

УДК 541:546.57

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА И ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Панова Э.П., Кацева Г.Н.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: mendes@inbox.ru*

Разработан способ получения наноконпозитов серебра, в котором в качестве восстановителя-стабилизатора наночастиц применяется яблочный и цитрусовый пектины. Способ является простым и технологичным для получения уникальных наноразмерных материалов широкого спектра действия.
Ключевые слова. яблочный и цитрусовый пектины, карбоксильные группы, степень этерификации, наночастицы серебра.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно увеличилось число исследовательских работ, посвященных получению и изучению свойств наноразмерных частиц серебра. Это связано с тем, что наночастицы серебра обладают уникальным набором ценных свойств, благодаря которым они служат материалом для создания электронных, оптических, бактериальных препаратов. Для получения наночастиц часто применяются токсичные и агрессивные химические восстановители и стабилизирующие вещества. Их негативное влияние на окружающую среду и здоровье человека сильно уменьшает привлекательность таких методов.

Известны методы получения стабильных металлических и биметаллических наночастиц путем восстановления ионов металла в обратных мицеллах (в тройной системе: водный раствор соли, поверхностно-активное вещество, предельный углеводород) [1]. В методе радиационно-химического синтеза восстановителями служат сольватированные электроны или другие восстановительные радикалы; при биохимическом синтезе – природные пигменты из группы флавоноидов [2].

Наиболее перспективным является направление нанохимии, связанное с синтезом наночастиц в полимерных матрицах, в частности, в водных растворах полимерных карбоновых кислот [3, 4].

В ряду поликарбоновых кислот особое место занимают биополимеры морского происхождения – альгинаты, отличающиеся широким спектром биологической активности. В синтезе наночастиц серебра альгинаты могут выступать одновременно в качестве восстановителя, стабилизатора и биологически активного вещества [5–7]. Поскольку пектиновые вещества – растительные полисахариды, обладающие схожими с альгинатами свойствами, то можно предположить, что наноконпозиты серебра будут также иметь ряд ценных биологических свойств – бактерицидные, кровоостанавливающие, иммуномодулирующие и другие.

Целью данной работы являлось изучение взаимодействия яблочного и цитрусового пектинов с солями серебра, определение состава образующихся соединений, а также использование пектинов в качестве восстановителей – стабилизаторов наночастиц серебра.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве материалов для исследования были использованы нитрат серебра (х.ч.), синтезированный ацетат серебра, яблочный пектин (завод «Бендеры», г. Калининск), цитрусовый пектин (производство Италии), стандартизированные растворы гидроксида натрия и соляной кислоты, хлорида натрия (х.ч.), щавелевой кислоты (фиксанал), водный 10% раствор аммиака.

Для приготовления исходных растворов пектинов (5×10^{-3} – 1×10^{-1} г/дл) навеску очищенных и высушенных полисахаридов растворяли в 100 мл дистиллированной воды, перемешивая на магнитной мешалке в течение 30–60 мин. Концентрацию ацетата серебра устанавливали методом осадительного титрования.

Содержание свободных карбоксильных групп (K_c) в полисахаридах определяли потенциометрическим титрованием стандартизированным раствором гидроксида натрия на иономере ЭВ-74 со стеклянным индикаторным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения.

Для изучения взаимодействия полисахаридов с солями серебра использовали кондуктометрический и вискозиметрический методы. Измерение электропроводности проводили на кондуктометре КЭЛ-1М с платиновыми электродами, покрытыми платиновой чернью; показания прибора фиксировали через 60 с. Конечная точка титрования определялась графическим и расчетным методами. Изменение относительной вязкости в процессе титрования измеряли с помощью вискозиметра Оствальда с $d=0,56$ мм.

Фотометрическое восстановление серебра проводили на воздухе при 20°C в колбах объемом 50 см³. В качестве источника света использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-250. Концентрацию наночастиц серебра определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре СФ-46 и КФК-3 в области длин волн 250–700 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате работы были определены основные физико-химические характеристики пектинов (табл. 1). Прежде всего, степень этерификации, определяемая по формуле:

$$E, \% = \frac{K_{\text{э}}}{K_{\text{с}} + K_{\text{э}}} \cdot 100,$$

где $K_{\text{э}}$ – содержание этерифицированных карбоксильных групп; $K_{\text{с}}$ – содержание свободных карбоксильных групп.

По результатам исследования можно сделать вывод, что лучшими комплексообразующими свойствами обладает яблочный пектин, для которого степень

этерификации составила 50% по сравнению с высокоэтерифицированным цитрусовым пектином со степенью этерификации 63%.

