

Ж.Е.Ибраева

Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева, Алматы

**НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГИДРОФИЛЬНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ**

*Металдардың нанобөлшектерін алу, оларды гидрофильді полимерлермен тұрақтандыру жолы және гидрогельдер матрицасына иммобилизациялау әдістері қарастырылды. Поли-N-изопропилакриламид гель матрицасына палладий нанобөлшегін иммобилизациялау арқылы тор өлшемін және белсенді фазаның қоршаған ортаға босап шығуын бақылауға болатындығы көрсетілді.*

*Preparation methods of nanoparticles of metals and the ways of their stabilization by hydrophilic polymers and immobilization within hydrogel matrix have been considered. It is shown that immobilization of nanoparticles of palladium within the matrix of poly(N-isopropylacrylamide) allows to control the release of active phase into environment.*

Повышенный интерес исследователей к наночастицам металлов, стабилизированных водорастворимыми полимерами, обусловлен возможностью контролирования кинетикой роста, распределением, размерами, стабильностью наночастиц, что, в конечном итоге, определяет их каталитические, магнитные, электрические, оптические, оптоэлектронные, медико-биологические и др. свойства. В зарубежной и отечественной литературе имеются многочисленные обзорные статьи и публикации теоретического и экспериментального характера, посвященные данной проблематике. Успехи, достигнутые в этой области, сводятся к следующему: во-первых, удалось разработать методы направленного регулирования размеров наночастиц, во-вторых, открылись новые возможности экспериментального изучения их строения, электронных и оптических характеристик, в-третьих, разработаны различные методики стабилизации как отдельных наночастиц, так и их ансамблей вместе с изучением физико-химических свойств [1].

В настоящее время известны два способа получения наночастиц металлов, стабилизированных полимерными веществами [2]. Первый способ состоит в получении коллоидных частиц металлов путем кипячения солей благородных металлов и гидрофильных полимеров в водно-органической смеси. Однако полученные таким путем коллоидные растворы неустойчивы и склонны к агрегации и осаждению при стоянии. Второй способ заключается в сорбции ионов благородных металлов, таких как золото, палладий, платина, родий гидрогелями, затем восстановлении их в объеме гидрогеля до нульвалентного состояния путем обработки водородом, борогидридом натрия или лития. Главным недостатком этого способа является свободная миграция наночастиц в объеме геля и их вымывание в окружающую среду из-за больших размеров пор сетки.

Нами в настоящей работе предлагается комбинирование преимуществ этих двух методов, т.е. стабилизация наночастиц металлов гидрофильными полимерами с последующей их иммобилизацией в гидрогелевую матрицу для предотвращения миграции и вымывания. При использовании в качестве матрицы рН- и термочувствительных гидрогелей, способных изменять свои объемно-фазовые свойства, в зависимости от внешних стимулирующих факторов, удастся тонко регулировать морфологию и размеры пор пространственной сетки, что, в конечном итоге, может привести к целенаправленному управлению поведением наночастиц металлов.

*Экспериментальная часть*

**Характеристики исходных материалов.** Мономеры — акриламид (АА), N-изопропилакриламид (НИПАА) и акрилат натрия (АКNa) фирмы «Aldrich Chemical Co.» (США), сшивающий агент — N,N-метилен-бис-акриламид (МБАА) фирмы «Reanal» (Венгрия) и инициатор — персульфат аммония (ПСА) использовали без дополнительной очистки. Полиакриловая кислота (ПАК) с  $M = 2,5 \cdot 10^5$ , полиэтиленимин (ПЭИ) с  $M = 2,5 \cdot 10^4$ , поливиниловый спирт (ПВС) с  $M = 1,4 \cdot 10^5$ , поли-N-винилпирролидон (ПВПД) с  $M = 4 \cdot 10^4$  являются коммерческими образцами фирмы «Polyscience» (США).  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{AgNO}_3$  использовали марки «ч.д.а.».

