

Научная статья
УДК 544.22
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.013

НАНОАРХИТЕКТОНИКА СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ КАК ОСНОВА СОЗДАНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ АКТУАЛЬНЫХ ЗАДАЧ МЕДИЦИНЫ И ЭКОЛОГИИ

Ольга Юрьевна Голубева¹, Юлия Александровна Аликина², Елена Юрьевна Бразовская³

^{1, 2, 3}Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

¹olga_isc@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4042-0718>

²morozowa_u_a@mail.ru

³brazovskaya.ics@gmail.com

Аннотация

Показаны возможности направленного синтеза пористых алюмосиликатов — аналогов природных минералов, качественно отличающихся от них набором определенных заданных характеристик, контроль над которыми может быть осуществлен правильным подбором соответствующих условий синтеза таких соединений, основанном на знании механизма их кристаллизации, взаимной трансформации и самоорганизации. Получение синтетических пористых алюмосиликатов с заданным набором характеристик открывает широкие возможности разработки новых функциональных материалов с улучшенными свойствами, в частности, эффективных гемо- и энтеросорбентов, которые потенциально могут обладать всеми необходимыми для таких материалов требованиями (обладать высокой сорбционной емкостью в отношении белковых молекул, селективностью, нетоксичностью и гемосовместимостью), а также сорбционных материалов для решения задач экологии.

Ключевые слова:

алюмосиликаты, гидротермальный синтез, нанотрубки, наногубки, гемосорбенты, белки, метиленовый синий, токсичность

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета государственного задания Института химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук (тема № 0081-2022-0001).

Для цитирования:

Наноархитектоника слоистых алюмосиликатов как основа создания новых функциональных материалов для решения актуальных задач медицины и экологии / О. Ю. Голубева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 74–80. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.013

Original article

NANOARCHITECTONICS OF LAYERED ALUMOSILICATES AS A BASIS FOR CREATING NEW FUNCTIONAL MATERIALS FOR SOLVING TOPICAL PROBLEMS OF MEDICINE AND ENVIRONMENT

Olga Yu. Golubeva¹, Yulia A. Alikina², Elena Yu. Brazovskaya³

^{1, 2, 3}Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, Russia

¹olga_isc@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4042-0718>

²morozowa_u_a@mail.ru

³brazovskaya.ics@gmail.com

Abstract

Possibilities of directed synthesis of porous aluminosilicates, analogs of natural minerals, qualitatively differing from them in a set of certain specified characteristics, which can be controlled by the correct selection of appropriate conditions for the synthesis of such compounds, based on knowledge of the mechanism of their crystallization, mutual transformation and self-organization, are shown. The production of synthetic porous aluminosilicates with a given set of characteristics opens up wide opportunities for the development of new functional materials with improved properties, in particular, effective hemo- and enterosorbents, which can potentially have all the requirements necessary for such materials - have a high sorption capacity for protein molecules, selectivity, non-toxicity and hemocompatibility, as well as materials for solving environmental problems.

Keywords:

aluminosilicates, hydrothermal synthesis, nanotubes, nanosponges, hemosorbents, toxicity

Acknowledgments:

the article was supported by the federal budget state assignment for Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences (topic No 0081-2022-0001).

For citation:

Nanoarchitectonics of layered aluminosilicates as a basis for creating new functional materials for solving topical problems of medicine and environment / O. Yu. Golubeva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 74–80. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.013

Введение

Уникальные структурные особенности слоистых алюмосиликатов делают их перспективными материалами для использования в качестве наноконтейнеров для хранения лекарств, пористых матриц для стабилизации наночастиц и кластеров, для разработки носителей лекарств пролонгированного действия, а также в качестве энтеросорбентов. Природные минералы отличаются различным химическим и минералогическим составом, зависящим от месторождения, что сказывается на постоянстве таких характеристик, как поверхностный заряд, катионно-обменная емкость (КОЕ), структурные и микроструктурные характеристики. Это ограничивает применение природных силикатов в ряде областей, где требуется точный контроль указанных характеристик, например в катализе и медицине. Проблемы непостоянства состава и свойств природных минералов привели к поиску путей получения слоистых силикатов со структурой монтмориллонита с воспроизводимыми характеристиками. Использование синтетических материалов вместо природного сырья может рассматриваться как один из возможных путей разработки новых инновационных материалов и технологий, позволяющих решить задачи импортозамещения, в частности, при разработке новых лекарственных препаратов или форм их доставки, а также материалов для решения экологических задач, в том числе проблемы захоронения и утилизации жидких радиоактивных отходов.