В таблице 1 приведены значения критической концентрации ассоциатообразования (ККА), показывающие, при какой концентрации пектинов в растворе начинают образовываться агрегаты молекул. Значения данных величин определены двумя методами: кондуктометрическим и вискозиметрическим и составили, соответственно $1,4 \times 10^{-2}$ г/дл для яблочного пектина и $1,6 \times 10^{-2}$ г/дл для цитрусового. Показатель кислотности растворов пектинов с концентрацией 0,1 г/дл составил $pH=3,9$.

Таблица 1

**Основные физико-химические характеристики исследуемых пектинов
($n=5$; $P=0,95$)**

	$K_c, \% \pm \varepsilon$	$K_{\Sigma}, \% \pm \varepsilon$	$E, \%$	ККА, г/дл	pH 0,1% раствора
Яблочный пектин	$6,88 \pm 0,04$	$6,74 \pm 0,16$	49,49	$1,4 \times 10^{-3}$	3,9
Цитрусовый пектин	$3,90 \pm 0,02$	$6,72 \pm 0,15$	63,30	$1,6 \times 10^{-3}$	3,9

Взаимодействие рассматриваемых пектинов с солями серебра было изучено кондуктометрическим и потенциометрическим методами. При титровании пектинов различных концентраций солями серебра было установлено, что наименьшие ошибки титрования наблюдаются в интервале концентраций 1×10^{-3} – 1×10^{-1} г/дл в щелочной среде при значениях $pH=7,0$ – $9,0$. На кривых титрования наблюдается наличие двух точек перегиба, что свидетельствует об образовании двух соединений при избытке пектина. Состав соединений был определен путем расчета соотношений количеств прореагировавших карбоксильных групп и катионов серебра, которые близки к 2:1 и 1:1 (табл. 2).

С целью определения способа координации серебра лигандом были изучены ИК-спектры яблочного пектина и пектината серебра. В спектре пектината серебра наблюдалось смещение полос валентных колебаний карбоксильных групп, что указывает на образование связи пектин–металл. Кроме того, возникновение водородных связей с участием гидроксильных групп приводит к смещению максимумов поглощения в сторону меньших частот и увеличению ширины полосы поглощения, что и наблюдается в спектре пектината серебра.

В работе изучены закономерности образования наноконкомпозитов серебра на основе яблочного и цитрусового пектинов. В синтезе использовали растворы нитрата и ацетата серебра различной концентрации, моль/л ($4,58 \times 10^{-4}$, $9,17 \times 10^{-4}$ и $2,07 \times 10^{-3}$), а также водные растворы пектинов с концентрацией 0,1 и 0,2 г/дл. О появлении наночастиц серебра свидетельствовало изменение цвета растворов от светло-желтого до темно-коричневого. О размерах наночастиц судили по спектрам оптического поглощения. Для данных спектров характерно появление полосы поглощения в диапазоне длин волн 380–420 нм, что отвечает формированию сферических наночастиц со средним диаметром 10–20 нм. При использовании

ацетата серебра наблюдается увеличение интенсивности в максимуме полос поглощения, что, вероятно, связано с повышением интенсивности процесса восстановления ионов серебра.

Таблица 2

Расчет соотношения COOH:Ag^+ по результатам кондуктометрического титрования пектинов растворами солей серебра ($n=5$; $P=0,95$)

Пектин	$C(\text{COOH})$, МОЛЬ/Л	C_{Ag^+} , МОЛЬ/Л	$V_{\text{пектина}}$, МЛ	V_{Ag^+} , МЛ	COOH:Ag^+
Титрант – нитрат серебра AgNO_3					
Яблочный	$1,53 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-2}$	10	0,60	$2,04 \pm 0,02$
	$1,53 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-2}$	10	1,15	$1,06 \pm 0,02$
	$1,53 \times 10^{-3}$	$6,25 \times 10^{-3}$	10	1,10	$2,23 \pm 0,03$
	$1,53 \times 10^{-3}$	$6,25 \times 10^{-3}$	10	2,20	$1,11 \pm 0,02$
Цитрусовый	$8,69 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-2}$	10	0,45	$1,98 \pm 0,04$
	$8,69 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-2}$	10	0,75	$0,93 \pm 0,03$
	$8,69 \times 10^{-4}$	$6,25 \times 10^{-3}$	10	0,65	$2,14 \pm 0,04$
	$8,69 \times 10^{-4}$	$6,25 \times 10^{-3}$	10	1,15	$1,21 \pm 0,02$
Пектин	$C(\text{COOH})$, МОЛЬ/Л	C_{Ag^+} , МОЛЬ/Л	$V_{\text{пектина}}$, МЛ	V_{Ag^+} , МЛ	COOH:Ag^+
Титрант – ацетат серебра CH_3COOAg					
Яблочный	$1,53 \times 10^{-3}$	$8,65 \times 10^{-3}$	10	0,85	$2,08 \pm 0,03$
	$1,53 \times 10^{-3}$	$8,65 \times 10^{-3}$	10	1,70	$1,04 \pm 0,02$
	$1,53 \times 10^{-3}$	$4,33 \times 10^{-3}$	10	1,70	$2,08 \pm 0,04$
	$1,53 \times 10^{-3}$	$4,33 \times 10^{-3}$	10	3,50	$1,01 \pm 0,02$
Цитрусовый	$8,69 \times 10^{-4}$	$8,65 \times 10^{-3}$	10	0,55	$1,84 \pm 0,04$
	$8,69 \times 10^{-4}$	$8,65 \times 10^{-3}$	10	1,15	$0,87 \pm 0,01$
	$8,69 \times 10^{-4}$	$4,33 \times 10^{-3}$	10	1,05	$1,90 \pm 0,03$
	$8,69 \times 10^{-4}$	$4,33 \times 10^{-3}$	10	1,90	$1,05 \pm 0,01$