**Методы исследования.** Спектры пропускания коллоидных растворов измеряли на двухлучевом спектрофотометре СФ-256 УВИ в интервале длин волн 190–1200 нм (ЛОМО, Россия). Электронно-микроскопические исследования образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе

«SCD-050» фирмы «Hitachi S-4800» (Япония). Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) образцов получены на приборе ULVAC-PHI (Quantera SXM). Микрофотографии сухих образцов гидрогелей получены на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe 733 JEOL (Япония). Образцы перед исследованием обрабатывали, напыляя золото в вакууме на установке Fine Coat, Ion Sputter JFC-1100 (JEOL, Япония).

**Синтез наночастиц палладия, золота и серебра, протектированных ПВПД, ПВС, ПЭИ и ПАК.** Полимер-протектированные наночастицы палладия готовили по методике [3, 4]. Для этого 1,35 ммоль ПВПД (ПВС, ПАК) и соль металла  $\text{PdCl}_2$  (0,033 ммоль) растворяли в смеси воды (25 мл) и этанола (25 мл) и нагревали на водяной бане с обратным холодильником в течение 4 часов при температуре 49 °С до образования темно-коричневого раствора. Согласно литературным данным [3, 4] средний размер коллоидных частиц палладия лежит в пределах 5–10 нм. Коллоидный раствор золота с АКNa готовили по методике, описанной в работе [5]. Водный раствор  $\text{HAuCl}_4$  (2,5 мл 0,5 ммоль) кипятили в течение 5–10 минут с обратным холодильником. Затем в кипящий раствор добавляли 1,5 мл 40 ммоль раствора АКNa, температура которого поддерживалась при 50–60 °С и снова кипятили 30 минут. Полученный раствор окрашивался в малиновый цвет. Средний размер наночастиц золота, определенный методом просвечивающей микроскопии, составлял 11–17 нм. По аналогичной методике [5] готовили коллоидный раствор серебра с АКNa. Водный раствор  $\text{AgNO}_3$  (25 мл 3 ммоль) кипятили в течение 5–10 минут с обратным холодильником. Затем в кипящий раствор приливали 12,5 мл 160 ммоль раствора АКNa, подогретого до 50–60 °С, и кипятили 30 минут. Получен раствор темно-зеленого цвета. Образец хранили без доступа лучей света.

Наночастицы золота, протектированные ПЭИ, готовили по методике, описанной Й.Кетцом [6]. Водный раствор  $\text{HAuCl}_4$  (1 мл 0,5 ммоль/л) смешали с 1 мл 1%-ного раствора ПЭИ при комнатной температуре. Затем смесь нагревали до 100 °С в течение 10 минут до образования раствора ярко-красного цвета.