Целью данной работы являлось установление основных закономерностей влияния структурных особенностей и морфологии частиц алюмосиликатов со структурами монтмориллонита и каолинита на их сорбционные характеристики и биологическую активность с целью определения возможностей их использования для решения задач медицины и экологии.

Результаты

Направленный гидротермальный синтез можно рассматривать как пример природоподобных технологий, позволяющий получать материалы, обладающие всеми достоинствами природных глинистых материалов, таких как высокая сорбционная ёмкость и способность к ионному обмену, и не обладающие их недостатками, к которым можно отнести непостоянство фазового и химического состава и, как следствие, наличие токсичности. В лаборатории химии силикатных сорбентов ИХС РАН в результате многолетних исследований механизмов кристаллизации слоистых силикатов в гидротермальных условиях, изучения их взаимной трансформации и самоорганизации определены условия получения целой линейки алюмосиликатов — аналогов природных минералов, качественно отличающихся от них набором определенных заданных характеристик, контроль над которыми может быть осуществлен правильным подбором соответствующих условий синтеза [1–6]. В качестве основных объектов исследований были выбраны слоистые силикаты со структурой монтмориллонита $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1$), каолинита $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ и галлуазита $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$. Выбранные представители алюмосиликатов представляют собой слоистые силикаты с различным чередованием алюмосиликатных слоев. Так, кристаллическая структура монтмориллонита состоит из трехслойных пакетов, содержащих два кремнекислородных тетраэдрических слоя и размещенный между ними октаэдрический слой, состоящий из катионов алюминия и магния. Кристаллическая структура каолинита и галлуазита состоит из двухслойных пакетов, содержащих один тетраэдрический кремнекислородный и один алюмокислородно-гидроксильный октаэдрический слой. По химическому составу галлуазит практически идентичен каолиниту, однако слои галлуазита разделены монослоем молекулярной воды.

Слоистые силикаты со структурой монтмориллонита $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1$) являются одними из наиболее интересных представителей силикатов со слоистой морфологией (рис. 1), особенности структуры которых обуславливают перспективы их применения в различных областях. Молекулы полярных жидкостей могут входить в межслоевые пространства, вызывая расширение решетки в направлении оси c в широких пределах — от 0,96 нм (при отсутствии полярных молекул между элементарными слоями) до полного разделения слоев (эксфолиации). Сотрудниками лаборатории химии силикатных сорбентов ИХС РАН была показана возможность направленного гидротермального синтеза монтмориллонита с различной морфологией, текстурой и микроструктурными характеристиками [1–3]. Кроме того, структура монтмориллонита позволяет осуществлять изоморфные замещения как в тетраэдрических, так и в октаэдрических слоях, что позволяет регулировать физико-химические

и пористо-текстурные характеристики таких соединений, их сорбционную емкость (рис. 2) и каталитическую активность, а также регулировать их морфологию. На основании изучения кинетики кристаллизации монтмориллонита установлена возможность осуществления направленного гидротермального синтеза монтмориллонита с заданными характеристиками. Изучение сорбционной емкости синтетических монтмориллонитов по отношению к органическим и неорганическим катионам, а также к лекарственным препаратам показало их явные преимущества перед природными аналогами.