Использование 10% водного раствора аммиака позволяет существенно ускорить образование наночастиц серебра. Образование зародышей металлического серебра происходит за счет восстановления комплексных ионов концевыми альдегидными группами полисахарида. Восстановление ионов серебра в условиях использования его аммиачного комплекса не только сопровождается ростом поглощения, что

соответствует увеличению числа металлических частиц, и сдвигом положения пика. Спектры поглощения характеризуются интенсивной полосой с максимумом при длине волны 410 нм, что соответствует формированию сферических частиц диаметром 10 нм (рис. 1) [3].

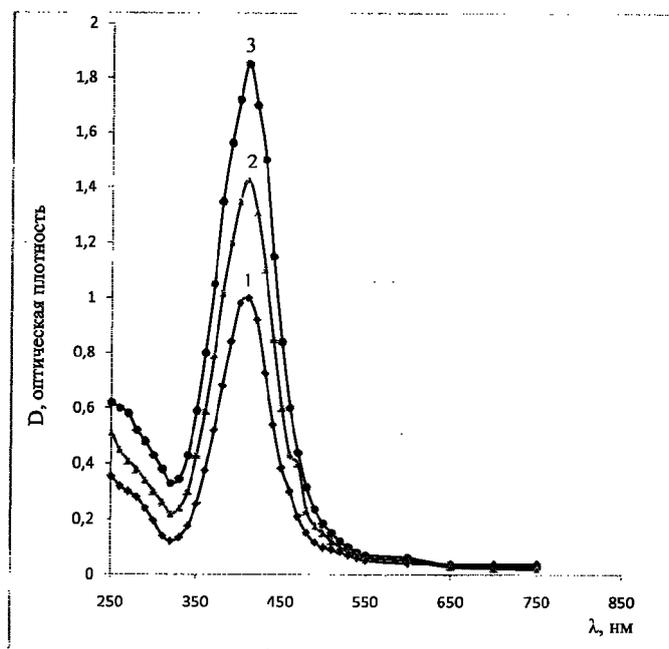


Рис. 1. Спектры оптического поглощения золя серебра, полученного в присутствии 0,1 г/дл яблочного пектина восстановлением AgNO_3 в 10% растворе аммиака и облучении в течение 30 минут. Концентрация AgNO_3 : 1 – $4,59 \times 10^{-4}$ моль/л; 2 – $9,17 \times 10^{-4}$ моль/л; 3 – $2,07 \times 10^{-3}$ моль/л.

Полученные образцы наночастиц серебра были стабильны в течение длительного времени (до шести месяцев), о чем свидетельствует отсутствие значительных изменений в их спектрах поглощения. Стабильность наночастиц достигается благодаря тому, что пектин создает вокруг них оболочку, препятствующую агрегации (рис. 2).

На микрофотографии видно, что темные частицы серебра окружены более светлой сферической биополимерной оболочкой пектина, имеющей размеры от 5 до 20 мкм. Принимая во внимание, что размер частиц серебра согласно спектрам поглощения, находится в интервале от 10 до 20 нм, можно предположить, что внутри одной полисахаридсодержащей гранулы композита расположено несколько металлических ядер. Нанобиокомпози́ты на основе пектинов сочетают свойства стабилизирующей природной полисахаридной матрицы и наночастиц серебра, что может быть использовано для разработки высокоэффективных универсальных антимикробных средств. Совмещение свойств двух уникальных биологически активных компонентов особенно важно для применения в медицинской практике.