**Иммобилизация наночастиц металлов в матрицу гидрогелей** проводилась двумя путями (рис. 1).

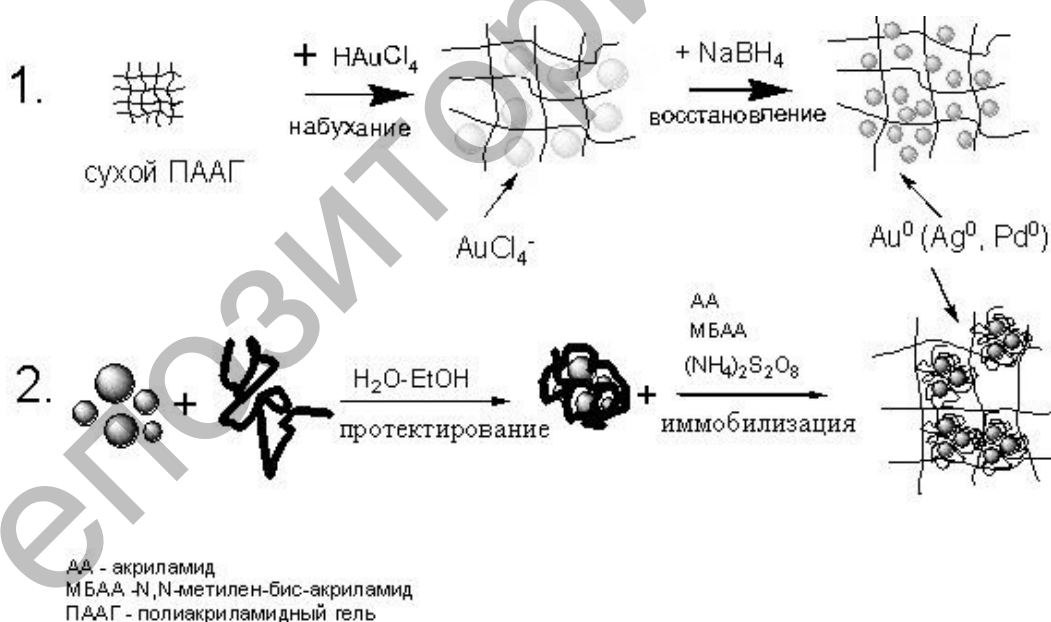


Рис. 1. Схемы иммобилизации наночастиц металлов в матрицу гидрогелей

В первом случае предварительно высушенные образцы полиакриламидного геля (ПААГ) набухали в водном растворе золотохлористоводородной и тетрахлорпалладиевой кислоты или нитрата серебра, затем адсорбированные в матрицу гидрогелей соединения металлов восстанавливали раствором борогидрида натрия.

Во втором случае предварительно растворенный в коллоидных растворах металлов мономер, сшивающий агент и инициатор полимеризовали при 70 °С в течение 30 мин. Полученные монолитные образцы гидрогелей, содержащие полимер-протектированные наночастицы металлов, периодически промывали дистиллированной водой в течение 1 недели для удаления золь-фракций. Образцы

гидрогелей, в объеме которых содержатся стабилизированные полимером наночастицы металлов, являются однородными и имеют характерную окраску, соответствующую полимер-протектированным наночастицам металлов (рис. 2).

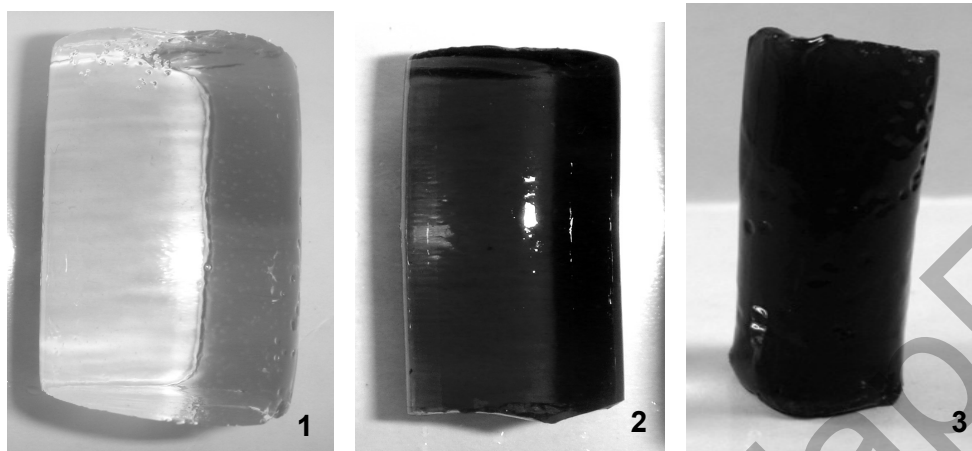


Рис. 2. Образцы ПААГ, содержащие наночастицы серебра (1), золота (2) и палладия (3)