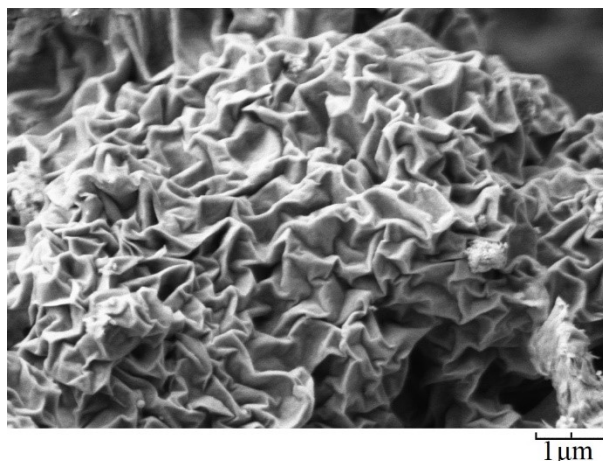


Рис. 1. Электронная микрофотография образца слоистого силиката со структурой монтмориллонита

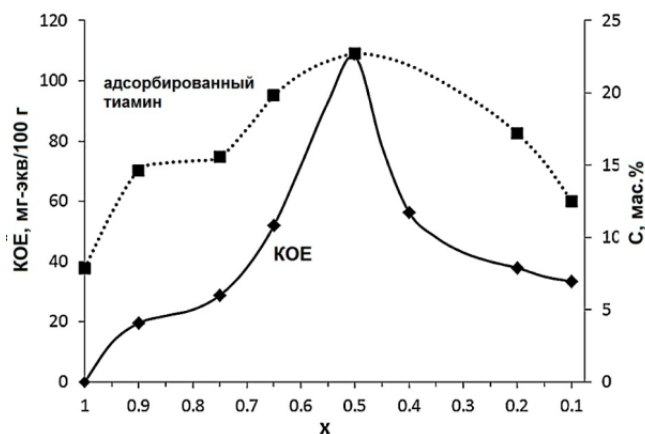


Рис. 2. Корреляция характера изменения КОЕ и количества адсорбированного тиамина в зависимости от состава монтмориллонита $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1$)

Слоистые силикаты подгруппы каолинита являются одними из немногих представителей слоистых силикатов, способных формировать нанотрубчатую морфологию как основную. При этом, в отличие от другого представителя слоистых силикатов с нанотрубчатой морфологией — хризотила, галлуазит считается малотоксичным, что делает его перспективным для медицинского применения. Кроме того, слоистые силикаты со структурой галлуазита и каолинита в природе формируют еще целый ряд морфологий, которые в силу сложностей с их выделением очень мало изучены. Проведены детальные исследования механизмов кристаллизации, влияния условий гидротермального синтеза на ход кристаллизации и морфологию слоистых силикатов со структурами галлуазита и каолинита, а также исследованы условия взаимной трансформации слоистых наноструктур с различной морфологией. Определены оптимальные условия синтеза алюмосиликатов подгруппы каолинита с заданной морфологией частиц — пластинчатой, сферической, губчатой и трубчатой (рис. 3). Установлено, что сорбционные свойства алюмосиликатов подгруппы каолинита определяются морфологией частиц (рис. 4). Так, наибольшей сорбционной ёмкостью по отношению к катионному красителю метиленовому голубому обладают образцы со сферической морфологией, а наименьшей — с трубчатой и пластинчатой. Впервые в гидротермальных условиях получены алюмосиликаты со структурой галлуазита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) с неописанной ранее наногубчатой морфологией [6], а также с мало изученной сферической морфологией. Впервые была показана возможность одностадийного получения без применения органических и иных модификаторов соединений со структурой галлуазита со значениями удельной поверхностью (350–470 м²/г и выше) с наногубчатой морфологией, способных эффективно сорбировать как положительно, так и отрицательно заряженные ионы из водных растворов. Исследования показали, что по своим сорбционным характеристикам синтезированный наногубчатый алюмосиликат превосходит не только природные структурные аналоги и синтетические алюмосиликаты другой морфологии, но и ряд известных промышленных сорбентов. Характеристики данных материалов позволяют предполагать их перспективность для получения универсальных сорбентов широкого назначения, в том числе гемосорбентов.