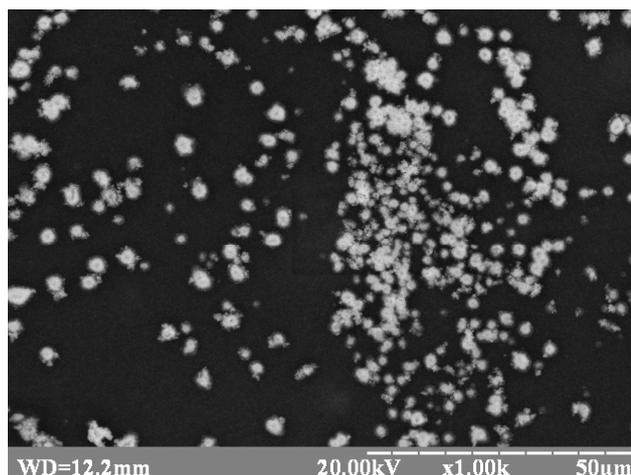


Рис. 2. Микрофотография нанобиоконпозитов серебра, полученных фотовосстановлением катионов серебра яблочным пектином.

ВЫВОДЫ

1. Определены основные физико-химические характеристики яблочного и цитрусового пектинов: содержание свободных и этерифицированных карбоксильных групп, степень этерификации, ККА.
2. Методами кондуктометрического и потенциометрического титрования исследовано взаимодействие пектинов с солями серебра. Установлено, что карбоксильные группы реагируют с катионами серебра в соотношениях, близких к 2:1 и 1:1.
3. Синтезированы нанобиоконпозиты серебра, содержащие в качестве стабилизирующей основы водные растворы яблочного и цитрусового пектинов.
4. Определены оптимальные условия, при которых происходит формирование устойчивых наноразмерных частиц серебра.

Список литературы

1. Егорова Е.М. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах / Е.М. Егорова, А.А. Ревина, Т.Н. Ростовщикова [и др.] // Вестник МГУ. Сер.2. Химия. – 2001. – Т. 42. – № 5. – С. 332–338.
2. Egorova E.M. Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quercetin / E.M. Egorova, A.A. Revina // Colloids and Surfaces. : Physicochemical and Engineering Aspects. – 2000. – Vol. 168. – P. 87– 96.
3. Сергеев Б.М. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбоновых кислот. Влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц / Б.М. Сергеев, М.В. Кирюхин, Ф.Н. Бахов [и др.] // Вестник МГУ. Сер.2. Химия. – 2001. – Т. 42. – № 5. – С. 308–314.
4. Сухов Б.Г. Нанобиоконпозиты благородных металлов на основе арабиногалактана: получение и строение / Б.Г. Сухов, Г.П. Александрова, Л.А. Грищенко // Журн. структурной химии. – 2007. – Т. 48, № 5. – С. 979–984.
5. Патент на полезную модель 10539 Украины МКИ А 61 К 33/38, А 61 К 31/715. Способ получения водорастворимой бактерицидной композиции, содержащей наночастицы серебра / И.Н. Юркова,

- В.Р. Эстрела-Льопис, В.И. Рябушко [и др.]. – Заявлено 13.05.05, опубл. 15.11.05. Бюл. № 11.
6. Пархоменко Н.А. Антибактериальное и противогрибковое действие водорастворимой наноконпозиции на основе серебра и морских биополимеров / Н.А. Пархоменко, И.Н. Юркова, В.И. Рябушко // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия: Биология, Химия. – 2009. – Т. 21(60). – № 2. – С. 106–112.
 7. Юркова И.Н. Влияние физико-химических свойств альгината натрия на синтез наночастиц серебра / И.Н. Юркова, Д.А. Панов, В.И. Рябушко [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия: Биология, Химия. – 2007. – Т. 20(59). – № 3. – С. 142–147.

Панова Е.П. Наноконпозити на основі срібла і пектинових речовин / Е.П. Панова, Г.М. Кацева // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25 (64), № 3. – С. 309-315.

Розроблений спосіб отримання наноконпозитів срібла, в якому в якості відновника-стабілізатора наночасток застосовується яблучний та цитрусовий пектини, є простим і технологічним методом отримання унікальних нанорозмірних матеріалів широкого спектру дії.

Ключові слова. яблучний та цитрусовий пектини, карбоксильні групи, ступень етерифікації, наночастки срібла.

Panova E.P. Nanocompos on basis of silver and pectin substances / E.P. Panova, G.N. Katseva // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 3. – P. 309-315.

The worked out method of preparation of nanocomposites of silver where as a reductive-stabilizer agent of nanoparticle the apple and citrus pectin's are used is the simple and technological method of receipt of unique nanosize materials of wide action spectrum.

Keywords. apple and citrus pectin's, carboxyl groups, degree of etherification, nanoparticle of silver.

Поступила в редакцію 20.09.2012 г.