### Результаты и обсуждение

Гидрогели, содержащие полимер-протектированные наночастицы металлов, представляют собой сложные системы, где в порах и междузельном пространстве находятся как линейные макромолекулы в клубкообразном состоянии, так и наночастицы металлов [7]. При этом линейные макромолекулы играют роль стабилизаторов, предотвращающих агрегацию активных наночастиц металлов, а роль гидрогелевой матрицы заключается в ограничении диффузии полимер-протектированных наночастиц как внутри сетки, так и за ее пределы. Полимер-протектированные наночастицы металлов имеют характеристичные полосы поглощения в видимой области спектра при  $\lambda_{\text{макс.}} = 295$  ( $\text{Pd}^0$ ),  $457$  ( $\text{Ag}^0$ ),  $600$ ,  $629$  ( $\text{Au}^0$ ) нм. Они удовлетворительно совпадают с литературными данными [8] и отвечают за пики поверхностных плазмонов наночастиц металлов.

Средние размеры наночастиц металлов, определенные методом сканирующей электронной микроскопии, представлены в таблице.

Т а б л и ц а

Средние размеры наночастиц металлов, стабилизированных гидрофильными полимерами и иммобилизованными в матрицу ПААГ

Система	ПВПД-Pd(0)	ПЭИ-Au(0)	AKNa-Ag(0)	AKNa-Au(0)	ПЭИ-Pd(0)
Размер наночастиц, нм	60	10–50	20–30	10	10

Как видно из данных таблицы, средние размеры наночастиц металлов, стабилизированных гидрофильными полимерами, составляют 10–60 нм, тогда как размеры частиц золота, сформированные в матрице ПААГ путем предварительной адсорбции  $\text{HAuCl}_4$  и последующего восстановления  $\text{NaBH}_4$ , лежат в пределах от 100 нм до 5 мкм (рис. 3). Эти данные свидетельствуют о том, что наночастицы металлов, стабилизированные гидрофильными полимерами, имеют более узкое распределение по размерам, чем иммобилизованные в матрицу ПААГ методом адсорбции и восстановления.

Валентное состояние наночастиц палладия, протектированного ПВПД и иммобилизованного в матрицу ПААГ, изучено методом РФЭС. Результаты показали, что атом палладия находится в двух электронных конфигурациях  $3d_{5/2}$  (рис. 4).

Согласно литературным источникам [9] пик с энергией связи 335 эВ соответствует нульвалентному состоянию атома палладия, тогда как пик около 336 эВ относится к окисленной форме палладия  $\text{PdO}$ . Из рисунка 4 видно, что гидрогель ПААГ/ПЭИ-Pd(0) в большей части содержит окисленную форму палладия с учетом площади пиков.

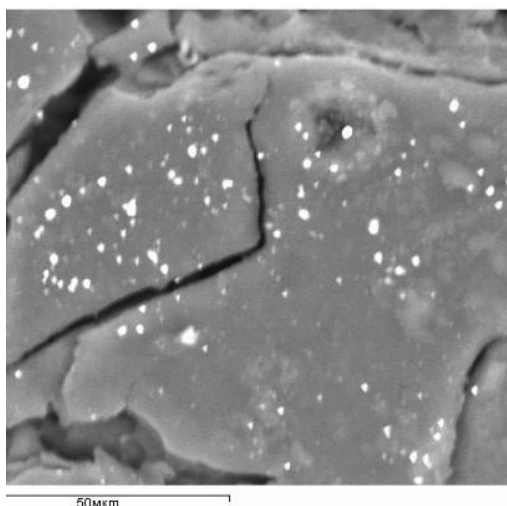


Рис. 3. Результаты электронно-зондового микроскопа электичного золота, иммобилизованных в матрицу ПААГ