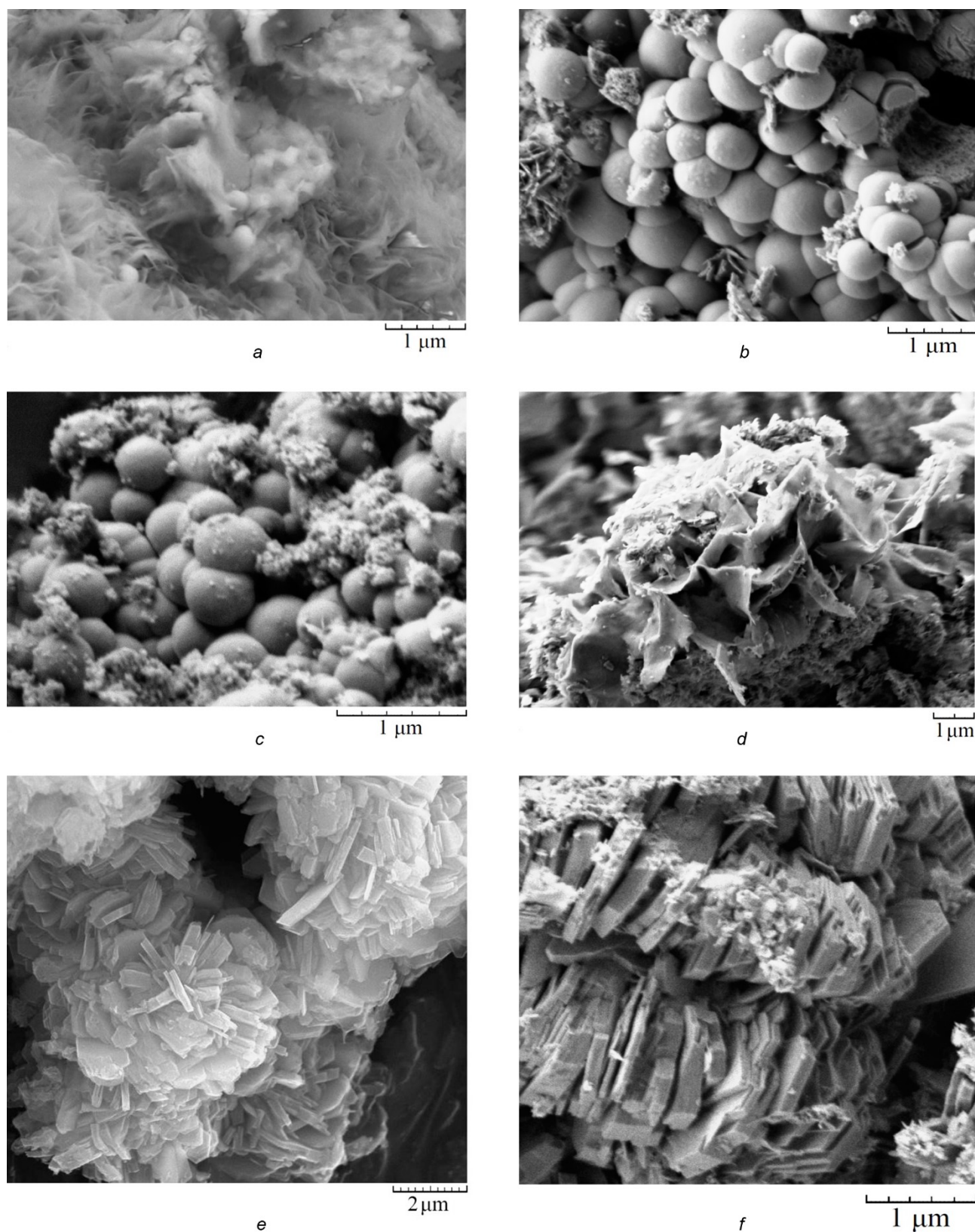


Рис. 3. СЭМ изображения образцов алюмосиликатов подгруппы каолинита, синтезированных в различных условиях:

a — 200 °С, 7 сут; *b* — 220 °С, 5 сут; *c* — 220 °С, 21 сут; *d* — 350 °С, 2 сут; *e* — 350 °С, 3 сут; *f* — 370 °С, 3 сут

