворилися з 0,1 ммоль гематоксиліну, дозволяє зробити висновок, про розкриття одного з циклів вихідної молекули, без чого протікання реакції декарбоксилювання було б неможливим. Реакції ж нуклеофільного заміщення атомів Гідрогену на ОН-групу – 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 гематоксиліну. 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 гематоксиліну. Це не стосується чотирьох останніх реакцій, в яких відщеплюються карбонат- іони, які виводять з реакційного комплексу Карбон у його найвищому ступені окиснення рінному +4.

Висновок. На основі експериментального дослідження загальної стехіометрії багатостадійного процесу в системі $n(\text{Hmx}): n(\text{Ag}^+): n(\text{OH}^-)$ запропоновано можливий механізм трансформації молекул гематоксиліну в процесі синтезу наночастинок срібла. В рамках пропонованої моделі механізму пояснено природу захисної оболонки наночастинок як шару хемосорбованих молекул продукту часткового окиснення гематоксиліну. 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.