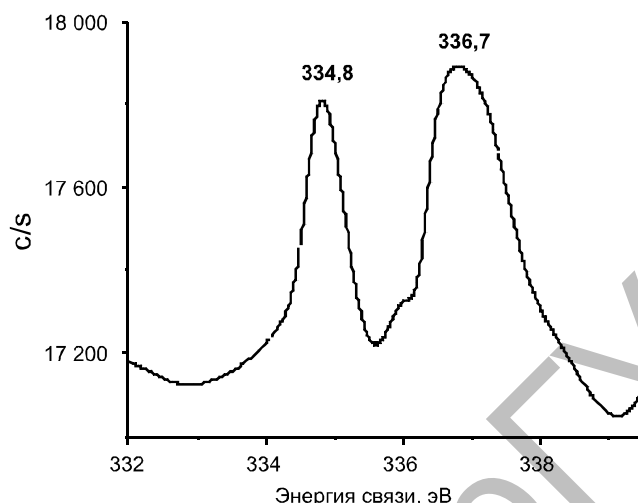


Рис. 4. Рентгенофотоэлектронный спектр ПААГ/ПЭИ-Pd(0)

Образцы ПНИПААГ/ПВПД-Pd(0) обладают ярко выраженной термочувствительностью в интервале температур 25–40 °С, причем при повышении температуры до 40 °С наблюдается сжатие гидрогеля и выход иммобилизованного полимер-протектированного палладия ПВПД-Pd(0) во внешнюю среду, сопровождаемый резким помутнением окружающего гидрогель водного раствора. При понижении температуры до 25 °С образец набухает, а окружающий гидрогель водный раствор становится прозрачным, что связано с обратным поглощением ПВПД-Pd(0) гидрогелевой матрицей.

Процесс десорбции ПВПД-Pd(0) из гидрогелевой матрицы ПНИПААГ и обратной сорбции ПВПД-Pd(0) в сетку может происходить циклически при резком периодическом увеличении и уменьшении температуры. Это видно из графиков зависимости отношения диаметров образцов от температуры (рис. 5) и оптической плотности окружающего гидрогель раствора от температуры (рис. 6). Полученные результаты представляют интерес для создания каталитических систем с регулируемой активностью.

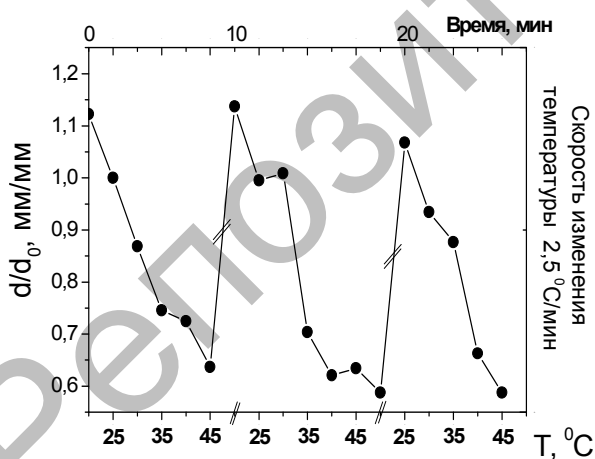


Рис. 5. Циклическое изменение размеров сетки ПНИПААГ/ПВПД-Pd(0) в зависимости от температуры

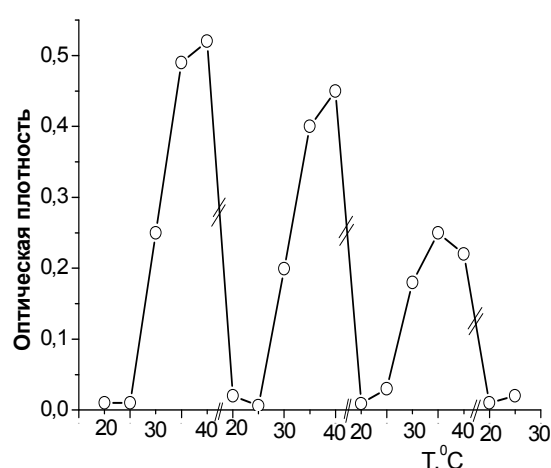


Рис. 6. Периодическое изменение оптической плотности окружающего гидрогель водного раствора от температуры

Таким образом, описаны методы иммобилизации наночастиц металлов в матрицу гидрогелей полиакриламида и поли-N-изопропилакриламида. Показано, что наночастицы металлов, стабилизированные гидрофильными полимерами, распределяются в объеме гидрогелей равномерно и имеют более узкое распределение по размерам, чем иммобилизованные в матрицу гидрогелей методом адсорбции и восстановления. Иммобилизация полимер-протектированных наночастиц палладия в мат-

рицу термочувствительного геля — поли-N-изопропилакриламида позволяет контролировать выход активной фазы во внешнюю среду.