На рисунке 5 приведены результаты исследования зависимости ζ -потенциала от pH для синтетических алюмосиликатов группы каолинита различной морфологии, а также их сравнение с образцом природного галлуазита с нанотрубчатой морфологией. Результаты показывают, что все образцы изменяют заряд поверхности с отрицательного на положительный по мере уменьшения значений pH среды от 10 до 2. При этом наиболее ярко данный эффект представлен в случае алюмосиликатов с губчатой морфологией частиц (ζ -потенциал меняется от -39,97 до 13,52 мВ). Природные нанотрубки галлуазита имеют отрицательный заряд поверхности во всем исследованном диапазоне pH, при этом отрицательный ζ -потенциал поверхности в щелочной среде у образцов нанотрубок в два раза превышает отрицательный ζ -потенциал поверхности образцов со сферической и пластинчатой морфологиями. Это свидетельствует о высоком сорбционном потенциале частиц с данной морфологией в отношении положительно заряженных ионов в водных растворах с нейтральными и щелочными значениями pH.

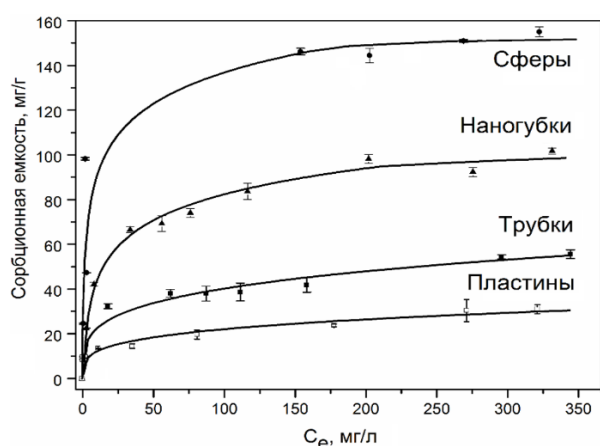


Рис. 4. Изотермы адсорбции метиленового голубого алюмосиликатами подгруппы каолинита с различной морфологией частиц

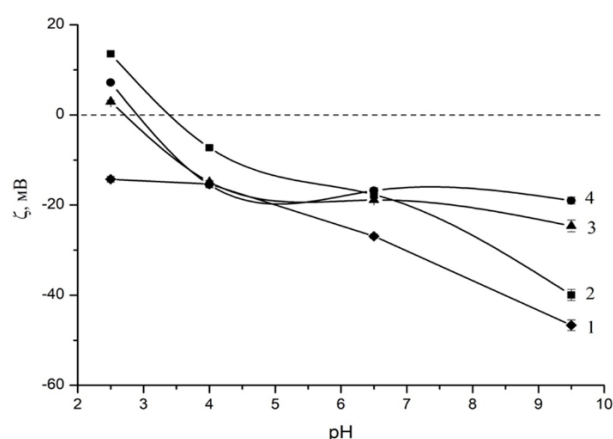


Рис. 5. Зависимость ζ -потенциала от pH среды для алюмосиликатов с различной морфологией частиц: 1 — трубчатой; 2 — губчатой; 3 — пластинчатой; 4 — сферической морфологиями

С целью разработки новых эффективных медицинских сорбентов на основе синтезированных алюмосиликатов изучали сорбционную способность образцов в отношении белков-маркеров — окситоцина (маркер низкомолекулярных белков, молекулярная масса 1 кДа), альбумина (маркер средномолекулярных белков, молекулярная масса 67–69 кДа) и иммуноглобулина (молекулярная масса 150 кДа). В качестве образца сравнения использовался коммерческий образец активированного угля (марка DARCO®, Fluka, M = 12,01 г/моль, ч. д. а.), как наиболее широко используемый гемосорбент.

Адсорбционные свойства образцов по отношению к белковым молекулам (окситоцину, альбумину и иммуноглобулину) изучали в статических условиях из растворов белков в среде синтетической биологической жидкости (СБЖ). Эксперименты проводились при комнатной температуре (25 ± 1 °C), что соответствует условиям проведения процедуры гемосорбции. Исследование равновесной адсорбции белков проводили при начальной концентрации белка в интервале от 1 до 10 МЕ (16,7 до 167 мг/л). Концентрацию белка определяли с помощью абсорбционной спектроскопии в УФ-видимой области (Shimadzu UV-2600/2700, Shimadzu Europa GmbH) по оптической плотности при длине волны 231 (окситоцин), 278 (альбумин) и 279 (иммуноглобулин) нм.