#### Список литературы

1. Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // Успехи химии. — 2000. — Т. 69. — № 10. — С. 899–923.
2. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Рос. хим. журн. — 2001. — Т. 45. — № 3. — С. 20–30.
3. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. Preparation of colloidal rhodium in poly(vinyl alcohol) by reduction with methanol // J. Macromol. Sci. — Chem. — 1978. — Vol. A12. — P. 1117–1141.
4. Hirai H. Formation and catalytic functionality of synthetic polymer-noble metal colloid // J. Macromol. Sci. — Chem. — 1979. — Vol. A13. — P. 633–649.
5. Hussain I., Brust M., Papworth A.J., Cooper A.I. Preparation of acrylate-stabilized gold and silver hydrosols and gold-polymer composite films // Langmuir. — 2003. — Vol. 19. — P. 4831–4835.
6. Koetz J., Kosmella S. Polyelectrolytes and Nanoparticles. — Berlin: Springer-Verlag, 2007. — 105 p.
7. Kudaibergenov S.E., Dolya N., Tatykhanova G. et. al. Semi-interpenetrating polymer networks of polyelectrolytes // Eurasian Chemical Technological Journal. — 2007. — Vol. 9. — № 3. — P. 177–192.
8. Крутиков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. — 2008. — Т. 77. — С. 242–270.
9. Liz-Marzan L.M. Nanometals: formation and color // Materials Today. — 2004. — Vol. 2. — P. 26–31.

УДК 547.972:547.314

М.А.Родичев

АО Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда

#### ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ *ARTEMISIA TOURNEFORTIANA* Rchb.

Қазақстан флорасындағы *Artemisia tournefortiana* Rchb. өсімдігі жер беті бөлігінің химиялық компоненттері сипатталды. Осы өсімдіктен алғаш рет эфир майының негізгі компоненттері, жаңа сесквитерпенді лактоны турнефорин, сондай-ақ 6-деметокси-4'-О-метилкапилларизин флавоноиды бөлініп алынды.

*Some chemical components of the aerial part of plant of Kazakhstan population of Artemisia tournefortiana Rchb. were characterized. New sesquiterpene  $\gamma$ -lactone tourneforin from this species was isolated and the structure of their molecule was determined. The known flavonoid 6-demetoxy-4'-O-methylcapillarizine was identified, which isolated first time from this species and the main components of essential oil were determined.*

*Artemisia tournefortiana* Rchb. (Asteraceae) полынь Турнефоровская представляет собой однолетнее растение до 100–150 см высотой, с толстым стеблем, ветвящееся только в соцветии, с укороченными веточками. Ареал распространения включает Кавказ, Среднюю и Переднюю Азию, Иран, Афганистан, Тибет, Индию. Встречается на всей территории Казахстана, за исключением западных областей [1]. М.И.Горяев указывает, что в надземной части данного растения содержится около 0,01 % эфирного масла [2], состав которого не изучен.

В результате хромато-масс-спектрометрии нами установлено, что основными компонентами полученного эфирного масла *Artemisia tournefortiana* являются:  $\beta$ -фарнезен — 20,9 %, цис-тонгаосу — 22,6 %, 1,8-цинеол — 2,3 %, камфен — 1,2 %.

Компонентный состав эфирного масла представлен в таблице.

Нами экстракцией надземной части данного вида полыни хлороформом, с последующей водно-спиртовой обработкой и разделением суммы экстрактивных веществ на колонке с силикагелем, при элюировании смесью петролейный эфир-этилацетат в соотношении 17:3 выделен новый сесквитерпеновый лактон эвдесманового типа — турнефорин (**1**) [3].