Исследована сорбционная емкость исследуемых сорбентов в отношении щелочных катионов (Na и K) и витаминов (B1 и B12). Щелочные катионы и витамины являются важными микроэлементами, входящими в состав крови и влияющими на состояние сердечно-сосудистой и других систем человека. Натрий, калий, кальций и магний играют центральную роль в нормальной регуляции артериального давления. Содержание катионов натрия и калия (в ммоль/л) в растворах СБЖ после контакта с образцами сорбента в течение 1 ч определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (Thermo Scientific iCE 3000, США). Содержание катионов в исходных растворах СБЖ соответствовало референсным значениям содержания катионов натрия и калия в плазме крови человека и составляло 142 и 3,43 ммоль/л соответственно.

На рисунке 6 представлены изотермы адсорбции альбумина исследуемыми образцами алюмосиликатов различного химического состава и с различной морфологией частиц. Установлено, что наибольшей сорбционной ёмкостью обладают слоистые силикаты со структурой монтмориллонита, в 4–6 раз превышающей сорбционную емкость активированного угля. Сорбционная емкость алюмосиликатов подгруппы каолинита определяется морфологией частиц. Аналогичные зависимости были получены и для других исследованных белков — иммуноглобулина и окситоцина. Все исследуемые образцы не сорбировали витамины и катионы натрия и калия из растворов, моделирующих плазму крови.

Учитывая результаты исследования гемолитической активности образцов, представленной на рис. 7, можно сделать выводы о том, что при концентрациях образцов до 2 мг/мл алюмосиликаты со структурой монтмориллонита без алюминия (MT-AI0), а также алюмосиликаты подгруппы каолинита со сферической и наногубчатой морфологиями можно рассматривать как перспективные материалы для разработки на их основе сорбентов медицинского назначения. Монтмориллониты с высоким содержанием алюминия, несмотря на их высокую сорбционную емкость, обладают значительной токсичностью в отношении клеток крови и могут рассматриваться как перспективные материалы для решения задач экологии. Алюмосиликаты подгруппы каолинита с трубчатой морфологией обладают невысокой сорбционной емкостью и значительной токсичностью, что не позволяет рекомендовать их для использования в медицине.

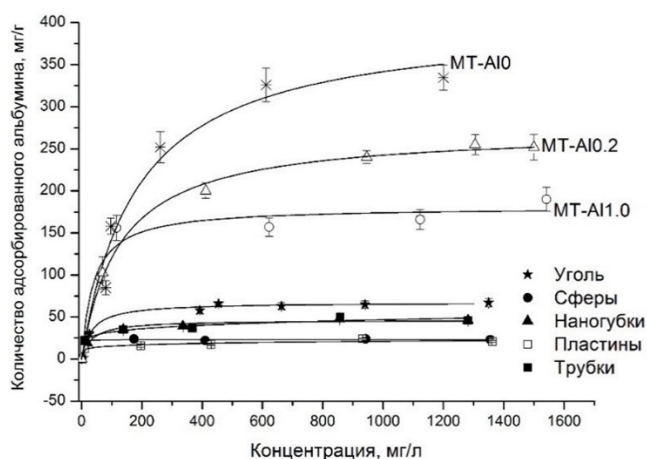


Рис. 6. Изотермы адсорбции альбумина исследуемыми алюмосиликатами: MT-AI0, MT-AI0.2, MT-AI1 — образцы монтмориллонита с различным содержанием алюминия

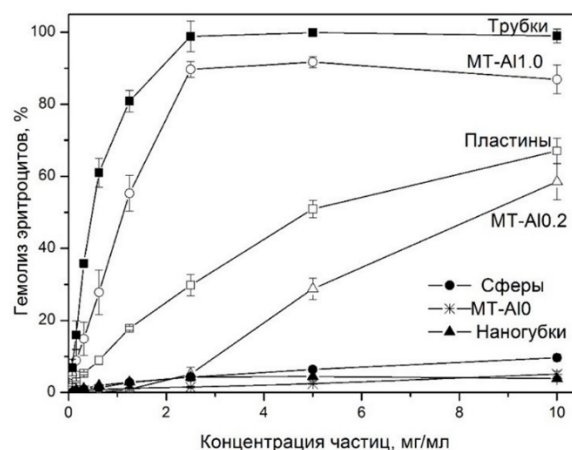


Рис. 7. Гемолитическая активность исследуемых образцов в зависимости от их концентрации и морфологии частиц

Выводы

В условиях направленного гидротермального синтеза могут быть получены слоистые алюмосиликаты с заданными характеристиками — определенным химическим составом, пористо-текстурными характеристиками и морфологией частиц. Возможность контроля и варьирования характеристик алюмосиликатов позволяет получать функциональные материалы с заданным комплексом свойств, в частности с высокой сорбционной емкостью и отсутствием токсичности, для решения актуальных задач медицины и экологии.

Список источников

1. Golubeva O. Yu. Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. V. 224. P. 271–276.
2. Golubeva O. Yu., Ul'yanova N. Yu., Kostyreva T. G., Drozdova I. A., Mokeev M. V. Synthetic nanoclays with the structure of montmorillonite: preparation, structure and physico-chemical properties // *Glass Physics and Chemistry*. 2013. V. 39. N 5. P. 533–539.
3. Golubeva O. Yu., Pavlova S. V. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by synthetic montmorillonites of different compositions // *Glass Physics and Chemistry*. 2016. V. 42. N 2. P. 207–213.

4. Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Brazovskaya E. Yu., Vasilenko N. M. Adsorption properties and hemolytic activity of porous aluminosilicates in a simulated body fluid // *ChemEngineering*. 2022, 6 (5), 78, <https://doi.org/10.3390/chemengineering6050078>
5. Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Brazovskaya E. Yu. Particles Morphology Impact on Cytotoxicity, Hemolytic Activity and Sorption Properties of Porous Aluminosilicates of Kaolinite Group. *Nanomaterials* (Basel). 2022, 12, 2559. doi: 10.3390/nano12152559
6. Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Khamova T. V., Vladimirov E. V. Aluminosilicate nanosponges: synthesis, properties, and application prospects // *Inorg. Chem.* 2021, 60, 22, 17008–17018. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02122>

References

1. Golubeva O. Yu. Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, vol. 224, pp. 271–276.
2. Golubeva O. Yu., Ul'yanova N. Yu., Kostyreva T. G., Drozdova I. A., Mokeev M. V. Synthetic nanoclays with the structure of montmorillonite: preparation, structure and physic-chemical properties. *Glass Physics and Chemistry*, 2013, vol. 39, pp. 533–539.
3. Golubeva O. Yu., Pavlova S. V. Adsorption of methylen blue from aqueous solutions by synthetic montmorillonites of different compositions. *Glass Physics and Chemistry*, 2016, vol. 42, pp. 207–213.
4. Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Brazovskaya E. Yu., Vasilenko N. M. Adsorption properties and hemolytic activity of porous aluminosilicates in a simulated body fluid. *ChemEngineering*, 2022, vol. 6, pp. 78. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6050078>
5. Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Brazovskaya E. Yu. Particles Morphology Impact on Cytotoxicity, Hemolytic Activity and Sorption Properties of Porous Aluminosilicates of Kaolinite Group. *Nanomaterials* (Basel), 2022, vol. 12, pp. 2559. doi: 10.3390/nano12152559
6. Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Khamova T. V., Vladimirov E. V. Aluminosilicate nanosponges: synthesis, properties, and application prospects. *Inorg. Chem.*, 2021, vol. 60, pp. 17008–17018. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02122>

Информация об авторах

О. Ю. Голубева — доктор химических наук, заведующая лабораторией;
Ю. А. Аликина — кандидат химических наук, научный сотрудник;
Е. Ю. Бразовская — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

O. Yu. Golubeva — Doctor of Chemical Sciences, Head of the Laboratory;
Yu. A. Alikina — Candidate of Chemical Sciences, Researcher;
E. Yu. Brazovskaya — Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 13.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 13.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.